

სერგო ვალერიანის-ძე გოთოშია

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით A^3B^5
და A^2B^6 ტიპის ზოგიერთი ნახევარგამტარის
ფუნდამენტური ოპტიკური თვისებების
გამოკვლევა და იონური იმპლანტაციის
ზეგავლენა მათ რამან-სპექტრებზე

წარდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

თბილისი, 0175, საქართველო

ივნისი, 2008

საავტორო უფლება სერგო გოთოშია, 2008

დისერტაცია, რომელიც რამდენიმე ათეული წლის
წინ უნდა დამეცვა, ეძღვნება ჩემი მშობლების
ვალერიან სერგოს-ძე გოთოშასა და იულია
ნესტორის-ასულ მეიშვილი-გოთოშას ნათელ
ხსოვნას.

რეზიუმე

პირველ თავში ლიტერატურული მიმოხილვის ფორმით მოცემულია ნახევარგამტარების ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შესწავლის თანამედროვე მდგომარეობა მსოფლიოში. ციტირებული ლიტერატურა ძირითადად დაფუძნებულია დისერტაციაში მოყვანილ ექსპერიმენტულ მონაცემთა და თეორიული ანალიზის მიზნით გამოყენებულ და აუცილებელ მასალებზე.

მეორე თავში ძალიან ზოგადად და მოკლედაა გადმოცემული რამანის გაბნევის არსი, თეორია, უმეტესად პრაქტიკული კუთხით.

მესამე თავში დეტალურადაა გადმოცემული რამან-სპექტროსკოპიის პროგრესის დინამიკა მსოფლიოში აღმოჩენიდან დღემდე.

მეოთხე თავი ეხება საქართველოში პირველად ჩემს მიერ კონსტრუირებული ლაზერული რამან-სისტემების დეტალურ აღწერას; საქართველოში ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის მიმართულებით პირველად წამოწყებულ სამუშაოებს ხელსაწყოთმშენებლობის განვითარების მიზნით.

მეხუთე თავში თეორიულ-ჯგუფური განხილვისა და ექსპერიმენტულ მონაცემთა შეჯერების საფუძველზე, ნახევარგამტარებში გამოვიკვლიეთ ფონონთა ტიპების იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაციის საკითხები. ეს პროცესი ჩავატარეთ ბუნებრივი მინერალის კინოვარის, α -HgS შემთხვევაში. განვსაზღვრეთ პირველი რიგის ფონონების სიხშირეები და პოლარიზაციული გაზომვების საფუძველზე მოვახდინეთ ამ ფონონების კლასიფიკაცია. გამოსაკვლევი მინერალები აღებული იყო საქართველოსა და სხვა ქვეყნების სხვადასხვა გეოლოგიური საბადოდან. ზოგიერთი საბადოდან მოპოვებული მინერალები შეიცავდა სხვადასხვა კონცენტრაციის იზომორფულ მინარევ სელენს. რამან-სპექტროსკოპიით პირველად აღმოვაჩინეთ ამ მინარევის შესაბამისი ხვრელისმიერი რხევა. განვსაზღვრეთ სელენის მინარევის ხვრელისმიერი რხევის სიხშირე. ამ გამოკვლევათა საფუძველზე შემოთავაზებულია კინოვარის გეოლოგიურ საბადოთა იდენტიფიკაციის მეთოდი ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის საშუალებით; ამ მონაცემების გამოყენება მიზანშეწონილია მინერალურ პიგმენტურ საღებავთა წარმომადგენლობის დასადგენად, რასაც დიდი მნიშვნელობა და გამოყენება გააჩნია უძველესი და შუა საუკუნეების ხელოვნების ნიმუშების როგორც შესწავლის, ასევე კონსერვაციის მიზნით.

რამანის სპექტრების საშუალებით აღმოვაჩინეთ აგრეთვე დარიშხანის ხვრელისმიერი რხევა GaP-ში, როდესაც GaP-ში გარკვეული რაოდენობით იზომორფულადაა ჩანაცვლებული დარიშხანი.

მესამე სისტემა, რომელშიც რამანის სპექტრებით აღმოვაჩინეთ ალუმინის მინარევის ლოკალური რხევები, ესაა GaP:Al.

მექვესე თავი დისერტაციაში მიძღვნილია ნახევარგამტარული სამმაგი შერეული კრისტალების ანალიზისადმი. შერეული კრისტალები ზოგადად ორი ინდივიდუალური ქვემესერის იზომორფული ჩანაცვლებით წარმოქმნილი მყარი ხსნარია. თეორიულად დადგენილია, რომ ასეთ კრისტალებში LO და TO ფონონების ყოფაქცევა ძირითადად ექვემდებარება ორი ტიპის, ერთმოდინი ან ორმოდინი ქცევის კანონზომიერებას, რის მიხედვითაც აღნიშნულ კრისტალებს ერთმოდინი ან ორმოდინი ქცევის კრისტალებს უწოდებენ.

ჩვენ გამოვიკვლიეთ სამი სხვადასხვა სისტემა: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ და $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. პირველი ორი A^3B^5 ტიპისაა, ხოლო მესამე A^2B^6 ჯგუფის სისტემას განეკუთვნება.

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ სისტემა წარმოადგენდა GaAs და GaP საფენებზე ეპიტაქსიალურად დაზრდილ ფირებს. მათი ორიენტაცია იყო (001) და ამიტომ რამანის არეკლვის კონფიგურაციით მხოლოდ გასწვრივ LO ფონონებს ვაფიქსირებდით. ეს სისტემა მივაკუთვნეთ ორმოდიანი ქცევის კრისტალებს. ამის ერთერთი დამადასტურებელი ფაქტია GaP ქვემესერში მძიმე იზომორფული მინარევის, დარიშხანის, შეყვანით ხვრელისმიერი რხევის წარმოქმნა, რომელიც რამანის სპექტრში დაიმზირება. ამის შესახებ ზემოთ იყო ლაპარაკი. ეს სისტემა პირველად შევისწავლეთ რამანის გაბნევის არეკლვის კონფიგურაციით, როდესაც ლაზერის ამგზნები ტალღა ეპიტაქსიალური ფირის ფენაში მხოლოდ რამდენიმე ასეული ნანომეტრის სიღრმეზე აღწევდა. ეს გაცილებით უფრო მნიშვნელოვანია პრაქტიკული გამოყენებისთვის, მაგალითად, იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული ამავე ნაერთის რაოდენობრივი ანალიზისათვის.

მეორე სისტემა, $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ წარმოადგენდა მოცულობით კრისტალებს ოპტიკურად პოლირებული კუბების სახით. ჩვენი კვლევის თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ეს სისტემა მოცულობითი აგზნების გარდა შევისწავლეთ რეზონანსულ პირობებშიც. შედეგად, პირველი რიგის ფონონების გარდა დავაფიქსირეთ მაღალი რიგის ფონონებიც. ფონონთა განმეორებები დაიმზირება მზარდი ფოტოლუმინესცენციის ფონზე. სისტემა $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ მივაკუთვნეთ ერთმოდიანი ქცევის კრისტალებს. ავაგეთ შესაბამისი კონცენტრაციული დამოკიდებულების გრაფიკები.

მესამე სისტემა, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, რომელიც ჩვენ პირველებმა შევისწავლეთ ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებით, წარმოადგენდა ეპიტაქსიალურ ფირებს, რომლებიც დაფენილი იყო GaP -ს საფენზე. საფენის ორიენტაცია ძირითადად იყო (001). ამ შემთხვევაშიც რამანის გაბნევა მიმდინარეობდა არეკლვის კონფიგურაციით და (001) ზედაპირიდან შერჩევის კანონის თანახმად დაიმზირება მხოლოდ გასწვრივი LO ფონონები. თუმცა, ზოგიერთი შემადგენლობისათვის მოხერხდა განივი TO ფონონების დაფიქსირებაც.

სისტემა $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ მივაკუთვნეთ ორმოდიანი ქცევის კრისტალებს.

ფირების რამან-სპექტრების სხვადასხვა ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძის აგზნების მეთოდიკით, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ფირებისათვის თეორიული და ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე განვსაზღვრეთ მათი სისქეები. რამანით შეფასებული ფირების სისქეები კარგ თანხვედრაში აღმოჩნდა მიკროსკოპითა და ელექტრონული ზონდით შეფასებულ სისქეებთან.

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ზოგიერთი ფირისათვის ამგზნები ლაზერის სხვადასხვა დისკრეტული ტალღის სიგრძის გამოყენებით პირველად აღმოვაჩინეთ რეზონანსი პირველი პირდაპირი E_0 ზონის მონაწილეობით.

ამ სისტემაზე განხორციელებული გამოკვლევები გამოვიყენეთ იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული ამავე სისტემის რაოდენობრივი ანალიზისათვის.

მეშვიდე თავში შევისწავლეთ რამანის გაბნევის ერთერთი აქტუალური ფუნდამენტური პროცესი, რეზონანსული რამანის გაბნევა (რრგ). რრგ საშუალებას იძლევა რამდენიმე რიგით გავაძლიეროთ ჩვეულებრივი რამანის გაბნევის ინტენსიობა შესაბამისი ამგზნები ლაზერის ტალღის სიგრძის შერჩევით. ეს ხდება მაშინ, როდესაც ამგზნები ლაზერის ტალღის

სიგრძის ენერგია უახლოვდება გამოსაკვლევი ობიექტის რომელიმე ელექტრონული გადასვლის ენერგიას. ნახევარგამტარებში ასეთ შუალედურ დონეებს წარმოადგენენ: არაპირდაპირი, პირდაპირი ზონები, ექსიტონური და სხვა ელექტრონული დონეები. თითოეული მათგანის მონაწილეობით მიმდინარე რეზონანს აქვს თავისი თეორიული საფუძველი და ექსპერიმენტული გამოვლინება. ე.ი რრგ იძლევა ფუნდამენტურ ინფორმაციას რეზონანსში მონაწილე შუალედური ენერგეტიკული დონეების შესახებ. გარდა ამისა, მისი როლი ანალიზის სფეროში განუზომელია: მისი გამოყენებით შეგვიძლია რამდენიმე რიგით გავზარდოთ ნივთიერების აღმოჩენისუნარიანობა. გარდა ამისა, არსებობს რრგ სხვადასხვა ნაირსახეობა, რომლებიც კიდევ უფრო მეტად ზრდის აღმოჩენისუნარიანობას და ამჟამად უკვე რეალურია ლაზერული რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპიის ნაირსახეობათა საშუალებით ერთეული მოლეკულების აღმოჩენა.

ჩვენ შევისწავლეთ ორი ტიპის რეზონანსი: არაპირდაპირი ზონის მექანიზმით მიმდინარე რეზონანსი არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარებში, GaP და α -HgS, და პირდაპირი ექსიტონური მექანიზმით მიმდინარე რეზონანსული რამანის გაბნევა პირდაპირზონიან ნახევარგამტარულ შერეულ კრისტალებში $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. ამ სისტემებიდან რრგ შევისწავლეთ ორი შემადგენლობისათვის, $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ და $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$.

არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების, GaP და α -HgS რრგ შევისწავლეთ სხვადასხვა ლაზერის დისკრეტული ტალღის სიგრძეებისა და ტალღის სიგრძეების უწყვეტი ცვლილებით მომუშავე საღებავის ლაზერების გამოყენებით. აღმოჩნდა, რომ თუ GaP-ში სუსტი რეზონანსი მიმდინარეობს არაპირდაპირი ზონის მონაწილეობით, მეორე არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარ კინოვარში, α -HgS, რეზონანსი უფრო ძლიერია. ეს ექსპერიმენტული დისპერსიული მრუდებიდანაც ჩანს. ასეთი ექსპერიმენტული ფაქტის გამოვლინება ჩვენ ავსხენით კინოვარის ზონური სტრუქტურის თავისებურებით. ეს თავისებურება, რომელიც რრგ-შიც მჟღავნდება, მდგომარეობს კინოვარში სუსტი პირდაპირი ზონის არსებობაში. ამრიგად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ α -HgS-ში რრგ მიმდინარეობს შუალედური მექანიზმით, რომელშიც წვლილი არაპირდაპირი ზონის გარდა სუსტ, არამკვეთრ პირდაპირ ზონასაც შეაქვს.

კლასიკური პირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების, $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ და $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, რრგ შევისწავლეთ უწყვეტი მოქმედების საღებავის ლაზერის გამოყენებით. ლაზერში სამუშაო სითხედ გამოყენებული იყო საღებავი Rodamin 6G., რომლის აგზნებასაც არგონის ლაზერის ინტეგრალური გამოსხივებით ვაწარმოებდით.

$\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ მყარი ხსნარების რრგ სპექტრები საღებავის ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძის აგზნებისას აჩვენებენ, რომ ამგზნები ტალღის სიგრძის გარკვეული სიდიდის გამოყენების შემდეგ ($E = 1.983$ ევ) რრგ სპექტრში წარმოიშვება 2LO ფონონი, რომლის ინტენსიობა მკვეთრად იზრდება, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია უახლოვდება $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ -ს აკრძალული ზონის სიგანეს, $E = 2.135$. ერთდროულად, მკვეთრად იზრდება LO და TO ფონონების ინტენსიობებიც. ფონონების ინტენსიობა მატულობს თითქმის ხუთი რიგით. ანალოგიური სპექტრები ჩაწერილ იქნა $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ შერეული ნახევარგამტარისთვისაც.

ექსპერიმენტული მონაცემებითა და თეორიული გამოთვლებით მიღებული დისპერსიული მრუდების შედარება ნათლად გვიჩვენებს, რომ ისევე, როგორც A^2B^6 ტიპის ნახევარგამტარებში ZnTe, ZnSe, CdZnT, ჩვენს

მიერ შესწავლილ შერეულ კრისტალებშიც, $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ და $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, რრგ მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით.

მერვე თავში ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ ექსტრემალური ტექნოლოგიით, იონური იმპლანტაციით მოდიფიცირებული ნახევარგამტარული ზედაპირები. იმპლანტაციისას კრისტალის სტრუქტურა ირღვევა – წარმოიქმნება დეფექტები. დეფექტების წარმოქმნა შესაძლებელია იმდენად გაიზარდოს, რომ იმპლანტაციის გარკვეული კრიტიკული ზღვარის შემდეგ კრისტალი გადავიდეს ძლიერ მოუწესრიგებელ სტრუქტურაში. კრისტალური სტრუქტურის გადასვლა მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში დამოკიდებულია იმპლანტირებული იონების ტიპსა და იმპლანტაციის პირობებზე. საბოლოოდ, კრისტალი შეიძლება გადავიდეს უწყვეტ ამორფულ ფაზაში.

რამანის გაბნევა მნიშვნელოვანი ფიზიკური მეთოდია ასეთი ფაზური გარდაქმნების გამოკვლევის მიზნით. მთავარი კი ისაა, რომ რამანის გაბნევის შესწავლისას არ ხდება გამოსაკვლევი ობიექტის დაზიანება.

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ GaP და GaAs-ის (111) ზედაპირების მახლობლად არგონისა და ბორის იონების იმპლანტაციის შედეგად გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებები.

GaP და GaAs-ის სხვადასხვა იონის სხვადასხვა დოზით იმპლანტაციის პროცესების ამსახველი რამან-სპექტრების ანალიზის საშუალებით მივედით დასკვნამდე, რომ იონური ლეგირების სხვადასხვა ეტაპზე ეს ნახევარგამტარები განიცდიან ფაზურ გარდაქმნებს. იმპლანტაციის დოზების სხვადასხვა ინტერვალში რამან-სპექტრებით დავაფიქსირეთ კრისტალური, წვრილკრისტალური, ნანოკრისტალური, ამორფული და დიდად მოუწესრიგებელი სტრუქტურები ნაწილობრივ გაწყვეტილი კავშირებით. გასათვალისწინებელია აგრეთვე შინაგანი მექანიკური დაძაბულობები, რომლებიც ინდუცირდება იმპლანტაციის შედეგად ელემენტარული უჯრედის მოცულობის გაზრდის გამო. ეს კი ექვივალენტურია კრისტალზე ერთმხრივ მიმართული დაძაბულობის გავლენისა. თავის მხრივ, ეს იწვევს ფონონურ სიხშირეთა მცირე წანაცვლებას. შემოთავაზებულია ამ ფაზურ გარდაქმნათა კლასტერული მექანიზმი. განვსაზღვრეთ GaP და GaAs-ის ამორფიზაციის კრიტიკული დოზები.

ამავე თავში შევისწავლეთ ფოსფორისა და ალუმინის იონების იმპლანტაციით GaAs-ის ზედაპირთან სინთეზირებული სამმაგი ნახევარგამტარების, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ და $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით იდენტიფიკაციისა და ანალიზის საკითხები.

გამოვიკვლიეთ იონური იმპლანტაციით სინთეზირების ტექნოლოგიური პირობები; შევისწავლეთ იმპლანტაციის შედეგად კრისტალური სტრუქტურის, მისი მახასიათებელი შორეული წესრიგის დარღვევის დინამიკური პროცესები; შემდგომი თერმული დამუშავების შედეგად კრისტალური შორეული წესრიგის აღდგენის დინამიკა. იონური სინთეზისას განვსაზღვრეთ საფენის ტემპერატურის როლი.

Resume

In the first chapter the current state of laser Raman spectroscopy study of semiconductors in the world is given in the form of literary review. The cited literature generally relies both on the experimental data given in Dissertation and necessary materials used with the purpose of theoretical analysis.

In the second chapter the Raman scattering essence, the theory very generally and briefly is given mainly from the practical point of view.

In the third chapter the dynamics of Raman spectroscopy progress in the world is given in details from its discovery up to day.

The fourth chapter includes the detailed description of laser Raman systems I have constructed first in Georgia, principles of instrument-making I started first in laser Raman spectroscopy direction, bases of the Dissertation and other investigations.

In the fifth chapter on the ground of theoretical-group consideration and experimental data comparison, problems of identification-classification of phonon types in semiconductors are investigated. This process was carried out in case of natural mineral, α -HgS. The first order phonon frequencies have been determined and on the basis of polarization measurements these phonons' classification has been made. The minerals under investigation were from various geological mines of Georgia and other countries. Minerals from certain mines contained isomorphic impurity, selenium, in various concentrations. The gap vibration corresponding to this impurity was found first by Raman spectroscopy, gap vibration frequency of selenium impurity was determined. On the basis of these investigations a method of identification of geological mines of cinnabar with the aid of Raman spectroscopy is suggested, as well as the utilization of these data to state the origin of mineral pigment dyes, which is very important for studying as well as for conservation of ancient and medieval art pieces.

With the aid of Raman spectra we also found the gap vibration of arsenic in GaP when in GaP there is a big amount of arsenic substituted isomorphically.

The third system, in which we found local vibrations of aluminum impurity with the aid of Raman spectra, is GaP:Al.

The sixth chapter in the Dissertation is dedicated to the analysis of semiconducting ternary mixed crystals. Generally the mixed crystals are solid solution formed by isomorphic substitution of two individual sub-lattices. It is stated theoretically that in such crystals behavior of LO and TO phonons mainly is subjected to the rules of two types, one-mode and two-mode behavior. Accordingly the mentioned crystals are called as crystals of one-mode and two-mode behavior.

We investigated three various systems: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ and $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. The first two are of A^3B^5 type, the third belongs to the A^2B^6 system.

The system $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ represented films growing epitaxially on substrates GaAs and GaP. Their orientation was (001) and therefore we fixed only longitudinal LO phonons with Raman reflection configuration. We ascribed the mentioned system to the crystals of two-mode behavior. One of the facts proving this is the formation of gap vibration by doping heavy isomorphic impurity As in sublattice GaP observed in Raman spectrum. We spoke about this fact above. We were the first to study this system by Raman scattering reflecting configuration, when laser exciting wave penetrated only some hundreds nanometer depth in the epitaxial film layer. This fact is very important from the practical point of view, for instance, for quantitative analysis of the same compound synthesized by ion implantation.

The second system $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ was bulk crystals as cubes polished optically. The peculiarity of our investigation is that this system has been studied besides volume excitation in resonance conditions too. As a result besides the first order phonons high order phonons

have been also fixed. The phonons' repetition is observed against a background of extensible photoluminescence. The system $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ was ascribed to one-mode crystals. The corresponding concentration graphs have been plotted.

The third system, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ we first studied by various wavelengths excitation of laser, represented epitaxial films, growing on substrate GaP. The substrate orientation was (001) generally. In this case too Raman scattering occurred with reflection configuration and only longitudinal phonons LO are observed from the surface (001) according to selection rule. Though for some compositions the transverse phonons TO also were fixed.

The system $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ was ascribed to two-mode crystals.

With the method of exciting the films' Raman spectra with various wavelengths of various lasers have been determined thicknesses of films $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ on the basis of theoretical and experimental data. The thicknesses of films estimated by Raman scattering turned out to be in good agreement with estimations of thicknesses by microscope and electron probe.

Using various discrete wavelength of exciting laser we have first found the resonance with the participation of the first direct zone E_0 for some films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$.

The investigation carried out for this system is employed successfully for quantitative analysis of the same system synthesized by ion implantation.

In the seventh chapter one of the actual fundamental processes of Raman scattering, resonance Raman scattering (RRS) is studied. RRS enables one to enhance the intensity of common Raman scattering by some order by means of selecting the corresponding exciting laser wavelength. This occurs when the wavelength energy of the exciting laser approaches to some electron transition energy of the object under investigation. In semiconductors such intermediate levels are indirect, direct zones, exciton and other electronic levels. The resonance occurring with participation each of the mentioned intermediate levels has its own theoretical ground and experimental manifestation. Thus RRS gives fundamental information about intermediate energy levels participating in resonance. Besides, its role in the field of analysis is great: it is possible to increase matter's detectivity with its aid by some order. More over, there is variety of RRS increasing detectivity even greater; it is now real to find single molecules by laser resonance Raman spectroscopy variety.

We studied two types of resonance: the resonance in indirect zone semiconductors, GaP and $\alpha\text{-HgS}$, occurring with indirect zone mechanism, and resonance Raman scattering occurring with direct exciton mechanism in direct-zone semiconductor mixed crystals $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. We studied RRS for two compositions of these systems: $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ and $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$.

The RRS of indirect zone semiconductors GaP and $\alpha\text{-HgS}$ has been studied by various discrete wavelength lasers and dye lasers. It turned out that if weak resonance in GaP is going with indirect zone participation, the resonance in the second indirect zone semiconductor cinnabar, $\alpha\text{-HgS}$, is stronger. This fact is seen from the experimental dispersion curves too. Such experimental fact we explain with the peculiarity of zone structure of cinnabar. This peculiarity becoming apparent in RRS is the fact of existing weak direct zone in cinnabar. Thus, we can suppose that in $\alpha\text{-HgS}$ RRS occurs with intermediate mechanism to which besides indirect zone contributes weak indistinct direct zone too.

RRS of classic direct zone semiconductors, $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ and $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, we studied with continuously working dye laser. The excitation of dye laser on dye Rodamin 6G occurred with integral radiation of argon laser.

RS spectra of solid solutions $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ at various wavelength excitation of dye laser show that after using a certain magnitude of exciting wavelength ($E=1.983$ eV) in RS spectrum appears phonon 2LO, the intensity of which rises sharply when the exciting quantum energy approaches to forbidden gap width $E=2.135$ eV of $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$. Simultaneously the intensities of LO and TO phonons increase sharply. The phonon intensity in-

creases by almost five orders. The analogous spectra were recorded in case of mixed semiconductor $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$.

The comparison of dispersion curves obtained by experimental data and theoretical calculations show clearly that just as in semiconductors of A^2B^6 type, ZnTe , ZnSe , CdZnTe , in mixed crystals we have studied, in $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ and $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, also RRS occurs with exciton mechanism.

In Eighth chapter semiconductor surfaces modified by ion implantation are studied by laser Raman spectroscopy. During implantation the crystal structure is destructing- the defects are formed. Defect formation may be so increased that after a certain critical limit the crystal changes into very disordered structure. The crystal structure transformation into disordered state depends on types of implanted ions and implantation conditions. Finally, the crystal may change into entirely amorphous phase.

Raman scattering is an important physical method with the aim for investigation of such phase transformations. But the main thing is that during Raman scattering study the object under investigation is not harmed.

By laser Raman spectroscopy we studied structure changes caused by argon and boron ions implantation near surfaces (111) of GaP and GaAs .

Analyzing the Raman spectra showing processes of GaP and GaAs implantation with various doses of various ions we arrived at a conclusion that at various stages of ion implantation the above semiconductors undergo phase transformations. In various intervals of implantation doses we fixed with Raman spectra crystalline, microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and very disordered structures with partially broken bonds. Internal mechanical stresses, induced due to increase of volume of elementary cell because of implantation, are also to be taken into consideration. But this is equivalent to uniaxial stress effect on the crystal. From one's part this fact causes a little shift of phonon frequencies. A cluster mechanism of the mentioned phase transformation is suggested. Critical doses of amorphization of GaP and GaAs have been determined.

In the same chapter the questions of laser Raman spectroscopy identification and analysis of ternary semiconductors, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ and $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, synthesized near surface GaAs by phosphorous and aluminum ions implantation are discussed.

The technological conditions of synthesizing by ion implantation have been investigated; dynamical processes of distortion of long range ordering characterizing crystalline structure due to implantation and the dynamics of crystalline long range ordering recovering as a result of post thermal treatment have been studied; The substrate temperature role during ion synthesizing has been determined.

სარჩევი

შესავალი	19
თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა	22
თავი 2. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიისა და გამოსხივების მყარ სხეულებთან ურთიერთმოქმედების მოკლე თეორიული საფუძვლები	36
თავი 3. ლაზერული სისტემების ხელსაწყოთმშენებლობის განვითარების ეტაპები და თანამედროვე ასპექტები	43
თავი 4. ლაზერული რამან-სისტემების კონსტრუქციები, მათი პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები და პერსპექტივები	
4.1 ლაბორატორიული ტიპის ლაზერული რამან-სისტემის კონსტრუქცია სპექტრის ხილულ არეში ამგზნების ლაზერების გამოყენებით	48
4.2 რამანის გაბნევისა და ფოტოლუმინესცენციის ასაგზნებად ჩვენს მიერ გამოყენებული ლაბორატორიული ტიპის ლაზერების კონსტრუქციების გამოყენების ზოგადი კრიტერიუმები	53
4.3 ლაბორატორიული ტიპის არგონისა და კრიპტონის გაზის ლაზერების ჩვენებული კონსტრუქციები	54
4.4 ინფრაწითელი ლაზერული რამან-სპექტრომეტრის რამანის სპექტრების ამგზნები იწ-ლაზერი ძოწის კრისტალზე, YAG:Nd ⁺	61
4.5 ლაბორატორიული ტიპის ინფრაწითელი ლაზერული რამან-სისტემა, შექმნილი საქართველოში პირველად	67
თავი 5. ნახევარგამტარული მასალებისათვის ფონონების იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაცია, ლოკალური და ხერელისმიერი რხევების კონცეფცია და მათი შესწავლა ზოგიერთ ნახევარგამტარში	
5.1 ნახევარგამტარებში ფონონების კლასიფიკაციისა და მინარევების ლოკალური და ხერელისმიერი რხევების პრინციპები	76
5.2 კინოვარის, α-HgS პირველი რიგის ფონონების იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაცია	83
5.3 სელენის იზომორფული მინარევის ხერელისმიერი რხევის იდენტიფიკაცია კინოვარში, α-HgS	89
5.4 GaP-ში დარიშხანის ხერელისმიერი და ალუმინის ლოკალური რხევების რამან-სპექტრები	94
5.5 ბუნებრივი მინერალების - რეალგარისა და აურიპიგმენტის ლაზერული რამან-სპექტრები	96
თავი 6. ნახევარგამტარული შერეული კრისტალების ტიპები, თეორიული მოდელები და მათი ექსპერიმენტული გამოკვლევა ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით	
6.1 ფონონების ყოფა-ქცევის მიხედვით შერეული კრისტალების ტიპებად დაყოფის თეორიული მოდელები	100
6.2 შერეული ეპიტაქსიალური ფირების, GaAsP, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია	101
6.3 შერეული კრისტალების, ZnTe _x Se _{1-x} ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია	105
6.4 შერეული ეპიტაქსიალური ფირების, Ga _x Al _{1-x} P ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია	109

თავი 7.	რეზონანსული რამანის გაბნევის შესწავლა განსხვავებული სტრუქტურის, ზონური აღნაგობისა და შემადგენლობის ნახევარგამტარებში	
7.1	ნახევარგამტარების რეზონანსული რამანის გაბნევის მოკლე თეორია	115
7.2	არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების, α -HgS და GaP რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია	118
7.3.	პირდაპირზონიანი შერეული ნახევარგამტარული კრისტალების, $\text{Zn Te}_{1-x}\text{Se}_x$ რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია	125
თავი 8.	ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენება იონური იმპლანტაციით მოდიფიცირებული ნახევარგამტარული ზედაპირების მონიტორინგის მიზნით	
8.1	ბორისა და არგონის იონების იმპლანტაციით მოდიფიცირებული GaP-ს კრისტალური მესერის რხევითი დინამიკის შესწავლა ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით	132
8.2	ბორითა და არგონით იმპლანტირებული GaAs ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია	140
8.3	იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული სამმაგი შერეული კრისტალების, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ და $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია	148
	ძირითადი დასკვნები	155
	ლიტერატურა	159

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1	რამან-სპექტრების ასაგზნებად ჩვენს მიერ-----	50
	გამოყენებული ლაზერების ტალღის სიგრძეები	
ცხრილი 2	წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფის D_3 მახასიათებელთა-----	86
	ტიპები	
ცხრილი 3	კინოვარის ფონონების სიხშირეები ოთახისა და-----	89
	აზოტის ტემპერატურებზე	
ცხრილი 4	კინოვარში სელენის ხვრელისმიერი რხევის-----	93
	ინტენსიობათა ფარდობა ამგზნები ტალღის სიგრძის ორი სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის	
ცხრილი 5	ჩვენს მიერ რამანის სპექტრით დაფიქსირებული-----	98
	რეალგარის ფონონების სიხშირეები	
ცხრილი 6	ჩვენს მიერ აურიპიგმენტის რამან-სპექტრში-----	99
	დამზერილი ფონონების სიხშირეები	
ცხრილი 7	შერეულ ნახევარგამტარებში $GaAs_{1-x}P_x$ ჩვენს-----	104
	მიერ დამზერილი ფონონების სიხშირეები	
ცხრილი 8	$ZnTe_xSe_{1-x}$ ჩვენს მიერ დაფიქსირებული ფონონები-----	107

ნახაზების ნუსხა

ნახ. 2.1	რელეისა და რამანის გაბნევის ამსახველი სქემა-----	39
ნახ. 2.2	იწ, რ, რგ, წინარეზონანსული რგ, რრგ, და ფლ----- ელექტრონული და რხევითი თერმების სქემა	40
ნახ. 2.3	CCl ₄ რამან-სპექტრი-----	41
ნახ. 4.1	ჩვენს მიერ საქართველოში პირველად კონსტრუირებული----- ლაზერული რამან-სისტემის ზოგადი სქემა	49
ნახ. 4.2	ლაბორატორიული ტიპის არგონისა და კრიპტონის იონური----- გაზური ლაზერების ჩვენეული კონსტრუქციის ზოგადი სქემა	56
ნახ. 4.3	ლაბორატორიული ტიპის მყარსხეულოვანი იწ-ლაზერის----- YAG:Nd ჩვენეული კონსტრუქციის ზოგადი სქემა	64
ნახ. 5.1	კინოვარის სტრუქტურის სქემატური ხედი c ღერძის გასწვრივ--	85
ნახ. 5.2	წითელი სინგურის ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედი--	86
ნახ. 5.3	α -HgS რგ სპექტრი. აგზნება $\lambda_L=632.8$ ნმ-----	88
ნახ. 5.4	სუფთა (a) და სელენის მინარევიანი α -HgS (b)----- რგ სპექტრი. აგზნება $\lambda_L=632.8$ ნმ	90
ნახ. 5.5	ეპიტაქსიალური ფირის GaP:12%As. რგ სპექტრი, რომელიც----- ასახავს იზომორფული მინარევის As ხვრელისმიერ რხევას. ორიენტაცია (001). აგზნება 488.0 ნმ	94
ნახ. 5.6	ეპიტაქსიალური ფირის GaP:Al რგ სპექტრი, რომელიც----- ასახავს იზომორფული მინარევის Al ლოკალურ რხევას. ორიენტაცია (001). აგზნება $\lambda_L=441.6$ ნმ	95
ნახ. 5.7	ბუნებრივი მინერალის As ₂ S ₃ (საქართველოს საბადოდან)----- რგ სპექტრი. პოლიკრისტალური. აგზნება 632.8 ნმ	97
ნახ. 6.1	რგ-ის სპექტრები GaP, GaAs _{0.15} P _{0.85} GaAs _{0.35} P _{0.65} GaAs _{0.6} P _{0.4} , და----- GaAs-ის თანმიმდევრობით. ფირების ორიენტაცია (001). აგზნება $\lambda_L=488.0$ ნმ	103
ნახ. 6.2	შერეული ნახევარგამტარების GaAs _{1-x} P _x LO ფონონების----- სიხშირების დამოკიდებულება შემადგენლობასზე, x	104
ნახ. 6.3	ZnTe _x Se _{1-x} სისტემის შემადგენლობის, x დამოკიდებულება----- აკრძალული ზონის სიდიდეზე, E ₀	105
ნახ. 6.4	ZnTe-ის ორი რამან-სპექტრი. ერთი, 632.86ნმ და----- მეორე, 589.86ნმ ტალღის სიგრძეების აგზნებით	106

ნახ. 6.5	შერეული ნახევარგამტარების $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ რამან-სპექტრები-----	107
	სხვადასხვა შემადგენლობისათვის. აგზნება 589.8 ნმ	
ნახ. 6.6	LO, TO და 2LO ფონონების კონცენტრაციული-----	108
	დამოკიდებულება სისტემისათვის $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$	
ნახ. 6.7	სხვადასხვა შემადგენლობის შერეული კრისტალების-----	110
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ რამან-სპექტრები: აგზნება 488.0 ნმ.	
ნახ. 6.8	LO ფონონის სიხშირის დამოკიდებულება შერეული-----	111
	კრისტალის $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ კონცენტრაციაზე, x.	
ნახ. 6.9	რამან-სპექტრები $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ შემადგენლობისათვის-----	112
	ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით აგზნებისას.	
ნახ. 6.10	I_{487}/I_{402} ფარდობის დამოკიდებულება-----	113
	ამგზნების ფოტონების ენერგიაზე.	
ნახ. 7.1	პირველი რიგის რამანის გაბნევის დომინირებული-----	116
	პროცესის ფეიმანის ერთერი დიაგრამა	
ნახ. 7.2	კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის-----	119
	ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით	
ნახ. 7.3	რეზონანსული რამანის გაბნევის ინტენსიობის-----	121
	დისპერსიული მრუდის სახე $\alpha\text{-HgS}$ -ის A_1 ტიპის ფონონებისათვის 44 სმ^{-1} და 256 სმ^{-1} სიხშირეებზე.	
ნახ. 7.4	რეზონანსული რამანის გაბნევის დისპერსიული-----	123
	მრუდები GaP-ს LO და TO ფონონებისათვის.	
ნახ. 7.5	კინოვარის ბრილიუენის ზონისა (ბზ) და ზონური-----	124
	სტრუქტურის სქემატური სახე A და Γ წერტილების შემაერთებელი ხაზის გასწვრივ.	
ნახ. 7.6	$\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ მეარი ხსნარების რგ სპექტრები საღებავის-----	129
	ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით აგზნებისას.	
ნახ. 7.7	$\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ -ში TO ფონონისთვის ფარდობითი-----	130
	ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნების კვანტის ენერგიის სიდიდეებზე. თეორიული მრუდი (პუნქტირით), გაანგარიშებული (7.3)-ის მიხედვით.	
ნახ. 7.8	LO -სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება-----	131
	ამგზნების კვანტების ენერგიის სიდიდესთან.	
ნახ. 7.9	2LO -სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება-----	131
	ამგზნების კვანტების ენერგიის სიდიდესთან.	

ნახ. 8.1	რამანის გაბნევის სპექტრები, 110 კეე ენერგიის-----	134
	არგონის იონებით იმპლანტირებული GaP-სი დოზებით: 9×10^{12} (a), 3×10^{13} (b), 2×10^{14} (c) და 6×10^{14} (d) იონი/სმ ² .	
ნახ. 8.2	LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების-----	135
	ნახევარსიგანის დამოკიდებულება არგონის იონებით იმპლანტაციის დოზებზე.	
ნახ. 8.3	LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების-----	136
	ნახევარსიგანის დამოკიდებულება ბორის იონებით იმპლანტაციის დოზებზე.	
ნახ. 8.4	იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რგ ნორმირებულ-----	137
	ინტენსიობასთან GaP:Ar შემთხვევაში.	
ნახ. 8.5	იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რგ ნორმირებულ-----	138
	ინტენსიობასთან GaP:B შემთხვევაში.	
ნახ. 8.6	ბორის იონით იმპლანტირებული GaP-ს საფენის-----	139
	იზოქრონული გამოწვის სურათი	
ნახ. 8.7	რამანის სპექტრები GaAs-ის ბორის იონების-----	141
	სხვადასხვა დოზით ლეგირების შემდეგ.	
ნახ. 8.8	LO ფონონის შესაბამისი სპექტრალური ზოლის-----	142
	ნახევარსიგანის დამოკიდებულებები იმპლანტირებული ბორისა (a) და არგონის (b) იონების დოზებზე.	
ნახ. 8.9	იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რგ ნორმირებულ-----	144
	ინტენსიობასთან GaAs:Ar შემთხვევაში.	
ნახ. 8.10	იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რგ ნორმირებულ-----	144
	ინტენსიობასთან GaAs:B შემთხვევაში.	
ნახ. 8.11	(111) ორიენტაციის ეტალონური GaAs და ფოსფორის-----	150
	ლეგირებით წარმოქმნილი α -GaAsP რამან-სპექტრები.	
ნახ. 8.12	α -GaAs _x P _{1-x} -ის 500 (b), 700 (c) და 850 ⁰ C (d)-----	151
	ტემპერატურებზე ერთი საათის განმავლობაში გამოწვის შემდეგ ჩაწერილი რამან-სპექტრები. (a) – ეტალონური GaAs	
ნახ. 8.13	(001) ორიენტაციის ეტალონური GaAs და ალუმინის-----	152
	ლეგირებით წარმოქმნილი α -GaAlAs რამან-სპექტრები.	
ნახ. 8.14	α -Ga _x Al _{1-x} As-ის 500 (b), 700 (c) და 850 ⁰ C (d)-----	153
	ტემპერატურებზე ერთი საათის განმავლობაში გამოწვის შემდეგ ჩაწერილი რამან-სპექტრები. (a) – ეტალონური GaAs	

გამოყენებული აბრევიატურების ნუსხა

1. ღრს-----ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია
2. რგ-----რამანის გაბნევა
3. რს-----რამანის სპექტრი
4. რრგ-----რეზონანსული რამანის გაბნევა
5. რრს-----რეზონანსული რამანის სპექტრი
6. ზევირგ-----ზედაპირული ელექტრული ველით ინდუცირებული რამანის გაბნევა
7. ზგრგ-----ზედაპირით გაძლიერებული რამანის გაბნევა
8. ზგრრგ-----ზედაპირით გაძლიერებული რეზონანსული რამანის გაბნევა
9. LO-ფონონი----გასწვრივი ოპტიკური ფონონი
10. TO-ფონონი----განივი ოპტიკური ფონონი
11. ფლ-----ფოტოლუმინესცენცია
12. სშთ-----სივრცითი შემოსაზღვრის თეორია
13. ბზ-----ბრილიუენის ზონა
14. იწ-სპექტროსკოპი-----ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
15. უი-ხ-იწ-სპექტროსკოპია----ულტრაიისფერი, ხილული, ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
16. ფგგ-----ფოტოელექტრონული გამაძლიერებელი

მადლიერება

მადლობას ვუხდით ჩემს დას, ლამარა ვალერიანის-ასულ გოთოშას
იმ მორალური, მატერიალური და მეცნიერული დახმარებისათვის, რომლის
გარეშეც ამ დისერტაციის დაცვა კიდევ დიდი ხნით გადაიდებოდა.

შესავალი

მინდა ძალიან მოკლედ წარმოგიდგინოთ თანამედროვე ფუნდამენტური და პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით მეტად აქტუალური საბუნებისმეტყველო მეცნიერების ერთერთი ახალგაზრდა მიმართულების – ლაზერული რამან სპექტროსკოპიის საქართველოში განვითარების მოკლე ისტორია.

1965 წელს, როდესაც შექმნილი იყო მუდმივი მოქმედების გაზური ლაზერი ჰელიუმ-ნეონის ნარევი გაზზე, ამერიკელმა მეცნიერმა პორტომ პირველად გამოიყენა ეს ლაზერი ნივთიერებათა, კერძოდ, მყარი სხეულების რამან სპექტრების მისაღებად. ამ პერიოდიდან იწყება, შეიძლება ითქვას, “დავიწყებული” მძლავრი ფიზიკა-ქიმიური კვლევის მეთოდის რენესანსი. ნახევარგამტარების მსოფლიოში ცნობილი სპეციალისტები ერთბაშად გადავიდნენ ამ მეთოდის გამოყენებაზე ნახევარგამტარების კვლევისათვის. ასეთებია, მაგალითად, გერმანელი მანუელ კარდონა, ამერიკელი ელიას ბურშტეინი და მრავალი სხვა.

დაახლოებით 1968 წელს რუსეთში, მოსკოვის ლეხენდის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტის ლანდსბერგის სახელობის ოპტიკის ლაბორატორიაში პროფესორ მ. მ. სუშჩინსკისა და დოქტორ ვ. ს. გორელიკის ხელმძღვანელობით ჩამოყალიბდა ყოფილ სბჭოთა კავშირში ერთერთი პირველი ჯგუფი, რომელმაც დაიწყო ლაზერული რამან სპექტროსკოპიის მიმართულების განვითარება. ანალოგიური ჯგუფი ცოტა მოგვიანებით, ალბათ, 1970 წელს, შეიქმნა ამავე ინსტიტუტის აკადემიკოს ბ. მ. ვულის ნახევარგამტარების ლაბორატორიის ვ. ს. ვავილოვის რადიაციულ სექტორში დოქტორ ლ. კ. ვოდოპიანოვის ხელმძღვანელობით.

ამ პერიოდში ვიყავი ზემოთაღნიშნული სექტორის ბოლო კურსის ასპირანტი და ჩავერთე ამ ჯგუფში ლაზერული რამან სპექტროსკოპიის მიმართულებით სამუშაოდ. აქ შევექმენი ორი სხვადასხვა ტიპის ლაზერული რამან სპექტრომეტრი. ამათგან ერთერთი – ინფრაწითელი ლაზერული რამან სპექტრომეტრი პირველი იყო ყოფილ საბჭოთა კავშირში და ამ სპექტრომეტრებზე შევასრულე სხვადასხვა ნახევარგამტარული მასალის ოპტიკური თვისებების ფუნდამენტური სამეცნიერო კვლევები.

1976 წელს დაგბრუნდი საქართველოში და თბილისის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში, საქართველოში პირველად შეექმენი სამი სხვადასხვა ტიპის ლაზერული რამან სპექტრომეტრი, მათ შორის ინფრაწითელიც. ჩემს მიერ კონსტრუირებული რამან სპექტრომეტრების საშუალებით შევძელი საქართველოში პირველად წამომეწყო ნახევარგამტარების, დიელექტრიკების, მაღალტემპერატურული ზეგამტარების, ბუნებრივი მინერალების, ფსენილების, ამორფული სხეულების, ზედაპირების, ბიოლოგიური ნაერთების, ორგანული და არაორგანული შენაერთების ფიზიკა-ქიმიური თვისებების როგორც ფუნდამენტური კვლევების შესრულება, ასევე ამ ნივთიერებათა ხარისხობრივი და რაოდენობრივი ანალიზების ჩატარება ლაზერული რამან სპექტროსკოპიის საშუალებით.

ამგვარად, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია მსოფლიოს მოწინავე ქვეყნებში განვითარდა დაახლოებით 1965 წლიდან, რუსეთში 1968 წლიდან, ხოლო საქართველოში 1976 წლიდან.

წარმოდგენილი სადისერტაციო ნაშრომი პირველი დისერტაციაა, რომელიც შესრულდა საქართველოში ახალი სამეცნიერო მიმართულების, “ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის” თემატიკით.

1928 წელს აღმოჩენილი ფიზიკური ეფექტი, რომელსაც შემდეგ ინდოელი მეცნიერის, რამანის, სახელი ეწოდა, ეხება სინათლისა და მატერიის ურთიერთქმედებას. როდესაც გამოსხივება ეცემა ნივთიერებას (ნებისმიერ აგრეგატულ მდგომარეობაში), სინათლის გაბნეულ ნაწილში დაიშორება დაცემული სინათლის (ამგზნები) უცვლელი ტალღის სიგრძის სპექტრალური ზოლი და მცირე სიხშირეებით წანაცვლებული სპექტრალური ზოლები (სატელიტები). ეს სატელიტები განლაგებულია ამგზნები სინათლის სიხშირის პიკის მარჯვნივ და მარცხნივ სიმეტრიულად. გრძელი ტალღის სიგრძეებისაგან წანაცვლებულ სატელიტებს ეწოდებათ სტოქსის გაბნევა, ხოლო მოკლე ტალღის სიგრძეებისაგან წანაცვლებული პიკები გამოხატავენ ანტისტოქსურ გაბნევას. აღმოჩნდა, რომ წანაცვლებული სიხშირეები ზუსტად შეესაბამება აღებული ნაერთის შემადგენელი მოლეკულების რხევათა ინფრაწითელ სიხშირეებს.

აღნიშნული ეფექტის აღმოჩენისათვის რამანს 1930 წელს ნობელის პრემია მიანიჭეს. სამართლიანობა მოითხოვს, აღინიშნოს, რომ იგივე ეფექტი თითქმის ერთდროულად დააფიქსირეს რუსმა მეცნიერებმა ლ. ი. მანდელშტამმა და გ. ს. ლანდსბერგმა, მაგრამ მათი შრომა ოდნავ გვიან

გამოქვეყნდა. რუსები რამანის ეფექტს სინათლის კომბინაციურ გაბნევას უწოდებენ.

დისერტაციის ძირითადი მიზანია საქართველოში პირველად დაფუძნებული ახალი მეთოდის, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის, პოპულარიზაცია; ამ მეთოდით ნახევარგამტარებისა და ბევრი სხვა მასალის ფუნდამენტური თვისებების შესწავლისა და ანალიზის უპირატესობის, აქტუალობის ჩვენება; მიკროელექტრონიკისათვის ნიშნულგვანი ნახევარგამტარების ფუნდამენტური თვისებების შესწავლა მათი ფონონური სპექტრების გამოკვლევის საფუძველზე. განსაკუთრებული ყურადღებაა გამახვილებული ნახევარგამტარებზე, რომლებიც ლეგირებულია სხვადასხვა მინარევებით; შესწავლილია სხვადასხვა ტიპის შერეული ნახევარგამტარები. სხვადასხვა ზონური აღნაგობისა და სტრუქტურის ნახევარგამტარებში გამოკვლეულია რეზონანსული რამანის გაბნევის თავისებურებანი. დისერტაციაში დიდი ადგილი აქვს დათმობილი იონური იმპლანტაციის შედეგად მოდიფიცირებული ნახევარგამტარული ზედაპირების რამან-სპექტროსკოპიით შესწავლის აქტუალურ საკითხებს; ამორფული, მიკრო და ნანოსტრუქტურული ფაზების იონური იმპლანტაციით სინთეზირებასა და შესწავლას; სამმაგი შერეული ნახევარგამტარების იონური იმპლანტაციით სინთეზირებასა და მათ გამოკვლევას. დისერტაციაში ერთერთი მთავარი და მნიშვნელოვანი ადგილი აქვს დათმობილი ხელსაწყოთმშენებლობის საკითხებს ლაზერული სპექტროსკოპიის მიმართულებით.

დისერტაციის შედეგები მრავალჯერ იყო მოხსენებული არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო საბჭოებსა და გაფართოებულ სემინარებზე; მოსკოვის ლეხენდოვის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტის (ФИАН) რადიაციული ფიზიკის სექტორისა და ნახევარგამტარების ლაბორატორიის სამეცნიერო სემინარებზე. ეგვიპტის ქაიროს გიზას უნივერსიტეტის ლაზერული ინსტიტუტის სამეცნიერო სემინარზე; ამავე ინსტიტუტის ლაზერული სპექტროსკოპიის ლაბორატორიის მაგისტრანტებისა და დოქტორანტების რამდენიმე შეკრებაზე ლექციების სახით.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შინაარსი ასახულია 21 შრომაში. აქედან 10 სამეცნიერო პუბლიკაციაა, 3 საერთაშორისო კონფერენციების შრომების კრებულშია გამოქვეყნებული, ხოლო დანარჩენი 8 საერთაშორისო კონფერენციების გაფართოებული აბსტრაქტია.

თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

ლაზერულ რამან-სპექტროსკოპიაში პირველი სამუშაოები მიძღვნილი იყო მარტივი ნახევარგამტარების ფონონების სიხშირეთა განსაზღვრისა და მათი ტიპებად დაყოფისადმი. დასაწყისში გამოკვლეული იყო ისეთი ნახევარგამტარები, რომლებიც გამჭვირვალე იყო ამგზნები ლაზერის ტალღის სიგრძისათვის. ამ შემთხვევაში შესაძლებელი იყო ამ ობიექტის გამოკვლევა მოცულობითი აგზნებით, გაბნევის 90° -იანი კონფიგურაციით. პორტომ და მისმა თანამშრომლებმა შეისწავლეს პირველი რიგის ფონონები ZnO [6] და CdS [7]. პირველი რიგის LO და TO ფონონების გარდა მათ აღმოაჩინეს LO ფონონების ობერტონები. მათ გამოთქვეს ვარაუდი, რომ ეს დაკავშირებულია რეზონანსულ რამანის გაბნევასთან, რადგანაც სპექტრების ასაგზნებად გამოყენებული იყო ლაზერის ორი სხვადასხვა ტალღის სიგრძე. A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარების გამოკვლევის მიზნით, რომელთა უმეტესობა გაუმჭვირვალეა სპექტრის ხილული დიაპაზონისათვის, მურადიანმა და რაიტმა გამოიყენეს იტრიუმ-ალუმინის ძოწის ლაზერის, YAG:Nd, ინფრაწითელი გამოსხივება 1.06 მკმ [8]. მათ შეისწავლეს ნახევარგამტარების GaAs, InP, AlSb, GaP პირველი რიგის ფონონური რამან-სპექტრები. აღსანიშნავია, რომ მას შემდეგ, რაც ლაზერული ტექნიკა გაუმჯობესდა, შესაძლებელი გახდა გაუმჭვირვალე ნახევარგამტარების ფონონების გამოკვლევა და ასეთი სახის პირველი სამუშაო ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის გამოყენებით შესრულდა სილიციუმზე რასელის მიერ [9]. რადგანაც სილიციუმში He-Ne ლაზერის გამოსხივების, 632.8 ნმ მიმართ გაუმჭვირვალეა, ამიტომ ასეთი ნახევარგამტარები შეისწავლება რამანის გაბნევის არეკვლის, უკუარეკვლის კონფიგურაციით. გაუმჭვირვალე ნახევარგამტარების რამან-სპექტრების გამოკვლევის თვალსაზრისით დიდი მიღწევა იყო პარკერის მიერ სილიციუმის პირველი და მეორე რიგის რამანის გაბნევის გამოკვლევა არგონის ლაზერის 488.0 ნმ აგზნებით, აგრეთვე გერმანიუმის პირველი რიგის ფონონური რამან-სპექტრების შესწავლა [10].

პოლარიზაციული და ტემპერატურული რამან-სპექტროსკოპიული გაზომვების, თეორიულ-ჯგუფური ანალიზისა და ექსპერიმენტისა და თეორიის შეჯერების საფუძველზე წარმოებდა როგორც ფონონების კლასიფიკაცია ტიპების მიხედვით, ასევე ნახევარგამტარების სტრუქტურული

ანალიზიც. ასე იქნა განსაზღვრული პირველი რიგის ფონონების სიხშირეები სხვადასხვა ტიპისა და სტრუქტურის ნახევარგამტარებში; მოხდა მათი კლასიფიკაციაც [8-14].

კრისტალებში მეორე რიგის ფონონებზე რამანის გაბნევის ძალიან სუსტი ინტენსიობის გამო მათი რამან-სპექტრები შესწავლილი იქნა მხოლოდ ლაზერების გამოყენების შემდეგ. ნახევარგამტარებში გაბნევის ინტენსიობათა ტემპერატურულ დამოკიდებულებათა გაზომვებისა და გაბნევის ტენზორის დაუყვანელი კომპონენტების თანდათანობითი განცალკევების საფუძველზე შესწავლილი იქნა მეორე რიგის ფონონების კლასიფიკაცია [15-18]. ამ გამოკვლევებზე დაყრდნობით დადგინდა, რომ სპექტრის მთლიანად სიმეტრიული კომპონენტი Γ_1 ძირითადად განპირობებულია ორფონონიანი ობერტონებით და საკმაოდ ზუსტად ასახავს ერთფონონიან მდგომარეობათა სიმკვრივეებს, გაორმაგებულს ენერგეტიკული შკალის მიმართ. ამასთანავე, პრაქტიკულად შესაძლებელია უარყოფით სპექტრის კომპონენტი სიმეტრიით Γ_{12} . ორფონონიანი რამან-სპექტრების ასეთი წარმატებული სიმარტივე არ ახასიათებთ სხვა მყარ სხეულებს, მაგალითად, ტუტე-ჰალიდურ კრისტალებს. ასევე არ ეხება ეს შედეგი ორფონონიან ინფრაწითელ შთანთქმას ნახევარგამტარებში, გერმანიუმსა და სილიციუმში.

კრისტალური ნახევარგამტარების პირველი რიგის რამან-გაბნევის პროცესში მონაწილეობას იღებენ ფონონები, რომელთა ტალღური ვექტორი აკმაყოფილებს შერჩევის წესს $\mathbf{K} \approx 0$. ფონონები, რომელთაც გააჩნიათ დიდი $\mathbf{K}$, დაიმზირებიან მხოლოდ გაბნევის მეორე რიგის რამან-სპექტრებში. მრავალი ნახევარგამტარი ატომების ტეტრაედრული კოორდინაციით მესერში, შესაძლებელია მივიღოთ ამორფულ ფაზაში, რომელთათვისაც ტალღური ვექტორის შენახვის კანონი უკვე აღარ მოქმედებს (ეს კანონი სამართლიანია მხოლოდ კრისტალური მდგომარეობისათვის). ამის გამო ამორფულ ნახევარგამტარებში პირველი რიგის რამანის გაბნევის სპექტრები ფართო სპექტრალური ზოლებისაგან შედგება და ისინი შეესაბამება ერთფონონიან მდგომარეობათა სიმკვრივეებს [19-23]. გარდა ამისა, მდგომარეობათა ეს სიმკვრივეები ხშირად ასახავენ შესაბამისი კრისტალის გაფართოებულ ფონონურ მდგომარეობათა სიმკვრივეებს [19]. ეს კი მიუთითებს,

რომ ამორფულ ფაზაში შენარჩუნებულია ახლო წესრიგის მნიშვნელოვანი ნაწილი.

ტრიგონალური ვერცხლისწყლის სულფიდის, კინოვარის, წითელი სინგურის, α -HgS კრისტალური მესერის რხევითი სპექტრი შესწავლილი იყო სხვადასხვა ავტორთა მიერ [24-28] როგორც იწ-სპექტროსკოპიით, ასევე ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით. აღნიშნულ სამუშაოებში არსებობს შეუსაბამობა ფონონების იდენტიფიკაციის საკითხში. მაგალითად, [26]-ში ფონონის პიკი, რომელიც მდებარეობს 202 სმ^{-1} სიხშირეზე, მიაკუთვნეს E_1 ტიპის რხევას, ხოლო [25]-ში ამ სიხშირეზე ფონონური პიკი საერთოდ ვერ აღმოაჩინეს. ე. ი. ამ ნახევარგამტარის ფონონური სპექტრი მოითხოვს დაზუსტებას, რაც ჩვენ გავაკეთეთ [29]. ამ სამუშაოებამდე კინოვარში საერთოდ არ იყო შესწავლილი ძირითად ფონონურ სპექტრებზე მინარევების გავლენა. [29]-ში პირველად შევისწავლეთ სელენის იზომორფული მინარევის გავლენა წითელი სინგურის პირველი რიგის ფონონურ რამან-სპექტრზე და აღმოვაჩინეთ, რომ სელენის მინარევის იზომორფული ჩანაცვლება კინოვარის ტრიგონალურ მესერში წარმოქმნის ხვრელისმიერ ლოკალურ რხევას.

მინარევების იზომორფული ჩანაცვლების ზეგავლენა ნახევარგამტარების რამან-სპექტრებზე გამოკვლეული იყო GaP-ში [30]. დადგენილი იქნა, რომ მინარევის ხასიათისა და მატრიცის თვისებების გათვალისწინებით, GaP-ში შეიძლება წარმოიშვას ლოკალური ან ხვრელისმიერი რხევები. ზოგადად, ლოკალური რხევების შესაბამისი პიკები განლაგებულია კრისტალის ოპტიკური გასწვრივი რხევების, LO ფონონების მაქსიმალური სიხშირის ზევით და მათი ინტენსიობები უტოლდება მეორე რიგის ფონონური გადასვლების ხაზების ინტენსიობებს. რამანის სპექტრის ორი სპექტრალური ხაზი 593.8 და 569.7 სმ^{-1} სიხშირეებზე მიაკუთვნეს ბორის ორი იზოტოპის, $^{10}\text{B}_{\text{Ga}}$ და $^{11}\text{B}_{\text{Ga}}$ ლოკალურ რხევებს შესაბამისად, რომლებიც იზომორფულად ჩანაცვლებენ გალიუმს. ამ პიკების ინტენსიობათა ფარდობა 1:4 დაახლოებით ასახავს ბორის იზოტოპების ბუნებრივი გავრცელების შეფარდებას. სხვა ხაზები ალბათურად მიაკუთვნეს ლოკალურ მოდებს Al_{Ga} , Si_{Ga} და N_{P} ან O_{P} .

GaAs-ში ფოსფორის იზომორფული მინარევის ლოკალური რხევა შეისწავლეს [31]. ფოსფორის მინარევი GaAs-ში ჩანაცვლება და იკავებს

As-ის ადგილს, წერტილოვანი სიმეტრიით T_d ეს შრომა მნიშვნელოვანია იმიტომ, რომ ლოკალური რხევა ამ შემთხვევაში აღმოჩენილია არგონის ლაზერის 488.0 ნმ გამოსხივების აგზნებით, რომლისთვისაც GaAs გაუმჭვირვალეა. ავტორებმა ლოკალური რხევა დააფიქსირეს 357 სმ^{-1} სიხშირეზე. ამ სამუშაოში იგივე ნიმუშების ინფრაწითელი 1.06 მკმ ლაზერის აგზნებით შესწავლისას ავტორებმა ვერ აღმოაჩინეს ვერც LO ფონონი და ვერც ლოკალური რხევა. სპექტრში ჩანს მხოლოდ TO ფონონი. რადგანაც ნახევარგამტარების მინარევებით ლეგირებისას ადგილი აქვს დენის მატარებლების დიდი რაოდენობით წარმოქმნას, ამიტომ მოცულობითი აგზნების შემთხვევაში თავისუფალი ელექტრონების მიერ მოღიანად ეკრანირებულია LO ფონონი და ლოკალური რხევა. შედეგად, ისინი არ დაიმზირება. 488.0 ნმ აგზნებისას გამოსხივება ნახევარგამტარის ზედაპირის მხოლოდ თხელ ფენაში (რამდენიმე ასეული ანგსტრემის სისქეში) აღწევს. როგორც ცნობილია, ასეთი ფენა გადარიბებულია დენის თავისუფალი მატარებლებით და ამიტომ ექსპერიმენტის ასეთ პირობებში შესაძლებელი ხდება არაეკრანირებული LO ფონონისა და ლოკალური რხევის დამზერა, რაც ამ სამუშაოშია განხორციელებული.

როდესაც მინარევების კონცენტრაცია კრისტალში შედარებით მცირეა, ისინი იწვევენ მხოლოდ მცირე შეშფოთებას და ძირითადი კრისტალის რხევითი მახასიათებლების გარდა წარმოიქმნება სამი ტიპის რხევა: ლოკალური, ხერელისმიერი და რეზონანსული რხევები [32]. მინარევების ლოკალური რხევების სიხშირეები კრისტალში ყველაზე მაღალი სიხშირეებია და ისინი ყოველთვის ოპტიკური შტოს ყველაზე მაღალი სიხშირის ზევითაა. ლოკალური რხევების ნაირსახეობაა ხერელისმიერი რხევები და მათი სიხშირეები; ისინი, როგორც თავად სახელწოდება მიუთითებს, მოთავსებულია აკუსტიკურ და ოპტიკურ შტოებს შორის ხერელში. ამ უბანში ფონონების მდგომარეობათა სიმკვრივეები ნოლის ტოლი უნდა იყოს. თუ მინარევის, დეფექტის რხევის სიხშირე მოთავსებულია ფონონურ მდგომარეობათა სიმკვრივის არანულოვან, მაგრამ მცირე სიდიდის უბანში, მაშინ ვამბობთ, რომ ადგილი აქვს რეზონანსული ანუ კვაზილოკალური რხევების გამოვლინებას. ამ შემთხვევაში ლოკალური რხევები სპექტრებში არ დაიმზირება, მაგრამ ადგილი აქვს ძირითადი კრისტალის რხევითი ზოლების ცვლილებებს.

მინარევებით შემზოთებული კრისტალური მესერის რხევების თავისებურებანი შესწავლება მასური დეფექტის მიახლოებაში,

$$\varepsilon = 1 - m'/m$$

სადაც, m – ძირითადი კრისტალის ატომის მასაა, ხოლო m' – ჩამნაცვლებელი მინარევის ატომის მასაა. კრისტალის რხევებს ასეთ შემთხვევაში განსაზღვრავს მასური დეფექტის პარამეტრი ε . როდესაც მსუბუქი მინარევის ატომით ჩავანაცვლებთ ძირითადი კრისტალის მძიმე ატომს, მაშინ $\varepsilon > \varepsilon_{cr}$ (ε_{cr} რაღაც კრიტიკული სიდიდეა ε პარამეტრისა) და ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება მინარევის ლოკალური რხევა. ასეთი რხევის ამპლიტუდა ძალიან დიდია მინარევის ახლოს და მისი სიდიდე მკვეთრად ეცემა მინარევიდან დაშორებით. ე. ი. ამ რხევის გავრცელება კრისტალში პერიოდული ტალღის სახით არ ხდება და იგი ლოკალიზებულია მხოლოდ მინარევის ახლოს. ხვრელისმიერი რხევა წარმოიქმნება, როდესაც მსუბუქ ატომს ჩავანაცვლებთ მძიმე ატომით. კვაზილოკალური, რეზონანსული რხევების გამოვლინებას კი უნდა ველოდეთ, როდესაც ჩანაცვლებას ვაწარმოებთ ერთიდაიგივე მასის ატომით. ნახევარგამტარებში მინარევებით წარმოქმნილი ლოკალური რხევები რამანის გაბნევით შესწავლილი იყო შრომებში [33-34].

როდესაც კრისტალში მინარევების რაოდენობა ისე იზრდება, რომ თავს იჩენს მათ შორის ურთიერთმოქმედება, უკვე არ შეიძლება ვილაპარაკოთ კრისტალზე, რომელიც მცირეააა შემზოთებული მინარევებით, არამედ საქმე გვაქვს მოუწესრიგებელ სტრუქტურასთან. მოუწესრიგებელი სტრუქტურები ძირითადად ორ ტიპად იყოფიან: მოუწესრიგებელი მყარი ხსნარები იზოტოპური ნარევისა, ანუ შერეული კრისტალები და მინისებური მასალები, რომელთა მოუწესრიგებელი სტრუქტურა უფრო სივრცითია, ვიდრე კონფიგურაციული.

შერეული კრისტალების სისტემების ზოგადი ფორმულაა $A_xB_{1-x}C$ ან $A_{1-x}B_xC$. ისინი ხასიათდება ნორმალური რხევების ორი ტიპით: პირველს ეწოდება “ერთმოდინი ტიპის”, ხოლო მეორეს – “ორმოდინი ტიპის”. ერთმოდინი ქცევის შერეული კრისტალების რამან ან იწ-სპექტრებში დაიმზირება მხოლოდ ერთი მესერის რხევითი ზოლები (LO, TO ფონონები), რომელთა სიხშირეები უწყვეტად იცვლება სისტემის ერთი ბოლო კომპონენტის მახასიათებელი სიხშირიდან მეორე ბოლო წვერის სიხშირემდე, შემადგენლობის ცვლილების შესაბამისად. ორმოდინი ქცევის შერეული

კრისტალების შემთხვევაში კი სპექტრებში დაიმზირება ორი დამოუკიდებელი სპექტრალური ჯგუფი, რომელთა სიხშირეები ახლოსაა სისტემის შემადგენელი ორი ბოლო კომპონენტის მახასიათებელ სიხშირეებთან და ისინი დამოუკიდებლად იცვლებიან გარკვეული კანონზომიერებით, შემადგენლობის შესაბამისად. ამ ტიპის შერეული კრისტალების ერთერთ მთავარი მახასიათებელია ლოკალური და ხვრელისმიერი რხევების წარმოქმნა [35-36].

შეიქმნა შერეული კრისტალების რხევითი დინამიკის ამსახველი თეორიული მოდელები [32, 37-40]. ამ მოდელების მიხედვით შესაძლებელია თეორიულად გამოვთვალოთ შერეული კრისტალების სიხშირული შტოების დისპერსიული მრუდები, დადგენილი კრიტერიუმების საფუძველზე ვიწინასწარმეტყველოთ, თუ რომელი ტიპის შერეულ კრისტალებს შეიძლება მივაკუთვნოთ ესა თუ ის შერეული სისტემა. თეორიული მრუდების ექსპერიმენტულთან შედარებით უფრო ზუსტად დავადგენთ შერეული კრისტალების ქცევის ტიპებს.

ექსპერიმენტულად შერეული კრისტალები შეისწავლება რამანის გაბნევით, იწ-სპექტროსკოპიით (შთანთქმა, არეკვლა, გამოსხივება), ზონური კიდის ოპტიკური შთანთქმის, ლუმინესცენციისა და ელექტრონების ტუნელირების სპექტროსკოპიით. ამ მეთოდებიდან ყველას გააჩნია თავისი უპირატესობა კონკრეტულ საკითხებში, მაგრამ რამანის სპექტროსკოპია მაინც გაცილებით მოხერხებული, ინფორმატული და ზუსტი მეთოდია.

ადრეულ ეტაპზე ექსპერიმენტალურად უფრო შეისწავლებოდა A^3B^5 , A^2B^6 ტიპის ორმაგი ნახევარგამტარების GaAs, GaP, InP, InAs, AlAs, AlP, GaSb, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnTe, ZnSe, HgSe ბაზაზე სინთეზირებული შერეული ნახევარგამტარების მრავალფეროვანი კომბინაციები [41-52]. ამ შრომებში გამოკვლეულია როგორც მოცულობითი კრისტალები, ასევე სხვადასხვა მეთოდებით სინთეზირებული ეპიტაქსიალური ფირები. დადგენილია ამ შერეული კრისტალების ფონონების ყოფა-ქცევის კანონზომიერებანი (ერთმოდინ თუ ორმოდინ ნახევარგამტარებს მიეკუთვნებიან ისინი); აგებულია ამ კანონზომიერების გამომხატველი კონცენტრაციული დისპერსიული მრუდები ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე; ბევრ მათგანში ეს დამოკიდებულებანი გამოთვლილია სხვადასხვა თეორიულ მოდელებზე დაყრდნობით, რაც აზუსტებს ექსპერიმენტიდან გამომდინარე დასკვნებს;

გამოთვლილია ორმაგი და სამმაგი შერეული კრისტალების მნიშვნელოვანი ოპტიკური პარამეტრები.

შემდეგ ეტაპზე ექსპერიმენტატორების განსაკუთრებული ყურადღება მიიქცია A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარულმა ნიტრიდებმა, GaN, InN, AlN, $Ga_{1-x}In_xN$, $Ga_{1-x}Al_xN$, $In_{1-x}Al_xN$, $GaAs_{1-x}N_x$, $GaP_{1-x}N_x$, რომელთა ბაზაზეც დაიწეს მნიშვნელოვანი ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების (სინათლის დიოდები, ლაზერები) დამზადება. ამ ნახევარგამტარებისა და მათ ბაზაზე სინთეზირებული შერეული კრისტალების ეპიტაქსიალური ფირების ფონონური რამან-სპექტრები შეისწავლეს სამუშაოებში [53-65], სადაც დეტალურად იქნა შესწავლილი ამ ნაერთების კრისტალური მესერის რხევითი დინამიკა. გაირკვა, თუ რომელი ტიპის, ერთმოდინ, თუ ორმოდინ კრისტალებს მიეკუთვნება ესა თუ ის სისტემა.

ამ ბოლო ხანს ზემოთჩამოთვლილი სისტემების გარდა, დიდი ინტენსიობით შეისწავლება A^2B^6 ტიპის შერეული ნახევარგამტარები, რომლებიც სინთეზირებულია ცინკის, ბერილიუმის, მაგნიუმის, მარგანეცის ჟანგეულებისა და ხალკოგენიდების საფუძველზე. კერძოდ, სამუშაოებში [66-69] რამან-სპექტროსკოპიით შეისწავლეს შერეული კრისტალების $ZnBe_{1-x}O_x$, $ZnBe_{1-x}Se_x$, $ZnMg_{1-x}O_x$, $ZnMg_{1-x}Se_x$, $ZnMn_{1-x}O_x$, $ZnMn_{1-x}Se_x$, მოდური სტრუქტურა და ოპტიკური მახასიათებლები.

შერეული კრისტალების ჩვენს მიერ ზემოთ ჩამოთვლილ მრავალ შრომებს შორის განსაკუთრებით აღსანიშნავია ის სამუშაოები, რომლებშიც გარდა კრისტალური შერეული ნახევარგამტარებისა შესწავლილია ამ ნაერთების ნანოგანზომილებიანი და ამორფული სისტემებიც. ეს სისტემები სინთეზირებულია როგორც ჩვეულებრივი, ქიმიური მეთოდებით, ასევე ექსტრემალური იონური იმპლანტაციის, ელექტრონული და ლაზერული ტექნოლოგიებით. ასეთი არაწონასწორული ტექნოლოგიების საშუალებით შესაძლებელი გახდა ისეთი შერეული სისტემების სინთეზირება, რომელთა სინთეზი წონასწორული ქიმიური ტექნოლოგიური მეთოდებით აქამდე შეუძლებელი იყო.

წარმოდგენილ დისერტაციაში შერეული კრისტალებიდან შევისწავლე სამი სისტემა: $ZnTe_{1-x}Se_x$, $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_{1-x}Al_xP$. ამ სისტემებიდან ყველაზე მეტად შესწავლილია $GaAs_{1-x}P_x$ [70], მაგრამ იგი შესწავლილია მოცულობითი აგზნებით, YAG:Nd-ის ლაზერის გამოყენებით. ჩვენ ეს სისტემა

შევისწავლეთ არგონის ლაზერის გამოყენებით, არეკლვის კონფიგურაციით [71]. ძირითადი მიზანი იყო ორი: რამანის სპექტრების მიღების ასეთი მეთოდით გაგვეჩინებინა პლაზმონ-ფონონური ურთიერთმოქმედების ხელისშემშლელი ფაქტორი, რომელიც იწვევს LO ფონონის ინტენსიობის შემცირებას. ეს ხდება დიდი რაოდენობის დენის თავისუფალი მატარებლებით გასწვრივი LO ფონონის ეკრანირების გამო. შემდგომ, ეს მონაცემები გამოგვეყენებინა იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული ამავე შერეული კრისტალების ხარისხობრივი და რაოდენობრივი ანალიზისთვის. დანარჩენი ორი სისტემიდან პირველი, $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ნაკლებადაა შესწავლილი [72]. ამ სისტემაში პირველად შევისწავლე რეზონანსული რამანის გაბნევა და მოდური სტრუქტურა რეზონანსულ პირობებში [73-74]. მესამე სისტემის $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ რამან-გაბნევა [75-76] ერთერთმა პირველმა შევისწავლე, ხოლო ლაზერის მოკლევადიანი აგზნებით კი - პიველმა. ასევე პირველად აღმოვაჩინე ამ სისტემაში რეზონანსული რამანის გაბნევა და ამავე მეთოდით შევაფასე ეპიტაქსიალური თხელი ფირების სისქეები. მიღებული შედეგები ფართოდ გამოვიყენე იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული შერეული სისტემების $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ხარისხობრივი და რაოდენობრივი ანალიზისთვის [77-78].

მყარ სხეულებში ფონონებზე გაბნევა წარმოებს შუალედური, ვირტუალური ელექტრონული დონეების მეშვეობით. ამის გამო, რამანის გაბნევის განიკვეთის სიხშირულ დამოკიდებულებას დაცემული და გაბნეული ფოტონებისათვის უნდა გააჩნდეს განსაკუთრებულობა, როდესაც ამ ფოტონების ენერგიები იმყოფებიან ზონებს შორის გადასვლის ენერგიებთან ახლოს. ამ დროს ადგილი აქვს რამანის რეზონანსულ გაბნევას. ეს სიტუაცია შეიძლება გამოვიყენოთ ელექტრონული გადასვლების შესწავლის მიზნით. გარკვეული გაგებით ასეთი გამოკვლევები ანალოგიურია მოდულიაციური სპექტროსკოპიით კვლევებისა [79]. რეზონანსული რამანის გაბნევისას სისტემას მოდულიაციური აგზნება გარედან არ მოედება, როგორც მოდულიაციური სპექტროსკოპიის შემთხვევაში, არამედ ამ როლს ფონონები ასრულებენ. რეზონანსული რამანის გაბნევის (რრგ) შემთხვევაში რამანის გაბნევის ინტენსიობა, ეფექტურობა მკვეთრად იზრდება, როდესაც ამგზნები ლაზერის სიხშირე უახლოვდება გამოსაკვლევი ობიექტის დაშვებული ელექტრონული გადასვლის სიხშირეს.

ჩვეულებრივი რამანის გაბნევით ვიღებთ ინფორმაციას მოლეკულების, სიბრტყის, მყარი სხეულების დაბალენერგეტიკული აგზნებული დონეების შესახებ. ეს ინფორმაცია ჩადებულია სიხშირულ წანაცვლებებში, ტალღურ ვექტორსა k და გაბნეული ფონონის პოლარიზაციაში. აღნიშნული დონეები ძირითადად მიეკუთვნება დონეებს, რომელთა ენერგიები ნაკლებია 5×10^{-2} eV. ეს ენერგიები აითვლება სისტემის ძირითადი დონიდან. დაცემული და გაბნეული გამოსხივების სიხშირეებს არავითარი ძირითადი დატვირთვა, ინფორმაცია არ გააჩნიათ. მთავარი ინფორმაცია მხოლოდ მათ სხვაობებშია ჩადებული.

რრგ-ით შესაძლებელია შევისწავლოთ გაბნევის მექანიზმი, რომელსაც თითქმის ყოველთვის გააჩნია ელექტრონ-ფონონური ურთიერთმოქმედების რაღაც გარკვეული ფორმა; განესაზღვროთ ელექტრონ-ფონონური ურთიერთმოქმედებისა და დეფორმაციული პოტენციალების მუდმივები; მივიღოთ ინფორმაცია ვირტუალური ელექტრონული დონეების შესახებ.

რრგ შესწავლის მთავარი პრობლემაა ვიპოვოთ ამგზნები ლაზერების ისეთი წყარო, რომელთა ენერგია შეიძლება ვცვალოთ გამოსაკვლევი ობიექტის კრიტიკული წერტილის ენერგიის მახლობლად. ასეთებია არგონისა და კრიპტონის მრავალხაზიანი ლაზერები. მათი სპექტრალური ხაზები დისკრეტულადაა განლაგებული და ამიტომ მათი გამოყენებით რეზონანსის შესწავლისას ალბათური და მოსალოდნელია, რომ რაიმე დეტალი გამოგვჩვენებს. ეს ხარვეზი დაძლეული იქნება, თუ შევძლებთ ამ მიზნით საღებავის ლაზერის გამოყენებას. საღებავის ლაზერი ორი ტიპისაა: იმპულსური და მუდმივი მოქმედების. ორივე ტიპის ლაზერი აქტიურად გამოიყენება რრგ შესასწავლად ნახევარგამტარებში [80-85]. საღებავის იმპულსურ ლაზერებს გააჩნიათ ტალღის სიგრძის გადაწყობის დიდი ინტერვალი, ვიდრე მუდმივი მოქმედების ლაზერებს. თუმცა, მუდმივი მოქმედების ლაზერი გაცილებით პროგრესულია რრგ შესასწავლად, რადგანაც ამ შემთხვევაში უფრო დეტალური ანალიზი ხორციელდება და რეგისტრაციისათვის შესაძლებელია გამოვიყენოთ ფოტონების დათვლის სისტემა.

რრგ პირველი გაზომვები ნახევარგამტარებზე შესრულდა კრისტალ CdS-ზე არგონის ლაზერის დისკრეტული ხაზების გამოყენებით, რომლებიც გადაფარავენ დიაპაზონს 2.38 - 2.73 ევ [86]. CdS-ზე შემდგომმა გაზომვებმა [87] დაადასტურა ადრე აღმოჩენილი რეზონანსული მოვლენები და პირდაპირი შთანთქმის კიდის E_0 სიახლოვეს დააფიქსირა გაბნევის განივი-

ვეთის ანტირეზონანსის (ნულოვანი გაბნევის) არსებობა TO ფონონებისათვის (მაგრამ არა LO ფონონებისათვის). დადგენილია, რომ გაბნევის ასეთი თავისებურება განპირობებულია ფუნდამენტური შთანთქმის კიდის გადასვლისა და უფრო მაღალი ენერგეტიკული გადასვლების წვლილების ურთიერთ კომპენსაციის ხარჯით. შესაბამისად, ამ გადასვლების წვლილები უნდა იყვნენ საწინააღმდეგო ნიშნისანი. კრისტალებისათვის, რომელთაც გააჩნიათ თუთიის კრიალას სტრუქტურა რამანის გაბნევის განივკვეთში ასეთი კომპენსაციები არ დაიმზირება. მაგალითად, თუთიის კრიალას სტრუქტურის GaP-ში ანტირეზონანს ადგილი არა აქვს, როდესაც იგი შეისწავლეს ლაზერების დისკრეტული ხაზებით [88]. ანტირეზონანსი შეიძლება არსებობდეს ვიურტციტის სტრუქტურის ნახევარგამტარებში (CdS).

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, დისკრეტული ხაზებით რრგ შესწავლისას შეიძლება გამოგვრჩეს დისკრეტულ წერტილებს შორის არსებული ფაქიზი სტრუქტურა. ამ ნაკლოვანების აღმოსაფხვრელად რრგ შესწავლისათვის ლაზერის დისკრეტული ხაზის გამოყენებისას შეიძლება უწყვეტად ვცვალოთ გამოსაკვლევი ობიექტის ენერგეტიკული ხერხელის სიდიდე გარეგანი ზემოქმედებით. გარეგან ზემოქმედებად შეგვიძლია გამოვიყენოთ: ტემპერატურა, ერთმხრივ მიმართული დაძაბულობა, ელექტრული ველი, შერეული კრისტალების ეფექტი. ასეთი ტიპის ექსპერიმენტები შესრულდა შრომებში [89-91].

რრგ დიდი მიღწევები მაინც დაკავშირებულია საღებავის ლაზერების გამოყენებასთან [92]. საწყის ეტაპზე მუდმივი მოქმედების საღებავის ლაზერების გადაწყობის სპექტრალური დიაპაზონი ძირითადად განისაზღვრებოდა საღებავის როდამინ 6G გადაწყობის დიაპაზონით: 1.85–2.20 ევ. მას შემდეგ, რაც იარბორომ გადაწყობის ეს დიაპაზონი გააფართოვა ახალი ეფექტური საღებავების გამოყენებით [93], იგი გახდა გაცილებით ფართო: 1.55–2.90 ევ.

უწყვეტი გადაწყობის მუდმივი მოქმედების საღებავის ლაზერით შესწავლილი იქნა ორი ტიპის რეზონანსი E_0 და $E_0 + \Delta_0$ GaP-ში [94] და ZnTe-ში [95]. ასევე იქნა შესწავლილი ორი ტიპის რეზონანსი ამავე ნახევარგამტარებში E_1 და $E_1 + \Delta_1$ ზონების მონაწილეობით.

[96] მიმოხილვით შრომაში განხილული იყო რრგ LO ფონონზე, გაბნევის პოლარიზაციული კონფიგურაციის ისეთი შემთხვევისათვის, როდესაც რგ LO ფონონზე შერჩევის წესის თანახმად აკრძალულია. ამ მოვლენამ, რომელიც განპირობებულია LO ფონონის ელექტრული ველით (ფრელიხის ტიპის ურთიერთმოქმედება), მკვლევართა-თეორეტიკოსთა და ექსპერიმენტატორთა დიდი ყურადღება მიიპყრო. ამ შემთხვევაში აკრძალულ LO ფონონზე გაბნევა დაიმზირება მხოლოდ დაცემული და გაბნეული სინათლის პარალელური პოლარიზაციის დროს. ეს აკრძალული რეზონანსი გაცილებით ძლიერია, ვიდრე შერჩევის წესით დაშვებული რრგ LO და TO ფონონებზე [97-100].

რრგ ძირითადად ტარდებოდა ნახევარგამტარებზე, რომელთა ატომები კრისტალურ მესერში ტეტრაედრული კოორდინაციით არიან ერთმანეთთან დაკავშირებულნი. შემდგომში უდიდესი ყურადღება მიიქცია რრგ შესწავლამ ნახევარგამტარ Cu_2O -ში, რომელიც განსხვავებული სტრუქტურისაა. რამ გამოიწვია ასეთი ინტერესი ამ მასალისადმი? Cu_2O -ს ჰელიუმის ტემპერატურის პირობებში 2.11 ევ-ზე გააჩნია ყველაზე დაბალი დონის ექსიტონი. ეს ის სიდიდეა, რომლისთვისაც არსებული უწყვეტი მოქმედების საღებავის ღაზერები იდეალური ამგზნები საშუალებაა რრგ-ის შესასწავლად. გარდა ამისა, ამ ნახევარგამტარის ექსიტონი მკვეთრადაა გამიჯნული აკრძალული ზონის კიდისაგან, იგი მკვეთრია და ამიტომ იქმნება მეტად ხელსაყრელი მომენტი, რათა კარგი გარჩევისუნარიანობით შევისწავლოთ რრგ, როდესაც ამგზნები და გაბნეული კვანტების ენერგიები გაივლიან ექსიტონის ენერგეტიკულ პიკს. ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია დაფიქსირდეს სხვადასხვა ტიპის რეზონანსების მკვეთრი სურათი. შესაბამისად თეორიული მოსაზრებებიც უფრო დამაჯერებელი იქნება. ეს ექსიტონი არაა აქტიური სინათლის შთანთქმის დიპოლურ მიახლოებაში, ამიტომ ექსპერიმენტალურად შეიძლება დავაფიქსიროთ მხოლოდ ის რეზონანსი, რომლის დროსაც მონაწილე ფოტონებიდან ერთერთი, ვთქვათ, დაცემული, იწვევს კვადრუპოლურ გადასვლას. ამ შემთხვევაში რამანის გაბნევაში მონაწილეობენ არალუწი (ჩვეულებრივ, აკრძალული) ფონონები. ამგვარად, Cu_2O შესანიშნავი ობიექტია რრგ შესასწავლად და ამ მიმართულებით ბევრი საინტერესო სამუშაო შესრულდა [101-115].

როგორც ცნობილია, ნახევარგამტარების ენერგეტიკული სტრუქტურა შედგება სხვადასხვა, მკვეთრად განსხვავებული სიდიდეების ენერგეტიკული ზონებისაგან. ჯერჯერობით რრგ-ით შესწავლილია მხოლოდ იმ აკრძალული ზონების წვლილი რეზონანსში, რომელთა ენერგეტიკული ინტერვალი გადაიფარება ამჟამად არსებული საღებავის ლაზერებისა და პარამეტრული გენერატორების ენერგეტიკული გადაწყობის დიაპაზონით. ამ დიაპაზონის გაფართოებით შესაძლებელი იქნება რრგ შევისწავლოთ ფართოზონიანი ნახევარგამტარების ფართო კლასი და მათი სხვადასხვა ენერგეტიკული ზონები.

60-იან წლებში მსოფლიოს მოწინავე სამეცნიერო ცენტრებში ინტენსიურად დაიწყო ნახევარგამტარული მიკროელექტრონული ხელსაწყოთმშენებლობის ერთერთი მნიშვნელოვანი ფიზიკური ექსტრემალური ტექნოლოგიური მეთოდის, იონური ლეგირების (იონური იმპლანტაციის) განვითარება. ამ მეთოდმა ასეთი დიდი ყურადღება იმ უპირატესობათა გამო მიიქცია, რაც მას გააჩნია ტრადიციულ ტექნოლოგიებთან – დიფუზიას, შედნობას და მდნარიდან ლეგირებას, შედარებით: იონური იმპლანტაციისას ნახევარგამტარული საფენი იმყოფება დაბალი ტემპერატურის პირობებში; ამ პროცესის შემდეგ შესაძლებელია ზუსტად განსაზღვროთ როგორც ლეგირებული მინარევის კონცენტრაცია, ასევე მისი შეღწევის სიღრმე და განაწილების პროფილი; იონური იმპლანტაციის ტექნოლოგია უნივერსალურია და შესაძლებელია მისი მთლიანი ავტომატიზაცია.

ასეთი პროგრესი შეუძლებელი იქნებოდა იმ ფიზიკური მოვლენებისა და თვისებების კვლევების გარეშე, რომლებითაც ხასიათდება იონური იმპლანტაციის პროცესი ნახევარგამტარებში. ამ კვლევათა ძირითადი აქცენტები გაკეთებულია შემდეგი ამოცანების გადასაწყვეტად: იმპლანტირებული იონების განაწილების პროფილებისა და შეღწევის სიღრმეების ზუსტად განსაზღვრა და წინასწარმეტყველება, იონების კანალირებისა და მისი არარსებობის გათვალისწინებით; კრისტალურ მესერში იმპლანტირებული იონებისა და იმპლანტაციის შედეგად ინდუცირებული დეფექტების ადგილმდებარეობის განსაზღვრა; ამ დეფექტების როლი სტრუქტურულ გარდაქმნათა პროცესში; დეფექტების გამოწვის პროცესების მონიტორინგი; სხვადასხვა იონებით საფენის იმპლანტაციისას წარმოქმნილი ახალი ფაზების იდენტიფიკაცია-მონიტორინგი; იმპლანტირებული იონების

ელექტრული მახასიათებლების შეფასება; იონური იმპლანტაციის გამოყენება ნახევარგამტარული ხელსაწყოების დასამზადებლად [116-125].

მეცნიერული კვლევების ახალი მეთოდების ჩართვა იმპლანტაციის პროცესების შესასწავლად მისასაღმებელია როგორც ფუნდამენტური ცოდნის გასაღრმავებლად, ასევე ერთერთი ძირითადი მიზნის, სრულყოფილი ნახევარგამტარული ხელსაწყოების დამზადების განსახორციელებლად.

ფუნდამენტური და პრაქტიკული გამოკვლევების ერთერთი ასეთი ახალი სფეროა იონური იმპლანტაციით მოდიფიცირებული ნახევარგამტარების შესწავლა ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით.

იონური იმპლანტაციისას ნახევარგამტარებში წარმოიქმნება რადიაციული დეფექტები, მოუწესრიგებელი უბნები, წვრილკრისტალური კლასტერები, ამორფული ფაზები. იმპლანტირებული საფენის თერმიული დამუშავების შემდგომ შესაძლებელია კრისტალური მესერის სტრუქტურის ნაწილობრივ ან მთლიანად აღდგენა, იმპლანტირებული მინარევების ელექტრულად აქტივაცია, ახალი ნაერთების სინთეზირება. ამ სტრუქტურული გარდაქმნების თუ სხვა მრავალი საინტერესო მოვლენების მონიტორინგისთვის ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია აქტიურად გამოიყენება. მაგალითად, შრომებში [126-135] რამან-სპექტროსკოპიით შეისწავლეს სილიციუმსა და ალმასში სხვადასხვა იონების იმპლანტაციით გამოწვეული გარდაქმნები. იმპლანტაცია მიმდინარეობდა იონების სხვადასხვა ენერგიებითა და დოზებით. რამან-სპექტრების ჩაწერა კი წარმოებდა ამგზნების ლაზერების სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით. ეს საშუალებას აძლევდა ავტორებს ინფორმაცია გარდაქმნების შესახებ მიეღოთ ნახევარგამტარების სხვადასხვა სისქის ფენებიდან. ამ გამოკვლევების საფუძველზე დაადგინეს, რომ დოზების გაზრდით ამ ნახევარგამტარების კრისტალური სტრუქტურა თანდათან გადადის ამორფულ ფაზაში. რამანის გაბნევით შეაფასეს ამორფიზაციის კრიტიკული დოზები და აღმოჩნდა, რომ იმპლანტირებული იონის მასის ან იონის ენერგიის გაზრდით ამორფიზაციის კრიტიკული დოზები მცირდება. ამავე სამუშაოებში რამანის გაბნევით იქნა შეფასებული იმპლანტაციის შედეგად დარღვეული კრისტალური სტრუქტურის, შორეული წესრიგის აღდგენის სარისხი იმპლანტირებული საფენის თერმიული დამუშავების შემდეგ.

[136-149] შრომებში ავტორებმა რამანის გაბნევით შეისწავლეს Si, GaP, InP, GaAs-ში იონური იმპლანტაციით ჩანერგილი სხვადასხვა მინარევების მიერ ლოკალური რხევების წარმოქმნის კანონზომიერებანი, ელექტრული აქტივაციის პროცესები. ლეგირების შემდეგ მინარევების ასეთი გააქტიურება შესაძლებელია ჩვეულებრივი თერმული გამოწვის, ჩქარი გამოწვის, იმპულსური თუ მუდმივი მოქმედების ლაზერული გამოწვებით. ამ შრომებში განსაზღვრულია ინდუცირებული ლოკალური რხევების სიხშირეები, აქტივირებული ელექტრონების თუ ხვრელების მიერ წარმოქმნილი პლაზმონ-ფონონური ბმების სიხშირეები და შედარებულია სხვადასხვა ტიპის გამოწვების ეფექტიანობა მინარევების აქტივაციის ხარისხის გაზრდის კუთხით.

[150-162] შრომები მიძღვნილია იონური იმპლანტაციის ერთერთი საინტერესო სფეროსადმი: სხვადასხვა ნახევარგამტარულ საფენში სხვადასხვა იონების იმპლანტაციით ახალი ნაერთების სინთეზირებისადმი. იმპლანტაციას ამ შემთხვევაში აწარმოებდნენ როგორც ოთახის, ასევე მაღალ ტემპერატურებზე (ცხელი იმპლანტაცია). ორივე შემთხვევაში პირველ ეტაპზე ყოველთვის სინთეზირდება ახალი ნაერთის მთლიანად ან ნაწილობრივ ამორფული ფაზა. კრისტალური ნახევარგამტარის მისაღებად, რაც ექვივალენტურია იმპლანტაციის შედეგად დარღვეული კრისტალური მესერის პერიოდულობის აღდგენისა, გამოყენებულია თერმული ან ლაზერული გამოწვა. ფაზურ გარდაქმნათა ამ პროცესების მონიტორინგის მიზნით რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენება მეტად ეფექტური აღმოჩნდა.

თავი 2. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიისა და მყარ სხეულებთან გამოსხივების ურთიერთმოქმედების მოკლე თეორიული საფუძვლები;

როდესაც გამოსხივება გადის გამჭვირვალე ნივთიერებაში, სხივის რა-
ღაც ნაწილი ამ ნივთიერებაში ყველა მიმართულებით განიბნევა. 1928 წელს
ინდოელმა ფიზიკოსმა რამანმა აღმოაჩინა, რომ სინათლის ეს გაბნეული
ნაწილი განსხვავდება დაცემული სხივისაგან. აღნიშნული ნაწილი შეიცავს
გამოსხივებას, რომლის ტალღის სიგრძეები განსხვავდება დაცემული
ამგზნები გამოსხივების ტალღის სიგრძისაგან. ტალღის სიგრძეების ეს
წანაცვლება დამოკიდებულია გამბნევი მოლეკულის სტრუქტურაზე.

ამჟამად რამანის გაბნევის (რგ) თეორია სრულადაა ჩამოყალიბებული
და დადგენილია, რომ რგ-ის დროს წანაცვლებული ტალღის სიგრძეების
გამომწვევი მექანიზმი იგივე კვანტური ენერგეტიკული დონეებია, რაც ინ-
ფრაწითელი (იწ) შთანთქმის დროს. ე.ი. სხვაობა ამგზნებ ტალღის სიგრ-
ძესა და გაბნეული სინათლის ტალღის სიგრძეებს შორის შეესაბამება შუა-
იწ უბანს. მართლაც, რომ შევადაროთ ერთიდაიგივე ნივთიერების რგ-ის და
იწ-სპექტრები, დავინახავთ დიდ მსგავსებას ან იდენტურობას. მოკლედ, იწ-
სპექტროსკოპიაში ის რხევებია აქტიური, რომელთა მოლეკულური დიპო-
ლური მომენტები იცვლება რხევების მიხედვით; რგ-ისას კი ის რხევებია
აქტიური (მუდავნდება სპექტრებში), რომელთა მოლეკულური პოლარიზება
იცვლება რხევების მიხედვით. ამრიგად, რგ და იწ-სპექტროსკოპია ერთ-
მანეთის კონკურენტები კი არაა, არამედ ინფორმაციის თვალსაზრისით
ერთმანეთის დამატებებია.

გამოყენების თვალსაზრისით ზოგიერთ შემთხვევაში, ექსპერიმენტისას
იწ-სპექტროსკოპიას უნდა მივანიჭოთ უპირატესობა, ზოგჯერ კი რგ შეუცვ-
ლელია. ასეა, მაგალითად, როდესაც ვიკვლევთ წყალხსნარებს. რგ-ის ექ-
სპერიმენტებისათვის ვიყენებთ მინის ან კვარცის კიუვეტებს; იწ-
სპექტროსკოპიაში კი, როგორც ცნობილია, გამოიყენება ჰიგროსკოპული
ტუტეჭალოიდური ნაერთებისაგან დამზადებული კიუვეტები, რომლებიც
წყლისა და აგრესიული ხსნარების მიმართ არამდგრადია. აქედან ჩანს,
რომ რგ დიდ მნიშვნელობას იძენს ბიოლოგიური და არაორგანული ნაერ-
თებისა და წყლის დამაბინძურებელი ობიექტების გამოკვლევის სფეროში.

რგ-ის სხვა უფრო სპეციფიკურ უპირატესობებზე აქ მეტს აღარ ვილაპარაკებთ. ავლნიშნავთ მხოლოდ ერთ გარემოებას, რომელიც ზოგჯერ აფერხებს რგ-ის გამოყენებას. ესაა მინარევებით გამოწვეული ფოტოლუმი-ნესცენცია (ფლ); თუმცა, ზოგჯერ სათანადო ექსპერიმენტული მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია ლუმიანესცენციიდან თავის დაღწევა.

რამანის სპექტრის (რს) მისაღებად გამოსაკვლევი ნივთიერება უნდა გავასხივოთ ლაზერის მძლავრი, მონოქრომატული ტალღის სიგრძით სპექტრის ულტრაიისფერ, ხილულ, ან ახლო ინფრაწითელ უბანში. გასხივების განმავლობაში უნდა გამოვიკვლიოთ გაბნეული გამოსხივება შესაბამისი სპექტრომეტრით. დაცემული (ამგზნები) ლაზერის სხივის მიმართ გაბნეული სინათლის მიმართულება, რომელიც სპექტრომეტრის შესასვლელ ხერხეს ეცემა, ექსპერიმენტთა უმრავლეს შემთხვევაში ქმნის ოთხმოცდაათგრადუსიან კუთხეს. ეს კუთხე ანუ რამანის ექსპერიმენტთა კონფიგურაცია მრავალნაირია და იგი დამოკიდებულია ამოცანის მიზანზე, გამოსაკვლევი ობიექტის აგრეგატულ მდგომარეობასა და მის ფიზიკა-ქიმიურ თვისებებზე. ოთხმოცდაათგრადუსიან გაბნევას ძირითადად იყენებენ გამჭვირვალე ობიექტების შესასწავლად ყველა აგრეგატულ მდგომარეობაში. 180 - გრადუსიანი გაბნევა გამოყენებულია უფრო მეტად მყარ სხეულებში პოლიარიტონების შესასწავლად, ხოლო უკუ ანუ ნულოვანი კუთხით გაბნევის კონფიგურაცია გამოიყენება გაუმჭვირვალე მყარი სხეულების რამან-გაბნევით გამოკვლევის დროს. ასეთი კუთხეებით გამოკვლევისას ყველაზე ზუსტადაა დაცული დაცემული და გაბნეული სხივების პოლიარიზაციული ვექტორების კომბინაციათა შესაბამისობა სპექტროსკოპიული შერჩევის წესებთან. რასაკვირველია, არსებობს გაბნევის კონფიგურაციები შუალედური კუთხეებითაც.

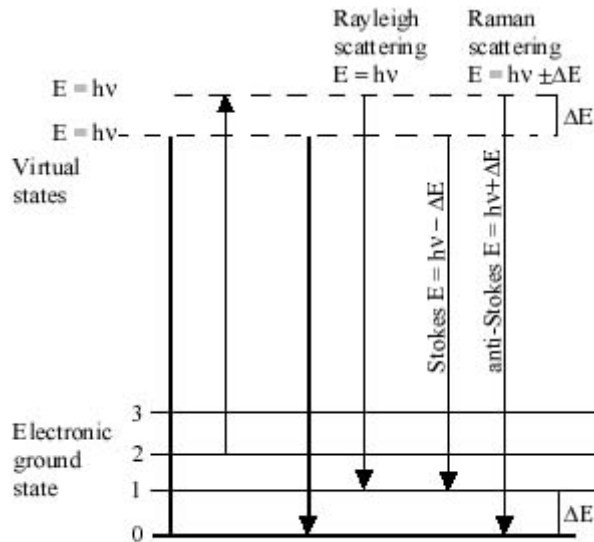
ძირითადად, რამანის ხაზები (სპექტრი) შეადგენს ამგზნები ლაზერის სპექტრალური ხაზის ინტენსიობის 0,001%; შედეგად, რამანის სპექტრის აღმოჩენა და გაზომვა წარმოადგენს რთულ პრობლემას. ეს არ ეხება რეზონანსულ რამანის გაბნევას (რრგ), ზედაპირით გაძლიერებულ რამანის გაბნევას (ზგრგ), ზედაპირით გაძლიერებულ რეზონანსულ რამანის გაბნევას (ზგრრგ) და რამანის გაბნევის სხვა ეფექტებს, რომლებიც გაცილებით ძლიერი ინტენსიობებით ხასიათდება. საჭიროა ხაზი გაესვას, რომ ზგრრგ ამჟამად ერთერთი უმძლავრესი ანალიზური მეთოდია ბიოლოგიებისთვის, ელექტროქიმიკოსებისათვის და ეკოლოგებისათვის.

გაბნეული გამოსხივება შედგება სამი ტიპისაგან, სახელდობრ, სტოქსის, ანტისტოქსისა და რელეის გაბნევისაგან. ამ უკანასკნელის ტალღის სიგრძე ზუსტად იგივეა, რაც ამგზნები ლაზერის ტალღის სიგრძე და მისი ინტენსიობა ბევრად დიდია ორ დანარჩენზე. რამანის სპექტრი წარმოადგენს ამგზნები ლაზერის სპექტრალური ხაზის მარჯვნივ და მარცხნივ სიმეტრიულად განლაგებული სპექტრალური ხაზების ერთობლიობას. ამგზნები ხაზის ტალღურ რიცხვზე უფრო დიდი ტალღური რიცხვით ხასიათდება ანტისტოქსის გამოსხივება, ხოლო სტოქსის გამოსხივებას შეესაბამება პიკები, რომელთა ტალღური რიცხვებიც ამგზნები ლაზერის ტალღურ რიცხვზე მცირეა. საჭიროა აღინიშნოს, რომ რამანის წანაცვლება იდენტურია სტოქსისა და ანტისტოქსის გამოსხივებისათვის. ეს წანაცვლება ასევე ერთიდაიგივე სიდიდისაა მიუხედავად იმისა, თუ რომელი ლაზერის ტალღის სიგრძით ვაწარმოებთ მოცემული ნაერთის რგ-ის სპექტრის აგზნებას.

ანტისტოქსური გამოსხივება ინტენსიობით ნაკლებია სტოქსის გაბნევა-ასთან შედარებით და პრაქტიკაში რგ-ს სპექტრების ჩაწერისას ძირითადად გამოიყენება მხოლოდ სტოქსის გაბნევა. სპექტრის აბსცისაზე კი, რომელზედაც გადაზომილია რამანის წანაცვლებები, ტალღური რიცხვის მაგიერ იწერება უბრალოდ cm^{-1} -ები. ასევე არ იწერება ნიშანი მინუსი სტოქსის გაბნევის შემთხვევაში.

ჩვეულებრივი ანუ ნორმალური რამანის სპექტროსკოპიაში გამოსაკვლევი ნივთიერების სპექტრალურად აგზნება წარმოებს ლაზერის გამოსხივების ისეთი ტალღის სიგრძით, რომელიც შორსაა ამ ნივთიერების ნებისმიერი ელექტრონული შთანთქმის პიკისაგან.

ნახ. 2.1-ზე წარმოდგენილია რელეისა და რამანის (სტოქსის, ანტისტოქსის) გაბნევის მექანიზმის ამსახველი სურათი:



ნახ. 2.1 რელეისა და რამანის გაბნევის ამსახველი სქემა

პირველი სქელი ისარი ასახავს ენერგიის ცვლილებას მოლეკულაში, დაცემული ლაზერის სხივის ფოტონებთან მისი ურთიერთმოქმედებისას. მოლეკულის ენერგიის ზრდა ტოლია ფოტონების ენერგიისა $h\nu$.

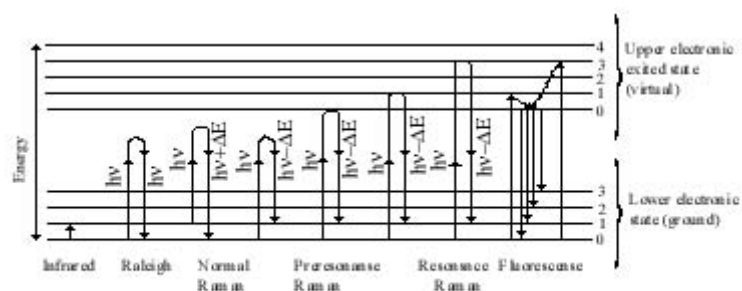
მეორე ვიწრო ისარი ასახავს იმ ცვლილებას, რომელსაც ადგილი ექნებოდა იმ შემთხვევაში, თუ მოლეკულა შეხვდებოდა გამოსხივებას მაშინ, როდესაც მოლეკულა იქნებოდა მთავარი ელექტრონული მდგომარეობის პირველ რხევით ღონეზე (როგორც წესი, ასეთ მდგომარეობაში მოლეკულების მხოლოდ მცირე ნაწილი იმყოფება).

სქემის შუა ნაწილის ორი ისარი ასახავს ცვლილებებს, რომლებიც იწვევს რელეის გაბნევას. ამ შემთხვევაში არავითარ ენერგიის კარგვას არა აქვს ადგილი, რადგანაც რელეის გაბნევისას მოლეკულასა და ფოტონს შორის მიმდინარეობს დრეკადი დაჯახება.

ენერგიის ცვლილება, რომელიც იწვევს სტოქსისა და ანტისტოქსის გამოსხივებას არადრეკადი გაბნევის შედეგად, სქემაზე წარმოდგენილია მარჯვნივ. ეს ორი უკანასკნელი რელეის გაბნევისაგან განსხვავდება სიხშირეებით, რომლებიც შეესაბამება $+\Delta E$, ენერგიებს, რომლებიც წარმოადგენს ძირითადი ელექტრონული მდგომარეობის პირველ რხევით ღონეს (თუ მოლეკულის კავშირები აქტიურია იწ-უბანში, მაშინ მათ მიერ შთანთქმული ენერგიაც იქნება $+\Delta E$. ამგვარად, რამანის წანაცვლება და იწ-შთანთქმის პიკის სიხშირეები ერთიდაიგივე იქნება).

შეფარდებითი დასახლება ამ ორი ენერგეტიკული მდგომარეობისა ისეთია, რომ სტოქსის გაბნევა ჭარბობს ანტისტოქსს. გარდა ამისა, რელეის გაბნევა უფრო ალბათურია, ვიდრე რგ, რადგანაც უფრო ალბათური პროცესია მოლეკულისათვის ენერგიის გადაცემა ძირითად მდგომარეობაში და რეემისია იმავე მოლეკულის ძირითად მდგომარეობაში დაბრუნებით. უნდა აღინიშნოს, რომ ოთახის ტემპერატურაზე ანტისტოქსის სპექტრალური ხაზების ინტენსიობა უფრო სუსტია, ვიდრე სტოქსისა. ამის მიზეზია ის, რომ ამ პირობებში მოლეკულების მხოლოდ მცირე ნაწილი იმყოფება პირველ აგზნებულ რხევით მდგომარეობაში. სტოქსისა და ანტისტოქსის სპექტრალური ხაზების ინტენსიობათა ფარდობა ნაერთის ტემპერატურის ფუნქციაა და იზრდება ტემპერატურასთან ერთად.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ჩვეულებრივი რამანის ეფექტი მეტად სუსტი ეფექტია და მისი ანალიტიკური თვალსაზრისით გამოყენება დიდ ხელოვნებას მოითხოვს. ეს ეფექტი შეიძლება გააძლიეროთ 10^5 ფაქტორით, თუ გამოვიყენებთ რრგ. ასეთი გაძლიერება მიიღწევა იმ შემთხვევაში, როდესაც გამოსაკვლევ ნივთიერებას აღვაგზნებთ ლაზერის სხივით, რომლის ტალღის სიგრძე თანხვედრა ამ ნაერთის რომელიმე ელექტრონულ გადასვლას. ნორმალური რგ და რრგ ძალიან ხშირად გადაიფარება ფოტოლუმინესცენციით, რომელიც 10^7 -ჯერ ინტენსიურია, ვიდრე რგ. მაგალითად, ამას ადგილი აქვს, როდესაც არომატულ ნაერთებს აღვაგზნებთ ხილული ან ულტრაიისფერი ლაზერებით.



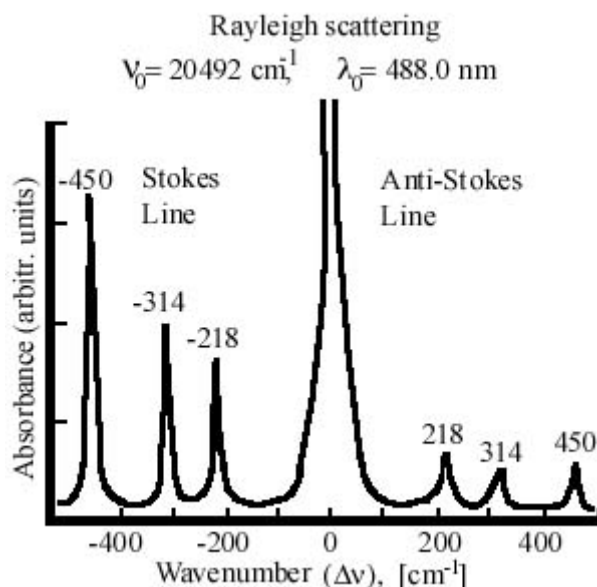
ნახ. 2.2 იწ, რ, რგ, წინარეზონანსული რგ, რრგ, და ფლ ელექტრონული და რხევითი თერმების სქემა

ნახ. 2.2-ზე წარმოდგენილია იწ (ინფრაწითელი), რ (რელეის), რგ (რამანის გაბნევის), წინარეზონანსული რგ, რრგ (რეზონანსული რამანის გაბნევის) და ფლ (ფოტოლუმინესცენციის) ელექტრონული და რხევითი თერმების სქემა.

რამანის სპექტროსკოპიაში რამანის სპექტრის ექსპერიმენტალურად ჩაწერის შემდეგ საჭიროა ჩავატაროთ გარკვეული გამოთვლები, რათა ექსპერიმენტალურად მიღებული ტალღის სიგრძეებიდან გადავიდეთ რამანის წანაცვლებებზე, რომლებიც გამოხატულია სმ^{-1} -ებში. მაგალითად, როდესაც რამანის სპექტრის მისაღებად ასაგზნებად ვიყენებთ პოპულარული არგონის მწვანე სპექტრალურ ხაზს 514.5სმ^{-1} (უფრო ზუსტად, 514.308სმ^{-1}), ტალღური რიცხვი შემდეგნაირად გამოიანგარიშება:

$$\nu = 1/\lambda \text{ [ნმ]} \times 10^7 [\text{ნმ}]/[\text{სმ}] = 1/514.308 \times 10^7 = 19\,444\text{სმ}^{-1}$$

ამ კონკრეტულ შემთხვევაში რელეის გაბნევას ადგილი ექნება იგივე სიხშირეზე, როგორიც გააჩნია ამგზნებ არგონის მწვანე ხაზს და ეს სიხშირე ამის შემდეგ გამოაკლდება ყველა იმ გაბნეულ სიხშირეს, რომელიც ექსპერიმენტულად დაფიქსირდება სტოქსისა თუ ანტისტოქსის მხარეს. მივიღებთ რამანის სპექტრს, რომლის აბსცისაც იქნება გამოხატული სმ^{-1} ერთეულებში, ხოლო ორდინატაზე გადაზომილი იქნება გაბნეული სინათლის ინტენსიობები. ნახ. 2.3 მოყვანილია ორგანული ნაერთის CCl_4 რამან-სპექტრი.



ნახ. 2.3 CCl_4 რამან-სპექტრი

შესაძლოა დაგვჭირდეს უკუგადასვლაც. მაგალითად, თუ რამანის პიკი დაიმზირება 3000სმ^{-1} სიხშირეზე, მის შესაბამის ტალღის სიგრძეს გამოვიანგარიშებთ შემდეგნაირად:

$$\lambda_{\text{რგ}} = 1/\nu_0 - \nu_{\text{რგ}} [\text{სმ}^{-1}] \times E^7 [6\text{მ}]/[\text{სმ}] = 1/19\,000 - 3000 \times 10^7 = 608.126\text{მ}$$

ამგვარად, მწვანე სპექტრალური ხაზით აგზნება ამ შემთხვევაში იწვევს სტოქსის გაბნევის შედეგად რეემისიას ყვითელ სპექტრალურ ხაზად.

უნდა აღინიშნოს, რომ ეს გადაანგარიშებები განსაკუთრებით საჭიროა თვითნაკეთი, ლაბორატორიული ტიპის ლაზერული რამან-სისტემებისათვის, როგორსაც ჩემი ლაზერული სისტემები წარმოადგენს. თანამედროვე, ძვირადღირებულ რამან-სპექტრომეტრებს, რომლებსაც უცხოური ფირმები აწარმოებენ, სრული ავტომატიზაციისა და კომპიუტერიზაციის გამო მსგავსი მანიპულიაციები არ ჭირდება: ამ სპექტრომეტრებში ათვლა წარმოებს როგორც ტალღის სიგრძეების, ასევე რამანის წანაცვლების სიხშირეების ერთეულებში.

თავი 3. ლაზერული სისტემების ხელსაწყოთმშენებლობის განვითარების ეტაპები და თანამედროვე ასპექტები;

პირველ რამან-სპექტრომეტრებში დისპერსიულ ელემენტად გამოიყენებოდა მაღალი დისპერსიის მქონე პრიზმები. შემდეგში იგი შეცვალა მექანიკური წესით დამზადებულმა დიფრაქციულმა მესერმა. სულ ბოლოს კი ფართოდ გამოიყენება ჰოლოგრაფიული დიფრაქციული მესერი. ეს უკანასკნელი იძლევა კარგი ხარისხის სპექტრებს, როლებიც თავისუფალია პარაზიტულად გაბნეული სინათლისაგან, ე.წ. "სულელებისაგან". სულელების მოშორება ჩვეულებრივი, მექანიკურად დაჭრილი დიფრაქციული მესრებისაგან შეუძლებელია, ამიტომ ისინი ხშირად უშლიან ხელს ექსპერიმენტატორს. სპექტრომეტრების პროგრესი ასეთი სახით წარმართებოდა: პირველად გამოიყენებოდა პრიზმული სპექტრომეტრები; შემდეგ იგი შეცვალა ორმაგმა დიფრაქციულმა სპექტრომეტრებმა; მომდევნო პერიოდში რამანის სპექტრების ჩასაწერად გამოიყენებოდა ორმაგი სპექტრომეტრები ჰოლოგრაფიული დიფრაქციული მესრებით. ასეთ სპექტრომეტრებში პარაზიტულად გაბნეული სინათლე მონიმუშამდეა დაყვანილი. მცირე პერიოდის შემდეგ კი შეიქმნა სამმაგი რამან-სპექტრომეტრები, რომლებიც იძლევა იდეალურ სპექტრებს.

აღსანიშნავია რომ რამან-სპექტრომეტრების პროგრესი ამით არ დამთავრებულა და ამჟამადაც გრძელდება: ამუშავებენ რამან-სპექტრომეტრებს ადამარის გარდაქმნით და ზოგიერთმა ფირმებმა უკვე გამოუშვეს რამან-სპექტრომეტრები ფურიეს გარდაქმნით.

ბოლო პერიოდში რამან-სპექტრომეტრების ტექნიკაში გაჩნდა მიმართულება უფრო მარტივი და იაფი სპექტრომეტრების კონსტრუირებისა, ვიდრე ძვირფასი და რთული ორმაგი და სამმაგი სპექტრომეტრებია. ეს არის დიდი სინათლის ძალის მქონე ერთმაგი დიფრაქციული სპექტრომეტრისა და ე.წ. ჰოლოგრაფიული ნოტჩ-ფილტრების ერთობლიობა. აქ იდეა მდგომარეობს იმაში, რომ ერთმაგი სპექტრომეტრის ხარჯზე გაიზარდოს სპექტრომეტრში შესული სასარგებლო გაბნეული სინათლის რაოდენობა და ნოტჩ-ფილტრმა შეასრულოს მეორე მონოქრომატორის მისია – გაასუფთაოს სპექტრი პარაზიტულად გაბნეული სინათლისაგან. ასეთი სისტემის გამოყენება მიზანშეწონილია მაშინ, როდესაც ფუნდამენტური

მეცნიერული ამოცანისათვის ან ანალიტიკური სამუშაოსთვის არაა აუცილებელი ღაზურულ ამგზნებ ტალღის სიგრძესთან ძალიან ახლოს მისვლა, ე.ი. რამანის მცირე სიხშირეების მიღება, ან არ არის ძალიან მაღალი გარჩევისუნარიანობის მიღების მოთხოვნილება.

ასე რომ, ამჟამად რამან სპექტროსკოპია ტექნიკის თვალსაზრისით შეგვიძლია დავეთ ორ ძირითად ნაწილად: ჩვეულებრივ, ანუ დისპერსიულ რამან სპექტროსკოპიად და ფურიეს გარდაქმნით სპექტროსკოპიად. დისპერსიული სპექტროსკოპია კი იყოფა სამ ნაწილად: ერთმაგი სპექტრომეტრი და პოლოგრაფიული ნოტჩ-ფილტრების სისტემა, ორმაგი მონოქრომატორიანი სპექტრომეტრი და სამმაგი მონოქრომატორიანი რამან სპექტრომეტრი. უნდა აღვნიშნო, რომ პოლოგრაფიული დიფრაქციული მესერის გამოყენება ნებისმიერი ტიპის დისპერსიულ სისტემაშია შესაძლებელი, რაც გარანტიაა უფრო ხარისხიანი რამან სპექტრების მიღებისა. გარდა ამისა, სპექტრომეტრების ამ გრადაციას უნდა დაემატოს და ცალკე გამოიყოს ე.წ. მიკრო რამან-სპექტროსკოპია, რომელშიც რამან-სპექტრომეტრთან შეუდლებულია დიდი გარჩევისუნარიანობის მქონე ოპტიკური მიკროსკოპი (უკანასკნელ პერიოდში ელექტრონულიც), რაც საშუალებას იძლევა მივიღოთ რამან სპექტრები მყარი სხეულის ზედაპირზე ღაზურის სხივის სკანირებით, რამდენიმე მიკრონის სივრცითი გარჩევისუნარიანობით. თითოეული ზემოთმოყვანილი სპექტრომეტრის გამოყენების არეალს განსაზღვრავს დასმული ამოცანა და ფინანსური შესაძლებლობა.

უდიდესი პროგრესი განიცადა რამანის სიგნალის მიმღებებმა და სპექტრების რეგისტრაციის სისტემებმა. რამანის ეფექტის აღმოჩენის პირველ ეტაპზე სიგნალის დეტექტორად გამოიყენებოდა ფოტოფირფიტა და სუსტი ინტენსიობის გაბნეული სინათლის რეგისტრაციისათვის საჭირო იყო ექსპოზიცია, რომელიც საათებით განისაზღვრებოდა. გარდა ამისა, ფირის ხარისხი არ იძლეოდა მეტად სუსტი ხაზების დაფიქსირების საშუალებას, მათ ინტენსიობებს გადაფარავდა ფირის შავი ფონი. პირველი პროგრესი მდგომარეობდა ფოტორეგისტრაციის ფოტოელექტრულით შეცვლაში. ამ შემთხვევაში სიგნალის მიმღებად გამოყენებული იქნა ფოტოელექტრონული გამამამრავლებელი ფეგ-ი. შეიქმნა მრავალი სხვადასხვა ტიპის ფეგ-ი. რომელთა ფოტოკათოდები მგრძნობიარეა სპექტრის სხვადასხვა უბანში. რამან სპექტროსკოპიაში ძირითადად დამკვიდრდა ორი ტიპის ფოტოკათოდი: მრავალტუტემეტალიანი და ჟანგ-

ბად-ცეზიუმიანი ფოტოკათოდები. აქედან პირველი შეუცვლელია რამანის სიგნალის დასაფიქსირებლად სპექტრის ახლო ულტრაიისფერსა და ხილულ არეში, ხოლო მეორე, ცეზიუმიანი ფოტოკათოდით ვაფიქსირებთ რამანის სიგნალს ღრმა წითელიდან ახლო ინფრაწითელ უბანში. როდესაც ვლაპარაკობთ, რომ ვაფიქსირებთ სიგნალს სპექტრის გარკვეულ ინტერვალში, რამან სპექტროსკოპიაში ეს ნიშნავს, რომ რამანის სპექტრების აგზნება წარმოებს ღაზერებით, რომელთა გამოსხივების ტალღის სიგრძეები ამ უბნებშია მოთავსებული. ამჟამად მსოფლიოში არსებული ფეგ-ები სპექტრალურად მგრძნობიარენი არიან 300-12000 ნმ ინტერვალში. 1,2 მმკ-ის ზევით უფრო დიდი, ინფრაწითელი ტალღებისაკენ არც ერთ მეტალს ან მათ შენადნობებს არ გააჩნია ელექტრონებისათვის ისეთი დაბალი გამოსვლის მუშაობის სიდიდე, რომ მათ იგრძნონ უფრო გრძელტალღიანი გამოსხივება. 1,2 მმკ-ის ზევით უკვე გამოიყენება დაბალ ტემპერატურებზე მომუშავე ნახევარგამტარული ფოტოწინააღმდეგობები, მაგრამ მათი პარამეტრები ვერ შეედრება ფეგ-ებისას. დიდად პერსპექტიულია ნახევარგამტარული ზევისმაგვარი ფოტოელემენტები, რომლებიც ფაქტიურად წარმოადგენს მყარსხეულოვან ფეგ-ებს. სამწუხაროდ, მათმა ტექნოლოგიამ ჯერჯერობით ვერ მიაღწია ისეთ დონეს, რომ ისინი მასიურად გამოიყენოთ. ამჟამად ყველაზე პერსპექტიული და საუკეთესოა ფეგ-ები, რომელთა კათოდები და დინოდებიც დამზადებულია ნახევარგამტარული მასალებისაგან. ეს მასალებია ძირითადად A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარები GaAs, GaP, InP და მათ საფუძველზე სინთეზირებული შერეული კრისტალები: GaAsP, GaInP და სხვა. ასეთი ფეგ-ების უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ ჯერ ერთი, მათი ფოტოკათოდების კვანტური ეფექტურობა, ე.ი. ელექტრონების გამოსავალი, ათეულობით აღემატება ჩვეულებრივ მეტალკათოდებისას; მეორე, არანაკლები უპირატესობა იმაშია, რომ ნახევარგამტარული კათოდებიანი და დინოდებიანი ფეგ-ების სპექტრალური მგრძნობიარობა თანაბარია სპექტრის საკმაოდ დიდ ინტერვალში, ე.ი. ეს მრუდი ხასიათდება ე.წ. ფართო პლატოთი. პოტენციალურად შესაძლებელია ასეთი ფეგ-ების დამზადება უფრო გრძელტალღოვანი ინფრაწითელი გამოსხივების რეგისტრაციისათვისაც (უკვე ამზადებენ), მაგრამ ასეთი ფეგ-ები მსოფლიო ბაზარზე ძალიან ძვირია ჩვეულებრივთან შედარებით. თანამედროვე ფეგ-ებს შეუძლიათ იგრძნონ ცალკეული

ფოტონები და მოახდინონ მათი რეგისტრაცია ფოტოელექტრონების დათვლის მეთოდით.

რამან სპექტრომეტრი, რომელიც აღჭურვილია მგრძნობიარე, სპეციალურად შერჩეული ფეგ-ით, ითვლება ერთარხიან ხელსაწყოდ და მის მიერ რეგისტრირებული მინიმალური სიგნალი შემოსაზღვრულია ფეგ-ის მგრძნობიარობით. გარდა ამისა, ასეთ რამან-სისტემებში სპექტრების ჩაწერა წარმოებს დიფრაქციული მესერის სკანირებით დროში. თუ ექსპერიმენტის ამოცანა მოითხოვს სპექტრის დიდი მონაკვეთის ჩაწერას, ბუნებრივია, სკანირების დრო იზრდება და ექსპერიმენტს დიდი დრო ჭირდება.

ამჟამად რამან სპექტრების რეგისტრაციისათვის გამოიყენება უკვე ახალი ტიპის, მრავალარხიანი მიმღებები, რომელთაგან ყველაზე საუკეთესო და პოპულარულია CCD დეტექტორები.

აღნიშნული დეტექტორი აწარმოებს სპექტრის დიდი ინტერვალის დიდი მგრძნობიარობით ერთდროულ რეგისტრაციას დროის მცირე მონაკვეთში. CCD წარმოადგენს ნახევარგამტარულ ხელსაწვოს, სადაც ზედაპირის ფართზე განლაგებულია მიკროელექტრონიკული ტექნოლოგიით დამზადებული სილიციუმის პატარა დეტექტორები, რომელთა რიცხვი სხვადასხვაა და მაღალი კლასის CCD-ებში იგი ტოლია 1026x256, ზოგიერთში კი უფრო მეტიცაა. ესაა ამ დეტექტორის ძალიან ზოგადი წარმოდგენა. ფაქტიურად, იგი წარმოადგენს სიგნალის დამგროვებელს; ისეთი წარმოდგენა იქმნება, თითქოს ერთის მაგიერ მრავალი ფეგ-ი აფიქსირებს ერთდროულად სიგნალს ექსპოზიციის პერიოდში. ამიტომ, ბუნებრივია, მისი მგრძნობიარობა დიდადაა გაზრდილი. გარდა ამისა, შესაძლებელია რამან-სპექტრის დიდი უბნის ერთდროული რეგისტრაცია წამებისა და წუთების განმავლობაში.

როდესაც რამან-სისტემები აგებულია CCD დეტექტორების გამოყენებით, უკვე საჭიროა არა სპექტრომეტრები, საჭიროა სპექტროგრაფი. ყოველ შემთხვევაში, სისტემის ბოლო საფეხური უნდა იყოს სპექტროგრაფი, რათა CCD-ს მგრძნობიარე ზედაპირს გამოსხივება დაეცეს არა სპექტრომეტრის ვიწრო გამოსასვლელი ხვრელიდან, არამედ სპექტროგრაფის ფართო პორტიდან. ამჟამად რამან-სისტემები, რომლებიც შედგება სხვადასხვა ტალღის სიგრძის გამოსხივების ამგზნები ლაზერებისაგან, ერთმაგი, ორმაგი, ან სამმაგი სპექტროგრაფის, ძლიერი ოპტიკური მიკროსკოპის, კრიოგენული ტექნიკის, CCD დეტექტორისა და კომპიუტერისაგან, რომლითაც მოვლი

სისტემა პროგრამულად იმართება, ყველაზე თანამედროვე და დიდი შესაძლებლობების მქონე რამან-სისტემებია. ასეთ სპექტრომეტრებს აწარმოებენ აშშ, საფრანგეთი, ინგლისი, იაპონია და ეს სისტემები ასეულ ათასობით დოლარი ღირს.

რაც შეეხება ამგზნებ ლაზერებს, მათ მიმართ მოთხოვნები, ვფიქრობ, შეიცვალა. ადრე, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის განვითარების პირველ ეტაპზე, ყველა ექსპერიმენტატორი ცდილობდა ჰქონოდა რაც შეიძლება მაღალი სიმძლავრის ლაზერები, რათა მის ხარჯზე გაეზარდა სისტემის მგრძნობიარობა, მიეღო დამაკმაყოფილებელი რამან-სპექტრები და აღმოეჩინა ნივთიერებათა მინიმალური კონცენტრაცია ხსნარებში ან მცირე რაოდენობის მინარევები კრისტალებში. თანამედროვე ეტაპზე, თუ შენი რამან-სისტემა შეიარაღებულია CCD-თი და ოპტიმიზირებული სპექტრომეტრით, სრულიად არაა საჭირო ერთი ვატის ან მეტი სიმძლავრის მონოქრომატული ლაზერით ააგზნო სპექტრი. ამ შემთხვევაში უკვე რამდენიმე მილივატის სიმძლავრის გამოსხივებაც კი საკმარისია დაბალი კონცენტრაციის ხსნარების კარგი ხარისხის რამან-სპექტრების მისაღებად.

თავი 4. ლაზერული რამან-სისტემების კონსტრუქციები, მათი პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები და პერსპექტივები

ნებისმიერი ლაზერული რამან-სისტემა, ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი ძირითადად შემდეგი მთავარი ნაწილისაგან შედგება: ამგზნები ლაზერი; ერთმაგი, ორმაგი ან სამმაგი სპექტრომეტრი; სიგნალის მგრძნობიარე მიმღები; გამაძლიერებელი და რეგისტრაციის სისტემა. ამ კომპლექსს უნდა დაემატოთ გამოსაკვლევი ნიმუშის მოსათავსებელი მოწყობილობა, რომელიც საშუალებას მოგვცემს შევისწავლოთ გამო-საკვლევი ნიმუში რამანის გაბნევის სხვადასხვა კონფიგურაციული სქემე-ბით. რამანის სპექტრომეტრი გარდა ამ ძირითადი ბლოკებისა, შეიცავს კიდევ მრავალ სხვა აქსესუარს: ოპტიკურ, მექანიკურ, კრიოგენულ და სხვა ბლოკებსა თუ დეტალებს.

4.1 ლაბორატორიული ტიპის ლაზერული რამან-სისტემის კონსტრუქცია სპექტრის ხილულ არეში ამგზნები ლაზერების გამოყენებით

ახლა წარმოგიდგენთ იმ ერთერთი ლაზერული რამან-სისტემის მაკეტს და მოკლე აღწერას, რომელიც ავაწყე საქართველოში პირველად და მასზე შევასრულე ზოგიერთი ნახევარგამტარული მასალის გამოკვლევა.

ნახ. 4.1-ზე წარმოდგენილია ჩვენს მიერ კონსტრუირებული ლაზერული რამან სისტემის სქემა. ამგზნებ წყაროდ გამოიყენება არგონის, კრიპტონის, ჰელიუმ-ნეონის, ჰელიუმ-კადმიუმის, სპილენძის ლაზერები. ის ტაღლის სიგრძეები, რომლებითაც ხასიათდება ზემოთჩამოთვლილი ლაზერების გა-მოსხივებები და რომელთაც ვიყენებ რამან-სპექტრების ასაგზნებად, მოყვა-ნილია ცხრილში 1.

ეს ლაზერები ძირითადად სტანდარტული, ქარხნული წარმოებისაა. ამასთან ერთად, გაგვაჩნია აგრეთვე თვითნაკეთი, ლაბორატორიული ტიპის

სიმძლავრე დაახლოებით სამი ვატი, ვერტიკალურად პოლარიზებული გამოსხივება. კონსტრუირებული ლაბორატორიული ტიპის არგონისა და კრიპტონის იონური ღაზერები ექსპერიმენტული პირობების უფრო ფართო ვარიაციების საშუალებას გვაძლევს. ამ გარემოებას ისიც უწყობს ხელს, რომ კონსტრუირებულია ლარიონოვის სქემის მაღალდენიანი ორი გამმართველ. ისინი კვებავენ ღაზერების აქტიურ ელემენტსა და მაგნიტურ სოლენოიდს და ავტონომიურად მუშაობენ დენის ცვლილების რეჟიმში.

50

ცხრილი 1 რამან-სპექტრების ასაგზნებად ჩვენს მიერ გამოყენებული ლაზერების ტაბლის სიგრძეები

Lasers	Laser Type	Wavelength (nm)	Energy (eV)
He-Ne	gas	632.8	1.958
Argon ion	gas	514.5	2.408
		501.7	2.469
		496.5	2.495
		488.0	2.539
		476.5	2.600
		457.9	2.705
Crip-ton ion	gas	647.1	1.914
		568.2	2.180
		530.9	2.33
		520.8	2.379
		476.2	2.601
He-Cd	gas	441.7	2.805
Copper	metal va-pour	510.6	2.428
		578.2	2.144
YAG:Nd	solid	1064.0	1.17
Die	solution	540.0-690.0	2.296-1.797

მაღური პირობებია, ზოგისთვის კი კომპრომისული სიტუაციაა. ყველა ლაზერის ამგზნები ტაბლის სიგრძისათვის ოპტიმალური პირობების შექმნის მიზნით კონსტრუირებულია სამი სხვადასხვა ტიპის რამან სპექტრომეტრი. სპექტრომეტრები ერთმანეთისაგან განსხვავდება სპექტრალური დიაპაზონებით და სხვა ოპტიკური პარამეტრებით. ეს საშუალებას გვაძლევს შევექმნათ რამან-სპექტრების აგზნებისა და რეგისტრაციის ოპტიმალური რეჟიმები.

ლაზერიდან გამოსული გამოსხივება დიაფრაგმების (d), პრიზმის (pr), ინტერფერენციული ფილტრის (if), სარკეების (s) და ობიექტივის (ob) საშუალებით იწმინდება ლაზერის გამოსხივების ფონისაგან, პლაზმური გამოსხივების ვიწრო სპექტრალური ზოლებისაგან; ფორმირდება მკაცრად კოლი-

მიღებული მონოქრომატული გამოსხივება სასურველი მიმართულებით, გაბნევის დაგეგმილი კონფიგურაციის შესაბამისად, და ფოკუსირდება გამოსაკვლევ ნახევარგამტარზე (n). ნახევარგამტარში გაბნეული გამოსხივება შეიკრიბება კონდენსორის (k) საშუალებით და პოლარიზაციის ანალიზატორის (p) გავლით ეცემა ორმაგი მონოქრომატორის შესასვლელ ხვრელს (ხვ.1). ფოტოლუმინესცენციის ან რამანის გაბნევის სიგნალი გამოსასვლელი ხვრელიდან ეცემა ფოტოგამამრავლებლის (ფგ) კათოდს და სიგნალის გაძლიერებისა და დახარისხების შემდეგ წარმოებს ფლ-ის ან რგ-ის სპექტრების რეგისტრაცია თვითჩამწერით LKS-004. რგ-ის სუსტი ინტენსიობის სიგნალების აღმოჩენა და გაძლიერება წარმოებს ორი მეთოდით: სინქრონული დეტექტირების მეთოდით, მოდულატორის (მ) და ვიწროხოლიანი გამაძლიერებლის (Lock-in-amplifier Uniphon 232B)-ის საშუალებით; ანდა ცალკეული ფოტონის დათვლის მეთოდით, რომლისთვისაც ვიყენებთ გერმანული წარმოების რადიომეტრს 20046. სპექტრის ხილულ უბანში ვმუშაობთ ზედმიწევნით კარგად შერჩეული პარამეტრებიანი ფეგ-ით FEU-79 ან FEU-136. საჭიროების შემთხვევაში FEU-79 კათოდს გაცივებთ დაახლოებით -100° C-ზე, რისთვისაც ავაგეთ სამი სხვადასხვა ტიპის, განსხვავებულ პრინციპებზე მოქმედი დაბალტემპერატურული კრიოსტატი. ასეთ კრიოსტატებში FEU-79 კათოდის გაცივებით მივაღწიეთ სიგნალთან ხმაურის შეფარდების გაზრდას დაახლოებით რვაჯერ, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს რამან-სპექტრების რეგისტრაციის დროს.

გარდა ზემოთაღწერილი ლაზერული რამან-სპექტრომეტრისა, ავაგეთ სხვადასხვა ტიპისა და კონსტრუქციის დაბალტემპერატურული კრიოსტატები, რომლებიც საშუალებას გვაძლევს ნახევარგამტარების ფლ-ის და რამან-სპექტრები გამოვიკვლიოთ აზოტისა და ჰელიუმის ტემპერატურებზე, როგორც ფიქსირებულ, ასევე ტემპერატურის ცვლილების რეჟიმში. ეს ოპტიკური, კომპაქტური კრიოსტატები სპეციალურად შევქმენით რამან-სპექტროსკოპული გამოკვლევებისათვის იმ მომენტის გათვალისწინებით, რომ რგ-ის გაზომვების დროს ამგზნები ლაზერის სხივის მიმართულება, გამოსაკვლევი ნიმუშის – ნახევარგამტარის კრისტალოგრაფიული ღერძები და გაბნეული გამოსხივების შეკრების კუთხე გაზომვის სხვადასხვა კონფიგურაციულ სქემებში ქმნიან განსხვავებულ კონფიგურაციებს.

ნახევარგამტარების რამან-სპექტრებსა და ფლ-ზე ერთმხრივ მიმართული წნევის გავლენის შესწავლის მიზნით ჩვენი რამან-სისტემებისათვის შევქმენით სპეციალური კრიოსტატი, რომელიც მუშაობს აზოტის ტემპერატურაზე.

გარდა დაბალტემპერატურული კრიოსტატებისა, ავაგეთ აგრეთვე მაღალტემპერატურული კრიოსტატიც, რომელიც საშუალებას გვაძლევს შევისწავლოთ ნახევარგამტარები 18°C -იდან 600°C -მდე.

ამგვარად, ჩვენს მიერ შექმნილი ლაზერული რამან-სისტემა საშუალებას იძლევა ჩავატაროთ მყარი სხეულების (კრისტალური, შერეული მყარი ხსნარები, ამორფული, მინისებური, ფხვნილები, წვრილკრისტალური, ნანოკრისტალური) ფართომასშტაბიანი ფუნდამენტური კვლევები და ანალიზური სამუშაოები სპექტრალური აგზნების უაღრესად ფართო დიაპაზონში, ერთმხრივმიმართული დაძაბულობის გავლენითა და ტემპერატურულ ინტერვალში 10°K -იდან 300°K -მდე. ეს გამოკვლევები შესაძლებელია ჩატარდეს როგორც მოცულობით გამჭვირვალე კრისტალებზე, ასევე თხელ ფირებზეც.

აღწერილი სისტემა საშუალებას იძლევა შევასრულოთ კვლევები და ანალიზური სამუშაოები რამან-სპექტროსკოპიაში სითხეებზეც, რომლითაც უმეტესად დაინტერესებულნი არიან ქიმიკოსები, ბიოლოგები, ფარმაცევტები, მედიკოსები, სოფლის მეურნობის მუშაკები, ეკოლოგები და ა.შ.

ზემოთ აღწერილი ერთერთი ლაზერული რამან-სისტემა, რომელიც მუშაობს სპექტრის ხილულ არეში ლაზერის აგზნებით, წარმოვადგინეთ ზოგადად, ერთობლიობაში ყველა აქსესუართან. ეს გავაკეთეთ იმ მიზნით, რომ შეიქმნას სრულყოფილი ლაზერული რამან-სისტემის მუშაობის საერთო სურათი, რათა შესაძლებელი იყოს მისი გამოყენებით გამოვიკვლიოთ თითქმის ნებისმიერი ნივთიერების ფუნდამენტური ფიზიკა-ქიმიური თვისებები და ვაწარმოოთ ანალიზური სამუშაოები ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიისა და ლაზერული ფოტოლუმინესცენციის მეთოდებით.

ახლა ცალკე-ცალკე მოკლედ განვიხილავთ რამან-სისტემების იმ სხვადასვა ტიპებისა და მათი შემადგენელი მნიშვნელოვანი ბლოკების კონსტრუქციებს, რომლებიც შევქმენით. გარდა ამისა, შეძლებისდაგვარად თანმიმდევრულად განვმარტავთ, ავხსნით და მიმოვიხილავთ თითოეული

ბლოკის დანიშნულებას, მნიშვნელობას, კონსტრუქციების ერთობლივ ფუნქციას და მათ თანამედროვე ანალოგებს საერთაშორისო ბაზრის მიხედვით.

4.2 რამანის გაბნევისა და ფოტოლუმინესცენციის ასაგზნებად ჩვენს მიერ გამოყენებული ლაბორატორიული ტიპის ლაზერების კონსტრუქციების გამოყენების ზოგადი კრიტერიუმები

რამანის გაბნევის მეთოდოლოგიის ძირითადი კანონია რამანის ინტენსიობის ამგზნები ტალღის სიგრძის მეოთხე ხარისხთან უკუპროპორციულობა. ე. ი. დიდი ინტენსიობის რამანის გაბნევის მისაღებად ექსპერიმენტატორი უნდა ცდილობდეს გამოიყენოს, რაც შეიძლება მოკლექტალოვანი აგზნება. ამ ძირითადი კანონის პრაქტიკაში განხორციელება მხოლოდ სურვილზე არაა დამყარებული. სურვილი შემოსაზღვრულია გამოსაკვლევი ობიექტის ფიზიკა-ქიმიური თვისებებით, დასმული ამოცანითა და მატერიალური რესურსებით (განსაკუთრებით ლაზერული ტექნიკის მომხმარებლებისათვის მატერიალური რესურსები ყოველთვის გასათვალისწინებელია).

როდესაც გამოსაკვლევი ობიექტი სუფთაა, მინარევების გარეშე, რომლებიც არ იწვევს ლუმინესცენციას, აკრძალული ზონის სიგანე ძალიან დიდია ან კრისტალი ძალიან გამჭვირვალეა სტრუქტურული დეფექტების ნაკლებობის გამო, მაშინ უნდა ვეცადოთ, რომ ლაზერის გამოსხივების ამგზნები კვანტები რაც შეიძლება დიდი ენერგიის იყოს და მათი ენერგია აკრძალული ზონის ნახევარზე მეტს უახლოვდებოდეს. იმ შემთხვევაში, თუ მინარევების ან დეფექტების გამო მოკლე ტალღები იწვევს ლუმინესცენციას, მაშინ იძულებულნი ვართ მოკლექტალოვანი აგზნება შევცვალოთ უფრო გრძელი ტალღების აგზნებით. ამ შემთხვევაში რამანის გაბნევის ინტენსიობა ტალღის სიგრძის მეოთხე ხარისხის კანონით ეცემა, მაგრამ სამაგიეროდ მეტნაკლებად ან აბსოლუტურად ვთავისუფლდებით ხელისშემშლელი ლუმინესცენციის ფონისაგან და ვიღებთ სუფთა რამანის სპექტრს. ასეთი იყო აქამდე რამანის სპექტრების ჩაწერის კლასიკური მეთოდოლოგიური მიდგომა. ამჟამად უკანასკნელ ოცწლეულში მკაფიოდ ჩამოყალიბდა შემდეგი მეთოდოლოგია, რომელიც მყარადაა დაკავშირე-

ბული ლაზერული რამან-სპექტრომეტრების თანამედროვე დაყოფასთან: პირველი, ესაა რამანის სპექტრების მიღება ხილული სპექტრის უბანში მოთავსებული ტალღის სიგრძეების აგზნებით; მეორე, ახლო იწ-ტალღის სიგრძეებით; ბოლო ჟამს დიდი ყურადღება მიიპყრო ულტრაიისფერი უბნის ტალღის სიგრძეებით რამანის გაბნევის სპექტრების აგზნებამ. აქაც იდეა მდგომარეობს ლუმინესცენციის უბნიდან თავის დაღწევაში. ნათქვამიდან გამომდინარეობს შედეგი, რომ რამანსა და ლუმინესცენციაში მომუშავე ექსპერიმენტატორმა გონივრულად უნდა დაგვემოს თავისი ამოცანის შესატყვისი ექსპერიმენტი და გამოიყენოს ექსპერიმენტული საშუალებების ის არსენალი, რომელიც მოცემულ მომენტში ველაზე მეტადაა მომგებიანი.

ზემოთმოყვანილი პრინციპების პრაქტიკაში გატარების მიზნით გეცადეთ აღგვეჭურვა ჩვენი ლაზერული ლაბორატორია სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების ლაზერებით. ნაწილი იმათგან, რისი შეძენის მატერიალური საშუალებაც გაგვაჩნდა, ქარხნულია, ხოლო ნაწილი ჩვენს მიერაა კონსტრუირებული. დავიწყოთ ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის ერთერთი მთავარი ლაზერებით, გაზური არგონისა და გაზური კრიპტონის ლაზერების ჩვენი კონსტრუქციების აღწერით.

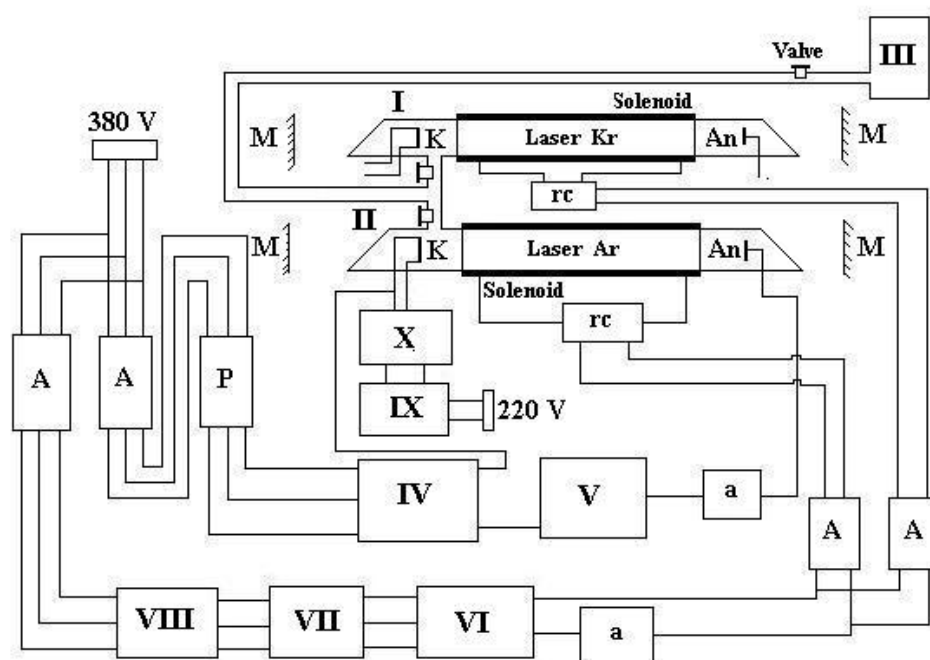
4.3 ლაბორატორიული ტიპის არგონისა და კრიპტონის გაზის ლაზერების ჩვენეული კონსტრუქციები

კეთილშობილი იონური გაზების, არგონისა და კრიპტონის საფუძველზე მოქმედ ლაზერებს კონსტრუქციულად მსგავსი სახე აქვთ. კვარცის, ბერილიუმის ან გრაფიტის სხვადასხვა კონსტრუქციის კაპილარული, დაახლოებით, ერთმეტრიანი სიგრძის მილი, ჰერმეტიკულად ჩამაგრებულია გამდინარე წყლით გაცივებულ გარსაცმში. აქვეა ჩამონტაჟებული მაღალი დენის (50 ამპერი) კათოდი და ანოდი. კათოდი უნდა იყოს დიდი კონცენტრაციის ელექტრონების წყარო. ამის გამო თანამედროვე კათოდები სპეციალური ტექნოლოგიებით დამუშავებული სპირალებია და მათ ეწოდებათ პირდაპირი ვარვარების კათოდები. ისინი იკვებება ავტონომიურად, დაახლოებით 6 ვოლტისა და 30 ამპერის დენის წყაროს საშუალებით. ბუნებრივია, ასეთი კათოდი ცივდება გამდინარე წყლით. ანოდი წარმოადგენს სპირალურად დახვეულ სპილენძის მილს, რომელიც დიდი დენების გავლის

გამო აგრეთვე ინტენსიურად ცივდება გამდინარე წყლით. ანოდსა და კათოდს შორის მოდებულია ძაბვა მუდმივი დენის სპეციალური გამმართველიდან. გამმართველის საშუალებით შეგვიძლია ვცვალოთ ლაზერის აქტიური ელემენტის, მილის დენი. ლაზერის მილი კოაქსიალურად მოთავსებულია გასწვრივი მაგნიტური ველის სოლენოიდში. ეს სოლენოიდი იკვებება თავისი კვების წყაროთი, მუდმივი დენის გამმართველით. იმის მიხედვით თუ როგორი კონსტრუქციისაა ლაზერის მილი, შესაბამისად იცვლება სოლენოიდის კონსტრუქცია და დენით კვების წყაროს პარამეტრები. ჩვენ გაგვაჩნია ორი ტიპის კონსტრუქციის აქტიური ელემენტი: ერთი, სოლენოიდით, რომელიც ავტონომიურია მილისაგან და მეორე, სოლენოიდით, რომელიც პირდაპირ მილის კაპილარზეა დახვეული. პირველ შემთხვევაში სოლენოიდი შედარებით წვრილი მავთულით დახვეული კოჭაა დიდი რაოდენობის ამპერ-ხვევებით, ხოლო მეორე შემთხვევაში ერთმილიმეტრიანი სპილენძის მავთულით დახვეული ერთი რიგის კოჭაა. ამიტომ პირველ შემთხვევაში კვება მოითხოვს დაახლოებით 4-10 ვოლტ ძაბვას და შესაბამისად მცირე დენებს, ხოლო მეორე შემთხვევაში სოლენოიდის წინააღმდეგობა დაახლოებით ერთი ომია და სასურველი მაგნიტური ველის მისაღწევად საჭიროა 40-70 ამპერი და დაახლოებით 50-60 ვოლტი მუდმივი ძაბვა. ბუნებრივია, რომ მეორე ტიპის სოლენოიდი მოითხოვს უფრო ინტენსიურ გაცივებას გამდინარე წყლით, ვიდრე პირველი ტიპისა. ეკონომიური თვალსაზრისითაც განსხვავდება ეს სოლენოიდები ერთმანეთისაგან, მაგრამ სოლენოიდის ტიპს კარნახობს მხოლოდ და მხოლოდ ლაზერის აქტიური ელემენტის კონსტრუქცია. ლაზერის შემადგენელი და ერთერთი პრინციპული ბლოკია ოპტიკური რეზონატორი. იგი წარმოადგენს ორი დიელექტრიკული სარკის ერთობლიობას, რომელთგან ერთი 100% არეკლვის კოეფიციენტით ხასიათდება და იგი ლაზერის გამოსხივებას გარეთ არ უშვებს; მეორეს გააჩნია ნაკლები არეკლვის კოეფიციენტი და ეს კოეფიციენტი განისაზღვრება იმ ტალღის სიგრძეზე გამოსხივების სიმძლავრის ოპტიმალური მნიშვნელობით, რომელიც გვინდა, რომ მივიღოთ. ამ სარკეს გამოსხივების გამოსასვლელი დიელექტრიკული სარკე ეწოდება. საერთოდ, რაც უფრო დიდია ლაზერული გადასვლის გაძლიერების კოეფიციენტი, მით უფრო ნაკლები არეკლვის კოეფიციენტის სარკის გამოყენება შეგვიძლია რეზონატორში, რათა ინდუცირებული გამოსხივების დიდი ნაწილი რეზონატორის გარეთ გამოვიყვანოთ. რეზონატორები უამრავი ტიპისაა და

მათზეა დამოკიდებული ლაზერის სხივის პარამეტრები და ხარისხი. ცნობილია, რომ ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიისათვის ლაზერის სხივის პარამეტრებს და ხარისხს გადამწყვეტი თუ არა, უდიდესი მნიშვნელობა მაინც აქვს. კარგი სპექტრების მისაღებად საჭიროა ლაზერის სხივი იყოს ერთმოდინი, ადგილი არ ჰქონდეს ტალღის სიგრძის ხტუნაობას და მისი სიმძლავრე იყოს დროში სტაბილური.

ნახ. 4.2 ნაჩვენებია ჩვენს მიერ აგებული იონიზირებულ არგონსა და კრიპტონზე მომუშავე გაზური ლაზერების სქემა.



ნახ. 4.2 ლაბორატორიული ტიპის არგონისა და კრიპტონის იონური გაზური ლაზერების ჩვენეული კონსტრუქციის ზოგადი სქემა

(I) და (II) აღნიშნავს ლაზერის აქტიურ ელემენტებს, კრიპტონისა (Laser Kr) და არგონის (Laser Ar) გაზებით, შესაბამისად. ერთ მასიურ რკინის მაგიდაზე დამონტაჟებული გვაქვს ამ ორი ლაზერის აქტიური ელემენტები. ორივე აქტიური ელემენტი შეერთებულია ჩვენს მიერ კონსტრუირებულ მაღალი ვაკუუმის სისტემასთან (III). სისტემას აქვს შესაძლებლობა ორივე ლაზერის მილიდან ერთდროულად ან ცალკე-ცალკე გამოტუმბოს ჰაერი და დაამყაროს ამ მილებში ვაკუუმი 10^{-6} მმ ვერცხლის წყლის სვეტისა, როდესაც ვიყენებთ თხევადი აზოტის ჩამჭერს. დიდი ხნის განმავლობაში ვაკუუ-

მური დანადგარის მუშაობის შედეგად მიღებაში სტაბილურად მყარდება ზემოთაღნიშნული ვაკუუმი, რის შემდეგაც ვიწვებთ ლაზერის კათოდის აქტივაციას: კათოდს თანდათანობით ვუმატებთ ძაბვას კვების წყაროდან და პარალელურად ვტუმბავთ მილიდან ჰაერს და კათოდიდან გამოყოფილ სიბინძურეს. ამ პროცედურას ვაწარმოებთ მანამ, სანამ კათოდის მაქსიმალური ძაბვისას არ მივაღწევთ იმ მაქსიმალურ ვაკუუმს, რომელიც გვქონდა კათოდის გახურებამდე. ამის შემდეგ ცოტა ხნით ამ რეჟიმს შევინარჩუნებთ და შემდეგ, ლაზერის არგონის ან კრიპტონის მილში მცირე ნაკადით, გარკვეული დოზით შევუშვებთ არგონის ან კრიპტონის გაზს, შესაბამისად. ვაკუუმს და შეშვებული კეთილშობილი გაზების დოზებს ვაკონტროლებთ ვაკუუმმეტრებით. გაზების შეშვების სისტემა ორივე გაზისთვის ვაკუუმურ სისტემაში გვაქვს ჩამონტაჟებული. გაზების შეშვების შემდეგ აქტიური ელემენტების ვაკუუმურ ონკანებს (Valve) გადაგვკეტავთ და ისინი მზადაა სათანადო ძაბვის მიწოდების შემდეგ დაიწყონ ფუნქციონირება.

იონური ლაზერები კეთილშობილ გაზებზე დიდ ენერგოდანახარჯებს მოითხოვს. ეს განპირობებულია აქტიური ელემენტის დენების დიდი სიმკვრივით: ერთი მეტრი სიგრძის ლაზერის მილში, კაპილარის დიამეტრით 4 მმ, დაახლოებით ოთხი ვატის სიმძლავრის გამოსხივების მისაღებად გვჭირდება კაპილარში გავატაროთ 50 ამპერი მუდმივი დენი. ასეთ რეჟიმში მილზე ეცემა დაახლოებით 300 ვოლტი ძაბვა, ხოლო მუდმივი დენის გამმართველი ამ დროს მთლიანად გამოიმუშავებს 520 ვოლტ უქმი სვლის ძაბვას. დანარჩენი ძაბვა ეცემა ბალასტურ წინააღმდეგობებზე, რომლითაც ვაწარმოებთ ლაზერის მილის დენის რეგულირებას.

ნახ. 4.2-ზე ჩვენს მიერ კონსტრუირებული მუდმივი დენის გამმართველი, რომელიც კვებას ლაზერის მილს, აღნიშნულია (IV)-ით. ეს გამმართველი აგებულია ლარიონოვის სქემის საფუძველზე, ექვსი მძლავრი სილიციუმის დიოდის გამოყენებით. ასეთი სქემა დენის ნაკლებ პულსაციას იძლევა და ამიტომ ლაზერის გამოსხივების სიმძლავრე შედარებით სტაბილურია. უფრო მეტი სტაბილურობისათვის, როდესაც საჭიროა, ვიყენებთ მძლავრ (LC) ფილტრს. მილის დენის რეგულაციისათვის ავაგეთ მძლავრი ბალასტური წინააღმდეგობათა ბლოკი (V) და მათ გაციებას ვაწარმოებთ გამდინარე წყლით. მაგნიტური სოლენოიდის (Solenoid) კვებისათვის ავაგეთ მეორე მძლავრი გამმართველი (VI). იგი იკვებება სამფაზა ცვლადი ძაბვის

დამადაბლებელი ტრანსფორმატორიდან (VIII) და სოლენოიდის მაგნიტური ველის რეგულაციას ვაწარმოებთ გამმართველის დენის ვარირებით. ვარირებას ვაწარმოებთ ან ბალასტური წინააღმდეგობების ან სამფაზა რეგულირებადი ავტოტრანსფორმატორით (VII). სოლენოიდის მაგნიტური ველი კუმშავს კაპილარის იონურ დენს, ზრდის მის სიმკვრივეს და შესაბამისად იზრდება გამოსული გამოსხივების სიმძლავრე. გარდა ამისა, სოლენოიდის მაგნიტური ველი კაპილარის იონური სვეტის შეკუმშვისას აშორებს ამ სვეტს კაპილარის კედლებიდან და ამით საგრძნობლად უშლის ხელს ჩქარი ელექტრონების მიერ კაპილარის კედლის ბომბარდირებას. ამით ვიცავთ ლაზერის მილს სწრაფი დეგრადაციისაგან. ასე რომ, ლაზერის მილის რეგულირება შეგვიძლია როგორც მთავარი გამმართველის ბალასტური წინააღმდეგობების, ასევე სოლენოიდის მაგნიტური ველის ცვლილებებით.

ნახ. 4.2-ზე მოყვანილია ლაზერის კათოდის (K) ავტონომიური კვების ბლოკი, რომელიც შედგება ცვალებადი ძაბვის დამადაბლებელი ტრანსფორმატორისა (X) და რეგულირებადი ავტოტრანსფორმატორისაგან (IX). ლაზერების ანოდი აღნიშნულია (An)-ით.

ლაზერის მილის კაპილარს იმპულსური ტრანსფორმატორის ბლოკის საშუალებით მიეწოდება მაღალი ძაბვის პირველადი იმპულსი აქტიური არგონის ან კრიპტონის გაზის სვეტის თავდაპირველი მაღალი წინააღმდეგობის გასარღვევად და პლაზმის წარმოსაქმნელად. ეს ბლოკი ნახ. 4.2-ზე არაა მოყვანილი.

ნახ. 4.2-ზე (rc)-თი აღნიშნულია კერამიკული და ქარსის კონდენსატორების ორი იდენტური ბლოკი, რომლებიც მიერთებულია მაგნიტური სოლენოიდის ბოლოებსა და მიწას შორის. ეს ბლოკები განკუთვნილია სოლენოიდის მუდმივი დენით კვების წყაროს გამმართველის დასაცავად, რათა იგი არ დააზიანოს მაღალი ძაბვის გარღვევის იმპულსმა.

ჩვენს მიერ კონსტრუირებული მაღალი ვაკუუმის სისტემის დანადგარი, არგონისა და კრიპტონის გაზის დოზირებული შემცველის ბლოკით ნახ. 4.2-ზე აღნიშნულია (III)-ით. გარდა ზემოთაღწერილი ბლოკებისა, ჩვენს მიერ კონსტრუირებული არგონისა და კრიპტონის ლაზერები შედგება აგრეთვე სხვადასხვა დანიშნულებისა და ფუნქციის რელეების, მაგნიტური გამშვებისა (P) და ავტომატებისაგან (A). მათი დანიშნულებაა დიდი წარმადობის გამაცივებელი აგენტის, წყლის შეწყვეტის ან შემცირების შემთხვევაში

მაღალი ძაბვის ავტომატური გამორთვა, ავარიის ან სხვა განსაკუთრებულ შემთხვევებში მაღალი ძაბვის ავტომატური გამორთვა. დენის გამზომი ამპერმეტრები სქემაზე აღნიშნულია (ა)-თი.

ნახ. 4.2–ზე (M)-ით აღნიშნულია ლაზერის ორი რეზონატორული დიელექტრიკული სარკე. ერთმეტრიანი ლაზერის მილის შემთხვევაში ერთმოდინი გამოსხივების მისაღებად ჩვენ ვიყენებთ კონფოკალურ რეზონატორს. რეზონატორის ერთი სარკე, 100% არეკლვის კოეფიციენტით, არის 5 მეტრის სიმრუდის რადიუსით, ხოლო მეორე, გამოსხივების გამომშვები სარკე რადიუსის გარეშეა, ბრტყელია. ამ სარკის არეკლვის კოეფიციენტი არგონის ლაზერისათვის, რომელიც ხილული სპექტრის ლურჯ-მწვანე უბანში ასხივებს, ამ სპექტრის შუა ნაწილში დაახლოებით 92-96%-ია. კრიპტონის ლაზერისათვის კი გამომშვები სარკის არეკლვის კოეფიციენტია 96-97.5%, რადგანაც კრიპტონის ლაზერის გამოსხივება ძირითადად კონცენტრირებულია სპექტრის წითელ უბანში, სადაც სპექტრალური გადასვლების გაძლიერების კოეფიციენტი დაბალია. ამიტომ რეზონატორის ვარგისიანობის ასამაღლებლად საჭიროა გამოსასვლელი სარკე იყოს დასაშვები ნორმების ფარგლებში რაც შეიძლება მაღალი არეკლვის კოეფიციენტით. კრიპტონის ლაზერის გამოსხივების სხვა ტალღებისათვის, მაგალითად, ყვითელი სპექტრალური ხაზისათვის, 586.2 ნმ, ლაზერული ეფექტის გაძლიერების კოეფიციენტი იმდენად ძლიერია, რომ რეზონატორის ვარგისიანობა საკმაოდ მაღალია გამოსასვლელი სარკის არეკლვის კოეფიციენტის დიდ ინტერვალში, დაახლოებით 88-95%.

პრაქტიკულად, ჩვენი თვითნაკეთი ლაზერების კონსტრუქციები ექსპერიმენტული შესაძლებლობების დიდ არჩევანს გვაძლევს: შეგვიძლია სურვილის, დასახული ამოცანისა და მიზნის მიაღწევად შევარჩიოთ და განვახორციელოთ ის ოპტიმალური არჩევანი, რაც ყველაზე უკეთ შეესაბამება გადასატარებელ პრობლემას. რეზონატორის კონსტრუქციული არჩევანი კი თითქმის ყველანაირი გაგვანია: შეგვიძლია ავაგოთ ლაზერები შიგა სარკეებით, რაც დიდი სიმძლავრისა და სარკეების დიდი სიცოცხლისუნარიანობის გარანტიაა, მაგრამ სამაგიეროდ გამოსხივება არ იქნება მკაცრად პოლარიზებული; შეგვიძლია ერთერთი სარკე, როგორც წესი, 100%-იანი, შევცვალოთ ლიტროვის პრიზმა-დიელექტრიკული სარკით. ამ შემთხვევაში უკვე გამოსული გამოსხივება პოლარიზებული იქნება ერთ სიბრტყეში. რამდენადაც შიგა სარკეები კარგია დიდი სიმძლავრეების

მიღების თვალსაზრისით (ამ შემთხვევაში ბრიუსტერის ფანჯრები ლაზერის მიღზე არ არსებობს და მათზე ოპტიკური დანაკარგებიც აღარაა), ამდენად ისინი ძალიან მოუხერხებელია სპექტრალური დიაპაზონის შეცვლის ან სხვა მიზნით ოპერატიულად შესაცვლელად: საჭირო ხდება ლაზერის მილის ჰერმეტიზაციის დარღვევა და შემდგომ დიდი სირთულის ტექნოლოგიური ოპერაციების ჩატარება.

ჩვენ უფრო ხშირად ვიყენებთ გარე რეზონატორებს ისინი ლაზერების შესაძლებლობების ვარიანტების უფრო ოპერატიულ საშუალებებს გვაძლევს, რაც დასახული ექსპერიმენტების უფრო სწრაფად განხორციელების გარანტიაა. გარე რეზონატორის სარკეები მექანიკურად მაგრდება სპეციალურ სამკოორდინატულ ოპტიკურ სამაგრში. ამ სამაგრების საშუალებით შეგვიძლია ძალიან ფაქიზად და ზუსტად განვახორციელოთ რეზონატორული სარკეების იუსტირება; ასევე, სურვილისამებრ, ექსპერიმენტის ნებისმიერ სტადიაზე ლაზერის სხვა ბლოკებთან კონტაქტისა და მათი ფუნქციის დარღვევის გარეშე შეგვიძლია რეზონატორის სარკეების შეცვლა. რეზონატორის სარკეების შეცვლას გვკარნახობს დასმული ექსპერიმენტული პრობლემა. მაგალითად, მიყენია რეზონატორის ისეთი სარკეები, რომლებიც არგონის ლაზერისათვის ისე მაქვს შერჩეული ოპტიკური სპექტროფოტომეტრის გამოყენებით, რომ გამოსხივებაში იყოს არგონის ლაზერისათვის დამახასიათებელი ყველა ტალღა: 456.5, 476.9, 497.9, 488.0, 496.5, 501.7, 514.5 ნმ. რადგანაც რეზონატორის ორივე სარკე დიელექტრიკულია, ამიტომ ამ ტალღებზე გამოსხივებული ლაზერის სიმძლავრეები არ იქნება ოპტიმალური ყველასათვის. როგორც ცნობილია, არგონის ლაზერის ძირითადი ტალღებია 488.0 და 514.5 ნმ, რომლებზედაც ნაწილდება ლაზერის მთელი გამოსხივებული სიმძლავრის დაახლოებით 80%. ეს გამოწვეულია ამ ტალღის სიგრძეებზე არგონის იონის სპექტრალურ გადასვლებზე ინდუცირებული გამოსხივების დიდი გაძლიერების კოეფიციენტით. ამიტომ ამ უბანში სარკეების ოპტიმიზაცია არაა იმდენად მნიშვნელოვანი, განსაკუთრებით 488.0 ნმ-ისათვის, რომლის ლაზერული ეფექტი ლაზერის მცირე დენებისას 514.5 ნმ გადასვლაზე უფრო დიდია. ამ მსჯელობიდან გამომდინარეობს, რომ თუ რამანის გაბნევის ან ფოტოლუმინესცენციის ჩვენი ექსპერიმენტი ითხოვს, ვთქვათ, 457.9 ნმ ტალღის სიგრძის გამოყენებას, რომელიც გამოსხივდება იონების იმ სპექტროსკოპული გადასვლიდან, რომელზედაც გაძლიერება მიზერულია, უკვე საჭირო ხდება რეზონატორის

ვარგისიანობა მაქსიმუმამდე ავიყვანოთ. ამ მიზნით ოპტიკური სპექტროსკოპიით ტესტირებული სარკეები მზადა გვაქვს და ამოცანის მოთხოვნის მიხედვით შევცვლით. ასეთი მიდგომა საერთოა ჩვენს მიერ კონსტრუირებული ყველა ლაბორატორიული ტიპის ლაზერისადმი.

ამ თავის ბოლოს დეტალურად შევაფასებ ჩემს მიერ კონსტრუირებული ლაზერული სისტემების ყველა დადებით და უარყოფით მხარეს, მაგრამ აქ მოკლედ დავძენ, რომ ექსპერიმენტის მიმართულებათა ცვლის ასეთი ოპერატიულობა უდაოდ დიდი უპირატესობაა ჩემი კონსტრუქციებისა, რასაც ვერც ერთი ფირმის მიერ წარმოებული ლაზერული სისტემა ვერ დაიჩემებს უზომოდ დიდი ფასების მიუხედავად.

ჩემი ლაზერული სისტემების არსენალში საკმაოდ დიდი ადგილი უჭირავს ქარხნული ტიპის ლაზერებს და ჩემი გემოვნებით გადაკეთებულ, მოდერნიზირებულ და აღდგენილ ქარხნული ტიპის ლაზერებს. ეს უკანასკნელნი განახლებულნი და სიცოცხლისუნარიანობადაბრუნებულნი არიან ზემოთაღწერილი ჩემი კონსტრუქციების პრინციპთა წყალობით. ალბათ, მსოფლიოს ვერც ერთ ლაბორატორიაში ვერ ნახავთ 30 წლის წინათ ნაყიდ გაზური არგონის ან კრიპტონის ლაზერს მუშა მდგომარეობაში (თანაც საბჭოთა წარმოებისას), მითუმეტეს, აღდგენილს და მოდერნიზებულს. იმ პერიოდის იონიზირებული კეთილშობილი გაზების ლაზერების სიცოცხლისუნარიანობის ხანგრძლიობა 500 საათს არ აღემატებოდა და პრაქტიკულად ამ რესურსსაც ვერ აღწევდნენ.

4.4 ინფრაწითელი ლაზერული რამან-სპექტრომეტრის რამანის

სპექტრების ამგზნები იწ-ლაზერი ძოწის კრისტალზე, YAG:Nd^+

როგორც შესავალში მოგახსენეთ, ყოფილ საბჭოთა კავშირში პირველი იწ-ლაზერული რამან სპექტრომეტრი იწ-ლაზერით ძოწის კრისტალზე YAG:Nd^+ , მე ავაგე მოსკოვის ФИАН-ში აკადემიკოს ა. მ. პროხოროვის ლაბორატორიასთან თანამშრომლობით.

იწ-რამან სპექტრომეტრზე მოგვიანებით ვილაპარაკებთ, ამჯერად კი შევეხები მხოლოდ მის ერთერთ მთავარ ბლოკს, იწ-ლაზერს YAG:Nd^+ ,

პირველი ლაზერული კრისტალები **YAG:Nd⁺**, რომლებიც ყოფილ საბჭოთა კავშირში გაზარდეს 1965-70 წწ. აკადემიკოს პროხოროვის ლაბორატორიაში აკადემიკოს ოსიკოს ხელმძღვანელობით და კრისტალოგრაფიის ინსტიტუტში პროფესორ ბაგდასაროვის ლაბორატორიაში მისი ხელმძღვანელობით, წარმოადგენდნენ მცირე გაბარიტებისა და არასრულყოფილ ლაზერულ კრისტალებს. მე მომიწია ასეთი კრისტალების საფუძველზე ФИАН-ში შემექმნა ყოფილ საბჭოთა კავშირში პირველი იწ-ლაზერული რამან-სისტემა (იწ-ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი) და ამ სპექტრომეტრის გამოყენებით ჩამეწერა ვიწროზოლიანი ნახევარგამტარების GaAs, InP, CdTe რამანის გაბნევის პირველი სპექტრები **YAG:Nd⁺**-ის აგზნებით. ეს პრობლემა მაშინ უდიდეს სირთულეებთან იყო დაკავშირებული: არ იყო მგრძნობიარე სიგნალის დეტექტორები, ძალიან ძნელი იყო სათანადო ოპტიმიზირებული ოპტიკური სისტემის აწყობა. რაც მთავარია, ლაზერული კრისტალები იყო ძალიან დაბალი ხარისხის. იმ პერიოდში ძალიან ბევრი სხვადასხვა წარმოშობის ლაზერული კრისტალი გამოვცადე და თითქმის ყველას, უმეტესობას მაინც, გააჩნდა დაახლოებით 50% ტალღის სიგრძის ხტუნაობის კოეფიციენტი. ეს კი რამანის გაბნევის სპექტრების მიღებაში ერთერთი მთავარი დამაბრკოლებელი ფაქტორია.

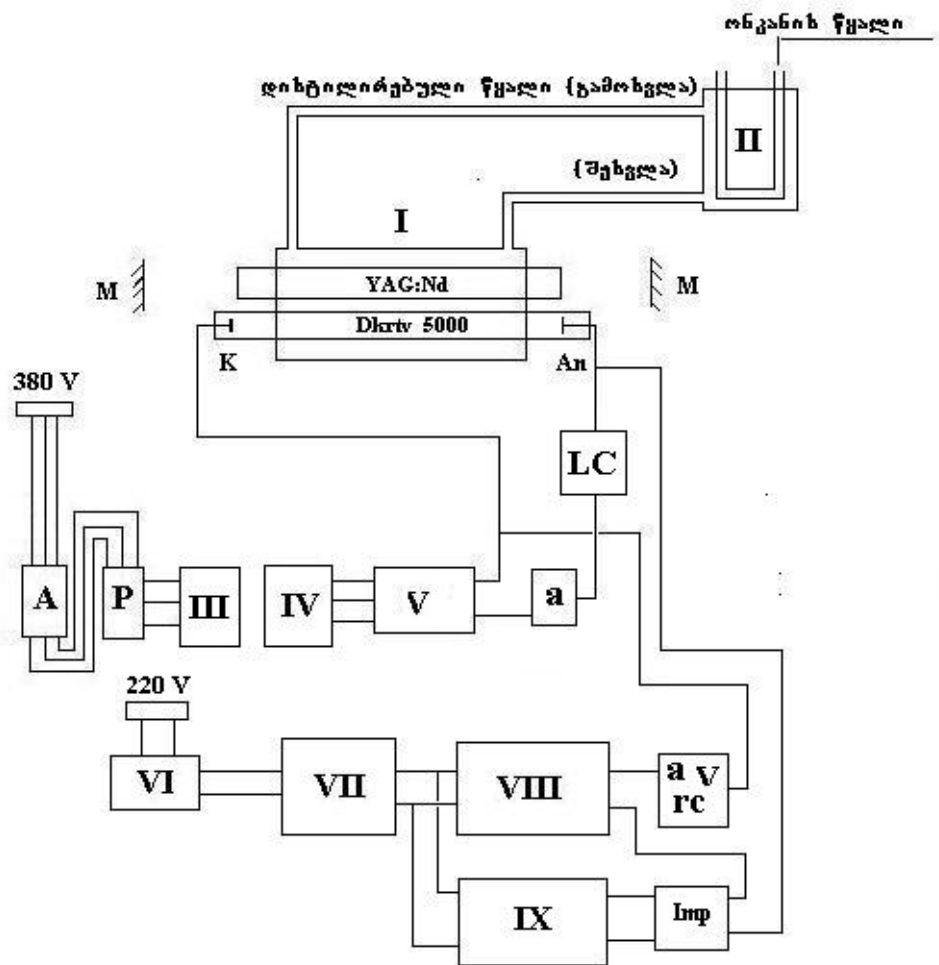
70-იანი წლების შემდეგ სიტუაცია შეიცვალა: დახურულ ინსტიტუტებში გაზარდეს უმაღლესი ხარისხის **YAG:Nd⁺**-ის ლაზერული კრისტალები და მათ საფუძველზე უკვე თბილისში, არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში საქართველოში პირველად შეექმნა პირველი ლაზერული იწ-რამან-სისტემა იწ-ლაზერის **YAG:Nd⁺**-ის აგზნებით.

ყველა ლაზერის ზოგადი სქემა თითქმის ერთნაირია: აქტიური ელემენტი, რომელიც შეიძლება იყოს სხვადასხვა ფიზიკა-ქიმიური თვისებების მატარებელი ნივთიერებით ავსებული (გაზი, მეტალი, ა. შ.) მინის კაპილარული ან არაკაპილარული მილი, სხვადასხვა ტიპის ნახევარგამტარული მასალები, იონურ კრისტალებში ჩანერგილი F ცენტრები, საღებავები, მყარსხეულოვანი ლაზერული კრისტალები. შემდეგი ბლოკია აქტიური ელემენტის ამგზნები სისტემა, კვების წყარო, რომელიც სხვადასხვა ტიპის ლაზერისათვის, რასაკვირველია, სხვადასხვაა და განსხვავებულია. მესამე ბლოკი, პირველი ამგზნები იმპულსის მომცემი ბლოკია და ბოლო, მეოთხე

ბლოკი ოპტიკური რეზონატორია. აქ არ ვასახელებ ავტომატიკასა და სხვადასხვა აქსესუარებს.

აქ არ ვეხები იმპულსურ ლაზერებს, რადგანაც აქ გამოყენებული ლაზერები თითქმის ყველა უწყვეტი მოქმედებისაა, ორი გამონაკლისის გარდა: აზოტისა და სპილენძის ლაზერის გარდა. ეს ორი კვაზიმპულსურია. ამათგან სპილენძის ლაზერის იმპულსების განმეორების სიხშირე იმდენად დიდია, 10-12 კჰც, რომ ამ ლაზერის გამოყენების შემთხვევაში, სიგნალების რეგისტრაციას ვაწარმოებთ იმავე ელექტრონიკით, რომლებსაც ვიყენებთ სხვა უწყვეტი მოქმედების ლაზერებისათვის. ამ შემთხვევაში მგრძნობიარობის დანაკარგები დიდი არ არის., სპექტრალური ზოლის ფორმის ანალიზს კი ამ შემთხვევაში არ ვაწარმოებთ.

YAG:Nd⁺-ის ჩვენი კონსტრუქცია მოყვანილია ნახ. 4.3-ზე. აქ (I) აღნიშნავს ლაზერული კრისტალის ბლოკს, ხოლო (M)-ოპტიკური რეზონატორის დიელექტრიკულ სარკეებს. ლაზერული კრისტალის **YAG:Nd⁺**-ის ბლოკი ჩვენ რამდენიმე ტიპისა და კონსტრუქციის გვაქვს, მაგრამ აქ განვიხილავთ ერთს, რომელსაც ახლა ვიყენებთ. მეტალის ბლოკი წარმოადგენს მეტალისაგან დამზადებულ გარსს, რომელიც ცივდება დიდი წარმადობის გამდინარე წყლით. გარსის ელიფსური ფოკუსის ერთ ცენტრში მოთავსებულია აქტიური ლაზერული კრისტალი (**YAG:Nd⁺**), რომლის ზომაა 12x5 მმ. მეორე ფოკუსში მოთავსებულია ლაზერული კრისტალის ამგზნები, კრიპტონის გაზის კაპილარული ნათურა (**Dkrfv 5000**), რომლის აქტიური ზონის სიგრძე ლაზერული კრისტალის ზომას ემთხვევა. ორივე, კრისტალი და ნათურა, მოთავსებულია სპეციალური მინის ოპტიკურ ბლოკში, რომელიც ოპტიკური ფილტრის როლს ასრულებს და ჭრის პარაზიტულ ულტრაიისფერ გამოსხივებას, რათა ზედმეტად არ გაახუროს ლაზერული კრისტალი და სპექტრის მხოლოდ იმ უბნით ალაგზნოს Nd-ის იონები, რომლებიც მაქსიმალურად ეფექტურად იწვევს ინვერსიულ ეფექტს 1.06 მკმ გამოსხივების მისაღებად.



ნახ. 4.3 ლაბორატორიული ტიპის მყარსხეულოვანი იწ-ლაზერის YAG:Nd ჩვენეული კონსტრუქციის ზოგადი სქემა

ლაზერულ კრისტალში ინვერსიული მდგომარეობის შესაქმნელად, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ვიყენებთ კაპილარულ კრიბტონის გაზის ნათურას Дкртв-5000, რომლის სიმძლავრე 5 კვტ.-ია. ასეთი მაღალი სიმძლავრის გამოყოფისას მეტად მნიშვნელოვანია გაცივების პრობლემა, რათა არ დაიწვას ლაზერული კრისტალი და ნათურა. ამ მიზნით ავაგეთ ლოკალური, ჩაკეტილი კონტურის გაცივების სისტემა, რომლის ბლოკიც ნახ. 4.3-ზე აღნიშნულია (II)-ით. ეს სისტემა შედგება უჟანგავი ფოლადის 15 ლიტრიანი ბაკისაგან, წყლის საჭაჩი პომპისაგან, ავტომატიკისაგან, რომელიც ნათურაზე მიწოდებულ კვებას მომენტალურად თიშავს თუ წყალი შეწყდა ან საჭირო წნევაზე დაბლა დაეცა. ბაკში ჩასხმული გვაქვს დის-

ტილირებული სუფთა წყალი, რომელიც ტუმბოთი მიეწოდება და აცივებს ლაზერულ კრისტალს და ნათურას. დისტილირებული წყლის გამოყენება ძლიერ ამცირებს კრისტალსა და ნათურაზე ნალექის გამოყოფას, რაც თავის მხრივ, ამცირებს სიმძლავრის სტაბილურობას. მაშინ, როდესაც კრისტალი და ნათურა მოთავსებულია მინის ფილტრის ბლოკში, დისტილირებული წყალი სუფთაა. როდესაც ჩვენ გადავდივართ მეორე ტიპის ლაზერული ბლოკის გამოყენებაზე, სადაც მინის ოპტიკური ბლოკი არაა კონსტრუქციულად გათვალისწინებული, მაშინ გაცივების აგენტში, დისტილირებულ წყალში, გარკვეული პროპორციით ვხსნით ქრომის მარილს, რომელიც ოპტიკური ფილტრის როლს ასრულებს. გვაქვს მესამე ტიპის ბლოკიც, სადაც ოპტიკური ფილტრის როლს ასრულებს ბლოკისა და აქტიური ლაზერული კრისტალის შესაბამისი დიამეტრისა და კედლის სისქის კვარცის მილი, რომელიც შეიცავს Er-ის მინარევს.

ჩაკეტილი კონტურის სისტემის დისტილირებული წყალი თავის მხრივ ინტენსიურად ცივდება მაგისტრალური გამდინარე წყლით.

კრიპტონის ნათურის კვებისათვის ლარიონოვის სქემით 6 მძლავრ სილიციუმის დიოდზე ავაგეთ მუდმივი დენის გამმართველი (V), რომლის უქმი სვლის ძაბვაა 200 ვოლტი. ნათურის მუდმივ დენს ვარეგულირებთ სამფაზა ავტო ტრანსფორმატორით (IV) ან ბალასტური წინააღმდეგობების სპეციალურად კონსტრუირებული ბლოკით (ბლოკი სქემაზე არაა ნაჩვენები). ეს ბლოკი ინტენსიურად ცივდება მაგისტრალური გამდინარე წყლით. მუდმივი დენის კვების ბლოკი აღნიშნულია V-ით. სამფაზა 380 ვოლტიან ქსელსა და ავტოტრანსფორმატორს შორის მოთავსებულია ძაბვის დამაბლვებელი მძლავრი სამფაზა ტრანსფორმატორი (380V : 160V), აღნიშნული სქემაზე (III)-ით. გამართული მუდმივი დენის არასტაბილურობისა და პულსაციის შემცირების მიზნით სქემაში ჩართულია მძლავრი რეაქტიული ფილტრი (LC).

(Imp)-ით ნახ. 4.3-ზე აღნიშნულია მაღალი ძაბვის იმპულსური ტრანსფორმატორის ბლოკი, რომლითაც ნათურის ანოდს მიეწოდება მისი წინააღმდეგობის გამრღვევი საწყისი იმპულსი 2000-5000 კვტ-ის ფარგლებში. იმპულსური ტრანსფორმატორი დავახვიეთ დიდი დიამეტრის, 200 მმ-ის ფერიტულ რგოლზე, ხვიების შეფარდებით 1:10. ამ ტრანსფორმატორის კვებისათვის ძაბის გამრავლების სქემით დავამონტაჟეთ ძაბვის გამამრავლებელი ბლოკი (IX).

გაზური ლაზერის კვების სისტემისაგან მყარ სხეულზე მომუშავე ლაზერის კვების წყაროს კონსტრუქცია განსხვავდება იმით, რომ მას სჭირდება ე. წ. მორიგე რკალის კვების ბლოკი. ამ ბლოკის დანიშნულებაა, რომ, როდესაც კრიპტონის ნათურის წინააღმდეგობა იმპულსური აგზნებით გავარდნივით და იგი აინთო, მისი ნათება შევინარჩუნოთ დაახლოებით ერთი წუთით, სანამ ნათურას ძირითად კვების წყაროს მიუერთებდეთ. ამ პერიოდში ავტომატური ორპოლარული გადამრთველით ნათურის კვებას გადავაერთებთ მუდმივი დენის გამმართველზე V, ხოლო მორიგე რკალის კვება კი ავტომატურად გამოირთვება. ამის შემდეგ ლაზერი იწყებს სტაბილურ მუშაობას. მორიგე რკალის სისტემა რამდენიმე ბლოკისაგან შედგება და ნახ. 4.3-ზე აღნიშნულია: ორფაზა ავტოტრანსფორმატორი (VI), ამამაღლებელი ტრანსფორმატორი (220V : 1000V) (VII), ბოგირული სქემით აწყობილი მუდმივი დენის გამმართველი (VIII) და საინდიკაციო და ფილტრაციის ბლოკი (a, V, rc).

ლაზერის კრიპტონის ნათურის დენს ვცვლით 8 ამპერიდან 32 ამპერამდე. 8 ამპერი ის ზღვრული დენია, როდესაც კრიპტონის ნათურა სტაბილურად ანთია და გენერირებული გამოსხივების სიმძლავრეს ზღვრული მნიშვნელობა გააჩნია. 32 ამპერი კი ის მაქსიმალური დენია, რომელსაც ნათურა უძლებს და სტაბილურად მუშაობს. ამ დროს გამომუშავებული ლაზერის გენერაციის სიმძლავრე მაქსიმალურია და იგი უდრის დაახლოებით 12 ვატს თუ ოპტიკური რეზონატორი ისეთი სარკეებით გვაქვს დაკომპლექტებული, რომ მივიღოთ ერთმოდინი გამოსხივება. როდესაც რეზონატორს ავაწყობთ ისეთი დიელექტრიკული სარკეებით, რომ მივიღოთ მრავალმოდინი გამოსხივება 1.06 მკმ-ზე, მაშინ შესაბამისად გამოსხივებული სიმძლავრეც იზრდება. მოდური სტრუქტურის არჩევანი, კერძოდ, ერთმოდინის მიღება წინასწარ შეზღუდულია აქტიური კრისტალის დიამეტრით. ეს კრისტალი, რომელზედაც აგებული გვაქვს სპექტროსკოპული YAG:Nd⁺ ლაზერი, სპეციალურად ერთმოდინი კრისტალია, რაც განპირობებულია მისი მცირე დიამეტრით და დიდი სიგრძით. რეზონატორის საშუალებით კი შეგვიძლია დამატებით მივიღოთ გამოსხივების მრავალმოდინი სტრუქტურა. თუ პირიქით გვინდა, დიდი დიამეტრის, იგივე სიგრძის კრისტალისაგან, რომელიც უკვე მრავალმოდინ კრისტალად ითვლება, მხოლოდ რეზონატორის შერჩევით ერთმოდინ გამოსხივებას ვერ მივიღებთ, თუ არ დავაყენებთ რეზონატორის შიგნით კრისტალის დიამეტ-

რის შემამცირებელი დიაფრაგმა. ეს კი თავის მხრივ, გამოიწვევს გამოსხივებული სიმძლავრის შემცირებას.

დასასრულს, მინდა აღვნიშნო, რომ რეზონატორის სტაბილურობისათვის რეზონატორის ორივე სარკე განმხოლოებულია ლაზერის კრისტალისა და კრიპტონის ნათურის ბლოკისაგან, რათა რეზონატორს შეძლებისდაგვარად შევუმცროთ სხვადასხვა მიზეზებით წარმოშობილი ვიბრაციები და გამოსხივების სტრუქტურა შეძლების ფარგლებში იყოს სუფთა ერთმოდინი. კიდევ ერთხელ მინდა ხაზი გავუსვა, რომ რამან-სპექტროსკოპიაში ხარისხიანი რამან-სპექტრების მიღებისათვის და კიდევ სხვა პრობლემების გადასაწყვეტად, პრინციპულია გამოსხივების ერთმოდინი სტრუქტურა და ტალღის სიგრძის სტაბილურობა. ეს ორი ძირითადი პრინციპი აქ აღწერილ ლაზერულ კონსტრუქციებში არსებული საშუალებების ფარგლებში მაქსიმალურადაა დაცული.

4.5 ლაბორატორიული ტიპის ინფრაწითელი ლაზერული რამან-სისტემა შექმნილი საქართველოში პირველად

რითი განსხვავდება ჩვენს მიერ კონსტრუირებული იწ-ლაზერული რამან-სისტემა ადრე აღწერილი ხილული რამან-სისტემისაგან. სწორი წარმოდგენისათვის მინდა განვმარტო, რომ ჩვენს მიერ კონსტრუირებულია სამი რამან-სისტემა: ორი ხილული და ერთი ინფრაწითელი. ხილული ორი სისტემა ერთმანეთისაგან მონოქრომატორებზე დაყენებული დიფრაქციული მესრებით განსხვავდება: თითოეულ მონოქრომატორზე ისეთი ოპტიკური პარამეტრების დიფრაქციული მესრებია დაყენებული, რომლებიც თავიანთი სპექტრალური დიაპაზონითა და სინათლის მაქსიმალური კონცენტრაციით ოპტიმალურია ამგზნების ლაზერების ტალღის სიგრძეების მიმართ. განვმარტოთ ეს ფორმულირება. მაგალითად, როდესაც გვაქვს რომელიმე ორმაგი სპექტრომეტრი, მას გააჩნია ტალღის სიგრძეთა ცვლის გარკვეული ინტერვალი, რომელსაც განაპირობებს მასზე დაყენებული ორი დიფრაქციული მესერის ერთობლიობა. გარდა ამ პარამეტრისა, დიფრაქციული მესერის შტრიხის პროფილი განსაზღვრავს სპექტრალური უბნის იმ ინტერვალს, სადაც მაქსიმალურია დიფრაგირებული სინათლის ინტენსიობა.

რამანის სპექტრი წარმოადგენს ამგზნები ლაზერის სიხშირისა და სტოქსის ან ანტისტოქსის სატელიტების სხვაობათა ერთობლიობებს. ეს სხვაობები ინფრაწითელი სიხშირეებია, რომლებიც ქიმიური ნივთიერების შემადგენელი მოლეკულების რხევათა დინამიკას ახასიათებს. ყველაზე დიდი სიხშირე, დაახლოებით, 3800 სმ^{-1} გააჩნია O-H ფუნქციონალურ ჯგუფს. სხვა ძირითადი ფუნქციონალური ჯგუფების სიხშირეები, მაგალითად, C-H, N-H, C=S, S-H, C-O, C-C და ა. შ., უფრო დაბალ სიხშირეებზე ფიქსირდება. ამიტომ ყველა ქიმიური ფუნქციონალური ჯგუფის რეგისტრაციისათვის ისეთი დიფრაქციული მესერი უნდა დაეაყენოთ ორმაგ სპექტრომეტრზე, რომ სპექტრალურმა უბანმა გადაფაროს დიაპაზონი -5000 სმ^{-1} -იდან $+5000 \text{ სმ}^{-1}$ -მდე. ასეთ შემთხვევაში დავაფიქსირებთ ყველა ფუნქციონალური ჯგუფის როგორც სტოქსის რამანის სატელიტებს, ასევე ანტისტოქსისასაც. პრაქტიკაში წერენ ძირითადად მხოლოდ სტოქსის სპექტრებს. ე. ი. გვჭირდება დიაპაზონი 0-იდან 5000 სმ^{-1} -მდე. დასაწყისში, თეორიულ ნაწილში, დეტალურად განვიხილეთ რამანის სიხშირეთა ანგარიშის დეტალები. მათ საფუძველზე დავრწმუნდებით, რომ 5000 სმ^{-1} საკმაოდ დიდი ინტერვალია და თუ გვინდა რამდენიმე სხვადასხვა ტალღის სიგრძის ლაზერის გამოყენება ამგზნებ წყაროდ, ერთი მესერით ამ დიაპაზონის გადაფარვა ძნელია, რადგანაც შტრიხის პროფილი ამის საშუალებას არ იძლევა: გაბნეული სინათლის მაქსიმალური კონცენტრაცია ერთი პროფილის შტრიხით საკმაოდ ვიწრო სპექტრალურ უბანში ხდება. სპექტროსკოპიაში მიღებულია, რომ არეკლვითი დიფრაქციული მესერის არეკლვის კოეფიციენტის მაქსიმუმი 80%-ზე მეტი ვერ იქნება (ალუმინის დანაფარის შემთხვევაში), თუგინდ მისი ზედაპირი სპეციალური ტექნოლოგიით იყოს დამუშავებული; ამ მაქსიმუმის არეკლვის კოეფიციენტი სპექტრის ორივე მხარეს არ უნდა იყოს 30%-ზე ნაკლები მაინც, რათა ასეთი სპექტრომეტრი გამოვიყენოთ ლაზერულ რამან-სპექტროსკოპიაში ნორმალური ინტენსიობის რამან-სპექტრების ჩასაწერად.

ზემოთ მოყვანილ სპექტროსკოპულ თეორიულ დებულებათა საფუძველზე, იმისათვის, რომ ეფექტურად გამოვიყენოთ ჩვენს მიერ რამან-სპექტრების ასაგზნებად გამიზნული ყველა ლაზერის გამოსხივების სხვადასხვა ტალღის სიგრძეები, (ცხრილი 1), ავაგეთ სამი სხვადასხვა ოპტიკური მახასიათებლის მქონე ლაზერული რამან-სისტემა. თითოეული ეს სისტემა გამიზნულია გარკვეული ჯგუფის ლაზერებთან ერთობლიობაში

სამუშაოდ ისე, რომ არ შეეცვალოთ ორმაგი მონოქრომატორების დიფრაქციულ მესერთა ბლოკები. ასეთი მეთოდი, რასაკვირველია, უფრო ძვირი სიამოვნებაა და შრომატევადია, მაგრამ სამაგიეროდ ლაზერული სისტემის პარამეტრები უფრო სტაბილურია და თავად სისტემა უფრო ფართო დიაპაზონის ექსპერიმენტულ საშუალებებს გვაძლევს. სპექტრალური დიაპაზონის ეფექტურად ვარირება სხვა მეთოდითაცაა შესაძლებელი, მაგალითად, ერთ სპექტრომეტრში დიფრაქციული მესრების ბლოკების ცვლილებით. ეს გაცილებით იაფია, განსაკუთრებით, ძვირად ღირებული საღვარგარეთის ფირმების მიერ წარმოებული სტანდარტული რამან-სისტემებისათვის, მაგრამ არაა ისეთი რადიკალური, როგორიც შესაძლებელია ჩვენი ლაბორატორიული ტიპის რამან-სისტემების გამოყენებით.

ეს მოთხოვნები განსაკუთრებით მკაცრია ინფრაწითელი რამან-სპექტრომეტრებისათვის. როგორც ვიცით (ამაზე ადრეც გვქონდა ყურადღება გამახვილებული), რამანის გაბნევა ინტენსივობით მეტად სუსტი ეფექტია. ამიტომ, მისი რეგისტრირებისათვის, განსაკუთრებით, იწ ადგენებით, აუცილებელია სისტემის ყველა ბლოკის ოპტიმიზაცია.

იწ-სპექტრომეტრი ავაგეთ შემდეგი ბლოკებით: ზემოთაღწერილი იწ-სპექტროსკოპიული ლაზერით YAG:Nd^+ , გამოსხივებით 1.06 მკმ; ორმაგი სპექტრომეტრით DFS-12, დიფრაქციული მესერით 300 შტ/მმ. ამ მესერის შტრიხების პროფილი ისეა მოჭრილი, რომ მათ მიერ კონცენტრირებული გაბნეული სინათლის ინტენსიობის მაქსიმუმი მოთავსებულია დაახლოებით 2 მკმ-ის მახლობლობაში. ეს შესანიშნავი პირობაა YAG:Nd^+ ლაზერის გამოსხივებით სტოქსის რამან-გაბნევის სპექტრების ჩასაწერად. მხოლოდ დიფრაქციული მესერის ოპტიმიზაცია არაა საკმარისი იწ-რამანის სპექტრომეტრის ფუნქციონირებისათვის. ადრე ჩვენ რამდენიმეჯერ გავუსვით ხაზი რამანის გაბნევის მთავარ პრინციპს – გაბნევის ინტენსიობის ამგზნები სიხშირის მე-4 ხარისხთან პროპორციულობას. ეს პრინციპი გვაგაღდებულებს გამოვიყენოთ ამგზნები იწ-ლაზერის დიდი სიმძლავრეები (რასაც ჩვენს მიერ კონსტრუირებული იწ-ლაზერი მთლიანად უზრუნველყოფს); სუსტი სიგნალის დასაფიქსირებლად გამოვიყენეთ ახლო ინფრაწითელი უბნის, 1.06 მკმ მახლობლობაში მაქსიმალურად მგრძნობიარე დეტექტორი. დეტექტორის პრობლემა იწ-რამან-სპექტრომეტრისათვის ყვე-

ლაზე მთავარი და გადამწყვეტია. განვიხილოთ ამიტომ ეს საკითხი უფრო დაწვრილებით.

ახლო იწ-უბანი 1-2.5 მკმ სუსტი სიგნალების დაფიქსირების თვალსაზრისით რთულია. ეს განპირობებულია იმ მიზეზით, რომ 1.2 მკმ-ის შემდეგ ყველაზე მგრძნობიარე დეტექტორების, ფოტოგამამრავლებლების მგრძნობიარობა მკვეთრად ეცემა და მათი კლასიკური, მეტალის კათოდები ამ სპექტრალურ უბანში ოთახის ტემპერატურაზე თითქმის ვეღარ აფიქსირებენ სუსტ ოპტიკურ სიგნალებს. რაც შეეხება სხვა ტიპის, ნახევარგამტარულ (ფოტოწინააღმდეგობები, ფოტოდiodები) დეტექტორებს, ისინი ნაკლებეფექტურია. ამ პრობლემის გადაჭრა რაღაც დონეზე შეიძლება მხოლოდ ფეგ-ს კათოდის გაციებით. ოპტიმალური გაციებისას მკვეთრად მცირდება ფეგ-ს ხმაურის მთავარი კომპონენტი, სიბნელის დენი, და ამიტომ ამ რეჟიმში ფეგ-ს შეუძლია იმ რამან-სიგნალების დაფიქსირება, რომლებსაც ოთახის ტემპერატურაზე ვერ გრძნობს. ამ მიზნით ავაგეთ სამი კრიოგენული, სპეციალური კონსტრუქციის კრიოსტატი, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება ფეგ-ს კათოდის გაციების სხვადასხვა პრინციპით.

პირველი კრიოსტატის მოქმედების პრინციპია ფეგ-ის კათოდის მჭიდრო კონტაქტი კრიოსტატის სიცივის გამტარ სპილენძის ბლოკთან. სიცივის გადატანის გასაძლიერებლად ვიყენებთ ვაკუუმურ საცხს სპილენძის ბლოკსა და ფეგ-ის კათოდის მინის კოლბის ნაწილს შორის. კრიოსტატის მოცულობაში მაღალი ვაკუუმის 10^{-5} მმ ვ. წ. ს. დამყარების შემდეგ, აზოტის პერანგში ვასხამთ თხევად აზოტს და გარკვეული დროის შემდეგ სპეციალური კონსტრუქციის სპილენძის გაცივების გამტარი ბლოკი იძენს სტაბილურ დაბალ ტემპერატურას. ეს ტემპერატურა ვაკუუმური საცხის წყალობით სწრაფად გადაეცემა ფეგ-ის კათოდს. ის გარემოება, რომ ფეგ მუშაობს მაღალი ძაბვის გამყოფი ბლოკის მეშვეობით და ძაბვის გამყოფი ბლოკის წინააღმდეგობები ფეგ-ის კოლბასთან ახლოსაა, ქმნის გარკვეულ სირთულეებს. ჩვენი ერთერთი კონსტრუქციით, ფეგ-ი მთლიანად, ძაბვის გამყოფი ბლოკიანად მოთავსებულია კრიოსტატის მოცულობაში და იმყოფება მაღალი ვაკუუმის პირობებში. ასეთი კონსტრუქციის კრიოსტატის გამოყენებისას საჭიროა მაღალი ვაკუუმის მუდმივად კრიტიკულ საზღვრებში შენარჩუნება. თუ ვაკუუმი ნებისმიერი მიზეზის გამო ოდნავ მაინც ამ კრიტიკულ ზღვარს დაბლა დაეცა, მოქმედებას იწყებს მაღალი ძაბვის

განმუხტვისას მომქმედი გაზური იონიზაციის კანონები და ფეგ-ის მუშაობა მკვეთრად არასტაბილური ხდება. ამ შემთხვევაში სწრაფად უნდა გავაუმჯობესოთ მაღალი ვაკუუმი. ამ სიძნელეებისა და კაპრიზების მოსახსნელად ჩვენ შევქმენით კათოდის აზოტით გაცივების იგივე პრინციპზე მომუშავე, მაგრამ კონსტრუქციულად განსხვავებული კრიოსტატი, რომელშიც მაღალ ვაკუუმში იმყოფება ფეგ-ის კოლბის მხოლოდ კათოდური და დინოდური მცირე ნაწილი. კოლბის ის ნაწილი, სადაც მაღალი ძაბვის გამყოფი ბლოკის შემადგენელი წინააღმდეგობები, კონდენსატორები და ანოდური დატვირთვის წინააღმდეგობაა დამონტაჟებული, ვაკუუმის გარეთაა, ატმოსფერულ წნევის პირობებში. კონსტრუქციულად ეს ორკამერიანი გაყოფა გადაწყვეტილია კოაქსიალური, მძლავრი, ერთიანი, სპეციალური რეზინის ვაკუუმური მანუეტით. პრაქტიკამ გვაჩვენა, რომ ასეთი კონსტრუქციისას დიდი მნიშვნელობა აქვს ფეგ-ის კოლბის კათოდური ნაწილის მჭიდრო, მაგრამ მოზომილ კონტაქტს სპილენძის მეტალის გაცივების გადამტან ბლოკთან. ეს პრობლემა გადავწყვიტეთ სპეციალური ზამბარული ფიქსატორების საშუალებებით. ფეგ-ის გაცივების ეს სისტემა, ალბათ, უფრო პროგრესულია. ამასთან, ჩვენ შევქმენით ისეთი კონსტრუქცია, რომ კათოდი რაც შეიძლება ახლოს იყოს კრიოსტატის ოპტიკური კვარცის ფანჯარასთან, საიდანაც ფეგ-ის კათოდს სპექტრომეტრის გამოსასვლელი ხვრელიდან გამოსხივების სიგნალი ეცემა. ასეთი კონსტრუქცია არ ქმნის გამოსასვლელი ხვრელიდან დიდ მანძილზე მყოფ ფეგ-ის კათოდზე სუსტი სიგნალის დამატებითი ლინზით ფოკუსირების საჭიროებას, რაც სიგნალის დანაკარგების კიდევ ერთი წყაროა. რადგანაც ცივი კათოდი კრიოსტატის კვარცის ფანჯარასთან (საიდანაც სიგნალი კათოდს ეცემა) ძალიან ახლოსაა, მაღალი ვაკუუმის შემთხვევაშიც კი, რადიაციულ თბოგადაცემის ხარჯზე კრიოსტატის კვარცის ფანჯარაზე კონდენსირდება ატმოსფეროს თბილი ჰაერი, რაც სიგნალის ინტენსიობას მკვეთრად ამცირებს. ამის გამო გარედან კრიოსტატის კვარცის ამ ფანჯარას სპეციალური მოწყობილობიდან ეუბერავთ თბილ ჰაერს და ფანჯარა მუდმივად სუფთა და გამჭვირვალეა. მინდა აღვნიშნო, რომ, როდესაც მე ეს კონსტრუქცია შევქმენი, ანალოგიურ პრინციპებზე მომუშავე ფეგ-ის გამაცივებელი კრიოსტატები მსოფლიო ლიტერატურაში არ შემხვედრია. მაშინაც და ახლაც უფრო გავრცელებულია შედარებით უფრო მარტივი კრიოსტატები, რომლებიც მუშაობენ თხევადი აზოტის ორთქლის შებერვის ციკლით.

ჩვენ ავაგეთ თხევადი აზოტის ორთქლის შებერვის ციკლზე მომუშავე ფეგ-ის გაციების კრიოსტატიც. ამ კონსტრუქციის კრიოსტატის ზოგადი პრინციპები ცნობილია, ჩვენ მხოლოდ ერთი სიახლე შემოვიტანეთ. ესაა ატმოსფეროდან ფეგ-ის ცივი კათოდის ისეთი კონსტრუქციით იზოლაცია, რომელიც კათოდს დიდი მანძილით არ დააშორებდა სპექტრომეტრის გამოსასვლელ ხვრელს. ესაა კვარცის მინისაგან დამზადებული ორმაგი კედლებიანი სპეციალური ჭიქა, თერმოსტატი. ამ ჭიქის ძირი შექმნილია ორი ოპტიკური კვარცის 80 მმ დიამეტრისა და 2.5 მმ სისქის ფანჯრისგან. ეს ორი ფანჯარა მკაცრად პარალელურად, ერთმანეთისაგან მცირე მანძილის დაშორებით, დაახლოებით 5-8 მმ, შედუღებულია კვარცის მიღებთან ისე, რომ მთლიანობაში ქმნის ორმაგ კედლიან ჭიქას. სანამ საბოლოოდ შედუღდება, ჭიქის კედლებს შორის სივრცე ევაკუირებულია ჰაერისაგან და მასში დამყარებულია მაღალი. 10^{-5} მმ ვ. წ. ს. ვაკუუმი. ეს თერმოსტატი-ჭიქა ძალიან მჭიდროდ ჩაპრესილია პენოპლასტის სექციონირებულ გარსში, რომელსაც თავის მხრივ მჭიდროდ ეკვრის გარეთა მეტალის გარსი, ფეგ-ის ეკრანი. ფეგ-ი თავისი მაღალი ძაბვის გამყოფი ბლოკით მოთავსებულია ამ ჰერმეტიკულ გარსთა ერთობლიობაში. გარსის შიგნითა სივრცეში მილით, გარკვეული დოზირებით, მიეწოდება თხევადი აზოტის ორთქლი აზოტის დიუარიდან. მეორე მილის საშუალებით კრიოსტატიდან ჰაერი პირველად და შემდეგ აზოტის ნახშირი ორთქლი გამოიდევნება ატმოსფეროში. ასეთი ციკლით ცივდება როგორც ფეგ-ის კათოდი, ასევე მისი ძაბვის გამყოფი. თერმოსტატი-ჭიქის ჩვენეული კონსტრუქციის წყალობით კათოდი ახლოსაა სპექტრომეტრის გამოსასვლელ ხვრელთან და ამიტომ დამატებითი ღინზის დაყენება არაა საჭირო. ერთადერთი, რასაც კონსტრუქცია საჭიროებს, ესაა შესასვლელი კვარცის ფანჯრების შებერვა თბილი ჰაერით, კონდენსაციის თავიდან ასაცილებლად. კონდენსაციის პრობლემას გავრცელებულ მსგავს კონსტრუქციებში აგვარებენ ფანჯარასთან დამონტაჟებული მინი-დუმელებით, მაგრამ ჩვენი აზრით თბილი ჰაერით შებერვა უფრო მოხერხებულია, კონსტრუქციაც არაა გადატვირთული.

ჩვენს იწ-რამან-სპექტრომეტრზე სიგნალის ჩასაწერად ვიყენებთ იწ-ფეგს FEU-83. მისი გაციებით ჩვენი კრიოსტატების საშუალებით მივაღწიეთ სიბნელის დენის შემცირებას სამი რიგით. პარალელურად, ღრმა გაციებისას, დაახლოებით სამჯერ ეცემა სასარგებლო სიგნალის ინტენსიობაც. ე. ი. ჩვენს მიერ კონსტრუირებული კრიოსტატების წყალობით FEU-83 სიგ-

ნაღთან ხმაურის შეფარდება გავაუმჯობესეთ დაახლოებით 300-ჯერ. ასეთი კონსტრუქციის იწ-რამან სპექტრომეტრზე დამონტაჟებამ რამანის გაბნევის სპექტრების დაფიქსირების საშუალება მოგვცა. სხვა შემთხვევაში, ფეგ-ის კათოდის გაცივების გარეშე ეს შეუძლებელია.

მესამე ბლოკი, რომელიც ჩვენს მიერ კონსტრუირებულ იწ-რამან-სპექტრომეტრს ხილულისაგან განასხვავებს, გაბნეული სინათლის შემკრები ოპტიკაა. ამ კონსტრუქციის სპექტრომეტრში იგი მხოლოდ კვარცისაა, მაშინ, როდესაც ხილულ სპექტრომეტრში მინის ოპტიკაც შეგვიძლია გამოვიყენოთ. შემკრები ოპტიკის გარდა კვარცისაა აგრეთვე ყველა სახის კრიოგენული კრიოსტატის ფანჯარაც.

აქ მინდა დავუმატო, რომ ჯერ კიდევ სამოცდაათიან წლებში ვეცადე, რამან-სპექტრები ჩამეწერა GaAs-ის ნახევარგამტარული ინჟექციური დიოდური ლაზერების გამოყენებით, რომლებიც დამზადებული იყო აკადემიკოს ბასოვის კვანტური ფიზიკის ლაბორატორიაში, პროფესორ მ. ა. პოპოვის ნახევარგამტარული ლაზერების სექტორის, დოქტორ პ. მ. ელისეევის ჯგუფში. მათთან თანამშრომლობით ჩვენ შევქმენით მეორე იწ-ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი GaAs-ის ინჟექციური ლაზერის აგზნებით. ამ პერიოდის ნახევარგამტარული ინჟექციური ლაზერები ხასიათდებოდნენ გამოსხივების ზოლის დიდი სიდიდით (დაახლოებით 1 ნმ), ლუმინესცენციის უზარმაზარი ფონით და რაც მთავარია, გამოსხივების ტალღის სიგრძის ხტუნაობის დიდი კოეფიციენტით. სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით ვეცადეთ მიგვეღო სტაბილური კარგი ხარისხის რამან-სპექტრები, მაგრამ იმდროინდელი ლაზერის ტექნიკური მახასიათებლები ამის საშუალებას არ იძლეოდა. ამის გამო ამ სასარგებლო მიმართულების განვითარება დროებით გადაიდო. იმედი გვქონდა, რომ GaAs-ის ლაზერის გამოსხივების უბანში (დაახლოებით 835.0-865.0 ნმ ინტერვალი), ფეგ-ის გაცივებით მეტი მგრძნობიარობის ხარჯზე, ვიდრე ესაა YAG:Nd³⁺-ის გამოსხივების უბნისათვის, გადავფარავდით GaAs-ის ლაზერის ტექნიკური პარამეტრების ხარვეზებს. ამჟამად მსოფლიოში ლაზერულ რამან-სპექტროსკოპიაში რამან-სპექტრების ასაგზნებად ინჟექციური ნახევარგამტარული დიოდური ლაზერების გამოყენების ეს მიმართულება ერთერთი ყველაზე საჭირო და გავრცელებული მიმართულებაა. მხოლოდ ასეთი ლაზერული ტექნოლოგიებით იკვლევენ ამჟამად სამედიცინო, ბიოლოგიური, ფარმაცევტული, ეკოლოგიური ობიექტების, კვების პროდუქტებისა თუ

ხელოვნების ნიმუშების რამან-სპექტრებს ეფექტურად. ჩვენ ამ სამუშაოების საწყის ეტაპზე ვიდექით, მაგრამ მაშინდელი საბჭოთა ტექნოლოგიები იმ მიზნის მისაღწევად, რაც ჩაფიქრებული გვქონდა, საკმარისი არ აღმოჩნდა.

ჩვენი რამან-სისტემები აგებულია 1976-78 წწ. მას შემდეგ ბევრი რამ შეიცვალა: სულ სხვა სახე მიიღო მეთოდოლოგიურმა აზროვნებამ და არ-ნახული პროგრესი განიცადა ლაზერულმა და ოპტიკურ-სპექტროსკოპულმა ტექნიკამ: განავითარეს და დაინერგა მაღალი მგრძნობიარობის მრავალარხიანი დეტექტორები, CCD; მაღალი მგრძნობიარობის ერთარხიანი ფეგ-ბი, ნახევარგამტარული შერეული კრისტალების საფუძველზე დამზადებული ფართოსპექტრალური დიაპაზონის კათოდებით, მათ შორის იწ-უბნისთვისაც. მაღალი მგრძნობიარობის ნახევარგამტარული დეტექტორი GaInAs ახლო იწ-უბნისათვის, 1-5 მკმ. იწ-უბანში სუსტი ეფექტურობის მქონე დისპერსიული სპექტრომეტრი შეცვალეს მიხელსონის ინტერფერომეტრით და წარმოიშვა თვისობრივად ახალი რამან-სისტემა, ფურიე-გარდაქმნითი რამან-სპექტრომეტრი, FT-RS. რამან-სისტემებთან შეაუღლეს ოპტიკური და ელექტრონული მოკროსკოპები და ა.შ. მოხდა მთლიანად მთელი ლაზერული სისტემის ავტომატიზაცია კომპიუტერისა და ნაირნაირი პროგრამებით.

შესაძლებლობათა ფარგლებში მაქსიმალურად ვცდილობ პროგრესს არ დავშორდე და რაც შესაძლებელია, ვანხორციელებ ლაზერული სისტემების განახლება-მოდერნიზაციას. უფრო რადიკალურს დიდი ფინანსები სჭირდება.

P.S.

მინდა საბოლოოდ შევაჯამო და რეზიუმეს სახით წარმოვადგინო ჩემს მიერ საქართველოში პირველად, 1976 წელს კონსტრუირებული სამი სხვადასხვა ტიპის ლაზერული რამან-სისტემის მხოლოდ ძირითადი განმასხვავებელი ბაზური ბლოკების ოპტიკური პარამეტრები:

პირველი ლაზერული რამან-სისტემა აგებულია ორმაგი მონოქრომატორის DFS-12 ბაზაზე. ამ მონოქრომატორში დამონტაჟებულია ორი დიფრაქციული მესერი შემდეგი პარამეტრებით: 600 შტ/მმ; შტრიხების პროფილი განაპირობებს სინათლის მაქსიმალურ კონცენტრაციას სპექტრის ყვითელ-წითელ უბანში; მესერი მუშაობს დიფრაქციის პირველ რიგში და სპექტრალური დიაპაზონი განისაზღვრება ინტერვალით, დაახლოებით 350

– 1200 ნმ, დისპერსია ტოლია 1 ნმ/მმ. სიგნალის მიმდებარე ვიწვნებთ ფეგ-ს მრავალტუტემეტალიანი კათოდით FEU-79. ამგზნები ღაზერების გამოსხივება ხილულ არეშია განლაგებული.

მეორე ღაზერული რამან-სისტემა აგებულია ორმაგი მონოქრომატორის DFS-24 ბაზაზე. ამ მონოქრომატორის დიფრაქციული მესრების პარამეტრები: 1200 შტ/მმ, სინათლის მაქსიმალური კონცენტრაცია სპექტრის იისფერულურჯ უბანში, მუშაობს სპექტრის პირველ რიგში, სპექტრალური დიაპაზონია 300 - 850 ნმ, დისპერსია 0.45 ნმ/მმ. სიგნალის მიმდებარე ვიწვნებთ ფეგ-ს მრავალტუტემეტალიანი კათოდით FEU-79. ამგზნები ღაზერების გამოსხივება ხილულ არეშია განლაგებული.

მესამე, ინფრაწითელი ღაზერული რამან-სისტემა აგებულია ორმაგი მონოქრომატორის DFS-12 ბაზაზე მესრების შემდეგი პარამეტრებით: 300 შტ/მმ, სინათლის მაქსიმალური კონცენტრაცია სპექტრის ახლო ინფრაწითელ 2 მმკ უბანში, მუშაობს სპექტრის პირველ რიგში, სპექტრალური დიაპაზონია 1 – 3 მმკ და დისპერსია დაახლოებით 1.5 ნმ/მმ ტოლია. სიგნალის მიმდებარე ვიწვნებთ ფეგ-ს ცეზიუმ-ჟანგადის კათოდით FEU-83. ამგზნები ღაზერის გამოსხივება ინფრაწითელ არეშია 1.06 მმკ და ვიწვნებთ ზემოთაღწერილ YAG:Nd⁺ ძოწის ჩვენი კონსტრუქციის ღაზერს

დისერტაციაში განხილული ზოგიერთი ექსპერიმენტი შესრულებულია აგრეთვე საზღვარგარეთული ფირმების მიერ წარმოებულ სტანდარტულ ღაზერულ რამან-სპექტრომეტრებზეც: ფრანგული ფირმის, Coderg PH-800 და ამერიკული ფირმის Brucker იწ-რამან-სპექტრომეტრზე FT-RS FRA106. პირველი დისპერსიული ტიპისაა ხილული ღაზერების აგზნებით, ხოლო მეორე აგებულია ფურიე-გარდაქმნის პრინციპზე ინფრაწითელი აგზნებით.

**თავი 5. ნახევარგამტარული მასალებისათვის ფონონების
იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაცია, ლოკალური და
ხერელისმიერი რხევების კონცეფცია და მათი
შესწავლა ზოგიერთ ნახევარგამტარში**

**5.1 ნახევარგამტარებში ფონონების კლასიფიკაციისა და მინარევების
ლოკალური და ხერელისმიერი რხევების პრინციპები**

რამანის გაბნევა და ინფრაწითელი სპექტროსკოპია შესანიშნევი მეთოდებია ნახევარგამტარებისა და საერთოდ უამრავი სახეობის ქიმიური ნაერთების სტრუქტურათა და მოლეკულური ბმების დასახასიათებლად. ნახევარგამტარებში სტრუქტურათა იდენტიფიკაციის მიზნით დიდი მნიშვნელობა გააჩნია ფონონების იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაციას. ე. ი. ჩვენ უნდა დავახარისხოთ ფონონები - როგორი სიმეტრიის, ტიპის და რა რაოდენობის არიან თეორიულად. ამას თეორიულ-ჯგუფური ანალიზის საშუალებით ვაწარმოებთ. ამის შემდეგ ექსპერიმენტალურად, ინფრაწითელი და რამანის სპექტრების ჩაწერის შედეგად მიღებულ სპექტრებს ვუდარებთ თეორიულ-ჯგუფური ანალიზის საფუძველზე ნაწინასწარმეტყველებ ფონონების პიკების რაოდენობას. რამან-სპექტროსკოპიის საშუალებით ექსპერიმენტალურად ვაწარმოებთ ორიენტირებული მონოკრისტალების პოლარიზაციულ გაზომვებს და ვახარისხებთ ფონონებს მათი სიმეტრიისა და ტიპების მიხედვით. პოლარიზაციული რამან-სპექტრების ანალიზისას მხედველობაში ვიღებთ, რომელი სიმეტრიის გაბნევის ტენზორისა და შესატყვისი პოლარიზაციული ექსპერიმენტების კონფიგურაციებისას არიან გამოვლენილნი ესა თუ ის ფონონების ჯგუფები. თეორიულ-ჯგუფური ანალიზის საფუძველზე ვიკვლევთ, რომელი ფონონია აქტიური ინფრაწითელ სპექტრებში და რომელი რამანის გაბნევაში. ასეთი პროცედურების გონივრულად შეჯერების შემდეგ შედგება საბოლოო ცხრილი, სადაც ყველა ფონონი კლასიფიცირებული და იდენტიფიცირებულია. იმისათვის, რომ დავიწყოთ თეორიულ-ჯგუფური ანალიზი, თავდაპირველად გვჭირდება, რენტგენის მონაცემებით ან თეორიული გამოთვლებით ვიცოდეთ, რომელ კრისტალურ სიმეტრიას მიეკუთვნება გამოსაკვლევი ნახევარგამტარი, კრისტალი. ეს საჭიროა იმიტომ, რომ

სწორედ კრისტალური სიმეტრიის მიხედვითაა შედგენილი ყველა ის ფონონების საიდენტიფიკაციო ცხრილი, რომლებსაც ვიყენებთ თეორიულ-ჯგუფური ანალიზის პროცესში.

სრულდება საწინააღმდეგო სპექტროსკოპული ამოცანაც. როდესაც არა გვაქვს კრისტალის სიმეტრიის მონაცემები, პოლარიზაციული რამან-სპექტრებისა და ინფრაწითელი სპექტრების საშუალებით ვადგენთ გამო-საკვლევი ნახევარგამტარის ალბათურ სტრუქტურას.

შერჩევის წესის თანახმად, ზოგიერთი მოლეკულის რხევების ნაწილი აქტიურია ინფრაწითელ სპექტროსკოპიაში, ნაწილი კი რამან-სპექტროსკოპიაში. ასე რომ, ეს ორი მეთოდი ერთმანეთს ავსებს და ორივე სპექტრული მეთოდით მიღებული ინფორმაცია ნივთიერების შიგამოლეკუ-ლური რხევების შესახებ სრულია.

რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენებისას ქიმიკოსები და ბიოლოგები, ერ-თის მხრივ, და ფიზიკოსები, მეორეს მხრივ, ორი სხვადასხვა მიდგომით სარგებლობენ: ქიმიკოსები, განსაკუთრებით ორგანიკოსები ნივთიერებათა ანალიზისას იყენებენ მოლეკულის ე.წ. წერტილოვანი ჯგუფის სიმეტრიის ცნებაზე დაფუძნებულ თეორიულ აპარატს. ფიზიკოსები კი უპირატესობას ე.წ. ფაქტორ-ჯგუფურ ანალიზს ანიჭებენ. თუმცა ქიმიკოსთა ის ნაწილი, რომელსაც უხდება მოლეკულური კრისტალების, პოლიმერების ან არაორ-განული კრისტალების შესწავლა, იძულებულია ფაქტორ-ჯგუფური ანალ-იზიც გამოიყენოს. გარდა ამისა, ფიზიკოსისათვის კრისტალებში რხევების გავრცელება ფონონებია, ქიმიკოსი კი ძირითადად ეხება მოლეკულის შე-მადგენელი ატომების რხევებს და მათი დამაკავშირებელი ქიმიური ბმების ცვლილებებს ამ რხევების დროს.

ასეთი მეთოდებით შევისწავლეთ ნახევარგამტარულ სუფთა ბუნებრივ მინერალ წითელ სინგურში, $\alpha\text{-HgS}$ (კინოვარი), პირველი რიგის ფონონები. მოვახდინეთ მათი კლასიფიკაცია და განვსაზღვრეთ ფონონების სიხ-შირეები. ამის შემდეგ გამოვიკვლიეთ “ჭუჭყიანი”, სელენის იზომორფული მინარევით ლეგირებული კინოვარი და პირველად აღმოვაჩინეთ სელენის ხვრელისმიერი რხევა.

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია და რამანის გაბნევა მშვენიერი მეთო-დებია მყარ სხეულებში მინარევების აღმოსაჩენად. განსაკუთრებით მარ-ტივია იწ-სპექტრებით წვრილი მინარევების განსაზღვრა, რომელთა თე-ორიული აღწერაც თავსდება წყალბადურ მოდელებში. ასეთ შემთხვევაში

მინარევის რადიუსი მოიცავს მატრიცული კრისტალის მესერის მხოლოდ რამდენიმე მუდმივას. მინარევის პოტენციალი თითქმის იგივეა, რაც ერთი პროტონის საბოლოო მუხტის კულონური პოტენციალი. ეს სურათი ანალოგიურია წყალბადის ატომისა, რომელსაც გააჩნია ელექტრონი ეფექტური მასით m^* და ეს წყალბადის ატომი ჩაძირულია გარემოში დი-ელექტრიკული მუდმივათი ϵ . ეს ორი ფაქტორი ადვილად აკმაყოფილებს ბორის წყალბადის მოდელს და შედეგად მივიღებთ კრისტალურ მატრიცაში წვრილი მინარევის იონიზაციის ენერგიას

$$E_d = \frac{13.6m^*}{\epsilon_0\epsilon^2 m_0} (eV) \quad (5.1)$$

და რადიუსს მინარევის ძირითადი დონისათვის

$$a_d = 0.053 \frac{\epsilon_0 \epsilon m_0}{m^*} (nm). \quad (5.2)$$

მაგალითისათვის, GaAs-ის შემთხვევაში $a_d = 17$ ნმ. ამიტომ დონორი ვრცელდება GaAs-ის მესერის მუდმივას რამდენიმე მანძილზე და ამტკიცებს თეორიის კანონიერებას. GaAs-ისათვის $E_d = 5.3 \text{ meV} = 43 \text{ cm}^{-1}$. ეს ნიშნავს, რომ მხოლოდ ინფრაწითელ ფოტონებს შეუძლიათ მინარევეების იონიზაცია ან ელექტრონების გადაყვანა ერთერთ ადგზნებულ წყალბადურ დონეზე, რაც ექსპერიმენტებისას წარმოქმნის მახასიათებელი შთანთქმის ერთ სპექტრალურ ზოლს ან ამ ზოლების სერიას.

ზემოთგანხილული მარტივი თეორია არ სრულდება ძლიერადბმული მინარევეებისათვის, რომელთა რადიუსი ლოკალიზებულია კრისტალური მესერის პარამეტრის სიდიდეზე. ასეთ შემთხვევაში უკვე ელექტროსტატიკური პოტენციალი განსხვავდება კულონური ფორმისაგან. ამ შემთხვევაში შემოდის ე.წ. ცენტრალური უჯრედის შესწორება, რომელიც იწვევს იონიზაციის ენერგიის წანაცვლებას. ეს შესწორება ახასიათებს ცალკეულ მინარევეებს და ის თავად შეიცავს მინარევის მახასიათებელ ინფორმაციას. მარტივ წყალბადურ თეორიას სხვა პრობლემებიც გააჩნია, მაგრამ იგი მეტად სასარგებლო სასტარტო წერტილია წვრილი მინარევეების ინფრაწითელი ფოტოაგზნებით ანალიზისათვის.

მეორე გზა მინარევების აღმოჩენისა მყარ სხეულებში მდგომარეობს მინარევების რხევითი მოდების ანალიზში. როგორც ცნობილია, მყარ სხეულებში მესერის პერიოდული სტრუქტურის გამო მასში ვრცელდება ფონონური რხევები. როდესაც მყარ სხეულში შეგვეყავს სხვადასხვა სახის მინარევი, მასში მესერის პერიოდულობა მცირედ ირღვევა და მყარ სხეულში შეიძლება წარმოიშვას ახალი, ლოკალური რხევა. წრფივი ჯაჭვური მოდელის თანახმად $\mathbf{K} = 0$ მახლობლად TO ოპტიკური სიხშირე მაქსიმალური დაშვებული სიხშირეა. თუ ჯაჭვში ატომს ჩავანაცვლებთ უფრო მსუბუქი მინარევის ატომით M_{imp} , ხოლო ძალის მუდმივას ცვლილება უმნიშვნელო იქნება, მაშინ მინარევის მახასიათებელი სიხშირე გამოისახება ფორმულით:

$$\omega_{imp} = \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_{imp}} + \frac{1}{\chi M_{nn}} \right)} \quad (5.3)$$

სადაც M_{nn} კრისტალის ატომის მასაა, განთავსებული მინარევის ახლო მეზობლად, რომელიც ურთიერთმოქმედებს მინარევის ატომთან, ხოლო χ პარამეტრია, რომელიც ასახავს კავშირების ურთიერთმოქმედების გეომეტრიულ დეტალებს. მთავარი, რომელიც (5.3) ფორმულიდან გამოდინარეობს ისაა, რომ $\omega_{imp} > \omega_{MAX} = \omega_{TO}$. ეს ნიშნავს, რომ მინარევთან დაკავშირებული რხევები მთელ კრისტალში ფონონების მსგავსად ვერ გავრცელდება. შესაბამისად, იგი არის ლოკალური რხევითი მოდა (LVM). ლოკალური რხევის ამპლიტუდა პროპორციულია მინარევების კონცენტრაციისა, რაც მინარევების რაოდენობრივი ანალიზის ჩატარების შესაძლებლობას იძლევა. საერთოდ, რაოდენობრივი ანალიზით თუ მის გარეშე, ლოკალური რხევები კარგი მეთოდია ნახევარგამტარებში მინარევების აღმოჩენისა.

იწ-სპექტროსკოპიით იდეალური ნახევარგამტარული მესერის რხევების სიხშირეების განსაზღვრა საკმაოდ შრომატევადია, თანაც, გასწვრივი ფონონის სიხშირის მისაღებად უნდა გვექონდეს მაღალმომიანი ნახევარგამტარი, რომ დენის თავისუფალი გადამტანების კონცენტრაცია მინიმალური იყოს. დეფექტების ლოკალური და ხერელისმიერი სიხშირეების განსაზღვრისთვისაც იგივე პრობლემებია გადასალახი. სულ სხვა სიტუაციაა რა-

მანის გაბნევისას. ეს არის ყველაზე პირდაპირი და ზუსტი ოპტიკური მეთოდი, როგორც იდეალური მესერის რხევათა სიხშირეების, ასევე დეფექტების, მინარევების ლოკალური და ხერხელისმიერი რხევების შესასწავლად.

იდეალური კრისტალების ფიზიკური თვისებები ხშირ შემთხვევებში განპირობებულია ამ კრისტალებში დეფექტების არსებობით. ეს დეფექტები შეიძლება სხვადასხვა ტიპის იყოს: დაწყებული ელემენტარული, წერტილოვანი დეფექტიდან, რომელიც წარმოადგენს მესერის ძირითადი ერთეული ატომის იზოტოპურ ჩანაცვლებას სხვა ატომით, დამთავრებული კრისტალური მესერის სრული მოუწესრიგებლობით – კლასტერების სხვადასხვა კომბინაციებით. დეფექტების ასეთი ნაირსახეობა მკვეთრად მოქმედებს კრისტალების მექანიკურ, თერმულ, ელექტრულ, მაგნიტურ, ოპტიკურ თვისებებზე.

კრისტალური მესერის დეფექტების ფიზიკური ბუნების გამოკვლევის სირთულე ძირითადად მათ ნაირსახეობასა და არასტაბილურობაშია (დროთა განმავლობაში მათ შეიძლება წარმოქმნან კომპლექსები, ასოციაციები და ა. შ.). ამ სირთულეების თავიდან ასაცილებლად მათი შეწავლა უნდა დაეწყოთ მარტივი დეფექტებიდან. ასეთია იზოტოპურად ჩანაცვლებადი დეფექტი, როდესაც ჩანაცვლებელი და ჩამნაცვლებელი ატომები მიეკუთვნებიან ელემენტების მენდელეევის პერიოდული სისტემის ერთიდაიგივე ჯგუფს. ამ მიახლოებაში კრისტალური მესერის დეფექტად მოიაზრება მხოლოდ მასური დეფექტი, გამოწვეული ატომების ჩანაცვლებით, ხოლო ატომებს შორის მოქმედი დრეკადობის ძალის კონსტანტები პრაქტიკულად უცვლელი რჩება.

კრისტალების ელექტრული, ფოტოელექტრული, თერმოელექტრული, ოპტიკური (ელექტრონული პროცესები) თვისებების შესწავლა იძლევა მხოლოდ დეფექტების ბუნების შესწავლის ირიბ საშუალებას. მეორეს მხრივ, კრისტალების ოპტიკური თვისებების შესწავლა, რომლებიც დაკავშირებულია კრისტალური მესერის რხევის დინამიკის გამოკვლევებთან, წარმოადგენს დეფექტების ფიზიკური ბუნებისა და სიმეტრიის შესწავლის პირდაპირ მეთოდს. ასეთი ოპტიკური მეთოდებია შორეული ინფრაწითელი სპექტროსკოპია (იწ-სპექტროსკოპია) და ლაზერებით აგზნებული რამანის გაბნევა (ლრგ), ლაზერული რამან სპექტროსკოპია (ლრს).

უმარტივესი მასური დეფექტის შემთხვევაში, კრისტალური მესერის რხევების თვისებებს განსაზღვრავს მასური დეფექტის პარამეტრი $\varepsilon = 1 - m'/m$, სადაც m – კრისტალური მესერის ძირითადი ატომის მასაა, ხოლო m' – ჩანაცვლებული მინარევული ატომის მასაა. ამ მასური პარამეტრის ნიშანზე და სიდიდეზეა დამოკიდებული კრისტალური მესერის რხევათა თვისებები, კერძოდ, როგორი ტიპის დეფექტური რხევითი მოდა გამომჟღავნდება ექსპერიმენტსა და თეორიულ გამოთვლებში. დეფექტი ამჟღავნებს ლოკალურ რხევას, როდესაც მძიმე მესერის ატომი ჩანაცვლდება მინარევის მსუბუქი ატომით, ე. ი. $\varepsilon > \varepsilon_{\text{კრ}}$ ($\varepsilon_{\text{კრ}}$ რაღაც კრიტიკული სიდიდეა ε პარამეტრისა). ლოკალური რხევის სიხშირე ყოველთვის წარმოიქმნება ოპტიკური შტოს მაქსიმუმის ზევით. ლოკალური რხევის სპეციალური გამოვლინებაა ხერელისმიერი რხევა. იგი წარმოიქმნება მესერის რხევებში იმ შემთხვევაში, თუ მესერის მსუბუქი ატომი ჩანაცვლდება უფრო მძიმე მინარევული ატომით. მისი სიხშირე აღიძვრება ოპტიკური შტოს მინიმუმის ქვევით და გარდა ამისა, მისი წარმოქმნის აუცილებელი პირობაა ხერელის არსებობა ოპტიკურ და აკუსტიკურ შტოებს შორის (მდგომარეობათა სიმკვრივის ნულოვანი მნიშვნელობით). თუ დეფექტის რხევათა სიხშირე მოთავსებულია მცირე სიდიდის მდგომარეობათა სიმკვრივის, მაგრამ არა ნულოვანი სიმკვრივის ინტერვალში, მაშინ ვამბობთ, რომ კრისტალურ მესერში დეფექტები წარმოქმნიან რეზონანსულ, ანუ კვაზილოკალურ რხევებს. ამ შემთხვევაში ლოკალური რხევები არ წარმოიქმნება, მაგრამ ადგილი აქვს ძირითადი კრისტალური მესერის რხევათა სპექტრალური ზოლების სიხშირეთა ცვლილებებს. ასეთი სიტუაცია წარმოიქმნება, როდესაც კრისტალური მესერის ატომი ჩანაცვლდება თითქმის მისი ტოლი მინარევული ატომის მასით.

ატომების ლოკალური რხევების ექსპერიმენტულად დასაფიქსირებლად სასურველია მათი შესწავლა ორფონონიან მდგომარეობათა სიმკვრივეთა ინტერვალის ზევით; ე. ი. როდესაც ლოკალური რხევა $\omega_{\text{lok}} > 2\omega_{\text{TO}}$ (ω_{TO} – კრისტალური მესერის განივი ოპტიკური ფონონის რხევის სიხშირეა). ხერელისმიერი რხევების ექსპერიმენტულად აღმოჩენა საკმაოდ ძნელი და იშვიათია მისი წინაპირობების საკმაოდ სიმკაცრის გამო.

კრისტალური მესერის რხევის თეორია, როდესაც მესერი შეიცავს დეფექტებს, მარტივია თუ განვიხილავთ “მასური დეფექტის” მიახლოებაში. ამ შემთხვევაში გრინის ფუნქციის ტექნიკის გამოყენებით შესაძლებელია გა-

მოვთვალთ დეფექტების რხევების სიხშირეები შემდეგი სეკულარული განტოლებიდან:

$$\det|E-G(\omega)C(\omega)|=0 \quad (5.4)$$

სადაც $G(\omega)$ – იდეალური კრისტალის გრინის ფუნქციის მატრიცაა, $C(\omega)$ – დეფექტებით ინდუცირებული შეშფოთების მატრიცაა და E – ერთეულოვანი მატრიცაა.

გრინის ფუნქცია იდეალური მესერისათვის შეგვიძლია მივიღოთ კრისტალის ფონონური მდგომარეობების სიმკვრივიდან $\rho(\omega)$:

$$G(\omega) = \int_0^{\omega_M} \frac{\nu(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2} + i \frac{\pi}{2\omega} \nu(\omega) \quad (5.5)$$

ამრიგად, თუ გვეცოდინება მდგომარეობათა სიმკვრივები (და შესაბამისად, გრინის ფუნქცია), ჩვენ შეგვიძლია განვსაზღვროთ ლოკალური რხევების სიხშირეები მარტივი განტოლებიდან:

$$\varepsilon \omega^2 G_1(\omega) = 1 \quad (5.6)$$

სადაც $G_1(\omega)$ – გრინის ფუნქციის $G(\omega)$ რეალური ნაწილია.

ფონონების მდგომარეობათა სიმკვრივები $\rho(\omega)$ შეიძლება განვსაზღვროთ ცივი ნეიტრონების გაბნევით და რენტგენის ექსპერიმენტებიდან. მეორეს მხრივ, მათი გამოთვლა თეორიულადაცაა შესაძლებელი. ეს პრობლემა გადაწყვეტილი იქნა თუთიის კრიალას სტრუქტურის ნახევარგამტარებისათვის გრინის ფუნქციის ტექნიკის გამოყენებით [32]. ამ შრომაში დაადგინეს პარამეტრ ε დამოკიდებულება ლოკალური და ხერეღისმიერი რხევების სიხშირეებთან. გამოთვლები შესრულდა მოდიფიცირებული ხუსტი იონის მოდელის გამოყენებით. ეს მოდელი ითვალისწინებს, რომ ზიგეტის მიერ შემოღებულ იონის ეფექტურ მუხტში მხედველობაშია მიღებული ყველა მოკლე რადიუსის არაცენტრალური ძალები, ისევე როგორც მეორე მეზობლისა და ყველა გრძელი რადიუსის ძალები. გარდა ამისა, გათვალისწინებულია დრეკადობის სამი მუდმივა.

5.2 კინოვარის, α -HgS პირველი რიგის ფონონების

იდენტიფიკაცია-კლასიფიკაცია

ტრიგონალური ვერცხლისწლის სულფიდის კრისტალური მესერის რხევითი სპექტრი შესწავლილი იყო სხვადასხვა ავტორთა მიერ [24-28] როგორც იწ-სპექტროსკოპიით, ასევე ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით. აღნიშნულ სამუშაოებში არსებობს შეუსაბამობა ფონონების იდენტიფიკაციის საკითხში. მაგალითად, [26]-ში ფონონის პიკი, რომელიც მდებარეობს 202 სმ^{-1} სიხშირეზე, მიაკუთვნეს E ტიპის რხევას, ხოლო [25]-ში ამ სიხშირეზე ფონონური პიკი საერთოდ ვერ აღმოაჩინეს.

საერთაშორისო ლიტერატურის მონაცემების შედარებამ გვაჩვენა, რომ კინოვარის რამან-სპექტრების იდენტიფიკაციისას არსებობდა ფონონების მიკუთვნების განსხვავებული ვერსიები. ყველა ეს მონაცემი ეყრდნობოდა ბუნებრივი მინერალების გამოკვლევას და არცერთ მათგანში არ იყო აღნიშნული მათი სისუფთავის ხარისხი. სწორედ ამ მიზნით, ჩვენ შევისწავლეთ სხვადასხვა საბადოდან მოპოვებული კინოვარები და მათი სისუფთავე წინასწარ შემოწმებული გვექონდა ელექტრონული პარამაგნიტული რეზონანსისა და რენტგენის საშუალებით. ამავე დროს გაგვაჩნდა ლაბორატორიული წესით მიღებული კინოვარიც, რომელიც სპეციალურად არ იყო ლეგირებული რაიმე მინარევით. მისი რამან-სპექტრების შესწავლით დავრწმუნდით ბუნებრივი სუფთა მინერალის რამან-სპექტრებთან მის აბსოლუტურ თანხვედრაში.

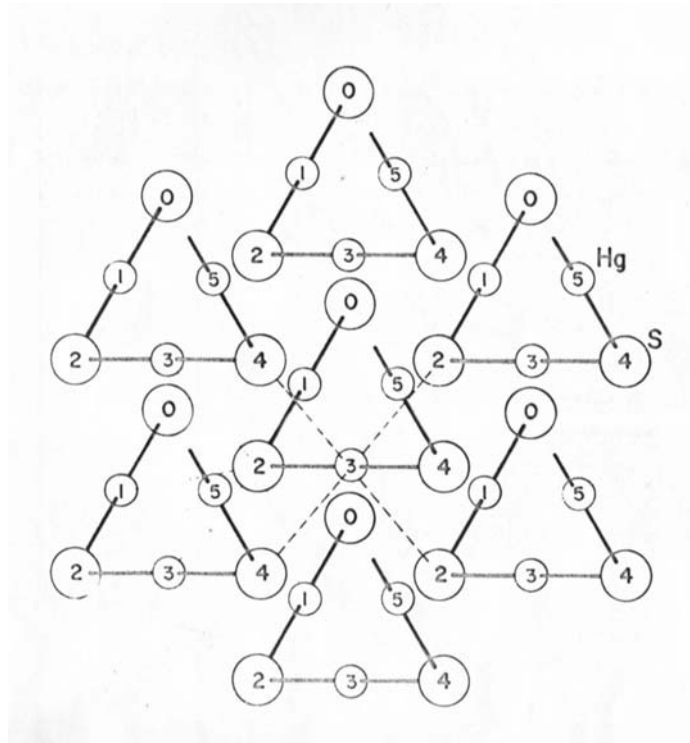
სხვა სამუშაოებისაგან განსხვავებით, ჩვენი გამოკვლევის თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის ბუნებრივი მინერალები ტერიტორიულად დიდი მანძილით დაშორებული და სხვადასხვა ბუნებრივი კლიმატური პირობების მქონე სხვადასხვა გეოლოგიური საბადოებიდან. ასეთი მიდგომის მიზანია დავადგინოთ სუფთა კინოვარის ზუსტი მახასიათებელი რამან-სპექტრი და ავსსნათ ზედმეტი პიკების წარმოქმნის მიზეზები.

ბოლო დროს რამან-სპექტროსკოპიის ტექნიკის განვითარებამ შესაძლებელი გახადა მისი გამოყენება ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ეპოქების ხელოვნების ნიმუშების შესწავლის მიზნით. მაგალითად სამუშაოებში [163-165] რგ შესწავლილი იქნა ეგვიპტური, იტალიური, ესპანური, ჩინური ფაიფურის, ფერწერული, და სასულიერო ხელოვნების ნიმუშები. ამ შრომებში

რამან-ტექნიკით იდენტიფიცირებულ იქნა იმდროინდელი საღებავების პიგმენტები. გაშიფრულ იქნა ფერთა გამების შექმნის ტექნიკის ზოგიერთი საიდუმლოებანი. აღმოჩნდა, რომ ამ ფერების უმეტესი ნაწილი მიღებულია ბუნებრივი მინერალების საფუძველზე წარმოებული პიგმენტების საშუალებით. ამ პიგმენტებიდან კინოვარი გამოყენებულია როგორც ერთერთი მთავარი საშუალება წითელი ფერების მისაღებად. ოქროსფერი შეფერილობისათვის კი ძალიან ხშირადაა გამოყენებული მინერალი რეალგარი AsS. დროთა განმავლობაში წითელი კინოვარის პიგმენტმა შეიძლება განიცადოს დეგრადაცია, გადავიდეს მეტაცინაბარიტის ფაზურ მდგომარეობაში და ადრე არსებული ნათელი წითელი ფერები გაშუქდეს, გადავიდეს შავ ფერებში. ჩვენ აქ წინასწარ დავძენთ, რომ წითელი კინოვარის ფერი მკვეთრად იცვლება სელენის მინარევის დამატებითაც და მისი კონცენტრაციის გაზრდით სულ უფრო და უფრო მუქდება. როდესაც კონცენტრაცია 1% და მეტია, კინოვარი ხდება გაუმჭვირვალე. 0.36%-მდე სელენის მინარევის შემცველობა არ იწვევს კინოვარის წითელი ფერის დაკარგვას. ამ თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია HgS-ის ყველა ალოტროპული მდგომარეობისა და დაბინძურების რამან-სპექტრებით იდენტიფიკაცია. ეს მნიშვნელოვანია ხელოვნების ნიმუშების რამან-სპექტრებით ანალიზის დროსაც პიგმენტების კლასიფიკაციის მიზნით.

მეორე მიზანი მდგომარეობს დავადგინოთ, შესაძლებელია თუ არა ბუნებრივი მინერალის კინოვარის რამან-სპექტრები გამოყენებული იქნას საბადოების ალბათური იდენტიფიკაციის ერთერთ საშუალებად. მაგალითად, შრომაში [164] შესწავლილი იყო ხელოვნების ნიმუშის, მეფე ჰეროდეს სასახლის კედლების მოხატულობათა ფერები. ანალიზი შესრულდა SEM მიკროსკოპისა და რამან-სპექტროსკოპიის საშუალებებით და იდენტიფიცირებული იქნა კინოვარის პიგმენტი. სპექტრების ინფორმაციაზე დაყრდნობით გაირკვა, რომ პიგმენტი არ იყო დამზადებული ესპანეთის ანტიკური ხანის ალმადინის კინოვარის საბადოდან მოპოვებული მინერალის ბაზაზე. ალბათურ წყაროებად განისაზღვრა ესპანეთის საბადო ტარნა, ჩინეთის ჰუნანის პროვინცია და იტალიის ტოსკანის მონტე ამიატას კინოვარის საბადოები. სწორედ ამ საბადოებიდან მოპოვებული კინოვარის მინერალების რამან-სპექტრები შეადარეს მეფე ჰეროდეს სასახლის კედლების მოხატულობათა სინჯებიდან მიღებულ რამან-სპექტრებს.

A^2B^6 ჯგუფის თითოეული ორმაგი ნახევარგამტარი, რომელიც ნორმალურ პირობებში (ოთახის ტემპერატურა, ატმოსფერული წნევა) კრისტალდება Zn, Cd, Hg ურთირთმოქმედებით S, Se, Te-თან, ერთი გამონაკლისის გარდა წარმოქმნის თუთიის (Td^2) ან ვიურციტის (C_{6v}^4) სტრუქტურას. ეს



ნახ. 5.1 კინოვარის სტრუქტურის სქემატური ხედი c ღერძის გასწვრივ

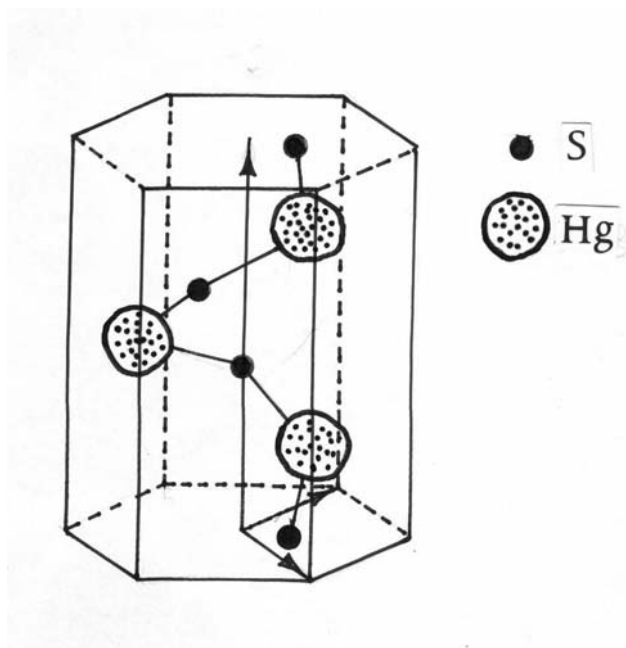
ერთადერთი გამონაკლისია წითელი კინოვარი, მინერალი სინგური, α -HgS. იგი ნორმალურ პირობებში სტაბილურ ფორმას წარმოქმნის D_{3d}^4 სიმეტრიის სტრუქტურის სახით, რომელიც ორატომიანი ანალოგია ტრიგონალური ელემენტარული ნახევარგამტარებისა Se და Te. ტრიგონალური α -HgS შედგება ჰელიკონური $Hg-S-Hg-S$ სპირალებისაგან, რომლებიც პარალელურადაა განთავსებული მესამე რიგის c-ღერძის მიმართ. ატომებს შორის მანძილი სპირალში $Hg-S=2,36 \text{ \AA}$, ხოლო სპირალებს შორის უმოკლესი მანძილია $3.2 \text{ \AA}$ [24]. ამ სტრუქტურის სქემატური ხედი c ღერძის გასწვრივ მოცემულია ნახ. 5.1-ზე.

წითელი სინგური მიეკუთვნება D_{3d}^4 სივრცით ჯგუფს და მისი ექვივალენტური წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფის D_3 მახასიათებელთა ტიპები მოყვანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2 წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფის D_3 მახასიათებელთა ტიპები

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	Basis functions	N_0	Raman active	Infrared active
A_1	1	1	1	$Z^2; X^2+Y^2$	2	Yes	No
A_2	1	1	-1	Z	3	No	Yes
E	2	-1	0	$(X,Y); (X^2-Y^2, -2XY); (YZ, -ZX)$	5	Yes	Yes

α -HgS სტრუქტურა შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ როგორც NaCl-ის დეფორმირებული სტრუქტურა. წითელი სინგურის ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედი, რომელიც შეიცავს HgS-ის სამ მოლეკულას, ნახვენებია ნახ. 5.2-ზე.



ნახ. 5.2 წითელი სინგურის ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედი

ვერცხლისწყლის სულფიდის ბუნებაში გვხვდება ორი მოდიფიკაციით: მაღალტემპერატურული β -ფაზა-მეტაცინაბარიტი თუთიის კრიალას სტრუქტურით და დაბალტემპერატურული α -ფაზა-წითელი სინგური ტრიგონალური ელემენტარული უჯრედით. $280-340^\circ\text{C}$ ინტერვალში მდებარეობს ფაზური გადასვლის წერტილი [24], ამიტომ ერთობ ძნელია ლა-

ბორატორიულ პირობებში ამ კრისტალების გაზრდა და იძულებული ვი-
ყავით ძირითადად გვემუშავა ბუნებრივ მინერალებზე.

ფაქტორ-ჯგუფური ანალიზი α -HgS ფონონებისათვის ბრილიუენის
ზონის ცენტრში $K=0$, გვაძლევს ფონონების შემდეგ კლასიფიკაციას
რხევის ტიპების მიხედვით:

$$U=2A+3A_1+5E \quad (5.7)$$

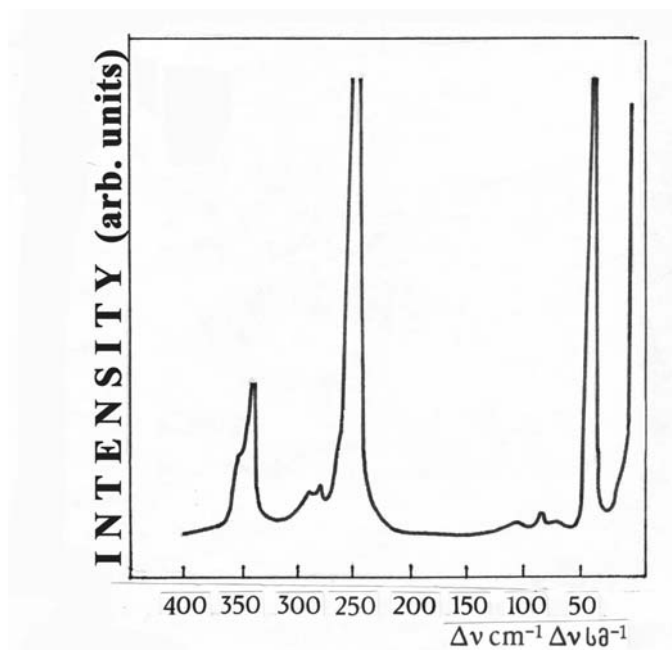
ამ ფორმულაში ორი A ტიპის სრულიად სიმეტრიული რხევა აქტიურია
მხოლოდ რგ-სპექტრებში, სამი ტიპის A_1 ანტისიმეტრიული რხევა არააქტი-
ურია რგ, მაგრამ აქტიურია იწ-სპექტრებში, ხოლო ორჯერადად გადაგ-
ვარებული ხუთი ტიპის E რხევა ერთდროულად აქტიურია როგორც რგ,
ასევე იწ-სპექტრებში.

გამოკვლევის მიზნით მოვაგროვეთ სამი კატეგორიის ბუნებრივი
კრისტალები α -HgS: პირველი კატეგორია კრისტალებისა ნიკიტოვკის სა-
ბადოდან წარმოადგენდნენ ორეულებს, რომლებიც არ შეიცავდნენ სელენის
მინარევებს და ამიტომ ისინი მივაკუთვნეთ სუფთა, უმინარევო
კრისტალებს. კრისტალების მეორე კატეგორია, მიღებული ხაიდარკანის სა-
ბადოდან, შეიცავდნენ სელენის მინარევს სხვადასხვა კონცენტრაციით -
0.1%, 0.26%, 0.56% და 1%. ამ კრისტალებში სელენის კონცენტრაციები გან-
საზღვრული იყო ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსით (ეპრ) და
რენტგენოფაზური ანალიზით. ეს კრისტალები პოლიკრისტალური იყო. მე-
სამე კატეგორია α -HgS კრისტალებისა საქართველოს აფხაზეთისა და
რაჭის საბადოებიდან იყო.

რგ სპექტრებს ვწერდით ორმაგი მონოქრომატორის DFS-24 ბაზაზე აგე-
ბული ლაბორატორიული ტიპის რამან-სპექტრომეტრზე. ინფრაწითელი
ლაზერის აგზნებით რამან-სპექტრების ჩაწერას კი ვაწარმოებდით როგორც
ჩვენი კონსტრუქციის ინფრაწითელ ლაზერულ რამან-სპექტრომეტრზე,
ასევე “ბრუკერის” ფირმის სტანდარტულ, ფურიე გარდაქმნით რამან-
სპექტრომეტრზე FRA106. აგზნების წყაროებად გამოიყენებოდა ჰელიუმ-
ნეონის ლაზერის გამოსხივება $\lambda_L=632.8$ ნმ, კრიპტონის ლაზერის გამოსხ-
ივება $\lambda_L=568.2$ ნმ და ინფრაწითელი ლაზერის YAG:Nd⁺ გამოსხივება 1.06
მკმ. სიგნალის მიმღებად ვიყენებდით FEU-79, აზოტის ტემპერატურაზე გა-

ციებულ FEU-83 და GaInAs ნახევარგამტარულ დეტექტორს, რომელიც ცივდებოდა აზოტის ტემპერატურაზე. რეგისტრაციას ვაწარმოებდით ფოტონების დათვლის სისტემით. რგ სპექტრების ჩაწერა ხდებოდა 298⁰ და 80⁰K ტემპერატურებზე.

უმინარეო α -HgS-ის აკრძალული ზონის სიგანე 298⁰K-ზე 2.1 ევ-ია [166]. ამიტომ ამ კრისტალში რგ-ის ასაგზნებად $\lambda=632.8$ ნმ (კვანტის ენერგია 1.96 ევ) გამოყენება მეტად მომგებიანია სიგნალის გაძლიერების მიზნით - ადგილი აქვს წინარეზონანსულ გაძლიერებას. ასეთივე, უფრო კარგი სიტუაციაა, როდესაც α -HgS რგ სპექტრს ვწერთ $\lambda_L=568.2$ ნმ (კვანტის ენერგია 2.18 ევ) აგზნებით 80⁰K-ზე. აზოტის ტემპერატურაზე α -HgS აკრძალული ზონის სიგანე ტოლია 2.23 ევ. რეზონანსული და წინარეზონანსული ეფექტებისაგან თავის დაღწევის მიზნით (თუ რამანის სპექტრების ჩაწერისას არსებობდა მათი ზეგავლენა) კი კინოვარის რამან-სპექტრებს ვწერდით ინფრაწითელი ღაზერის აგზნებით, 1.06 მკმ.



ნახ. 5.3 α -HgS რგ სპექტრი. აგზნება $\lambda_L=632.8$ ნმ

ნახ. 5.3-ზე მოყვანილია რგ სპექტრი სუფთა α -HgS-სთვის, ჩაწერილი $\lambda_L=632.8$ ნმ აგზნებით ოთახის ტემპერატურაზე. აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილმა რამან-სპექტრებმა გვიჩვენა, რომ სპექტრალურ უბანში 50-200

სმ⁻¹ არსებული სუსტი ინტენსიობის სპექტრალური ზოლები მეორე რიგის ფონონებს მიეკუთვნება. გარდა ამისა, აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილი რამან-სპექტრების სპექტრალური ხაზები წანაცვლებულია მაღალი სიხშირეებისაკენ ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერილი სპექტრებისაგან განსხვავებით და ამ ზოლების ნახევარსიგანეები მკვეთრად დავიწროებულია.

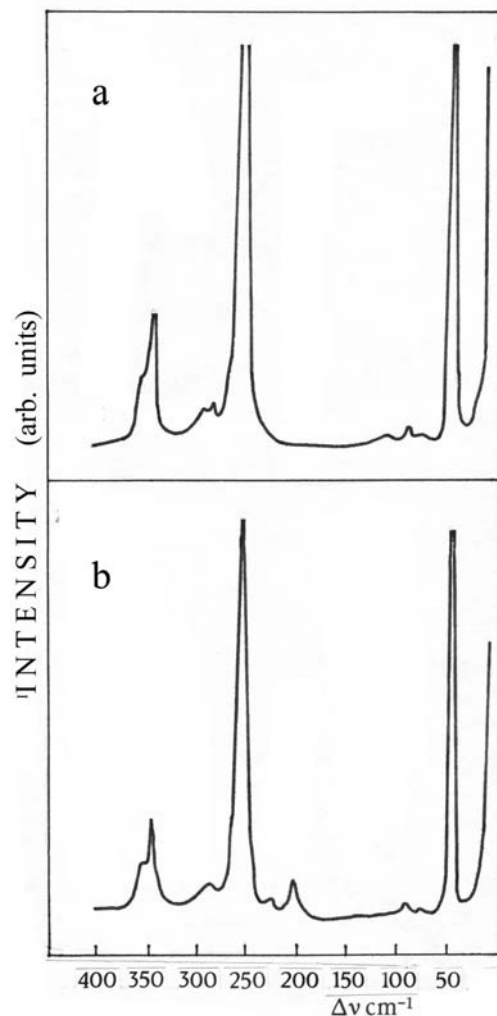
ცხრილში 3 მოვანილია კინოვარის ფონონების სიხშირეები, რომლებიც განესაზღვრეთ ექსპერიმენტულად ოთახისა და აზოტის ტემპერატურებზე.

ცხრილი 3 კინოვარის ფონონების სიხშირეები ოთახისა და აზოტის ტემპერატურებზე

Symmetry of phonons	Phonon frequency according RS (cm ⁻¹) T=298 ⁰ K	Phonon frequency according RS (cm ⁻¹) T=80 ⁰ K
A ₁	44	49
A ₁	256	262
TO E LO	88	92
TO E LO	105 147	112 150
TO E LO	284 292	291 301
TO E LO	346 353	351 361

5.3 სელენის იზომორფული მინარევის ხერელისმიერი რხევის იდენტიფიკაცია კინივარში, α-HgS

ნახ. 5.4b-ზე წარმოდგენილია ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერილი α-HgS-ის რგ სპექტრი, რომელიც ლეგირებულია 0.56% სელენით. ეს სპექტრი იმით განსხვავდება 5.4a-ზე მოყვანილი სუფთა კრისტალის რგ სპექტრისაგან, რომ ნახ. 5.4b-ზე მკაფიოდ ჩანს საშუალო ინტენსიობის პიკი



ნახ. 5.4 სუფთა (a) და სელენის მინარევიანი α -HgS (b) რე სპექტრი. აგზნება $\lambda_L=632.8$ ნმ

203 სმ^{-1} და მცირე ინტენსიობის სუსტად გამოკვეთილი საფეხური 226 სმ^{-1} , რომელიც არ დაიმზირება სუფთა მინერალში.

აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილ რე სპექტრში ეს ორი ზოლი განირჩევა უფრო მკვეთრად, მათი ინტენსიობა არ მცირდება, არამედ იზრდება და ოთახის ტემპერატურაზე მცირე, თითქმის შეუმჩნეველი სტრუქტურა 226 სმ^{-1} აზოტის ტემპერატურაზე იღებს მცირე ინტენსიობის, მაგრამ გამოკვეთილი სპექტრალური ზოლის სახეს. მისი სიხშირე წანაცვლებულია მაღალი სიხშირეებისაკენ და ტოლია 232 სმ^{-1} . სელენის მინარევის მას-ასიათებელი მეორე უფრო ინტენსიური პიკი 203 სმ^{-1} აზოტის ტემპერატურაზე წანაცვლდება მაღალი სიხშირეებისაკენ და მისი სიხშირე ხდება

209 სმ⁻¹. ამ პიკის ინტენსიობაც იზრდება. ორივე პიკის ინტენსიობები, რომლებიც ახასიათებს სელენის იზომორფული მინარევის ხერელისმიერ რხევას, იზრდება სელენის კონცენტრაციის ზრდით.

როდესაც სელენის კონცენტრაცია 1%-ია, α -HgS თითქმის გაუმჭვირვალე ხდება $\lambda_L=632.8$ ნმ-ის მიმართ, რაც იმაზე მიანიშნებს, რომ სელენის დიდი კონცენტრაციები იწვევს α -HgS-ის აკრძალული ზონის წანაცვლებას გრძელი ტალღებისაკენ. სელენის შემცველობის გაზრდით α -HgS გადადის შერეულ სამმაგ კრისტალში $\text{HgS}_{1-x}\text{Se}_x$. შერეული კრისტალის წარმოქმნისას კი კინოვარის ფაზა გადადის მეტაცინაბარიტის, β -HgS ფაზაში, რომლის აკრძალული ზონის სიგანე 1.4 eV ტოლია. ასეთი შერეული კრისტალის აკრძალული ზონის სიგანე კი მცირდება სელენის კონცენტრაციის გაზრდით. ჩვენ აქ არ ვამტკიცებთ, რომ 1% სელენის დამატებით უკვე ადგილი აქვს ფაზურ გარდაქმნას, მაგრამ ცხადია წითელი მოდიფიკაციის კინოვარის აკრძალული ზონის სიგანის შემცირება. ყოველ შემთხვევაში კინოვარის ნათელი წითელი ფერი გადადის თითქმის შავ ფერში.

შრომაში [32] გამოთვლილი იყო ლოკალური და ხერელური რხევები, როდესაც ორატომიან წრფივ ჯაჭვში ერთერთი ატომი ჩანაცვლდება მისი იზოტოპური ატომით. ასეთ შემთხვევაში ითვლება, რომ ატომებს შორის მოქმედი ძალები ნაკლებად იცვლება და სპექტრების ცვლილების მთავარი ფაქტორია ძირითადი მესერის ატომისა და მისი იზოტოპის მასებს შორის სხვაობა. მასის გავლენა გათვალისწინებულია პარამეტრით "მასის დეფექტი" $e=1-M'/M$, სადაც M არის ძირითადი მესერის ატომის მასა, ხოლო M'-ჩანაცვლებული იზოტოპისა. თანახმად [32]-ისა, როდესაც მესერის მსუბუქი ატომი ჩანაცვლდება უფრო მძიმე იზოტოპით და e უარყოფითი რიცხვია, მაშინ აკუსტიკურ და ოპტიკურ შტოებს შორის წარმოიქმნება ხერელისმიერი რხევა. α -HgS-ში (M=32) (M=79), $e=-1.47$; ამის გამო შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჩვენს მიერ რამან-სპექტრებში დამზერილი ორი პიკი 203 და 226 სმ⁻¹ სისწირეებზე მიოგუთვნება α -HgS-ში სელენის ხერელისმიერ რხევებს და არა E ტიპის ორჯერადად გადაგვარებულ რხევებს.

საინტერესოა აღვნიშნოთ, რომ შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის α -HgS მინერალების რამან-სპექტრები საქართველოს აბხაზეთისა და რაჭის რეგიონებიდან, რუსეთის ნიკიტოვკის რეგიონიდან. ეს მინერალები სხვადასხვა დროს და სხვადასხვა პირობის მიერ იყო მოპოვებული. ამ რე-

გიონების ვერც ერთი მინერალის რამან-სპექტრში ვერ აღმოვაჩინეთ სელენის მინარევის ხერელისმიერი რხევა. ეს რხევები ვერ დავაფიქსირეთ ვერც ინფრაწითელი, 1.06 მკმ და ვერც ხილული, 632.8 ნმ აგზნებებით; ე.ი. სელენის ხერელისმიერი რხევები არ დაფიქსირდა არც რეზონანსული აგზნებიდან ძალიან შორს მყოფი ტალღის სიგრძისათვის და არც რეზონანსთან ახლოს მყოფი ტალღის სიგრძისათვის შესაბამისად. ამ რეგიონებიდან მოპოვებული ყველა მინერალის რამან-სპექტრებით განსაზღვრული ოპტიკური ფონონების კლასიფიკაცია შეესაბამება ცხრილში 3 წარმოდგენილ სუფთა კინოვარის ჩვენებულ კლასიფიკაციას. რაც შეეხება შუა აზიის რესპუბლიკის ყირგიზეთის ხაიდარკანის საბადოდან მიღებულ მინერალს, მცირე რაოდენობით გვქონდა, მაგრამ უკლებლივ ყველა α -HgS რამან-სპექტრებმა დააფიქსირეს სელენის ხერელისმიერი რხევის მახასიათებელი ორი სპექტრალური ზოლი. ასეთი სტატისტიკის გამო გვინდა შემოგთავაზოთ კინოვარის მინერალების საბადოების ძალიან ზოგადი ალბათური იდენტიფიკაციის მეთოდი რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენებით. იგი მდგომარეობს რამან-სპექტრებით სელენის მინარევის ხერელისმიერი რხევის დაფიქსირებასა ან მისი არარსებობის დადასტურებაში. ამის შედეგ შეგვიძლია ვიმსჯელოთ რომელი ალბათური საბადოდან არის ეს კინოვარი, რადგანაც ჩვენი გაზომვების სტატისტიკის თანახმად α -HgS-ში მინარევი სელენის არსებობა ან არარსებობა საბადოს მახასიათებელი თვისებაა.

ამგვარად, საქართველოს აბხაზეთისა და რაჭის რეგიონები, რუსეთის ნიკიტოვკის საბადო, საიდანაც მოპოვებულ კინოვარის მინერალებში რამან-სპექტრებმა ვერ აღმოაჩინეს სელენის იზომორფული მინარევის ხერელისმიერი რხევა, მივაკუთვნეთ საბადოებს, საიდანაც მოპოვებული წითელი სინგურის მინერალები არ შეიცავენ სელენის მინარევს. ყირგიზეთის ხაიდარკანიდან მიღებული α -HgS მინერალები კი, რომლებშიც ჩვენ აღმოვაჩინეთ სელენის მინარევის ხერელისმიერი რხევა, მივაკუთვნეთ საბადოს, სადაც ბუნებრივი გეოლოგიური პირობები ალბათ ისეთია, რომ ამ ნატურალურ ლაბორატორიაში სინთეზირებული კინოვარი შეიცავს სელენის მინარევს.

ნახ. 5.3-ზე წარმოდგენილია კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით. ფონონების კლასიფიკაცია მოცემულია ცხრილში 3 ექსპერიმენტის იმ პირობებში,

როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდეზე ნაკლებია 0.14 ევ-ით. ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს ე.წ. წინარე-ზონანსულ პროცესს და ამიტომ მახასიათებელი ფონონების ინტენსიობები მაინც გაზრდილია ისეთი ტალღის სიგრძის აგზნებით მიღებული ფონონების ინტენსიობებთან შედარებით, როდესაც არავითარ რეზონანს არა აქვს ადგილი. ასეთი სიტუაცია იქმნება მაშინ, როდესაც კინოვარის რამანის სპექტრი ჩაწერეთ YAG:Nd^{3+} ლაზერის ტალღის სიგრძის 1.06 მკმ აგზნებით. 1.06 მკმ (1.17 eV) აგზნებით ჩაწერილი რამან-სპექტრები თავისუფალია რეზონანსული ეფექტებისაგან, რადგანაც YAG:Nd^{3+} ლაზერის ამგზნები კვანტის ენერგია ოთახის ტემპერატურაზე თითქმის ორჯერ ნაკლებია $\alpha\text{-HgS}$ აკრძალული ზონის სიგანეზე. რამან-სპექტრი პრინციპულ განსხვავებას არ გვიჩვენებს.

ორი სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების (632.8 ნმ და 1.06 მკმ) აგზნებით სელენით ლეგირებული კინოვარის რამან-სპექტრების ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერისას დავაფიქსირეთ ხვრელისმიერი რხევების ინტენსიობათა მცირე გაძლიერება 632.8 ნმ აგზნებისას. რადგანაც ხვრელისმიერი რხევის ზოლი 226 სმ^{-1} მცირე ინტენსიობისაა, ამიტომ დიდი ცდომილების გამო მისთვის მიახლოებით რაოდენობრივ ანალიზს არ მოვიყვანთ. ამ პროცედურას ჩავატარებთ მხოლოდ უფრო ინტენსიური 203 სმ^{-1} სპექტრალური ზოლისათვის. სელენით ლეგირებული კინოვარის მინერალები ყველა ან ფხვნილები ან პოლიკრისტალები იყო. ამიტომ პოლარიზაციული და სხვა სპექტრალური ცდომილებების გამორიცხვის მიზნით, სელენის ხვრელისმიერი რხევის ზოლის ინტენსიობა 203 სმ^{-1} განვსაზღვრეთ კინოვარის ძირითადი ფონონების 256 სმ^{-1} , 290 სმ^{-1} და 346 სმ^{-1} ფარდობებთან. შედეგი წარმოდგენილია ცხრილში 4. შედეგების თანახმად, როდესაც

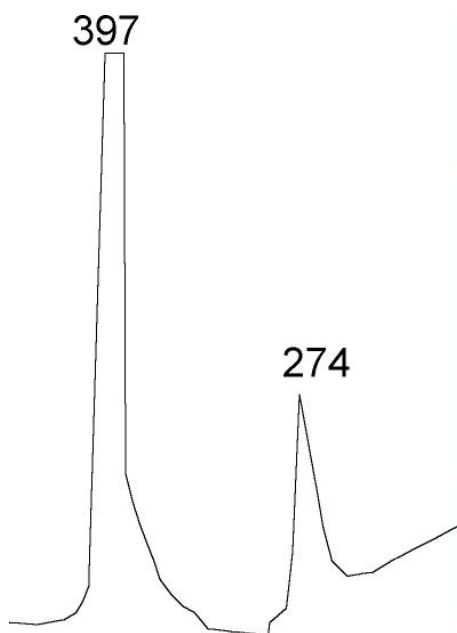
ცხრილი 4 კინოვარში სელენის ხვრელისმიერი რხევის ინტენსიობათა ფარდობა ამგზნები ტალღის სიგრძის ორი სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის

Wavelengths of exciting laser λ_L (nm)	Ratio of intensities I_{203}/I_{256} (a.u.)	Ratio of intensities I_{203}/I_{290} (a.u.)	Ratio of intensities I_{203}/I_{346} (a.u.)
632.8	0.067	1.17	0.32
1064	0.038	0.5	0.16

რამან-სპექტრების აგზნებას ვაწარმოებთ 632.8 ნმ-ით, რომლის ფოტონის კვანტის ენერგია ახლოსაა კინოვარის არაპირდაპირი ზონის ენერგიასთან და შექმნილია წინარეზონანსული პირობა, ადგილი აქვს ხერელისმიერი რხევის თითქმის ორჯერ გაძლიერებას 203 სმ^{-1} სიხშირეზე.

5.4 GaP-ში დარიშხანის ხერელისმიერი და ალუმინის ლოკალური რხევების რამან-სპექტრები

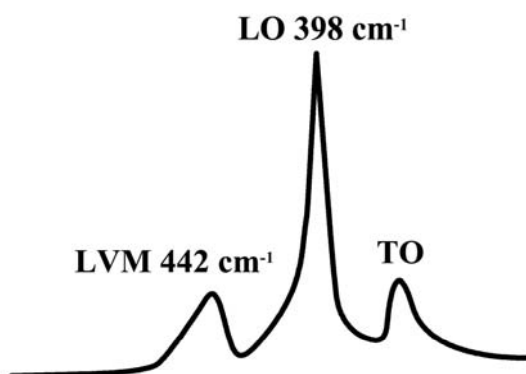
ნახ. 5.5 ნაჩვენებია GaP-ს რამან-სპექტრი, როდესაც მასში თხევადი ეპიტაქსიის პროცესში შეყვანილია დაახლოებით 12% დარიშხანის მინარევი. სპექტრების აგზნებას ვაწარმოებდით არგონის ლაზერის ტალღის სიგრძით, 488.0 ნმ. ორიენტაცია საფენისა და ფირისა არის (001). ამიტომ სპექტრში დაომზირება მხოლოდ ფირის დამახასიათებელი LO ფონონი 397 სმ^{-1} . გარდა LO ფონონისა, რომლის ინტენსიობა დიდია, დაიმზირება



ნახ. 5.5 ეპიტაქსიალური ფირის GaP:12%As. რგ სპექტრი, რომელიც ასახავს იზომორფული მინარევის As ხერელისმიერ რხევას. ორიენტაცია (001). აგზნება 488.0 ნმ

შედარებით მცირე ინტენსიობის სპექტრალური ზოლი 274 სმ^{-1} სიხშირეზე. ზემოთ განხილული თეორიისა და იმის გამო, რომ სუფთა GaP-ში ეს პიკი არ დაიმზირება, იგი მივაკუთვნეთ დარიშანის იზომორფული ჩანაცვლების გამო წარმოქმნილ ხერელისმიერ რხევას. LO ფონონის მცირე სიხშირული წანაცვლება სუფთა GaP-ს LO ფონონისაგან (ჩვენი გაზომვებით იგი მდებარეობს 402 სმ^{-1} სიხშირეზე), გამოწვეულია მინარევის დიდი კონცენტრაციით, რის გამოც ფაქტიურად უკვე გვაქვს შერეული კრისტალი და მოქმედებას იწყებს შერეული კრისტალების ფონონების ყოფაცემის პრინციპი.

5.6-ზე მოყვანილია რამან-სპექტრი. რომელიც ასახავს GaP-ს მატრიცაში ეპიტაქსიით ლეგირებული მსუბუქი ალუმინის მინარევის ეფექტს. სპექტრის ასაგზნებად გამოყენებულია ჰელიუმ-კადმიუმის ღაზერის გამოსხივება 441.6 ნმ ტალღის სიგრძით. სპექტრზე დაიმზირება საშუალო ინტენსიობის პიკი 398 სმ^{-1} სიხშირეზე. იგი შეესაბამება ფირის LO ფონონის რხევას.



ნახ. 5.6 ეპიტაქსიალური ფირის GaP:Al რგ სპექტრი, რომელიც ასახავს იზომორფული მინარევის Al ლოკალურ რხევას. ორიენტაცია (001). აგზნება $\lambda_L=441.6 \text{ ნმ}$

მცირე ინტენსიობის პიკი 442 სმ^{-1} -ზე, რომელიც სპექტრში ნათლად ჩანს, ექსპერიმენტისა და თეორიის საფუძველზე (მატრიცის მძიმე ატომი გალიუმი ჩანაცვლდება უფრო მსუბუქი ალუმინის ატომით) მივაკუთვნეთ იზომორფული ალუმინის მინარევის ლოკალურ რხევას. იგი დაიმზირება ოპტიკური LO ფონონური შტოს მაქსიმალური სიხშირის ზევით. სპექტრში ჩანს TO ფონონის შესაბამისი მცირე ინტენსიობის პიკიც.

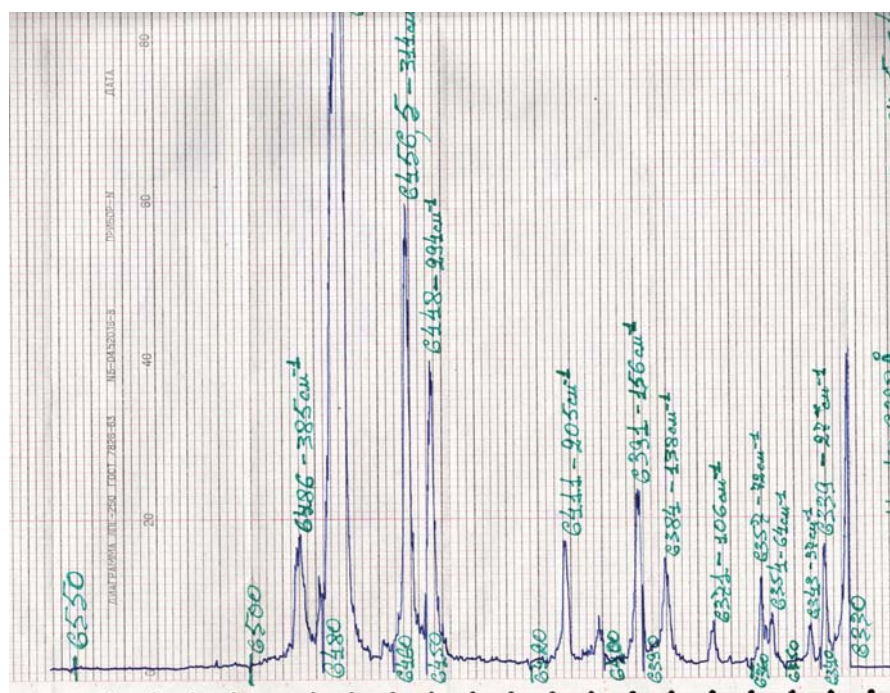
5.5 ბუნებრივი მინერალების რეალგარისა და აურიპიგმენტის ლაზერული რამან-სპექტრები

კინოვარის შემდეგ ვაგრძელებთ საქართველოს მინერალების შესწავლას ლაზერული რამან სპექტროსკოპიით და ახლა მოკლედ განვიხილოთ აურიპიგმენტი, ორიპიგმენტი As_2S_3 და რეალგარი As_4S_4 .

ამჟამად მსოფლიოს წამყვან მუზეუმებში ჩამოყალიბდა ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის ლაბორატორიები, რომელთა საშუალებითაც დეტალურად იკვლევენ მსოფლიოს ხელოვნების ნიმუშებს: ფრესკებს, ნახატებს, ძველთაძველ ხელნაწერებს, მუმიებს, ფერად მინებს, ფაიფურს და ა.შ. ამ მიმართულების ერთერთი ლიდერია ლონდონის ხელოვნების მუზეუმი, რომლის ლაზერულ ლაბორატორიაში შეისწავლეს ხელოვნების მრავალი სხვადასხვა ნიმუში. ამ კვლევათა მიზანია დაადგინონ ძვირფასი ხელოვნების ნიმუშების შექმნაში გამოყენებულ ფერთა საიდუმლოებანი – საღებავების, მელნის შემადგენლობა; რა ნივთიერებების ბაზაზე არიან ისინი დამზადებულნი. აღმოჩნდა, რომ ეს ნივთიერებები ძირითადად ბუნებრივი მინერალური პიგმენტები და მათი კომბინაციებია. აურიპიგმენტი ერთერთი მთავარი და გავრცელებული პიგმენტია შუასაუკუნეების ხელოვნების ნიმუშებში ოქროსფერი ფერების შესაქმნელად, კინოვარი და რეალგარი კი ძირითადია წითელი ფერების შესაქმნელად. ასევეა ძველთაძველ ეგვიპტურ მუმიებში. ეს დაადგინეს ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით. ბუნებრივი მინერალების პიგმენტების იდენტიფიკაცია მნიშვნელოვანია აგრეთვე ხელოვნების ნიმუშების რესტავრაციისა და კონსერვაციის სფეროში.

ნახ. 5.7-ზე მოყვანილია ჩვენს მიერ ჩაწერილი მინერალის, აურიპიგმენტის რამან-სპექტრი. კინოვარის სპექტრის შესახებ მსჯელობა ზემოთ იყო. ყველა სპექტრი ჩაწერეთ ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632,8 ნმ აგზნებით.

ბუნებრივი მინერალი რეალგარი წითელი ფერის კრისტალია მეტად რთული სტრუქტურით. იგი მონოკლინურია, ტეტრამოლეკულური ელემენტარული უჯრედით. წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფია C_{2h} . კრისტალი აგებულია As_4S_4 მოლეკულებით, რომლებიც ერთმანეთთან შეკავშირებულნი არიან ვან-დერ-ვაალსის ძალებით. ოთხი გოგირდის ატომი და ოთხი დარიშხანის ატომი რეალგარის მოლეკულაში ერთმანეთთან დაკავშირებულია



ნახ. 5.7 ბუნებრივი მინერალის As_2S_3 (საქართველოს საბადოდან) რგ სპექტრი. პოლიკრისტალური. აგზნება 632.8 ნმ

კოვალენტური ბმებით და ქმნიან კვადრატებს და ტეტრაედრებს შესაბამისად. რადგანაც რეალგარის ელემენტარული უჯრედი შედგება ოთხი As_4S_4 მოლეკულისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებული არიან ვან-დერ-ვაალსის ძალებით, იგი არაა პასუხისმგებელი რამანის სპექტრის წარმოქმნაზე. ამიტომ უნდა განვიხილოთ მხოლოდ As_4S_4 -ის ერთი მოლეკულის სიმეტრია, რომელიც მიეკუთვნება C_{2v} წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. ჯგუფურ-თეორიული ანალიზის საფუძველზე მივდივართ ფონონების შემდეგ წარმოდგენამდე:

$$\Gamma = 6A_1(R+IR) + 4A_2(R) + 4B_1(R+IR) + 4B_2(R+IR) \quad (5.8)$$

როგორც (5.8)-იდან ჩანს, რეალგარის რამან-სპექტრში სიმეტრიის კანონის თანახმად აქტიურია 18 ფონონი. ამ ფონონების კლასიფიკაცია საკმაოდ რთულია, თუნდაც იყოს საშუალება, გაზომვები ჩავატაროთ კარგ, ორიენტირებულ კრისტალებზე. ცხრილში 5 მოყვანილია რეალგარის იმ ფონონების სიხშირეები, რომლებიც აქტიურნი არიან რამანის სპექტრში.

ცხრილი 5 ჩვენს მიერ რამანის სპექტრით დაფიქსირებული რეალგარის ფონონების სიხშირეები

ნიმუში	ფონონების სიხშირე (სმ ⁻¹)
რეალგარი As ₄ S ₄	116
	148
	160
	177
	184
	194
	221
	234
	246
	263
რეალგარი As ₄ S ₄	276
	290
	304
	322
	341
	353
	368
	403

ბუნებრივი მინერალი აურიპიგმენტი As₂S₃ წარმოადგენს ოქროსფერ კრისტალს მონოკლინური სტრუქტურით. ტეტრამოლეკულური ელემენტარული უჯრედი მიეკუთვნება C_{2h} წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. სტრუქტურა შედგება As₂S₃ მოლეკულების ფენებისაგან, სადაც AsS სპირალური ჯაჭვი განლაგებულია c ღერძის გარშემო. ეს ფენები პარალელურია (010) სიბრტყისა და ერთმანეთთან დაკავშირებულია ვან-დერ-ვაალსიის ძალებით, ხოლო თვით ფენებში ატომები დაკავშირებულნი არიან ერთმანეთთან კოვალენტური ბმებით.

რამანის სპექტრის განსასაზღვრად უნდა გამოვიყენოთ ერთ ფენაში მოთავსებული ერთი მოლეკულის As₂S₃ ელემენტარული უჯრედი, რო-

მელიც მიეკუთვნება C_8 წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. ჯგუფური-თეორიული ანალიზის საფუძველზე აურიპიგმენტის რამანის სპექტრი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\Gamma = 5A'(R+IR) + 4A''(R+IR) \quad (5.9)$$

როგორც ვხედავთ, (5.9)-ის თანახმად აურიპიგმენტის რამან სპექტრში უნდა დაიმზირებოდეს 9 ფონონი. ექსპერიმენტულად ჩვენს მიერ ჩაწერილ რამან-სპექტრში კი დაიმზირება უფრო მეტი რაოდენობის ფონონი. ეს ზედმეტი ფონონები ალბათ უნდა მივაკუთვნოთ კომბინაციურ ფონონებს. ცხრილში 6 წარმოდგენილია ჩვენს მიერ რამანის სპექტრში დამზერილი ფონონების სიხშირეები. ეს ფონონები ცხრილში მოყვანილია კლასიფიკაციის გარეშე, რადგანაც ჯერჯერობით შეუძლებელია აურიპიგმენტის კრისტალებზე პოლარიზაციული გაზომვების ჩატარება.

ცხრილი 6 ჩვენს მიერ აურიპიგმენტის რამან-სპექტრში დამზერილი ფონონების სიხშირეები

ნიმუში	ფონონების სიხშირე სმ^{-1}
AsS_3 აურიპიგმენტი	27
	37
	64
	72
	106
	138
	156
	205
	294
	314
	358
	385

**თავი 6. ნახევარგამტარული შერეული კრისტალების
ტიპები, თეორიული მოდელები და მათი
ექსპერიმენტული გამოკვლევა ლაზერული
რამან-სპექტროსკოპიით;**

**6.1 ფონონების ყოფა-ქცევის მიხედვით შერეული კრისტალების
ტიპებად დაყოფის თეორიული მოდელები**

შერეული კრისტალები ნახევარგამტარული მიკროელექტრონული სელ-საწყობების ერთერთი საბაზისო მასალებია. მაგალითად, მათ ბაზაზე მზადდება სინათლის გამომსხივებელი დიოდები და ლაზერული დიოდები.

თეორიის თანახმად შერეული კრისტალები მიეკუთვნებიან ან ერთმოდრიანი ან ორმოდრიანი ყოფაქცევის კრისტალებს. არსებობენ შუალედური ხასიათისაც. ერთმოდრიანი კრისტალების შემთხვევაში კრისტალების მესერის რხევათა მახასიათებელი LO და TO ფონონების სიხშირეები იცვლება უწყვეტად შემადგენლობის ცვლილებასთან ერთად. მაგალითად, ერთმოდრიანი შერეული კრისტალის, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ -ის შემთხვევაში, როდესაც ვცვლით შემადგენლობას, CdS -ის მახასიათებელი LO და TO ფონონების სიხშირეები იცვლებიან უწყვეტად და საბოლოოდ მიაღწევენ შერეული კრისტალის მეორე კიდურა წვერის ZnS -ის მახასიათებელ LO და TO ფონონების სიხშირეებს. ორმოდრიანი კრისტალების შემთხვევაში, გარდა იმისა, რომ გარკვეული კანონით იცვლებიან LO და TO ფონონების სიხშირეები, ადგილი აქვს აგრეთვე ზემოთნახსენები ლოკალური და ხვრელისმიერი რხევების წარმოქმნას, რომელთა მახასიათებელი ფონონების სიხშირეებიც აგრეთვე იცვლებიან გარკვეული კანონით შემადგენლობის ცვლილებასთან ერთად.

შერეული კრისტალები შეიძლება იყოს კუბური, ჰექსაგონალური, ა.შ. სტრუქტურის, როგორც შემადგენლობის მთელ ინტერვალში, ასევე შემადგენლობის გარკვეულ მცირე ინტერვალში. მიუხედავად სტრუქტურათა ასეთი მრავალსახეობისა, ფონონურ სიხშირეთა დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე მახასიათებელია კრისტალის ან ერთმოდრიანი ან ორმოდრიანი ქცევისა.

არსებობს ოთხი მთავარი თეორიული მოდელი, რომელთა საფუძველზეც ხდება ფონონურ სიხშირეთა კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკების თეორიული გაანგარიშება-აგება. ექსპერიმენტული მონაცემებით აგებული ასეთი გრაფიკების თანხვედრა თეორიულთან კარგი კრიტერიუმია სხვადასხვა ტიპის შერეული კრისტალების ერთმოდინ ან ორმოდინ კრისტალებად დასაყოფად. ეს თეორიული მოდელებია: წრფივი ჯაჭვური მოდელი, ვირტუალური კრისტალის მოდელი, კლასტერული მოდელი, ქაოტურად განაწილებული ელემენტების იზოწანაცვლების მოდელი მის სხვადასხვა მოდიფიკაციებთან ერთად.

6.2 შერეული ეპიტაქსიალური ფირების GaAsP ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია

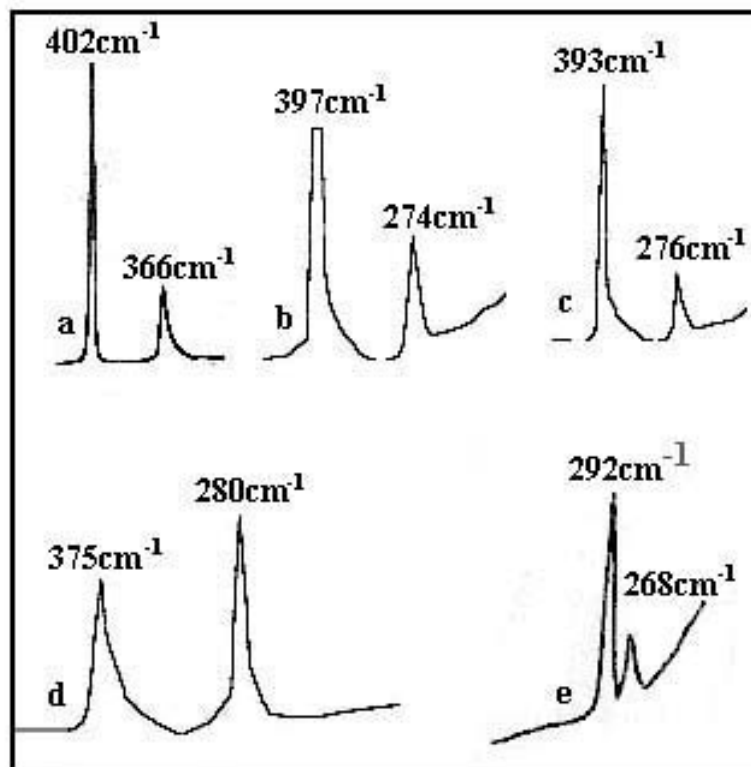
პირველი შერეული კრისტალების კომპლექტი, რომელიც ჩვენ გამოვიკვლიეთ, არის ოპტოელექტრონული ხელსაწყოთმშენებლობაში ცნობილი A^3B^5 ჯგუფის მასალა GaAsP. როგორც ყველასთვის ცნობილია, ამ მასალაზე მზადდება კარგი ხარისხის სინათლის გამომსხივებელი დიოდები სპექტრის წითელ, ნარინჯისფერ და ყვითელ სპექტრალურ დიაპაზონებში. ასევე მზადდება ლაზერული დიოდებიც. ეს მასალები ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით ადრე იყო შესწავლილი [70]. აღნიშნულ შრომაში ეს მასალები გამოკვლეული იყო მოცულობითი აგზნებით, პელიუმ-ნეონის ლაზერის 632.8ნმ და ძოწის ლაზერის 106.0ნმ გამოსხივებებით. უნდა აღინიშნოს ერთი მეტად მნიშვნელოვანი მეთოდური გარემოება რამან-სპექტროსკოპიაში: როდესაც ისეთი ნახევარგამტარი, როგორიცაა GaAs (იგი გამოსაკვლავი კრისტალების ერთერთი კომპონენტია), შეისწავლება რგ-ით, ფონონურ სპექტრს ხშირად ედება პლაზმონ-ფონონური ურთიერთ-მოქმედების სპექტრი. ფონონურ სპექტრზე პლაზმონების ზეგავლენა მეტია, როდესაც აგზნება მოცულობითია და ნახევარგამტარებში დიდი რაოდენობითაა ელექტროაქტიური მინარევები (დიდია თავისუფალი ელექტრონების რაოდენობა). ჩვენ შევისწავლეთ სამი სხვადასხვა შემადგენლობის ზუსტად ისეთი ეპიტაქსიალური ფირები, რომელთა საფუძველზეც აწარმოებენ სინათლის გამომსხივებელ დიოდებს ზემოთმოსხენებულ სამ სპექტრალურ დიაპაზონში. ე.ი. ამ ფირებში ელექტრონების კონცენტრაცია დიდია, დაახ-

ლოებით 10^{19}სმ^{-3} რიგის. ამიტომ, ასეთი ფირები შევისწავლეთ ზედაპირული არეკვლის მეთოდით არგონის ღაზერის 488.0 ნმ გამოსხივებით. ასეთ ექსპერიმენტულ პირობებში ხელისშემშლელი ფოტოლუმინესცენციიდან შედარებით დაშორებულნი ვართ. გარდა ამისა, რადგანაც გამოსაკვლევ შერეულ კრისტალებში 488.0 ნმ-ის გამოსხივების შეღწევის სკინ-ფენა მცირეა, დაახლოებით 100.0 ნმ, ამიტომ პლაზმონების ზეგავლენა ფონონურ სპექტრზე ნაკლებია. ეს გამოწვეულია ზედაპირთან ელექტრონებით გაღარიბებული ფენის არსებობასთან, რომლის წარმოქმნაც განპირობებულია ზედაპირული სივრცითი მუხტის, ზედაპირული ველის არსებობით. ამგვარად, საშუალება გვქვდა ეს შერეული კრისტალები დიაგნოსტიკების თვალსაზრისით ბუნებრივ პირობებში შევისწავლოთ და ამასთან ერთად საგრძნობლად შევამცირეთ ან მოვსპოთ ის ხელისშემშლელი ფაქტორები, რაც დამახასიათებელია მოცულობითი აგზნებისას.

შერეული კრისტალები $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, რომლებიც შევისწავლეთ, წარმოადგენს ეპიტაქსიალურ ფირებს. ეს ფირები დაფენილია (001) ორიენტაციის GaP-ს საფენზე. ნახ. 6.1-ზე მოყვანილია GaP, $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$, $\text{GaAs}_{0.35}\text{P}_{0.65}$, $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$, და GaAs-ის რგ-ის სპექტრები შესაბამისი თანმიმდევრობით. ამ სპექტრების ასაგზნებად გამოვიყენეთ არგონის ღაზერის გამოსხივება 488.0 ნმ ტალღის სიგრძით.

ყველა გამოკვლეული კრისტალი კუბური სიმეტრიისაა და მიეკუთვნება T_d წერტილოვან სიმეტრიას. ამიტომ, თანახმად შერჩევის კანონისა, ჩვენს მიერ შესწავლილი ზედაპირის (001) რამან-სპექტრებში აქტიური უნდა იყოს მხოლოდ LO ფონონები. გაბნევის ამ კონფიგურაციის თანახმად შერეული კრისტალების TO ფონონები არ დაიმზირება.

ნახ. 6.1-ზე წარმოდგენილი სპექტრებიც ამას ადასტურებს. ნახაზიდან ჩანს, რომ შერეული ფირების რამან-სპექტრებში GaP და GaAs-საგან განსხვავებით დაიმზირება ორი კატეგორიის LO ფონონი – LO_1 და LO_2 . აქედან პირველი, LO_1 ასახავს GaP-მსგავსი ქვემესერის ატომების გასწვრივ რხევას, ხოლო მეორე, LO_2 კი GaAs-ს მსგავსი ქვემესერის ატომების გასწვრივ რხევას. ამ ორი ქვემესერის მახასიათებელი გასწვრივი ფონონების რხევები იცვლება შემადგენლობის ცვლილებასთან ერთად გარკვეული კანონზომიერებით.

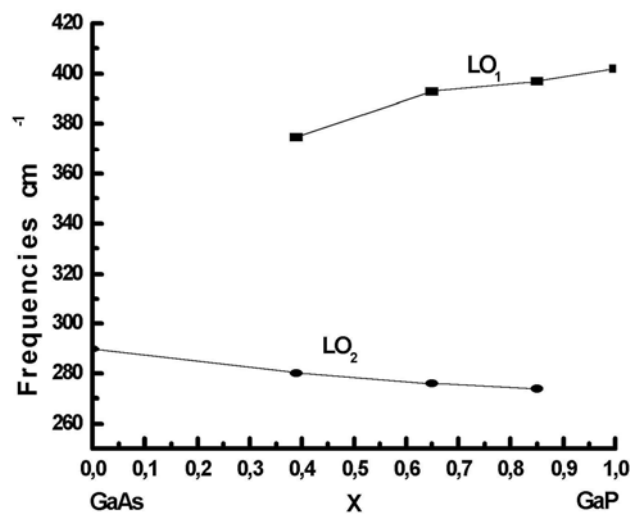


ნახ. 6.1 რგ-ის სპექტრები GaP, GaAs_{0.15}P_{0.85} GaAs_{0.35}P_{0.65} GaAs_{0.6}P_{0.4}, და GaAs-ის თანმიმდევრობით. ფირების ორიენტაცია (001). აგზნება $\lambda_L=488.0$ ნმ

ცხრილში 7 მოყვანილია ჩვენს მიერ დამზერილი ფონონების სიხშირეები. ამ მონაცემებით ავსებთ ნახ. 6.2-ზე წარმოდგენილი გრაფიკები, რომლებიც ასახავს ამ შერეული ნახევარგამტარის შემადგენლობის დამოკიდებულებას გასწვრივი LO ფონონების სიხშირეებზე. როგორც გრაფიკიდან. ასევე რამან-სპექტრებიდანაც ჩანს, რომ გარდა სიხშირეთა ცვლილებისა, ამ სისტემისათვის დამახასიათებელია ფოსფორის ლოკალური რხევის წარმოქმნა, როდესაც GaAs-ის ქვემესერში ჩანაცვლებულია უფრო მსუბუქი იზომორფული მინარევი ფოსფორი. ეს კი დამახასიათებელია ორმოდიანი ქცევის ნახევარგამტარებისათვის.

ცხრილი 7 შერეულ ნახევარგამტარებში $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ჩვენს მიერ დამზერილი ფონონების სიხშირეები

Semiconductors	LO_2 (cm^{-1})	LO_1 (cm^{-1})
GaP		402
$\text{GaP}_{0.85}\text{As}_{0.15}$	274	397
$\text{GaP}_{0.65}\text{As}_{0.35}$	276	393
$\text{GaP}_{0.39}\text{As}_{0.61}$	280	375
GaAs	292	



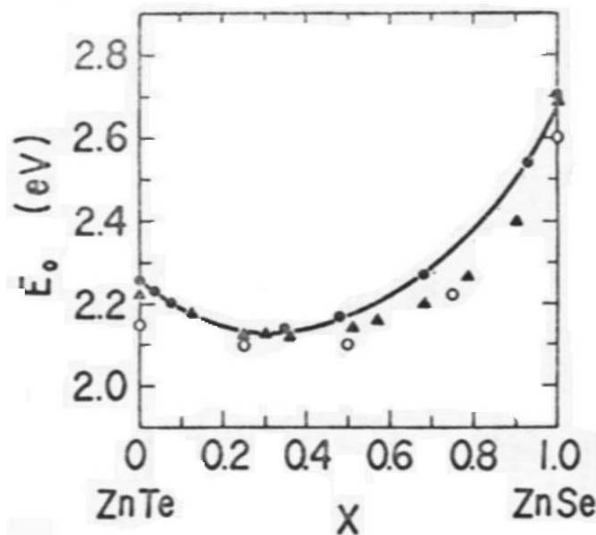
ნახ. 6.2 შერეული ნახევარგამტარების $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ LO ფონონების სიხშირეების დამოკიდებულება შემადგენლობაზე, x

ცნობილია, რომ შერეული კრისტალები თავიანთი ყოფაქცევის კანონზომიერებით იყოფა ორ ძირითად კლასად [40], ერთმოდინი ქცევისა და ორმოდინი. ნახ. 6.2-ზე წარმოდგენილი დამოკიდებულებები გვიჩვენებს, რომ შერეული კრისტალი $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ მიეკუთვნება ორმოდინი ქცევის კრისტალებს. ეს გრაფიკები გამოდგება უცნობი კონცენტრაციების შესაფასებლად, მაგალითად, იონური ლევირებით სინთეზირებული სამმაგი შერეული ნახევარგამტარების შემადგენლობათა შესაფასებლად.

6.3 შერეული კრისტალების $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია

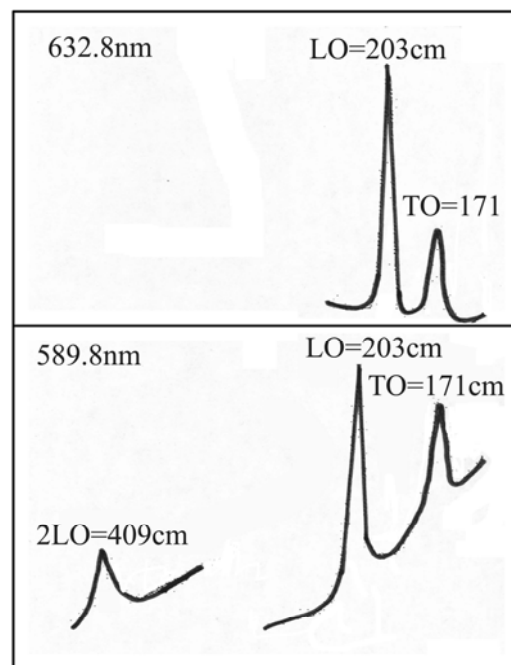
ჩვენს მიერ გამოკვლეული მეორე სისტემა შერეული კრისტალებისა არის A^2B^6 ჯგუფის ნახევარგამტარები $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$. ეს სისტემა, რომელიც შევისწავლეთ, წარმოადგენს მოცულობით კრისტალებს. ისინი გამოჭრილია კუბების სახით და კუბის ყველა გვერდი ოპტიკურად პოლირებულია. კრისტალები პოლიკრისტალურია და მათი ორიენტირება არ ჩატარებულა. ამიტომ რგ-სპექტრებში შეუძლებელია აკრძალვის კანონების დაცვა, რის გამოც სპექტრების ჩაწერისას LO და TO ფონონებს ვერ დავაცალკევებთ ისე, როგორც ეს წინა შემთხვევაში გავაკეთეთ.

ამ სისტემის რამან-სპექტრების მისაღებად გამოვიყენეთ კრიპტონის ლაზერის გამოსხივების აგზნება 568.26 ნმ ტალღის სიგრძით (2.18 ევ). პარალელურად, სპექტრები ჩავწერეთ აგრეთვე ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის გამოსხივების 632.86 ნმ ტალღის სიგრძით (1.98 ევ), რომელიც შორსაა გამოსაკვლევი ნახევარგამტარების აკრძალული ზონის სიდიდისაგან. ამ შემთხვევაში რრგ გამორიცხულია ყველა შემადგენლობისათვის. კრიპტონის ლაზერით აღგზნებისას კი უკვე სუფთა ZnTe -ისთვის ექმნით სპექტრის ჩაწერის წინარეზონანსულ პირობებს. ასეთ პირობებში ეს სისტემა არასდროს გამოუკვლევიათ.



ნახ. 6.3 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ სისტემის შემადგენლობის, x დამოკიდებულება აკრძალული ზონის სიდიდეზე, E_0

იმისათვის, რომ ნათელი იყოს ჩვენი არგუმენტაცია, ნახ. 6.3-ზე მოყვანილია ამ სისტემის შემადგენლობის, x დამოკიდებულება აკრძალული ზონის სიდიდეზე E_0 [178]. როგორც ვხედავთ, ამ დამოკიდებულებას გააჩნია მინიმუმი. ამიტომ ამ შემადგენლობებისათვის უკვე კრიპტონის ლაზერის კვანტის ენერგია 2.18ეე მეტია მინიმუმის მახლობელი შესაბამისი შემადგენლობების აკრძალული ზონის სიგანეზე, მაშინ, როდესაც ZnTe და რამდენიმე შემადგენლობა მთლიანად გამჭვირვალეა ამ გამოსხივებისათვის. უფრო თანაბარი პირობების შექმნის მიზნით, სპექტრების ასაგზნებად გამოვიყენეთ კიდევ საღებავის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძე 589.86მ (2.102 ეე). ნახ. 6.4-ზე წარმოდგენილია ZnTe-ის ორი რამან-სპექტრი. ერთი, 632.86მ და მეორე, 589.86მ ტალღის სიგრძეების აგზნებით. სპექტრები ნათლად გვიჩვენებენ სხვაობას: რეზონანსულ პირობებში ჩაწერილ სპექტრებში შევძელით ჯერადი 2LO ფონონის დაფიქსირება. რა სიდიდითაც არ უნდა გავზარდოთ ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის გამოსხივების ინტენსიობა, ან გავადიდოთ სპექტრომეტრის მგრძნობიარობა, ამას ვერ მივაღწევთ, რადგანაც ჯერადი ფონონების გამოვლინება ამ შემთხვევაში



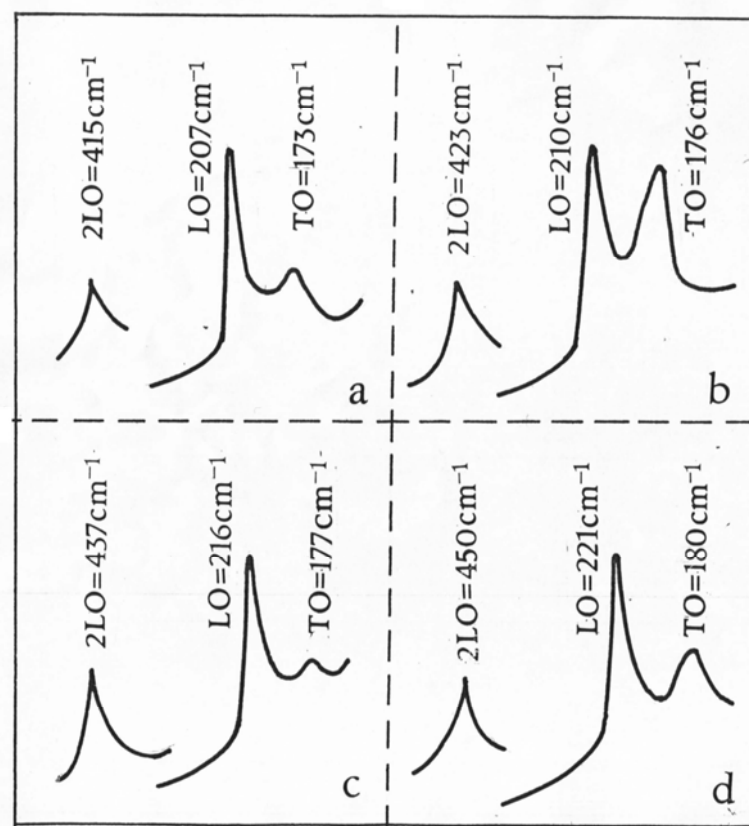
ნახ. 6.4 ZnTe-ის ორი რამან-სპექტრი. ერთი, 632.86მ და მეორე, 589.86მ ტალღის სიგრძეების აგზნებით

ფიზიკურ მექანიზმშია ჩადებული. ეს მექანიზმია ფონონების კასკადური მექანიზმი და მისი განხორციელება ხდება მაშინ, როდესაც აგზნები

ლაზერის კვანტის ენერგია და ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის სიგანე გარკვეულ თანაფარდობას მიაღწევს. ამ დროს წარმოიქმნება ან წინარეზონანსული ან რეზონანსული სიტუაცია, მაგრამ ამ ეფექტის აღმოჩენა ყველა ტიპის ნახევარგამტარში არაა შესაძლებელი. ნახ. 6.5-ზე მოყვანილია ჩვენს მიერ შესწავლილი შერეული კრისტალების რამანის სპექტრები, როდესაც აგზნება წარმოებდა საღებავის ლაზერის გამოსხივების 589.8 ნმ ტალღის სიგრძით. ცხრილში 8 მოყვანილია დამზერილი ფონონების სიხშირეები.

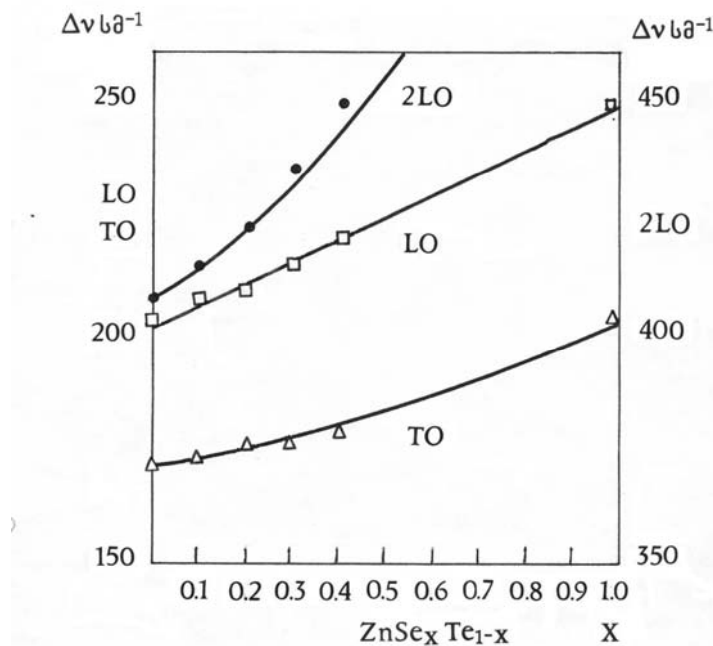
ცხრილი 8 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ჩვენს მიერ დაფიქსირებული ფონონები

Semiconductor composition x	LO (cm^{-1})	TO (cm^{-1})	2LO (cm^{-1})
ZnTe	203	170.7	409.5
$\text{ZnTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$	207.3	173.5	415
$\text{ZnTe}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	210	176	423.2
$\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$	215.7	177	436.9
$\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	221.3	179.7	450.5
ZnSe	250	205	



ნახ. 6.5 შერეული ნახევარგამტარების $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ რამან-სპექტრები სხვადასხვა შემადგენლობისათვის. აგზნება 589.8 ნმ

ამ მონაცემების საფუძველზე ავაგეთ LO, TO და 2LO ფონონების კონცენტრაციული დამოკიდებულება (ნახ. 6.6). ამ გრაფიკების სახე დიამეტრალურად განსხვავდება პირველად განხილული და შესწავლილი სისტემის გრაფიკებისაგან. მეორე სისტემის გრაფიკების სახე გვიჩვენებს, რომ სისტემა $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ მიეკუთვნება ერთმოდინი ქცევის კრისტალებს.



ნახ. 6.6 LO, TO და 2LO ფონონების კონცენტრაციული დამოკიდებულება სისტემისათვის $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$

ამ განხილულ კონკრეტულ შემთხვევაში, ერთმოდინი ყოფაქცევისას, შერეული ნახევარგამტარების $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ მახასიათებელი ფონონები LO, TO და 2LO მონოტონურად იცვლებიან შემადგენლობის მიხედვით; ორმოდინი კრისტალების მახასიათებელი თვისება კი გამოიხატება ლოკალური, ან ხვრელისმიერი რხევების წარმოქმნასა და ამიტომ, სხვა ტიპის გრაფიკულ სახეში, რაც ილუსტრირებული იყო პირველი სისტემის, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ შესწავლის პროცესში.

6.4 შერეული ეპიტაქსიალური ფირების $Ga_{1-x}Al_xP$

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია

შერეული კრისტალი $Ga_{1-x}Al_xP$ წარმოადგენს საინტერესო, მაგრამ შედარებით ნაკლებად შესწავლილ მასალას ნახევარგამტარული მიკროელექტრონიკისთვის. განსაკუთრებული ყურადღება ამ მასალის მიმართ გამოწვეულია იმით, რომ რადგანაც მას ახასიათებს ფართო აკრძალული ზონა, შესაძლებელია მისი გამოყენება სინათლის გამომსხივებელი ხელსაწყოების დასამზადებლად ხილულ უბანში. მაგალითად, მის საფუძველზე დამზადებული იქნა ნახევარგამტარული ჰეტეროსტრუქტურული რამან-ლაზერები [167]. ამ შენაერთის ოპტიკური თვისებები ნაკლებადაა შესწავლილი, ხოლო კრისტალური მესერის რხევითი დინამიკა განხილულია მხოლოდ რამდენიმე სამუშაოში [75-76, 168].

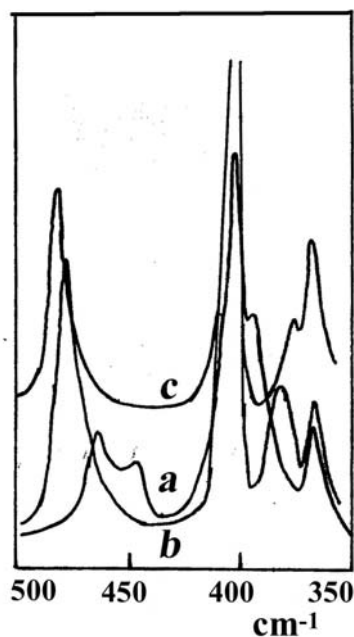
რამან-სპექტროსკოპიის მეთოდით რეგულარულად ვსწავლობთ იონური ლეგირებით მოდიფიცირებულ ნახევარგამტარებს, განსაკუთრებით, იონური ლეგირებით სინთეზირებულ რთულ ნახევარგამტარებს. ერთდროულად, ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით, მაგალითად, თხევადფაზური ეპიტაქსიით სინთეზირებული ამავე ნახევარგამტარების შესწავლის შედეგად გვექნება სტანდარტები - იონური სინთეზირებით წარმოქმნილი ფირების ხარისხობრივი იდენტიფიკაციისა და მათი რაოდენობრივი შეფასებისათვის. აღნიშნული სამუშაო სწორედ ამ მიზანს ემსახურება. მეორეს მხრივ კი, $Ga_xAl_{1-x}P$ -ში ფონონების იდენტიფიკაცია და ამ შენაერთის მოდური სტრუქტურის შესწავლა საჭიროა ამჟამად მეტად საჭირო ოთხმაგი ნახევარგამტარის $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ რამან-სპექტრების ინტერპრეტაციისთვის. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ ამ შენაერთის შემადგენელი კომპონენტებია $Ga_xAl_{1-x}P$ და $Ga_xIn_{1-x}P$. $GaAs$ -ის საფენზე ეპიტაქსიალურად დაზრდილი აღნიშნული ოთხმაგი ნახევარგამტარი ამჟამად ფართოდ გამოიყენება სპექტრის ხილულ არეში სინათლის გამომსხივებელი მიკროელექტრონული ხელსაწყოების დასამზადებლად, რადგანაც მას გააჩნია ფართო აკრძალული ზონა.

შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის n - და p -ტიპის შერეული ნახევარგამტარების $Ga_{1-x}Al_xP$ ეპიტაქსიალური ფირები რამანის გაბევიით. გამოვიკვლიეთ აგრეთვე არაღეგირებული ფირებიც. აღნიშნული ფირები გაზრდილი იყო

თხევადფაზური ეპიტაქსიით (001) ორიენტაციის GaP საფენებზე. ფირების სისქე იცვლებოდა 5-იდან 18 მმკ ინტერვალში.

რამან-სპექტრებს ვიღებდით ორმაგი მონოქრომატორის ДФС-24 ბაზაზე კონსტრუირებულ ლაბორატორიული ტიპის ლაზერულ რამან სპექტრომეტრზე. აგზნების წყაროდ ვიყენებდით არგონის ლაზერის გამოსხივებას 514.5, 488.0, 457.9 ნმ და ჰელიუმ-კადმიუმის ლაზერის გამოსხივებას 441.6 ნმ ტალღის სიგრძეებზე.

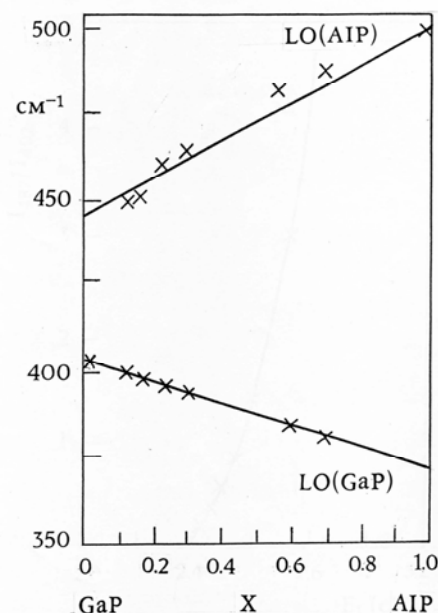
ნახ. 6.7-ზე წარმოდგენილია სხვადასხვა შემადგენლობის შერეული კრისტალების $Ga_{1-x}Al_xP$ რამან-სპექტრები, ჩაწერილი 488.0 ნმ ტალღის სიგრძის აგზნებით. როგორც სურათიდან ჩანს, სამივე შემადგენლობის რამან-სპექტრში მუდმივად დაიმზირება GaP საფენის მახასიათებელი LO და TO ფონონების შესაბამისი პიკები 402 და 366 cm^{-1} სიხშირეებზე შესაბამისად.



ნახ. 6.7 სხვადასხვა შემადგენლობის შერეული კრისტალების $Ga_{1-x}Al_xP$ რამან-სპექტრები: აგზნება 488.0 ნმ.

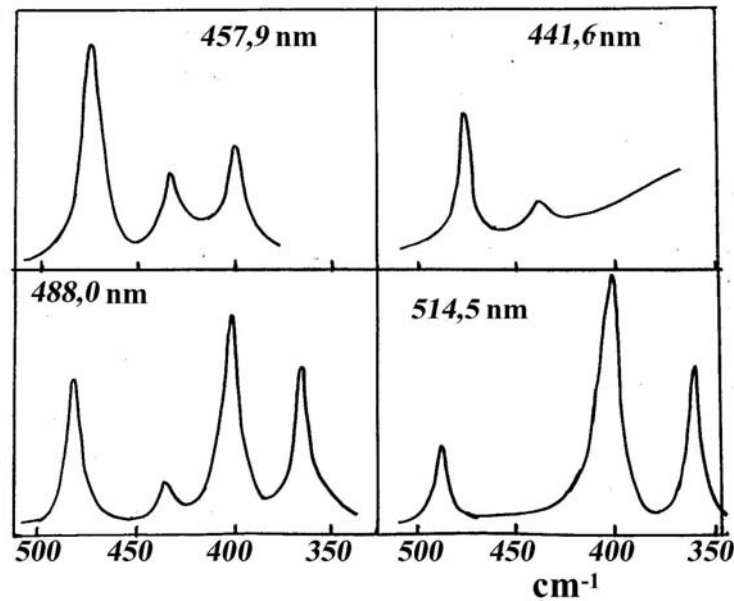
ეს პიკები დაიმზირება ყოველთვის, როდესაც ამგზნები ტალღის სიგრძე მთლიანად არ შთაინთქმება $Ga_{1-x}Al_xP$ ფირის მიერ; ამიტომ ხდება საფენიდან სიგნალის აგზნება. გარდა ამისა, შერჩევის წესის თანახმად GaP (001) ორიენტაციის ზედაპირიდან არ უნდა დაიმზირებოდეს TO ფონონის შესაბამისი პიკი. ე.ი. უნდა ვიფიქროთ, რომ საფენზე ფირის დაზრდისას ადგილი აქვს

საფენის ზედაპირის ორიენტაციის ცვლილებას, რაც შესაძლოა, გამოწვეულია დაძაბულობებით. მრავალი ფირის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ ზოგიერთი (001) ორიენტაციის $Ga_xAl_{1-x}P$ ფირის რამან-სპექტრებიც გვიჩვენებენ TO ფონონის შესაბამის პიკს, რაც ასევე ალბათ მიუთითებს ფირის ზედაპირის გადახრას (001) ორიენტაციიდან. ამრიგად, რამან-სპექტრების საშუალებით შესაძლებელია, ვაკონტროლოთ ზრდის ტექნოლოგიური პროცესები და ვიმსჯელოთ როგორც ფირის, ასევე საფენის ხარისხზე. ამავე ნახაზიდან ჩანს, რომ შერეული $Ga_{1-x}Al_xP$ ნახევარგამტარის რამან-სპექტრში დაიმზირება სპექტრალური პიკები, რომელთა სიხშირეები განსხვავდებიან GaP საფენის დამახასიათებელი LO ფონონის შესაბამისი პიკის სიხშირისაგან. განსხვავებულ სიხშირეზე რამან-სპექტრში წარმოიქმნება ორი ახალი პიკი. აქედან ერთი შეესაბამება AIP ქვემესერის LO ფონონის რხევას, ხოლო მეორე GaP ქვემესერის LO ფონონის რხევას. ორივე პიკის შესაბამისი სიხშირეები იცვლება გარკვეული კანონით, შერეული კრისტალის შემადგენლობებზე დამოკიდებულების მიხედვით. ეს სურათი ასახულია ნახ. 6.8-ზე, რომელზედაც მოყვანილია $Ga_xAl_{1-x}P$ ფირების LO ფონონის სიხშირის დამოკიდებულება შერეული კრისტალის x კონცენტრაციაზე. ეს დამოკიდებულება მიუთითებს, რომ სისტემა $Ga_xAl_{1-x}P$ მიეკუთვნება



ნახ. 6.8 LO ფონონის სიხშირის დამოკიდებულება შერეული კრისტალის $Ga_xAl_{1-x}P$ კონცენტრაციაზე, x .

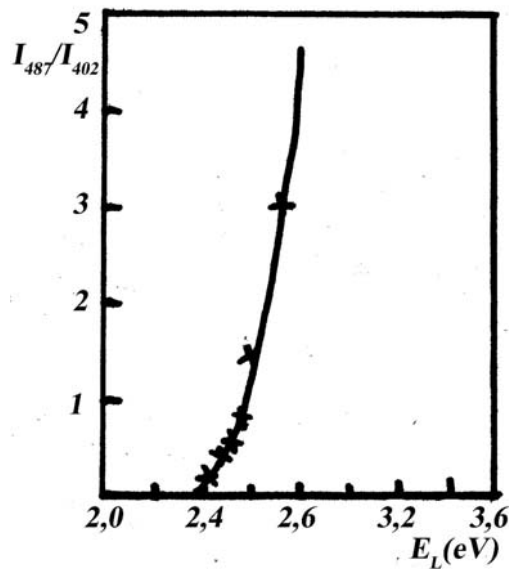
ორმოდიანი ქცევის კრისტალებს, რაც შეესაბამება ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებულ შედეგებს.



ნახ. 6.9 რამან-სპექტრები $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ შემადგენლობისათვის ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით აგზნებისას.

ნახ. 6.9-ზე წარმოდგენილია რამან-სპექტრები $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ შემადგენლობისათვის ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით აგზნებისას. სურათიდან ჩანს, რომ როდესაც სპექტრის მისაღებად ვიყენებთ მოკლე ტალღებს, GaP საფენის LO ფონონის ინტენსიობა 402სმ^{-1} სიხშირეზე თანდათანობით მცირდება და როდესაც აგზნებას ვაწარმოებთ ჰელიუმ-კადმიუმის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძით 441.66მ , GaP საფენის LO ფონონის მას-ასიათებელი პიკი საერთოდ ქრება. პარალელურად, იზრდება LO ფონონის ინტენსიობა 487სმ^{-1} , რომელიც ახასიათებს AlP მსგავსი ქვემესერის რხევას $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ სისტემაში.

ნახ. 6.10-ზე წარმოდგენილია 487სმ^{-1} სიხშირეზე LO ფონონისა და 402სმ^{-1} სიხშირეზე LO ფონონის ინტენსიობების ფარდობის დამოკიდებულება აგზნები ფოტონების ენერგიაზე.



ნახ. 6.10 I_{487}/I_{402} ფარდობის დამოკიდებულება ამგზნების ფოტონების ენერგიაზე.

$\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ სისტემის პირდაპირი აკრძალული ზონის სიგანე E_0 უდრის 3.5ეე [169]. ნახ. 6.10 გვიჩვენებს, რომ როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია სიდიდით უახლოვდება $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{P}$ პირდაპირ ზონას, დაიმზირება სუსტი რეზონანსი. მოყვანილი სურათი სრულად ვერ გადმოსცემს რეზონანსული რამანის გაბნევის სურათს, რადგანაც ამგზნები კვანტების ენერგიები სიდიდით საკმაოდ შორსაა პირდაპირი ზონის სიგანისაგან. დასრულებული სურათი გვეჩვენა იმ შემთხვევაში, თუ საშუალება მოგვეცემა აგზნებისათვის გამოვიყენოთ ლაზერის უფრო მოკლე ტალღის სიგრძეები. გარდა ამისა, უფრო კორექტული იქნება, თუ LO_{487} ფონონის ინტენსიობას შევუფარდებთ ეტალონური კრისტალის CaF_2 ფონონის რხევის ინტენსიობას.

ის გარემოება, რომ სისტემას, GaP საფენი + $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ფირი, ვიკვლევთ ლაზერის გამოსხივების სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით, შესაძლებლობას გვაძლევს რამან-სპექტროსკოპიის საშუალებით შევაფასოთ ეპიტაქსიალური ფირების დაახლოებითი სისქეები.

თანახმად [170] სამუშაოსი, რამანის გაბნევის ინტენსიობა

$$I = (I_0 R / 2\alpha) (1 - \exp 2\alpha d) \quad (6.1)$$

სადაც I_0 – დაცემული გამოსხივების ინტენსიობაა, R_0 – გაბნევის განივკვეთია, α – შთანთქმის კოეფიციენტი, d – ფირის სისქეა.

თუ ვივარაუდებთ, რომ ფირი $Ga_xAl_{1-x}P$ ეზრდება GaP საფენს ციცაბო ფრონტით, მაშინ შესაძლოა დავუშვათ, რომ გაბნევის ინტენსიობა წარმოადგენს საფენისა და ფირის რამანის გაბნევის ინტენსიობების ჯამს

$$I_{\text{საერთო}} = I_{\text{ფ.}} + I_{\text{საფ.}} \exp(-2\alpha_{\text{ფ.}} d) \quad (6.2)$$

$$I_{\text{ფ.}} = (I_0 R_{\text{ფ.}} / 2\alpha_{\text{ფ.}}) [1 - \exp(-2\alpha_{\text{ფ.}} d)] \quad (6.3)$$

$$I_{\text{საფ.}} = (I_0 R_{\text{საფ.}} / 2\alpha_{\text{საფ.}}) \exp(-2\alpha_{\text{ფ.}} d) \quad (6.4)$$

თუ ავიღებთ ინტენსიობების შეფარდებას, შესაძლებელი იქნება გამოვიანგარიშოთ ფირების სისქეები

$$I_{\text{საფ.}} / I_{\text{ფ.}} = (R_{\text{საფ.}} \alpha_{\text{ფ.}} / R_{\text{ფ.}} \alpha_{\text{საფ.}}) \times [\exp(-2\alpha_{\text{ფ.}} d) / [1 - \exp(-2\alpha_{\text{ფ.}} d)]] \quad (6.5)$$

ზემოთაღწერილი მეთოდით შევაფასეთ $Ga_{0.3}Al_{0.7}P$ შემადგენლობის ფირის სისქე და მივიღეთ $d=12,5$ მმკ. იგივე ფირის სისქე, გაზომილი ჩვეულებრივი მიკროსკოპული მეთოდით, გვაძლევს სიდიდეს $d=12$ მმკ.

ამრიგად, რამანის სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის ეპიტაქსიალური ფირები $Ga_{1-x}Al_xP$ ლაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებით. დავადგინეთ, რომ ეს შერეული ნახევარგამტარი მიეკუთვნება ორმოდიანი ქცევის კრისტალებს. აღმოვაჩინეთ ამ სისტემაში რეზონანსული რამანის გაბნევა პირდაპირი ზონის მახლობლობაში და რამანის სპექტრებით შევაფასეთ ეპიტაქსიალური ფირების სისქეები.

თავი 7. რეზონანსული რამანის გაბნევის შესწავლა განსხვავებული სტრუქტურის, ზონური აღნაგობისა და შემადგენლობის ნახევარგამტარებში

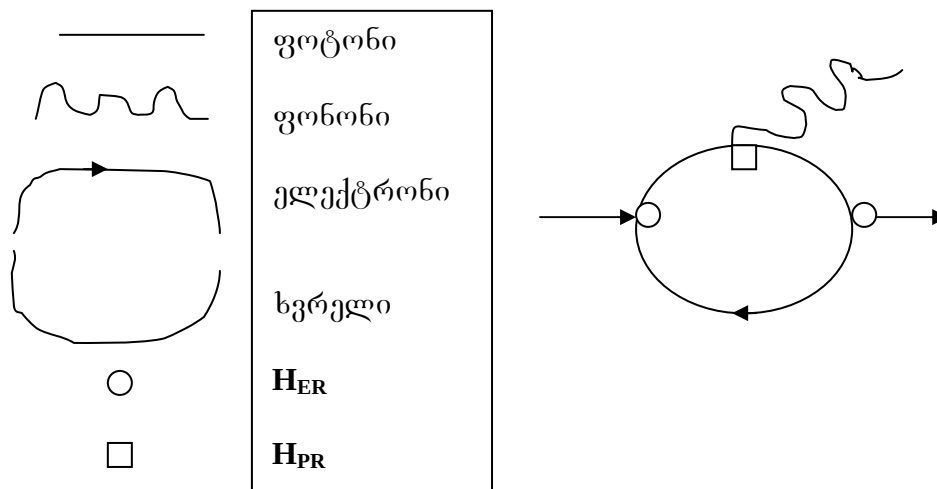
7.1 ნახევარგამტარების რეზონანსული რამანის გაბნევის მოკლე თეორია

როგორც ცნობილია, კრისტალებში ფონონების ტალღურმა ვექტორმა $\mathbf{K}$ შეიძლება მიიღოს ნებისმიერი მნიშვნელობა ბრილუენის ზონის ფარგლებში, რომლის მაქსიმალური მნიშვნელობაა π/d , სადაც d მესერის მუდმივაა. ეს მაქსიმუმი ტოლია 3×10^8 სმ⁻¹. ამგზნები ლაზერის ტალღის სიგრძეს, რომლის ტალღური რიცხვია 20 000 სმ⁻¹, კრისტალის შიგნით გააჩნია ტალღური ვექტორი დაახლოებით 2×10^5 რიგისა (ტალღური ვექტორი = $2\pi \times$ გარდატეხის კოეფიციენტი $\times$ ტალღური რიცხვი) და სინათლის 90°-იანი გაბნევისას ტალღური რიცხვის შენახვის კანონის მოთხოვნის თანახმად ანიჰილირებული ან წარმოქმნილი ფონონების ტალღური რიცხვი იქნება დაახლოებით $2 \times 2 \times 10^5$. როგორც ჩანს, ეს სიდიდე ნაკლებია π/d -ზე და ფონონებს, რომლებიც მნიშვნელოვანია პირველი რიგის რამანის გაბნევაში, გააჩნიათ საკმაოდ დიდი ტალღის სიგრძეები მესერის მუდმივასთან შედარებით. ამას ადასტურებს ისიც, რომ კრისტალების უმრავლესობაში მესერის რხევებს გააჩნიათ ტალღური რიცხვის მაქსიმუმი, რომელიც ძირითადად მოთავსებულია ინტერვალში 50 სმ⁻¹ – 1000 სმ⁻¹. რამანის გაბნევაში აქტიური პირველი რიგის ფონონების $\mathbf{K}$ ვექტორის სიმცირეს მიყვავართ თეორიულ გამარტივებებთან.

რეზონანსული რამანის გაბნევისას (რრგ) ამგზნები კვანტის ენერგია უახლოვდება ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის სიგანეს და ამ დროს რამდენიმე რიგით იზრდება რამანის გაბნევის ეფექტურობა. ეს მეტად მნიშვნელოვანი ეფექტია პრაქტიკული თვალსაზრისით, რადგანაც ამ ეფექტის პირობების შექმნისას ანალიტიკური თვალსაზრისით შესაძლებელია რამდენიმე რიგით გავზარდოთ მეთოდის აღმოჩენისუნარიანობა.

მიკროსკოპული თვალსაზრისით ნახევარგამტარებში რრგ შეიძლება გამოვხატოთ ფეიმანის დიაგრამით. რამანის ეფექტის წარმოდგენისათვის ფეიმანის დიაგრამის ექვსი ნაირსახეობა არსებობს. აქ მოვიყვანოთ ერთს,

რომელიც იძლევა შედარებით უფრო ზოგად წარმოდგენას ამ ეფექტის შესახებ და აღწერს რრგ-ის შედარებით დომინირებულ პროცესს (ნახ. 71).



ნახ. 7.1 პირველი რიგის რამანის გაბნევის დომინირებული პროცესის ფეიმანის ერთეული დიაგრამა

როდესაც ამგზნები ლაზერის სინათლის კვანტი ეცემა კრისტალს, თავდაპირველად ნახევარგამტარში წარმოიქმნება ელექტრონ-ხვრელის ($e - h$) წყვილი; შემდეგ ხდება ელექტრონის გაბნევა ერთ ფონონზე, რომელსაც გადაეცემა გაბნევის შედეგად ელექტრონის მიერ დაკარგული ენერგია. საბოლოოდ ელექტრონი რეკომბინირებს ხვრელთან და რეკომბინაციის პროცესში გამოსხივდება ფოტონი, რომლის სიხშირე ნაკლებია დაცემული, ამგზნები ლაზერის კვანტის სიხშირესთან შედარებით. ნახ. 7.1-ზე მოყვანილ ფეიმანის დიაგრამაზე H_{ER} და H_{EP} წარმოადგენენ გამოსხივებისა (ფოტონებისა) და ელექტრონების, ელექტრონებისა და ფონონების ურთიერთმოქმედების ჰამილტონიანებს შესაბამისად.

ზემოთმოყვანილი ფეიმანისეული დიაგრამული მეთოდის ექვივალენტურად, რომლითაც წარმოდგენილია რამანის გაბნევის ალბათობა, ფერმის ოქროს წესის თანახმად, აქ მოვიყვანოთ რამანის გაბნევის ალბათობის გამოსახულებას მესამე რიგის შეშფოთების თეორიის შესაბამისად [93].

$$R_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\langle f | H_{ER} | \beta \rangle \langle \beta | H_{EP} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{ER} | i \rangle}{(\hbar\omega_l - E_\beta + i\Gamma_\beta)(\hbar\omega_s - E_\alpha + i\Gamma_\alpha)} + C \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_l - \hbar\omega_s - \hbar\omega_o) \quad (7.1)$$

სადაც i აღნიშნავს საწყის მდგომარეობას, f აღნიშნავს საბოლოო მდგომარეობას, ხოლო α და β შუალედური მდგომარეობებია; ω_0 ფონონის სიხშირეა. (6) განტოლების მარჯვენა მხარეს გვაქვს ნაკლებად რეზონანსული წევრები, რომლებიც წარმოადგენენ ფეიშანის მიკროსკოპული პროცესების დანარჩენ ხუთ წევრს, რომლებიც ზემოთ ვახსენეთ და ისინი გაერთიანებულნი არიან C მუდმივაში. (6) განტოლების მნიშვნელი შეიცავს ნამრავლს $(E_\beta - \hbar\omega_l)$ და $(E_\alpha - \hbar\omega_s)$. ასე რომ, რამანის გაბნევის რეზონანსული გაბნევა თავს იჩენს მაშინ, როდესაც ω_l ახლოა ან $E_\beta -$ სთან ან $(E_\alpha + \hbar\omega_0)$ -სთან. $(E_\beta - \hbar\omega_l)$ ეწოდება შემომავალი რეზონანსი, ხოლო $(E_\alpha - \hbar\omega_s)$ გამომავალი რეზონანსი. Γ_α და Γ_β ჩაქრობის კოეფიციენტებია.

როდესაც ამგზნები ლაზერის კვანტის ენერგია უახლოვდება ნახევარგამტარის ელექტრონული გადასვლების ენერგიებს, მაშინ ადგილი აქვს რამანის გაბნევის (რგ) ინტენსიობის მკვეთრ ზრდას და ამ მოვლენას ეწოდება რეზონანსული რამანის გაბნევა (რრგ). ცნობილია, რომ რამანის გაბნევის ინტენსიობის სპექტრალური დამოკიდებულება იძლევა მნიშვნელოვან ინფორმაციას იმ შუალედური ელექტრონული დონეების შესახებ, რომლებიც მონაწილეობას ღებულობენ რეზონანსში. იმის მიხედვით, თუ როგორი ტიპისაა ის ელექტრონული ენერგეტიკული დონეები (პირდაპირი ზონა, არაპირდაპირი, ექსიტონური და ა. შ.), რომლის საშუალებითაც მიმდინარეობს რრგ-ის პროცესი, შესაბამისად იცვლება რგ-ის ინტენსიობებიც. რრგ-ის მახასიათებელია დისპერსიული მრუდი, რომელიც გამოხატავს ამგზნები ლაზერის გამოსხივების კვანტის ენერგიების დამოკიდებულებას LO, TO, 2LO, ან სხვა ტიპის ფონონებზე რამანის გაბნევის ინტენსიობასთან. რეზონანსი შეიძლება იყოს დაშვებული შერჩევის კანონის თანახმად ან აკრძალული. შესაბამისი სახე ექნება დისპერსიულ მრუდსაც.

ექსპერიმენტალურად რრგ-ის დამზერისათვის საჭიროა ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი, რომელიც ალჭურვილი იქნება სხვადასხვა ლაზერით, რათა დიდ ენერგეტიკულ ინტერვალში შეგვეძლოს ამგზნები კვანტების

ენერგიების ცვლილება. ბუნებრივია, ამგზნები კვანტების ენერგიების ინტერვალი უნდა ემთხვეოდეს შესასწავლი ნახევარგამტარების რომელიმე ელექტრონული გადასვლის ენერგიებს. რრგ-ის დეტალურად შესწავლის მიზნით გამოიყენება საღებავის ლაზერი, რომლის აგზნებაც წარმოებს არგონის ან კრიპტონის ლაზერებით. ასეთი ექსპერიმენტალური ტექნიკა რეზონანსის უწყვეტადცვალებადი კვანტის ენერგიებით შესწავლის საშუალებას იძლევა. მხოლოდ არგონისა და კრიპტონის ლაზერების შემთხვევაში კი უნდა დაგეგმიყოფილდეთ მხოლოდ დისკრეტული ენერგიებით აგზნებით. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია რეზონანსის რაღაც დეტალი დისპერსიულ მრუდში გამოგვჩქეს. რრგ-ის შესწავლა შესაძლებელია აგრეთვე, თუ დავაფიქსირებთ ამგზნები კვანტის ენერგიას და ვცვლით აკრძალული ზონის სიდიდეს ტემპერატურით ან ერთმხრივ მიმართული დაძაბულობით, ან ვარიზონული (შერეული) კრისტალების საშუალებებით. რასაკვირველია, ყველაზე კარგია, როდესაც გვაქვს შესაძლებლობა რრგ-ის შესწავლისას გამოვიყენოთ საღებავის ლაზერი.

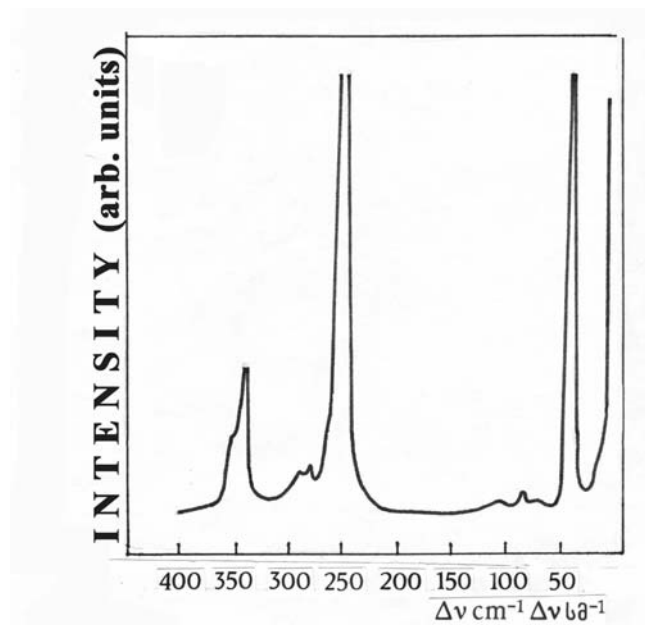
7.2 არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების α -HgS და GaP რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია

α -HgS აკრძალული ზონის სიგანე ოთახის ტემპერატურაზე 2.1 ევ ტოლია და იგი მიეკუთვნება არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარებს [166]. შთანთქმის კოეფიციენტი იმ ენერგეტიკულ ინტერვალში, რომელშიც რეზონანსული რამანის გაზნევა შევისწავლეთ (2.0 – 2.142 ევ), იცვლება $\alpha=3 - 500 \text{ სმ}^{-1}$ დიაპაზონში. ამრიგად, რეზონანსული გამოკვლევა ჩავატარეთ α -HgS-ის აკრძალული ზონიდან ქვევით 0.1 და ზევით 0.042 ევ-ის დაშორებით.

გამოსაკვლევი ნიმუშები წარმოადგენდნენ მუზეუმიდან აღებულ ბუნებრივ მინერალებს, რომლებიც ჩვენი გრადაციით მიეკუთვნებიან სუფთა, უმინარეგო კრისტალებს. კინოვარი ძლიერ დიქროიდული კრისტალია და შესაბამისად ლაზერის სხივის ელექტრული ვექტორის კრისტალის c ღერძ-

თან პერპენდიკულარული, თუ პარალელური განლაგების მიხედვით შთანთქმის კოეფიციენტი იღებს განსხვავებულ სიდიდეებს. ამის გამო ყველა ექსპერიმენტში ვცდილობდით, E ვექტორი ყოფილიყო c ღერძის პერპენდიკულარულად.

ლაბორატორიული ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი, რომელზეც ვაწარმოებდით სპექტრების ჩაწერას, კონსტრუირებული იყო ჩვენს მიერ. დისპერსიულ ელემენტად გამოიყენებოდა რეპლიკა 600 შტ/მმ, რომლის შტრიხების პროფილი ისეთი იყო, რომ მოეხდინა სინათლის კონცენტრაცია სპექტრის წითელ-ყვითელ უბანში. სპექტრომეტრის დისპერსია იყო დაახლოებით 1 ნმ/მმ. სიგნალის მიმდებარე გამოიყენებოდა ფოტოგამამრავლებელი FEU-79. რეგისტრაცია წარმოებდა სინქრონული დეტექტირებისა და თვითჩამწერის საშუალებით.. სპექტრების ასაგზნებად ვიყენებდით Spectra Physics-ის საღებავის ლაზერს 340, რომლის აგზნებასაც ვაწარმოებდით Spectra Physics-ის არგონის ლაზერის 165 ინტეგრალური გამოსხივებით. კრიპტონისა და YAG:Nd⁺-ის ლაბორატორიული ტიპის ლაზერები კი ჩვენს მიერ იყო კონსტრუირებული.



ნახ. 7.2 კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით

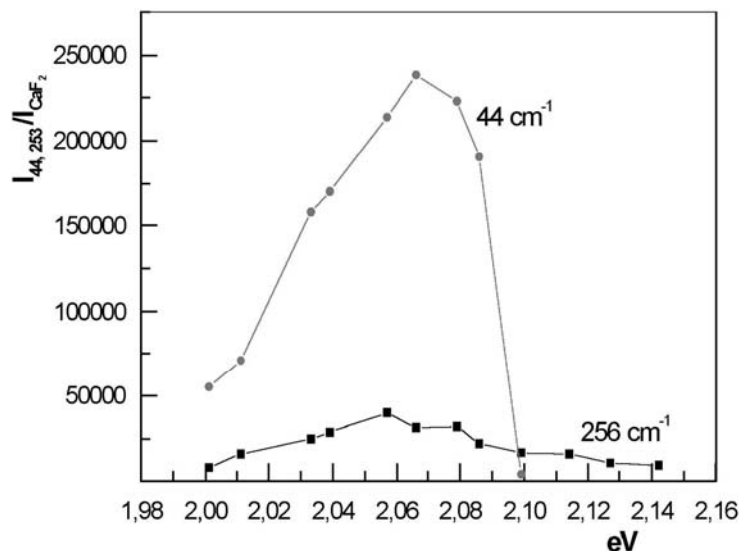
ნახ. 7.2-ზე წარმოდგენილია კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით. ექსპერი-

მენტის ამ პირობებში, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდეზე ნაკლებია 0.14 ევ-ით, ადგილი აქვს ე.წ. წინარეზონანსულ პროცესს და ამიტომ მახასიათებელი ფონონების ინტენსიობები გაზრდილია. როდესაც კინოვარის რამანის სპექტრი ჩავწერეთ YAG:Nd^{+} ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძის 1.06 მმკ აგზნებით, რეზონანსი არ დაიმზირება. ამ სპექტრებს ვწერდით ჩვენს მიერ კონსტრუირებულ ინფრაწითელ YAG:Nd^{+} ლაზერულ რამან-სისტემაზე, ასევე Bruker-ის ფირმის სტანდარტულ ფურიე-გარდაქმნით ლაზერულ რამან-სპექტრომეტრზე FRA106.

რეზონანსული რამანის გაბნევა ზემოთმოყვანილ სპექტრალურ ინტერვალში შევისწავლეთ ნახ. 7.2-ზე ნაჩვენები რამანის სპექტრის ორი, 44 და 256 სმ^{-1} A_1 ტიპის ფონონებისათვის. ამ ფონონების ინტენსიობების გაზომვების პარალელურად გავზომეთ აგრეთვე ფართო აკრძალული ზონის (10 ევ) კრისტალის CaF_2 -ის რამანის ინტენსიობები 322 სმ^{-1} სიხშირეზე. გავზომეთ საღებავის ლაზერის გამოსხივების თითოეული ტალღის სიგრძის აგზნებით დამოწვეულ რამანის გაბნევის ინტენსიობა. რადგანაც ფლუორიტის, CaF_2 აკრძალული ზონა 10 ევ-ია, ამიტომ 322 სმ^{-1} სიხშირის ფონონის ინტენსიობა არ განიცდის დისპერსიას ჩვენი ექსპერიმენტის ფარგლებში მოთავსებული საღებავის ლაზერის ამგზნები ენერგიების მიმართ. შედეგად, ეს ინტენსიობა გამოდგება ეტალონად და კინოვარის რამანის ინტენსიობები 44 და 256 სმ^{-1} სიხშირეებზე გავზომეთ ამ ეტალონური ინტენსიობის მიმართ. ე.ი. შესწავლილი ფონონების ინტენსიობები ნორმირებულია ფლუორიტის ფონონის ინტენსიობით. ამ პროცედურამ საშუალება მოგვცა გამოგვერიცხა ცდომილებები, როდესაც ექსპერიმენტში არ ვითვალისწინებთ ლაზერის ინტენსიობის ცვლილებას, ფეგ-ის მგრძნობიარობის სპექტრალურ დამოკიდებულებას, ოპტიკური სისტემის სპექტრალური გადაცემის კოეფიციენტის მნიშვნელობას და რამანის გაბნევის მთავარ კანონს, ν^4 -ის რამანის გაბნევის ინტენსიობასთან პროპორციულ დამოკიდებულებას. $\alpha\text{-HgS}$ -ში ამგზნები ლაზერის განსხვავებული ტალღის სიგრძეების შეღწევის სკინ-ფენის სხვადასხვა მნიშვნელობების გასათვალისწინებლად კი გამოვიყენეთ ზალენის მიერ [171] შრომაში მოცემული კინოვარის შთანთქმის კოეფიციენტების გრაფიკები, რომლებიც ასახავენ კინოვარის აკრძალული ზონის დამოკიდებულებას შთანთქმის კოეფიციენტზე.

ასეთი პროცედურების ჩატარების შემდეგ კინოვარის ორი ფონონისათვის 41 და 256 სმ^{-1} სიხშირეებზე მივიღეთ დისპერსიული მრუდები, რომლებიც ასახავენ $\alpha\text{-HgS}$ -ში რეზონანსული რამანის გაბნევის სურათს.

ნახ. 7.3-ზე ასახულია რეზონანსული რამანის გაბნევის ინტენსიობის დისპერსიული მრუდის სახე $\alpha\text{-HgS}$ -ის A_1 ტიპის ფონონებისათვის 44 სმ^{-1} და 256 სმ^{-1} სიხშირეებზე. ორივე დისპერსიული მრუდი გვიჩვენებს რამანის გაბნევის ინტენსიობის გაძლიერებას, მაგრამ ხასიათი სხვადასხვანაირია: 256 სმ^{-1} სიხშირის ფონონის ინტენსიობა რეზონანსის ეფექტით იზრდება რვაჯერ, მაშინ როდესაც, ფონონის ინტენსიობა 44 სმ^{-1} სიხშირეზე იზრდება ხუთჯერ.



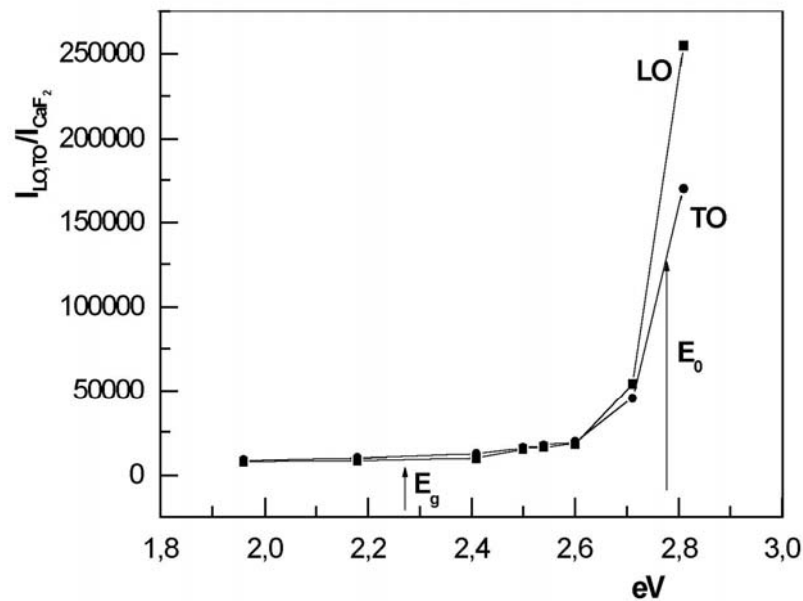
ნახ. 7.3 რეზონანსული რამანის გაბნევის ინტენსიობის დისპერსიული მრუდის სახე $\alpha\text{-HgS}$ -ის A_1 ტიპის ფონონებისათვის 44 სმ^{-1} და 256 სმ^{-1} სიხშირეებზე

რეზონანსული დისპერსიული მრუდის ისეთი სურათი, როგორიც წარმოდგენილია ნახ. 7.3-ზე, როდესაც რეზონანსის საშუალებით ინტენსიობა ძლიერდება დაახლოებით მხილოდ ერთი რიგით, მიუთითებს იმაზე, რომ რეზონანსი მიმდინარეობს არაპირდაპირი აკრძალული ზონის მეშვეობით.

გამოვიკვლიეთ რეზონანსული რამანის გაბნევა GaP -ში, რომელიც აღიარებულია, როგორც არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარი. როგორც

ცნობილია, GaP-ს არაპირდაპირი ზონა ოთახის ტემპერატურაზე $E_g=2.26$ eV, ხოლო მისი პირველი მინიმალური პირდაპირი აკრძალული ზონა ოთახის ტემპერატურაზე მოთავსებულია $E_0=2.78$ eV-ზე. GaP-ში რეზონანსის შესწავლისას, როგორც დასაწყისში მოგახსენეთ, ამგზნები ლაზერების დისკრეტული კვანტების ენერგიებით გადავფარეთ არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონების ენერგეტიკული დიაპაზონი. რეზონანსის შესწავლას ვაწარმოებდით GaP-ს (111) ზედაპირიდან; ამიტომ რეზონანსი დაიმზირებოდა ორივე, LO და TO ფონონზე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ნახ. 7.4-ზე; აქ წარმოდგენილია რეზონანსული რამანის გაბნევის დისპერსიული მრუდები GaP-ს LO და TO ფონონებისათვის. ამ შემთხვევაშიც გამოთვლის ტექნოლოგია ისეთივეა, როგორც კინოვარის შემთხვევაში. როგორც ნახ. 7.4-იდან ჩანს, რეზონანსი არაპირდაპირი ზონის ფარგლებში ძალიან სუსტია, თითქმის შეუმჩნეველიც, ხოლო პირდაპირი ზონის მონაწილეობით კი გაცილებით ძლიერი. თავის მხრივ, GaP-ს პირდაპირზონიანი რეზონანსი რამდენიმე რიგით სუსტია, ვიდრე ZnSeTe პირდაპირზონიანი რეზონანსი. ამ შერეული ნახევარგამტარების რეზონანსი (განხილულია ქვემოთ) მიმდინარეობს პირდაპირი ექსიტონის მონაწილეობით და ამ მექანიზმით ინტენსიობის გაძლიერება ხდება ექვსი-შვიდი რიგით.

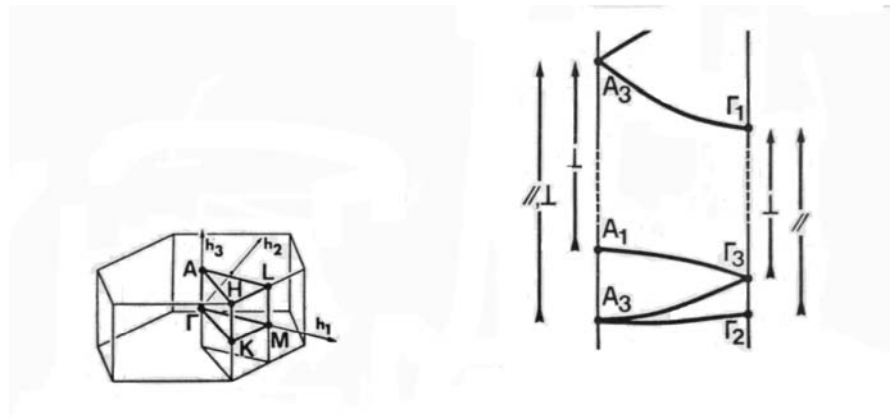
რაც შეეხება α -HgS-ს, აქ რეზონანსი გაცილებით უფრო ძლიერია, ვიდრე კლასიკური არაპირდაპირზონიან GaP-ს რეზონანსი არაპირდაპირი ზონის მონაწილეობით, მაგრამ სუსტია, ვიდრე რეზონანსული რამანის გაბნევა GaP-ში პირდაპირი ზონის მექანიზმით. ეს გვაიძულებს ვივარაუდოთ, რომ α -HgS-ში, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე არაპირდაპირი ზონით ხასიათდება, რრგ მიმდინარეობს რომელიღაც შუალედური მექანიზმით და მისი ხასიათი უფრო ახლოსაა პირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების რრგის ხასიათთან.



ნახ. 7.4 რეზონანსული რამანის გაბნევის დისპერსიული მრუდები GaP-ს LO და TO ფონონებისათვის.

ამ ექსპერიმენტული ფაქტების ინტერპრეტაციისათვის საჭიროა კინოვარის ზონური სტრუქტურის თავისებურებების გათვალისწინება. იმ მცირე რაოდენობის შრომებში, სადაც ექსპერიმენტულად და თეორიულად შესწავლილია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდე და ფორმა, გამოთქმულია მოსაზრება, რომ α -HgS-ს ოთახის ტემპერატურაზე გააჩნია არაპირდაპირი დიქროიდული აკრძალული ზონა; მაგრამ ერთ შრომაში, სადაც აკრძალული ზონის სტრუქტურა შეისწავლეს ჰელიუმის ტემპერატურაზე, აღმოაჩინეს მცირე ინტენსიობის პირდაპირი გადასვლა [171].

ნახ 7.5-ზე წარმოდგენილია კინოვარის ბრილიუენის ზონისა (ბზ) და ენერგეტიკული ზონური სტრუქტურის სქემატური სახე A და Γ წერტილების შემადგენელი ხაზის გასწვრივ. აქვეა ნაჩვენები თუ რომელი გადასვლებია დაშვებული, როდესაც დაცემული სხივის ელექტრული ველის ვექტორი კრისტალის c ღერძის პერპენდიკულარული ან პარალელურია [172].



ნახ. 7.5 კინოვარის ბრილიუენის ზონისა (ბზ) და ზონური სტრუქტურის სქემატური სახე A და Γ წერტილების შემადგენელი ხაზის გასწვრივ.

ნახ. 7.5-იდან ნათლად ჩანს, რომ კინოვარის სავალენტო ზონის მაქსიმუმი მდებარეობს (ბზ)-ის A წერტილში და იგი A_1 სიმეტრიისაა. გამტარებლობის ზონის მინიმუმი კი მოთავსებულია Γ წერტილში Γ_1 სიმეტრიით. ამრიგად, კინოვარს გააჩნია არაპირდაპირი ზონა $A_1 - \Gamma_1$ გადასვლით.

კინოვარში პირდაპირი გადასვლა მიმდინარეობს სავალენტო ზონის Γ_3 მდგომარეობიდან გამტარებლობის ზონის Γ_1 მდგომარეობაში. გადასვლა $\Gamma_3 - \Gamma_1$ დაშვებულია მხოლოდ მაშინ, როდესაც სინათლის ელექტრული ვექტორი კრისტალის c ღერძის პერპენდიკულარულია.

თეორიულ გამოთვლებზე დაყრდნობით სავალენტო ზონის მაქსიმუმი ძალიან მდორედ ეცემა A - Γ ხაზის გასწვრივ. გამოთვლილი სხვაობის სიდიდე A_1 და Γ_3 დონეებს შორის ტოლია 0.05 eV. ეს გამოთვლილი სიდიდე თანხვდება ზალენის [171] ექსპერიმენტულ მონაცემებს, კერძოდ, მის მიერ კინოვარისთვის გაზომილ არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონის სიდიდეებს შორის სხვაობას.

ამრიგად, ზემოთმოყვანილი თეორიული განხილვის საფუძველზე და კინოვარის სტრუქტურის თავისებურებიდან გამომდინარე (იგი ძალიან წაგრძელებულია c ღერძის გასწვრივ), შეიძლება დავასკვნათ: კინოვარის არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონები ძალიან მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან; სავალენტო ზონის მაქსიმუმი ძალიან მდორედ ეცემა; ამიტომ

კინოვარისთვის რრგ-ის ჩვენს მიერ მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები ასახავს არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონების ერთობლივ წვლილს რეზონანსში.

7.3 შერეული ნახევარგამტარული კრისტალების ZnTe_{1-x}Se_x რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია.

გაბნეული გამოსხივების ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნების კვანტის ენერგიაზე გამოკვლეულია სხვადასხვა კრისტალში. ZnTe_{1-x}Se_x-ში შევისწავლეთ გაბნეული გამოსხივების ინტენსიობის რეზონანსული გაძლიერება, როგორც პირველი რიგის ფონონებზე ბრილიუენის ზონის ცენტრში, ასევე რრგ მეორე რიგის ფონონებზე და მრავალფონონურ პროცესებზე.

რრგ თეორია პირველი და მეორე რიგის გაბნევისათვის კრისტალებში, რომელთაც გააჩნიათ თუთიის კრიალას სტრუქტურა, შესწავლილი იყო [97] სამუშაოში, ე. წ. კვაზისტატიკურ მიახლოებაში, ექსიტონური ეფექტის გაუთვალისწინებლად. კვაზისტატიკური მიახლოება გულისხმობს, რომ რრგ პროცესში მონაწილე ფონონის სიხშირე ω_p გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე გამოსახულება $|\omega - \omega_0 + i\Gamma|$,

$$\omega_p \ll |\omega - \omega_0 + i\Gamma| \quad (7.2)$$

სადაც ω -ლაზერის გამოსხივების სიხშირეა, ω_0 -სიხშირე, რომელიც შეესაბამება რეზონანსში მონაწილე აკრძალული ზონის სიგანეს და Γ -ამ ზონის სიგანეა. თანახმად [97] სამუშაოსი, რამან-გაბნევის (რგ) ტენზორი გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$P_{ij}^{(1)} = \frac{a_0^2 d\chi_{ij}}{du} = \frac{C_0'' a_0^2 \delta^{(1)} \omega_0}{32\pi\omega_0} \left\{ -g(x) + 4 \frac{\omega_0}{\Delta_0} \left[f(x) - \left(\frac{\omega_0}{\omega_{0s}} \right)^{3/4} f(x_s) \right] \right\} \quad (7.3)$$

$$x = \frac{\omega}{\omega_0}, \quad x_s = \frac{\omega}{\omega_0 + \Delta_0}, \quad \omega_{0s} = \omega_0 + \Delta_0,$$

$$g(x) = x^{-2} [2 - (1+x)^{-1/2} - (1-x)^{-1/2}]$$

$$f(x) = x^{-2} [2 - (1+x)^{1/2} - (1-x)^{1/2}]$$

სადაც ω_0 -ენერგიაა იმ აკრძალული E_0 ზონის, რომლის ახლოსაც ადგილი აქვს რეზონანსს; $C'' \approx 2$ უგანზომილებო მუდმივაა; a_0 -მესერის მუდმივაა, ხოლო $\xi = u(1,1,1)/8xa_0$ ქვემესერის წანაცვლებაა ფონონების გავრცელების (111) მიმართულებით. $\delta^{(1)}\omega_0$ -ვალენტური ზონის გახლეჩის სიდიდეა, რომელიც გამოწვეულია ქვემესერის წანაცვლებით $\xi=1$. შესაძლებელია, აგრეთვე, იგი აღიწეროს შემდეგნაირად დეფორმაციული პოტენციალის d_0 საშუალებით:

$$\delta^{(1)}\omega_0 = \left(\frac{2}{a_0}\right)d_0. \quad (7.4)$$

განტოლება (7.3) დამაკმაყოფილებლად აღწერს რრგ ექსპერიმენტულ მონაცემებს მეოთხე და A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარებისათვის, მაგრამ იძლევა შესამჩნევ განსხვავებას, განსაკუთრებით E_0 ზონის მახლობლობაში, A^2B^6 გგუფის ნახევარგამტარებისათვის. ეს განსხვავება თეორიასა და ექსპერიმენტს შორის გამოწვეულია იმ მძლავრი ექსიტონური ეფექტით, რომელიც არსებობს ამ ნახევარგამტარებში და არაა გათვალისწინებული (7.3) ფორმულაში.

რრგ ექსიტონური ეფექტი გათვალისწინებული იქნა [95] სამუშაოში, რომელშიც შეისწავლებოდა რრგ ZnTe-ში. ამ სამუშაოს თანახმად რგ-ის ტენზორი TO ფონონებისათვის, რომელთათვისაც გათვალისწინებულია ექსიტონური წვლილი, გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(1)} = & \frac{C_0'' a_0^2 \delta^{(1)} \omega_0}{32\pi\omega_0} \left\{ -g(x) + \frac{4\omega_0}{\Delta_0} \left[f(x) - \left(\frac{\omega_0}{\omega_{0+\Delta_0}} \right)^{3/2} f(x)_s \right] \right\} + \\ & + C_{ex} \left\{ \frac{3 - X^2}{2(1 - X_{ex}^2)^2} + \frac{E_{ex}}{\Delta_0} \left[\frac{1}{1 - X_{ex}^2} - \left(\frac{E_{ex}}{E_{ex} + \Delta_0} \right)^3 \frac{1}{1 - X_{ex}^2} \right] \right\} = \\ & \frac{C_0'' a_0^2 \delta^{(1)} \omega_0}{32\pi\omega_0} t(x) + u(x) \end{aligned} \quad (7.5)$$

სადაც $X_{ex} = \frac{\omega}{E_{ex}}$, C_{ex} -პროპორციულია ექსიტონის ოსცილატორული ძალ-

ისა და $E_{ex} = E_0 - E_f$ (E_{ex} -ექსიტონის კავშირის ენერგია).

რამან-გაბნევის ტნზორში LO ფონონებისათვის გათვალისწინებულ უნდა იქნას წრმოქმნილი მაკროსკოპული ელექტული ველი და [95]-ის თნახმად მივიღებთ, რომ

$$P_{ij}^{(LO)}(\omega) = \left\{ \frac{[P_{ij}(0) + (1/\sqrt{3})(4\pi\rho/\epsilon_\infty)^{1/2}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)^{1/2}\chi^e(0)]}{P_{ij}(0)} \right\} P_{ij}^{TO}(\omega) \quad (7.6)$$

სადაც ρ -დაყვანილი მასის სიმკვრივეა; ϵ_∞ -ინფრაწითელი დიელექტრიკული მუდმივა; ω_{LO} და ω_{TO} კი LO და TO ფონონების სიხშირეებია $K=0$ -ის დროს და χ^e -პირველი რიგის ელექტრო-ობტიკური ტენზორის ელექტრონული ნაწილია. უნდა აღვნიშნოთ, რომ განტოლება (7.6) სამართლიანია კრისტალის გამჭვირვალობის შემთხვევაში.

ორგ შევისწავლეთ A^2B^6 ტიპის ნახევარგამტარების შერეულ კრისტალებში, $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ და $ZnTe_{0.6}Se_{0.4}$. ისინი წარმოადგენდნენ კუბური ფორმის კრისტალებს ზომით $4 \times 4 \times 4$ მმ, რომელთა ყველა წახნაგი ობტიკურად იყო პოლირებული. კრისტალები პოლიკრისტალური იყო, ამიტომ წახნაგები არ იყო ორიენტირებული და ამდენად ამ სამუშაოში ვერ შევძელით აკრძალული და დასაშვები რეზონანსების გამოიჯვნა.

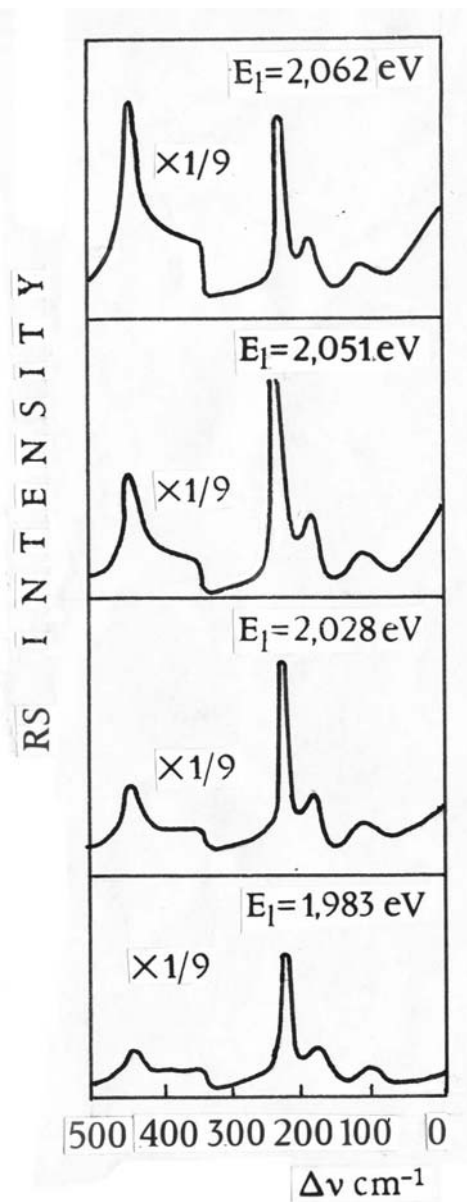
$ZnTe_{1-x}Se_x$ აკრძალული ზონის სიგანის E_0 დამოკიდებულება შემადგენლობაზე, x , გამოკვლეული იყო [173]-ში, სადაც ნაჩვენებია, რომ ამ დამოკიდებულებას გააჩნია მინიმუმი. აღნიშნული სამუშაოდან შევაფასეთ E_0 გამოსაკვლევი კრისტალებისა და მივიღეთ: როდესაც $x=0.3$ მაშინ $E_0=2.135$, ხოლო $x=0.4$ დროს $E_0=2.145$ eV.

ორგ ექსპერიმენტს ვანხორციელებდით ოთახის ტემპერატურაზე უკუგაბნევის სქემით. რგ სპექტრის ასაგზნებად ვიყენებდით 375-ის მოდელის საღებავის ლაზერს. საღებავის ლაზერის აგზნებას ვანხორციელებდით ფირმა "Spectra Physics" 165 მოდელის არგონის ლაზერით. რგ სპექტრების რეგისტრაციას ვაწარმოებდით თვითნაკეთი ლაბორატორიული ტიპის რამან-სპექტრომეტრზე ორმაგი მონოქრომატორით DFS-12. მოდერნიზებული მონოქრომატორი აღჭურვილი იყო დიფრაქციული მესერი 600 შტ/მმ, რომელიც ახდენდა არეკლილი სინათლის კონცენტრაციას 600.0 nm უბანში და მუშაობდა დიფრაქციის პირველ რიგში. საღებავის ლაზერში სამუშაო სითხედ ვიყენებდით საღებავს როდამინ 6G და ამიტომ გამოსხივების ტალღის სიგრძე უწევდა იცვლებოდა 625.0-575.0 nm (1.939-2.15 eV) ინტერვალში.

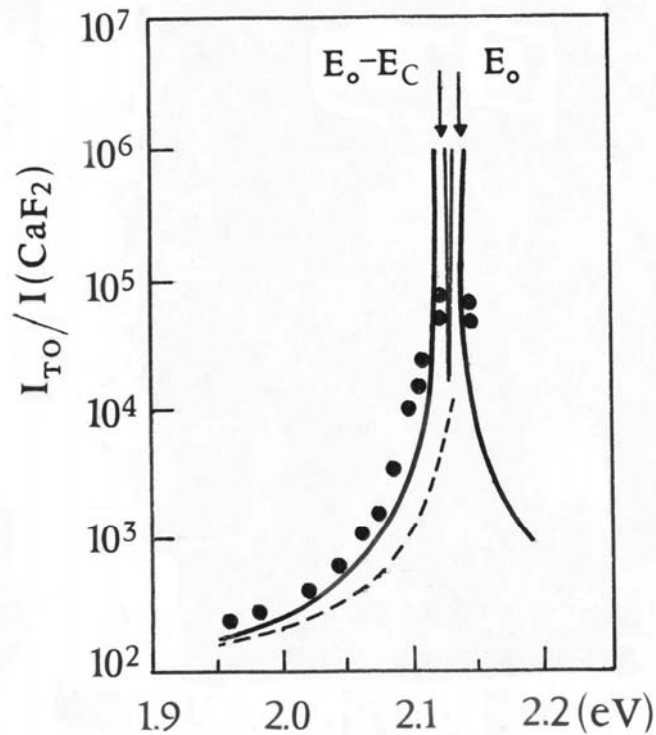
როდესაც კრისტალის აგზნებას ვაწარმოებთ სპექტრალური უბნის ასეთი ფართო დიაპაზონით, ნახევარგამტარის შთანთქმის კოეფიციენტი იცვლება თითქმის სამი-ოთხი რიგით. ამიტომ რგ ინტენსიობის გა-

მოთვლის დროს შემოგვაქვს შესწორება სკინ-ფენის სიდიდეზე დაცემული და გაბნეული სინათლის ტალღის სიგრძეებისათვის. ამ მიზნით ვიღებდით ZnTe-ის შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრს [174]-დან. აქედან აღებულ დამოკიდებულებას ვამთხვევდით $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ და $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ აკრძალული ზონის სიგანეებს - 2.135, 2.145 eV შესაბამისად და ამრიგად მიღებული, დამთხვეული შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრებიდან ვიღებდით შესწორებებს. რე ინტენსიობის თითოეულ გაზომვას ვაწარმოებდით ორიენტირებული მონოკრისტალის CaF_2 პირველი რიგის ფონონის 322 სმ^{-1} რე ინტენსიობასთან ფარდობაში. რადგანაც CaF_2 გააჩნია აკრძალული ზონის დიდი სიგანე (10eV), ამიტომ მისი რე ინტენსიობა არაა დამოკიდებული ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეზე. რე სპექტრის ასეთი მეთოდით ჩაწერა და ინტენსიობის გამოთვლა ავტომატურად გამორიცხავს მონოქრომატორის გადაცემის კოეფიციენტისა და გაბნევის კანონის ν^4 -ის მოქმედებას., ფოტოგამამრავლებლის მგრძნობიარობის დამოკიდებულებას ტალღის სიგრძეზე.

ნახ. 7.6-ზე მოყვანილია $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ მყარი ხსნარების რე სპექტრები საღებავის ჭაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებისას. მოყვანილი სპექტრებიდან ჩანს, რომ ამგზნები ტალღის სიგრძის გარკვეული სიდიდის გამოყენების შემდეგ ($E = 1.983 \text{ eV}$) რე სპექტრში წარმოიშეება 2LO ფონონი, რომლის ინტენსიობა მკვეთრად იზრდება, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია უახლოვდება $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ აკრძალული ზონის სიგანეს $E = 2.135$. ერთდროულად, მკვეთრად იზრდება LO და TO ფონონების ინტენსიობაც. ფონონების ინტენსიობა მატულობს თითქმის ხუთი რიგით. ანალოგიური სპექტრები იქნა ჩაწერილი $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ შერეული ნახევარგამტარისთვისაც.



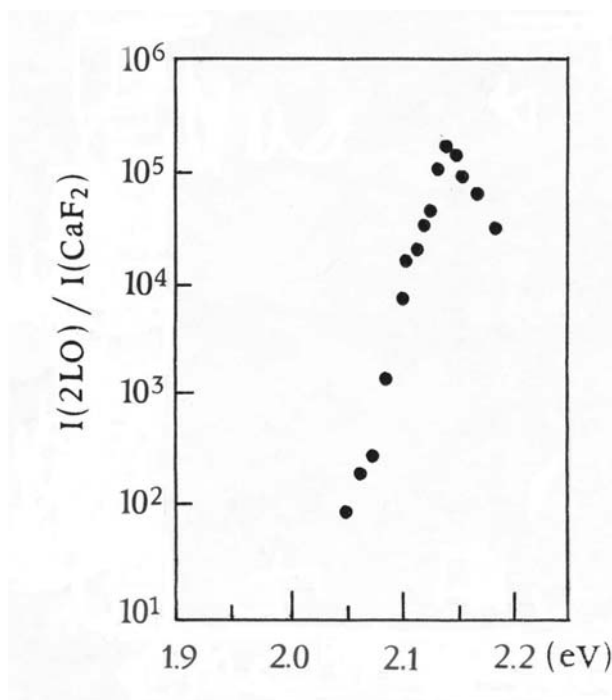
ნახ. 7.6 $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ მყარი ხსნარების რეზონანსული სპექტრები საღებავის ღაზერის სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებისას.



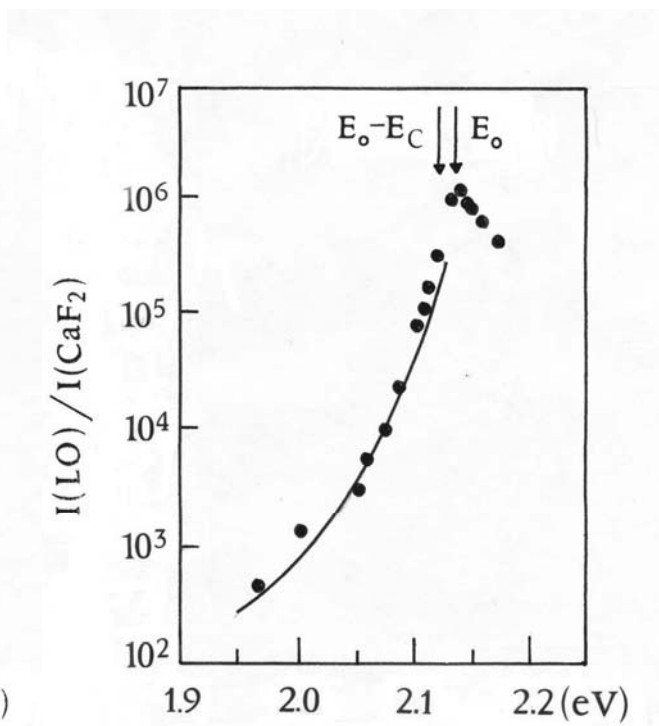
ნახ. 7.7 $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ -ში TO ფონონისთვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეებზე. თეორიული მრუდი (პუნქტირით), გაანგარიშებული (7.3)-ის მიხედვით.

ნახ. 7.7-ზე მოყვანილია $\text{ZnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ -სათვის ექსპერიმენტული წერტილები, რომლებიც გამოსახავენ TO ფონონისთვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულებას ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეებზე. ამავე ნახაზზეა მოყვანილი (7.3)-ის მიხედვით გაანგარიშებული თეორიული მრუდი (პუნქტირით). როგორც ჩანს, ეს მრუდი შეუსაბამობაშია ექსპერიმენტულ წერტილებთან. ფორმულა (7.5)-ით გამოთვლილი თეორიული მრუდი, რომელიც იმავე ნახ. 7.7-ზეა წარმოდგენილი უწყვეტი ხაზით, შესანიშნავად აღწერს ექსპერიმენტს ენერგიების იმ უბანში, სადაც კრისტალი გამჭვირვალეა, 2.135 eV ქვევით. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, (7.5) გამოყვანილია ექსიტონური მექანიზმის გათვალისწინებით.

ნახ. 7.8 და 7.9-ზე მოყვანილია შესაბამისად LO და 2LO-სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნების კვანტების ენერგიის სიდიდეებზე. ექსპერიმენტული წერტილების გარდა მოყვანილია (7.6)-ის მიხედვით გამოთვლილი თეორიული მრუდებიც. ანალოგიური სურათები.



ნახ. 7.8 LO -სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნების კვანტების ენერგიის სიდიდეზე.



ნახ. 7.9 2LO -სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნების კვანტების ენერგიის სიდიდეზე.

გვაქვს შერეული ხსნარის $\text{ZnTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ -ის შემთხვევაშიც.

ამრიგად, ექსპერიმენტული მონაცემების თეორიულ მრუდებთან შედარება ნათლად გვიჩვენებს, რომ ისევე, როგორც A^2B^6 ტიპის ნახევარგამტარებში, ZnTe , ZnSe , CdZnTe , ჩვენს მიერ შესწავლილ შერეულ კრისტალებშიც ZnTeSe რრგ მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით.

**თავი 8. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენება
იონური იმპლანტაციით მოდიფიცირებული
ნახევარგამტარული ზედაპირების მონიტორინგის
მიზნით**

**8.1 ბორისა და არგონის იონების იმპლანტაციით მოდიფიცირებული
GaP-ს კრისტალური მესერის რხევითი დინამიკის შესწავლა
ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით**

იონური იმპლანტაცია ერთერთი მთავარი ტექნოლოგიური მეთოდია ნახევარგამტარების სელექტიური ლეგირებისა. ამ მეთოდის უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ იონური იმპლანტაციისას შესაძლებელია ზუსტად განვსაზღვროთ როგორც ლეგირებული იონების კონცენტრაციები, ასევე მათი განაწილების პროფილი. მეორეს მხრივ, იმპლანტაციისას კრისტალის სტრუქტურა ირღევა – წარმოიქმნება დეფექტები. დეფექტების წარმოქმნა შესაძლებელია იმდენად გაიზარდოს, რომ იმპლანტაციის გარკვეული კრიტიკული ზღვარის შემდეგ კრისტალი გადავიდეს ძლიერ მოუწესრიგებელ სტრუქტურაში. კრისტალური სტრუქტურის გადასვლა მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში დამოკიდებულია იმპლანტირებული იონების ტიპსა და იმპლანტაციის პირობებზე. საბოლოოდ, კრისტალი შეიძლება გადავიდეს უწყვეტ ამორფულ ფაზაში.

რამანის გაბნევა მნიშვნელოვანი ფიზიკური მეთოდია ასეთი ფაზური გარდაქმნების გამოკვლევის მიზნით. განსაკუთრებული კი ისაა, რომ რამანის გაბნევის შესწავლისას არ ხდება გამოსაკვლევი ობიექტის დაზიანება

იონური იმპლანტაციის პროცესში კრისტალურ მესერში წარმოიქმნება რადიაციული დეფექტები, რომელთა კონცენტრაცია იზრდება დასხივების დოზასთან ერთად. გარკვეული კრიტიკული დოზის შემდეგ კრისტალი გადადის ამორფულ მდგომარეობაში. ამორფიზაციას უფრო ადვილად განიცდიან ისეთი ნახევარგამტარები, რომელთაც მეტად აქვთ გამოხატული კავშირების კოვალენტური ხასიათი.

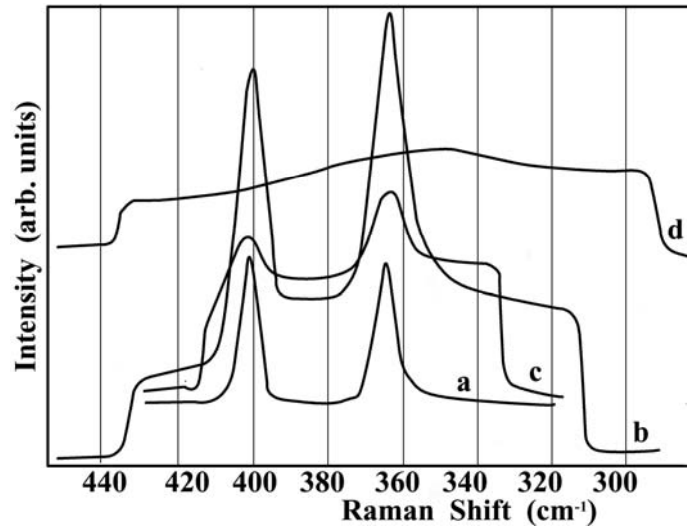
როგორც ცნობილია, კრისტალებში არსებობს როგორც ახლო, ისე შორეული წესრიგი და პირველი რიგის რამანის გაბნევაში მონაწილეობს ბრილუენის ზონის ცენტრის ფონონები $K=0$. კრისტალის რგ სპექტრი წარ-

მოადგენს ვიწროზოლებიანი სპექტრალური ხაზების ერთობლიობას. ამორფულ ნახევარგამტარებში შორეული წესრიგის არარსებობის გამო დარღვეულია შერჩევის წესი; ამიტომ დასაშვებია გამოსხივების ურთიერთმოქმედება კრისტალის არააქტიურ მოდებთანაც. ასე რომ, ამორფულ ფაზაში ყველა რხევა აქტიური ხდება. ამას კი მიეყვარათ რე სპექტრის სტრუქტურის წაშლასთან. სპექტრი იღებს ფართოზოლიან სახეს.

გამოკვლევის მიზნით ავიღეთ GaP მონოკრისტალური ფირფიტები ერთი მილიმეტრის სისქით. ელექტრონების კონცენტრაცია $n=5 \times 10^{16}$ სმ⁻³. ფირფიტების ორივე ზედაპირი იყო ოპტიკურად პოლირებული და ორიენტირებული [111] მიმართულებით. პოლირების ხარისხს გამოწმებდით რე სპექტრის ჩაწერით და ვარჩევდით ისეთ ნიმუშებს, რომელთა LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანე ინტენსიობის მაქსიმუმზე არ აღემატებოდა $\Delta_{LO}=5$ სმ⁻¹ და $\Delta_{TO}=6.5$ სმ⁻¹ შესაბამისად. ყველა პოლირებული ნიმუშის ზედაპირის ნახევარს ვფარავდით ფოლგით. აღუშინის დისკებზე დამაგრებულ ასეთ ფირფიტებს ვათავსებდით იმპლანტატორის High Voltage Europa ვაკუუმურ კამერაში, სადაც მიმდინარეობდა მათი იმპლანტაცია 110 კეე ენერგიის იონებით, დოზების შემდეგი სიდიდეებით: არგონის იონის შემთხვევაში $D=10^{12}, 3 \times 10^{12}, 9 \times 10^{12}, 3 \times 10^{13}, 8 \times 10^{13}, 2 \times 10^{14}, 6 \times 10^{14}, 2 \times 10^{15}$ იონი/სმ²; ბორის იონის შემთხვევაში კი $D=1 \times 10^{13}, 3 \times 10^{13}, 1 \times 10^{14}, 2 \times 10^{14}, 6 \times 10^{14}, 1 \times 10^{15}, 2 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}$ იონი/სმ². ყველა შემთხვევაში ვცდილობდით, რომ ამაჩქარებლის დენი ყოფილიყო მინიმალური, რათა არ მომხდარიყო ნიმუშების რეკრისტალიზაცია გამოწვით. დენი არ აღემატებოდა 0.05 მკა/სმ². იმპლანტაციის შემდეგ ფიფრფიტის ნახევარს ვაშორებდით ფოლგას და ეს ზედაპირი წარმოადგენდა ეტალონს რამან-სპექტრების ჩაწერისას. რს ჩაწერას ვაწარმოებდით ლაბორატორიული ტიპის რამან-სპექტრომეტრზე. ნიმუშების აგზნება რს ჩასაწერად ხდებოდა არგონის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძეებით 514,5 ნმ, 457.9 ნმ და ჰელიუმ-კადმიუმის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძით 441.6 ნმ. ამგზნები სინათლის დაცემის კუთხეს მკაცრად ვაფიქსირებდით და მისი სიდიდე თითქმის ყოველთვის შეესაბამებოდა ბრიუსტერის კუთხეს.

GaP მიეკუთვნება კუბური სიმეტრიის კრისტალებს. შერჩევის წესის თანახმად (111) ორიენტაციის ზედაპირის ლაზერის გამოსხივებით აგზნე-

ბისას რგ-ში გამოჩნდება როგორც LO, ასევე TO ფონონები. ჩვენს მიერ რეგისტრირებულ რგ-სპექტრში GaP-სთვის $LO=402\text{ სმ}^{-1}$, $TO=366\text{ სმ}^{-1}$.

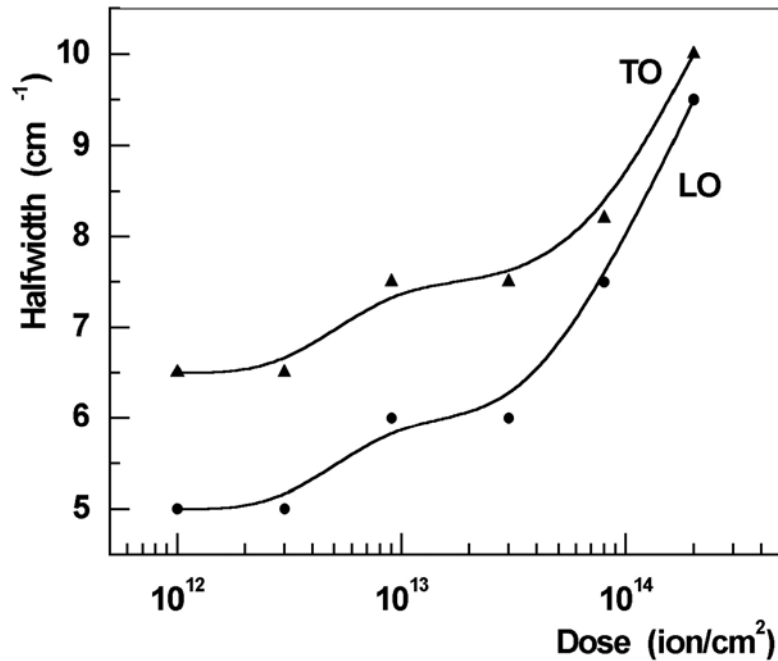


ნახ. 8.1 რამანის გაბნევის სპექტრები, 110 კევ ენერგიის არგონის იონებით იმპლანტირებული GaP-სი დოზებით: 9×10^{12} (a), 3×10^{13} (b), 2×10^{14} (c) და 6×10^{14} (d) იონი/სმ².

ნახ. 8.1-ზე წარმოდგენილია 110 კევ ენერგიის არგონის იონებით და დოზებით: 9×10^{12} , 3×10^{13} , 2×10^{14} და 6×10^{14} იონი/სმ² იმპლანტირებული GaP-ს რამანის გაბნევის სპექტრები. როგორც სპექტრები გვიჩვენებს, შედარებით მცირე დოზებით იმპლანტირების შემდეგ კრისტალური GaP-ს მკვეთრი LO და TO სპექტრალური ზოლების ინტენსიობა მცირდება, ხოლო მათი ნახევარსიგანე დოზის ზრდასთან ერთად ფართოვდება. გარდა ამისა, ადგილი აქვს სპექტრალური პიკების წანაცვლებას დაბალი სიხშირეებისაკენ დაახლოებით 2.5 სმ^{-1} ფარგლებში. დოზის შემდგომი გადიდება იწვევს LO და TO ფონონების ნახევარსიგანეების იმდენად გაფართოებას, რომ ისინი ერთიანდებიან და წარმოქმნიან ფართო, უსტრუქტურო ზოლს. აქ აღწერილი სპექტრები ჩაწერილია არგონის ლაზერის გამოსხივებით $\lambda_L=514.5\text{ ნმ}$.

ნახ. 8.2-ზე ნაჩვენებია LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანის დამოკიდებულება არგონის იონებით იმპლანტაციის დოზებზე. სპექტრალური ზოლის მცირე წანაცვლება, ინტენსიობის შემცირება და ნახევარსიგანის გაფართოება ნახევარგამტარში შეიძლება გამოწვეული იყოს თავისუფალი ელექტრონების რიცხვის გაზრდით, როდესაც ამ

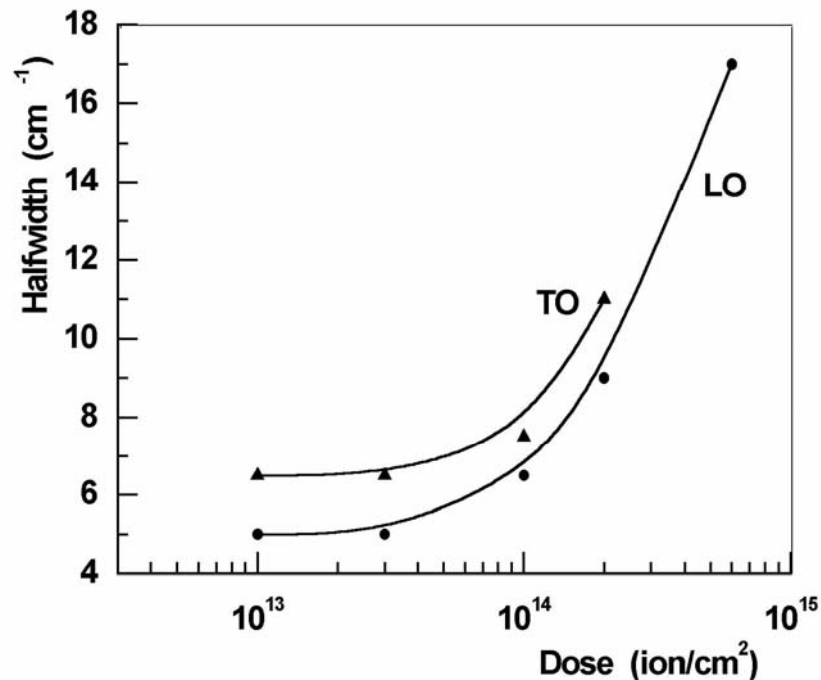
ელექტრონების პლაზმური რხევით გამოწვეული გასწვრივი ელექტრული ველი



ნახ. 8.2 LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანის დამოკიდებულება არგონის იონებით იმპლანტაციის დოზებზე.

ურთიერთმოქმედებს LO ფონონთან (სხვათა შორის, ამ ეფექტის საშუალებით რამან-სპექტროსკოპია საშუალებას იძლევა უკონტაქტო მეთოდით განესაზღვროთ თავისუფალი ელექტრონების კონცენტრაცია ნახევარგამტარში) და LO ფონონის პიკის მაგიერ გვაქვს პლაზმონ-LO ფონონის ურთიერთმოქმედების სპექტრალური ზოლი თავისი პარამეტრებით; გარდა ამისა, ნახევარგამტარში შექმნილი მოუწესრიგებლობა და მექანიკური დაძაბულობებიც იწვევს სპექტრული ზოლის ფორმის, სიდიდის და ენერგიის ცვლილებებს. რადგანაც არგონის იონებით იმპლანტაცია არ იწვევს GaP-ს ელექტრონებით გამდიდრებას, ამიტომ ნახ. 8.1-ზე მოყვანილი რს და ნახ. 8.2-ზე მოყვანილი დამოკიდებულება არგონის იონებისათვის გვიჩვენებს, რომ იმპლანტაციის დოზის გადიდებით კრისტალური GaP მესერი თანდათან გადადის მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში და იზრდება შინაგანი დაძაბუ-

ლობა. ანალოგიური დამოკიდებულებაა მოყვანილი ნახ. 8.3-ზე GaP-ს (111) ზედაპირის ბორის იონებით იმპლანტირების შემთხვევაში.



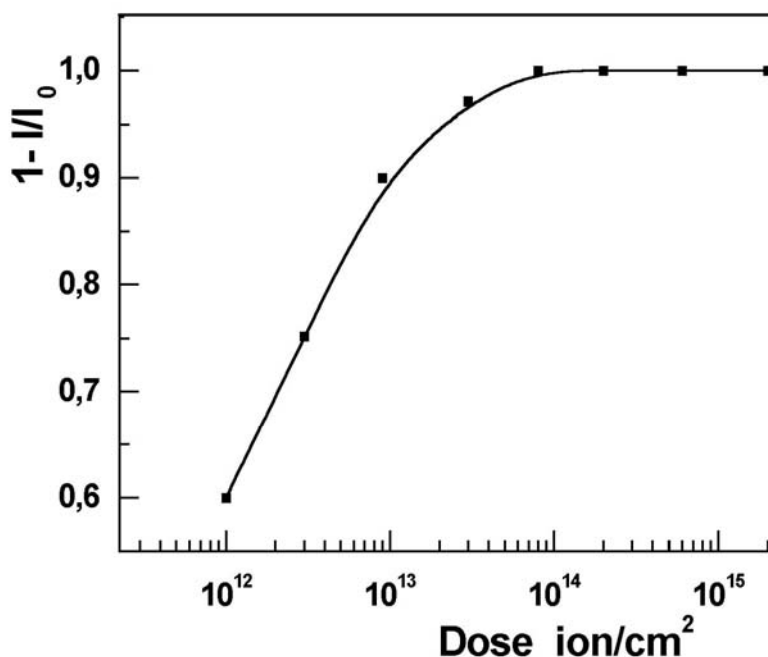
ნახ. 8.3 LO და TO ფონონების სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანის დამოკიდებულება ბორის იონებით იმპლანტაციის დოზებზე.

როდესაც იმპლანტაციის დოზა კიდევ უფრო იზრდება, კრისტალური მესერის მოუწესრიგებლობა აღწევს კრიტიკულ ზღვარს და GaP -ს კრისტალი მთლიანად გადადის ამორფულ მდგომარეობაში. ამორფიზაციის კრიტიკული დოზის განსაზღვრის მიზნით ავაგეთ დოზის დამოკიდებულება რგ ნორმირებულ ინტენსიობაზე

$$I_n = 1 - I/I_0 \quad (8.1)$$

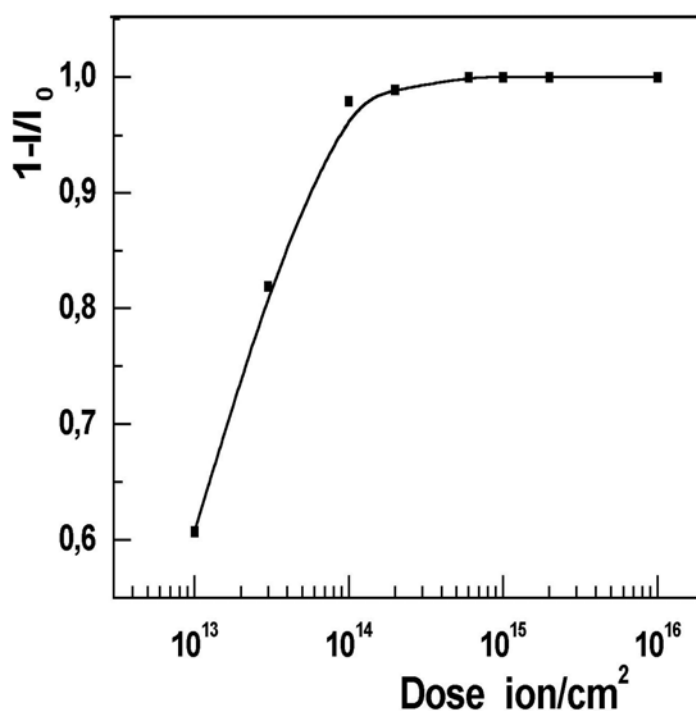
სადაც I_0 არის ეტალონური GaP-ს რგ-ის ინტენსიობა, ხოლო I არის სხვადასხვა დოზით ლეგირებული GaP-ს რგ-ის ინტენსიობა.

ნახაზებზე 8.4 და 8.5-ზე მოყვანილია ეს დამოკიდებულებანი GaP:Ar და GaP:B-ის შემთხვევაში შესაბამისად.



ნახ. 8.4 იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რე ნორმირებულ ინტენსიობაზე GaP:Ar შემთხვევაში.

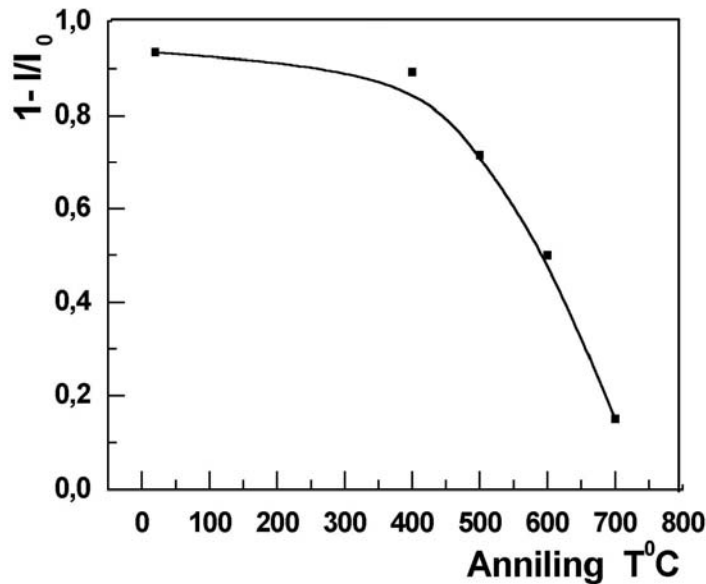
როდესაც მრუდი გადადის გაჯერების მდგომარეობაში, იმ დოზას ვთვლით ამორფიზაციის კრიტიკულ დოზად [128-129]. ამ მეთოდით განსაზღვრული ამორფიზაციის კრიტიკული დოზა არგონის იონისათვის ტოლია 8×10^{14} იონი/სმ², ხოლო ბორის იონის შემთხვევაში - 2×10^{15} იონი/სმ². ორივე შემთხვევაში იონების ენერგია ტოლია 110 კეეV-ისა. როგორც ჩანს, მძიმე იონებით (Ar) იმპლანტაციის დროს GaP კრისტალური მესერის გადაყვანა ამორფულ მდგომარეობაში ხდება უფრო დაბალი დოზების დროს, ვიდრე მსუბუქი იონებით (B) იმპლანტაციისას. აქვე მინდა აღვნიშნო, რომ ამორფიზაციის კრიტიკული დოზა რამანის გაბნევის პირველად განსაზღვრული იქნა სილიციუმისა [128] და ალმასში [129], ხოლო A^3B^5 ჯგუფის ნახევარგამტარებში, კერძოდ GaP და GaAs იონური იმპლანტაციით გამოწვეული ამორფიზაციის კრიტიკული დოზის შეფასება რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენებით შევასრულეთ ჩვენ [175].



ნახ. 8.5 იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რე ნორმირებულ ინტენსიობაზე GaP:B შემთხვევაში.

ბორის იონებით იმპლანტაციის შემთხვევაში მოვახდინეთ იმპლანტირებული ნიმუშების იზოქრონული გამოწვა 400.500. 600, 700, 800 და 900⁰ C-ზე ერთი საათის ხანგრძლივობით. გამოწვის წინ ყველა ნიმუში დაფარული იყო დამცავი SiO₂-ის 100 ნმ სისქის ფენით და გამოწვა წარმოებდა არგონის გაზის ნაკადში. გამოწვის ყოველი სტადიის შემდეგ ნიმუშს ვათავსებდით რამან-სპექტრომეტრში და ვწერდით რს-ს ჰელიუმ-კადმიუმის ღაზერის აგზნებით, $\lambda_L=441.6$ ნმ. რს-მა გვიჩვენა, რომ $D=1 \times 10^{16}$ იონი/სმ², 110 კევ ენერგიის ბორის იონით ლეგირებული GaP, 700⁰ C-ზე ერთი საათით გამოწვის შემდეგ მოუწესრიგებელი მდგომარეობიდან კრისტალურში გადადის. აღსანიშნავია, რომ ბორის იონებით ლეგირებისას GaP-ში ელექტრონების რიცხვი არ გაიზარდა, რადგანაც გამომწვარი ნიმუშის რს ხასიათდება სპექტრალური ზოლის ისეთივე ნახევარსიგანით, როგორც ეტალონური GaP-სი. ე.ი. ბორის იონებით ლეგირებისას ადგილი არა აქვს LO ფონონ-პლაზმონის ურთიერთქმედებას. ამგვარად, ისევე, როგორც არ-

გონის იონის იმპლანტაციის შემთხვევაში, ბორის იონის იმპლანტირებისას სპექტრალური ზოლის ნახევარსიგანის გაფართოებას იწვევს არა



ნახ. 8.6 ბორის იონით იმპლანტირებული GaP-ს საფენის იზოქრონული გამოწვის სურათი

ბორის, როგორც მინარევის აქტივაცია, არამედ იმპლანტაციის დროს წარმოქმნილი დეფექტები, კრისტალური მესერის მოუწესრიგებლობა და მექანიკური დაძაბულობანი. ბორის იონით იმპლანტირებული GaP-ს საფენის იზოქრონული გამოწვის სურათი მოცემულია ნახ. 8.6-ზე.

სურათი გვიჩვენებს, თუ როგორ თანდათანობით აღდგება კრისტალური სტრუქტურა თერმული დამუშავების შემდეგ. 700°C-ზე აღდგენილია შორეული წესრიგის თითქმის 90%.

ამრიგად, ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია მეტად მოხერხებული და ინფორმატული მეთოდია იონური ლეგირებით მოდიფიცირებული ნახევარგამტარების ზედაპირების ფიზიკა-ქიმიური თვისებების დიაგნოსტიკისათვის.

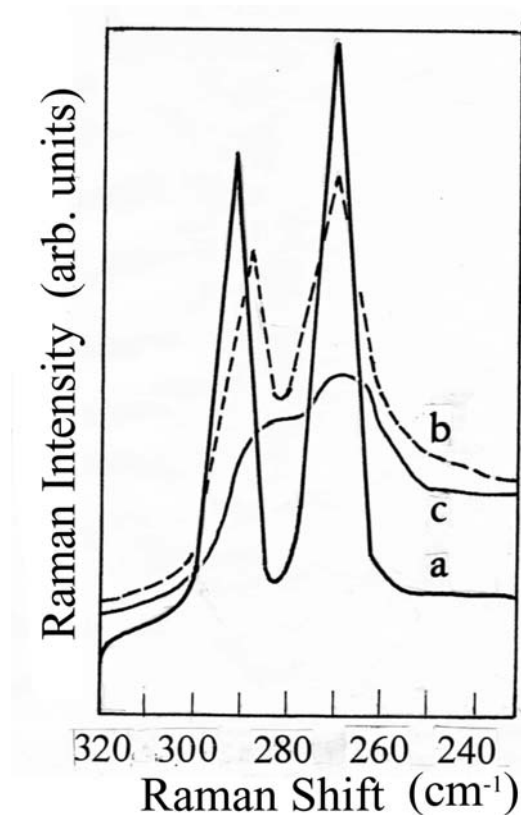
8.2 ბორითა და არგონით იმპლანტირებული GaAs ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ GaAs-ის კრისტალური სტრუქტურის ამორფულში გადასვლის დინამიკა, როდესაც ამ ნახევარგამტარის ბომბარდირებას ვაწარმოებთ ბორისა და არგონის იონების სხვადასხვა დოზებით.

მონოკრისტალური მაღალმომიანი GaAs-ის ზოდიდან გამოჭრილი იქნა ფირფიტები, რომელთა ზედაპირები ორიენტირებული იყო (111) მიმართულებით. ფირფიტების ორივე ზედაპირი ოპტიკურად იყო პოლირებული. ოპტიკურად პოლირებული ზედაპირის ერთ ნახევარს ვფარავდით ალუმინის ფოლგით, მეორე ნახევრის იმპლანტაციას კი ვაწარმოებდით არგონისა, ან ბორის იონებით. იმპლანტირებული იონების ენერგია ტოლი იყო 110 კევისა; დოზები კი იცვლებოდა ფართო ინტერვალში. იმპლანტაციის დროს დენი მინიმალურად მცირე იყო, რათა იმპლანტაციის პროცესში გამოწვის შემდეგ არ მომხდარიყო დარღვეული კრისტალური სტრუქტურის აღდგენა. ეს დენი არ აღემატებოდა 0.4 მკამპ/სმ^2 . არგონის იონებით იმპლანტირებას ვაწარმოებდით შემდეგი დოზებით: $D=10^{12}$; 3×10^{12} ; 9×10^{12} ; 3×10^{13} ; 8×10^{13} ; 2×10^{14} ; 6×10^{14} ; 2×10^{15} იონი/სმ². ბორის იონებით იმპლანტირებას კი ვაწარმოებდით შემდეგი დოზებით: 1×10^{13} ; 3×10^{13} ; 1×10^{14} ; 2×10^{14} ; 6×10^{14} ; 1×10^{15} ; 2×10^{15} ; 1×10^{16} იონი/სმ². ფოლგით დაფარული ფირფიტის ერთ ნახევარს, რომელშიც ჩქარი იონები ვერ აღწევდა, რამანის სპექტრების რეგისტრაციისას ვიყენებდით ეტალონად.

რამანის სპექტრების ჩაწერას ვაწარმოებდით ლაბორატორიული ტიპის ლაზერულ რამან-სპექტრომეტრზე, რომელიც ჩვენს მიერ იყო კონსტრუირებული ორმაგი მონოქრომატორის DFS-12-ის ბაზაზე. დისპერსიულ ელემენტად გამოიყენებოდა დიფრაქციული მესერი 600 შტ./მმ, რომელიც არეკვლილი სინათლის კონცენტრაციას ახდენდა სპექტრის წითელ-ყვითელ უბანში და მუშაობდა სპექტრის პირველ რიგში. სპექტრომეტრის ფოკუსური მანძილი იყო 800 მმ. სიგნალის მიმდებარე ვიყენებდით FEU-79 ფოტოგამამრავლებელს. რამან-სპექტრების აღზნებას ვაწარმოებდით არგონის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძით 514.5 ნმ. ყველა გაზომვა ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე.

როდესაც GaAs-ის იმპლანტირებას ვაწარმოებთ 110 კევ ენერგიის მსუბუქი ბორის იონებით, მაშინ ამ იონების საფენში შედგენის სიღრმე დაახლოებით 460 ნმ-ია; იმავე ენერგიის უფრო მძიმე იონის, არგონის იმპლანტირებისას შედგენის სიღრმე კი - დაახლოებით 110 ნმ. არგონის ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძისათვის 514.5 ნმ GaAs-ში შედგენის სკინ-ფენა ტოლია დაახლოებით 100.0 ნმ. ამრიგად, ჩვენი ექსპერიმენტული პირობების თანახმად ორივე იონით იმპლანტირების შემთხვევაში რამანის გაბნევით ვაწარმოებთ მხოლოდ იმპლანტირებული თხელი ფენების მონიტორინგს.



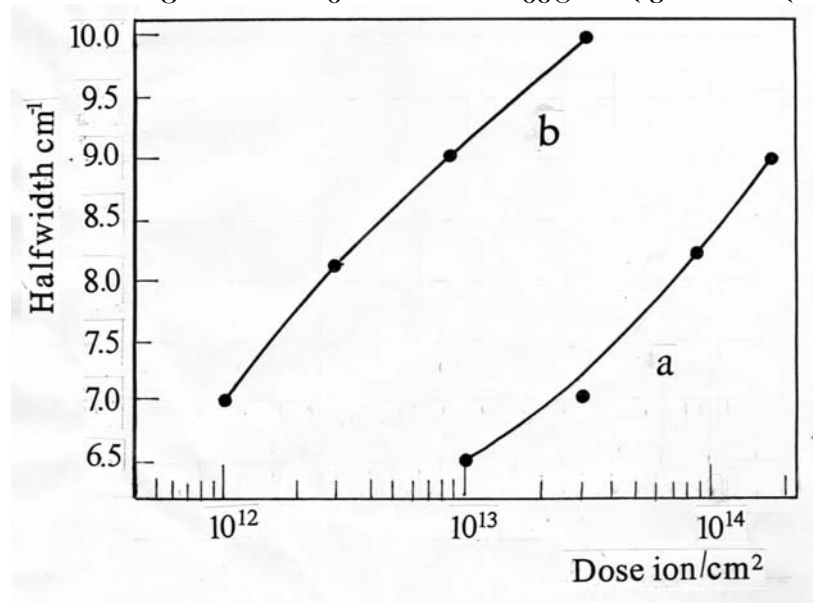
ნახ. 8.7 რამანის სპექტრები GaAs-ის ბორის იონების სხვადასხვა დოზით ლეგირების შემდეგ.

GaAs მიეკუთვნება კუბური სიმეტრიის კისტალებს T_d სიმეტრიით. ასეთი სტრუქტურისათვის (111) ზედაპირიდან მიღებული რამანის გაბნევის (რგ) სპექტრი შედგება ორი ვიწრო სპექტრალური ზოლისაგან. ერთი შეესაბამება LO გასწვრივ ფონონს 292 სმ^{-1} სიხშირეზე და მეორე განიც TO ფონონს 268 სმ^{-1} -ზე.

ნახ. 8.7 მოყვანილია ჩვენს მიერ ჩაწერილი რამანის სპექტრები GaAs-ის ბორის იონების სხვადასხვა დოზით ლეგირების შემდეგ. აქვეა ნაჩვენები ეტალონური GaAs-ის რამანის სპექტრიც (ნახ. 8.7a). სპექტრები მკაფიოდ გვიჩვენებს, რომ იმპლანტირებული იონების ნაკადის გაზრდით საფენის LO და TO ფონონების სიხშირეები ინაცვლებენ დაბალი სიხშირეებისკენ, მცირდება ინტენსიობები და ასიმეტრიულად ფართოვდება სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანეები. თითქმის ანალოგიური ექსპერიმენტული სურათი მივიღეთ GaAs-ის საფენის არგონის იონების სხვადასხვა დოზებით იმპლანტირებისას. ამ შემთხვევაში უფრო მძიმე იონის არგონის იმპლანტაციისას სიხშირის წანაცვლება, ინტენსიობის შემცირება და ნახევარსიგანის გაფართოება ხდება უფრო დაბალი დოზებისათვის, ვიდრე ეს იყო მუბუჭი ბორის შემთხვევაში.

ზემოთმოყვანილი ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე ავაგეთ LO ფონონის შესაბამისი სპექტრალური ზოლის ნახევარსიგანის დამოკიდებულებები იმპლანტირებული ბორისა და არგონის იონების დოზებზე, როდესაც იმპლანტირებას ვაწარმოებდით $110 \text{ კეე ენერგიებით}$. ეს დამოკიდებულებები მოყვანილია ნახ. 8.8-ზე. გრაფიკები გვიჩვენებს, რომ დოზის მომატებით არაწრფივი კანონით ფართოვდება LO ფონონების

ნახ. 8.8 LO ფონონის შესაბამისი სპექტრალური ზოლის



ნახევარსიგანის დამოკიდებულებები იმპლანტირებული ბორისა (a) და არგონის (b) იონების დოზებზე. ნახევარსიგანეები. ამავე დროს ჩანს, რომ უფრო მძიმე იონებით (მაგალითად, არგონი) იმპლანტირებისას საჭიროა უფრო ნაკლები დოზით იმპლან-

ტირება, რათა ნახევარსიგანის იმავე სიდიდით გაფართოებას მივაღწიოთ, როგორც მსუბუქი იონების (მაგალითად, ბორი) შემთხვევაში.

დავაფიქსირეთ სიხშირის მაქსიმალური წანაცვლება 3.5 სმ^{-1} -ით.

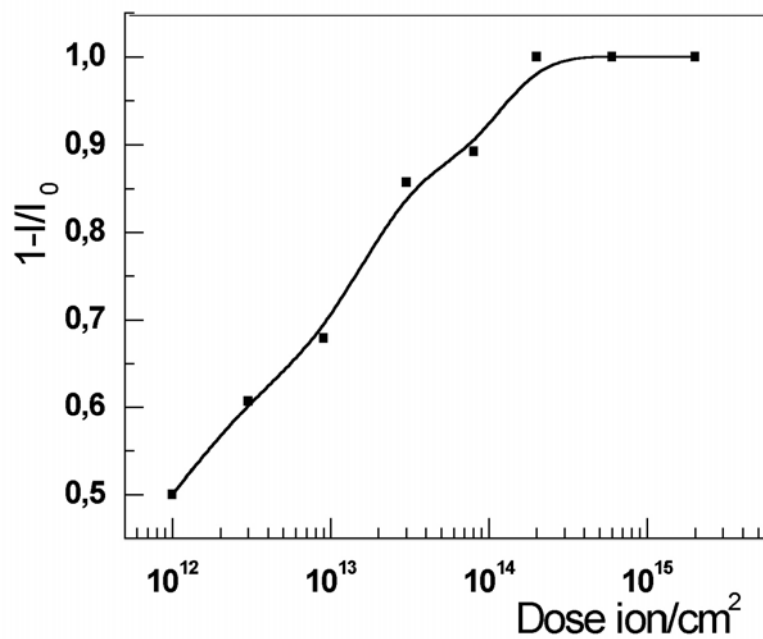
როგორც აღვნიშნეთ, მესამე პარამეტრი, რომელიც იცვლება იონებით იმპლანტირებისას, არის LO და TO ფონონების ინტენსიობები. ნახ. 8.7-იდან ჩანს, რომ ეს ინტენსიობები თანდათანობით მცირდება, როდესაც იზრდება იმპლანტირების დოზა. გარკვეული დოზის შემდეგ კი, რომელსაც კრიტიკული დოზა ეწოდება, LO და TO ფონონების ვიწრო პიკები თითქმის ქრება და მათ მაგიერ სპექტრი იღებს უსტრუქურო, ფართო ზოლის ხასიათს. სპექტრის ასეთი ხასიათი მიგვითითებს, რომ აღნიშნული დოზით იმპლანტირებისას კრისტალური GaAs გადავიდა ამორფულ ფაზაში.

კრისტალური GaAs-ის ამორფულ ფაზაში გადასვლის დინამიკის რაოდენობრივი ანალიზის მიზნით ავაგეთ ნორმალიზებული ინტენსიობის I_n დამოკიდებულების გრაფიკი იმპლანტირებული იონების დოზასთან (8.1).

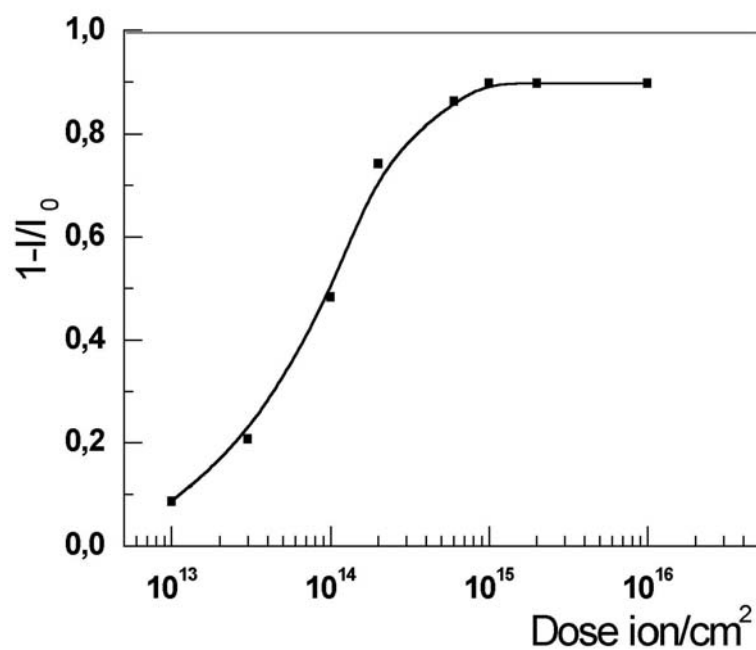
$$I_n = 1 - \frac{I}{I_0}$$

აქ I_0 არის კრისტალური (სტანდარტული) GaAs-ის რგ-ის ინტენსიობა, ხოლო I – სხვადასხვა დოზებით იმპლანტირებული GaAs-ის რგ-ის ინტენსიობებია. ნორმალიზებული ინტენსიობა ნულის ტოლია, როდესაც საფენში დეფექტები არ არსებობს, ხოლო ის ერთის ტოლია, როდესაც კრისტალი მთლიანად გადასულია ამორფულ ფაზაში.

ეს დამოკიდებულება არგონის იონებით იმპლანტირების შემთხვევაში მოყვანილია ნახ. 8.9-ზე, ხოლო ბორით იმპლანტირებისას ნახ. 8.10-ზე. გრაფიკები მიგვითითებს, რომ ინპლანტაციის დოზის ზრდით კრისტალურ მესერში იზრდება დეფექტების კონცენტრაცია, რომლებიც თანახმად ნახ. 8.7-ისა იწვევს კრისტალური სტრუქტურის მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში გადასვლას, ხოლო კრიტიკული დოზის მიღწევისას უკვე იმდენად დიდი კონცენტრაციაა დეფექტების კლასტერებისა, რომ მათი გადაფარვის შედეგად კრისტალური სტრუქტურა გადადის ამორფულ მდგომარეობაში.



ნახ. 8.9 იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რე ნორმირებულ ინტენსიობაზე GaAs:Ar შემთხვევაში.



ნახ. 8.10 იმპლანტაციის დოზის დამოკიდებულება რე ნორმირებულ ინტენსიობაზე GaAs:B შემთხვევაში.

იდეალურ სამგანზომილებიან კრისტალში უბანი, რომლის საზღვრებშიც ფონონების სივრცითი კორელაციური ფუნქცია ვრცელდება, უსასრულოდ დიდია. ამის შედეგია, რომ ფონონების გავრცელება ბრტყელი ტალღებით გამოიხატება და პირველი რიგის რამანის გაბნევისას ადგილი აქვს $q=0$ შერჩევის წესის დაცვას. როდესაც კრისტალის აჩქარებული იონებით ბომბარდირებისას წარმოიქმნება დიდი რაოდენობით დეფექტები, კორელაციური ფუნქცია ხდება სასრულო სიდიდის. ამ შემთხვევაში შერჩევის კანონი $q=0$ განიცდის რელაქსაციას. ამ რელაქსაციის შესაბამისად კორელაციური ფუნქციაც მცირდება და იღებს სასრულო მნიშვნელობას. ექსპერიმენტულად ასეთ შემთხვევებში რამანის გაბნევაში ადგილი აქვს ფონონების სიხშირეთა წანაცვლებას დაბალი სიხშირეებისაკენ, ინტენსიობების შემცირებას და ფონონების მახასიათებელი სპექტრალური ზოლების ნახევარსიგანეების ასიმეტრიულ გაფართოებას. ანალოგიურ ექსპერიმენტულ გამოვლინებასთან გვაქვს საქმე, როდესაც ვაფიქსირებთ წვრილკრისტალური ნაერთების რამან-სპექტრებს. სწორედ წვრილკრისტალური ნახევარგამტარ Si შესწავლისას შემოიღო მეცნიერმა რიჩტერმა ე. წ. “ფონონთა შემოსაზღვრის” კონცეფცია [176], რომლის თანახმადაც წვრილკრისტალურ მასალებში ადგილი აქვს ფონონთა სიხშირეების წანაცვლებას და ნახევარსიგანეების ასიმეტრიულ გაფართოებას. ამის მიზეზია ის, რომ პირდაპირ სივრცეში წვრილკრისტალური მასალების ფონონონები შემოსაზღვრულია სფეროებში დიამეტრით L . ასეთი ფონონების აღწერა კი წარმოებს შებრუნებულ სივრცეში ტალღური პაკეტით, რომლის ტალღური ვექტორი $\mathbf{k}$ მოთავსებული ინტერვალში $\Delta\mathbf{k} \approx L^{-1}$.

ამრიგად, ფონონების სიხშირეთა დაბალი სიხშირეებისაკენ წანაცვლება, ნახევარსიგანეების ასიმეტრიული გაფართოება და ინტენსიობათა ცვლილებები მახასიათებელია არა მარტო წვრილკრისტალური არამეტალური მასალებისათვის, არამედ ამ ეფექტების გამომწვევი მიზეზია აგრეთვე კრისტალებში ინდუცირებული დეფექტები. საბოლოო ჯამში ამ პარამეტრებით შესაძლებელია ხარისხობრივად და რაოდენობრივად შეფასდეს კრისტალის ხარისხი.

ნახ. 8.7-ზე მოყვანილი რამან-სპექტრები გვიჩვენებს, რომ ეტალონური GaAs, არის მონოკრისტალური საფენი ორიენტირებული (111) ზედაპირით, რადგანაც შერჩევის წესის თანახმად დაიმზირება ვიწრო სპექტრალური

ზოლები LO და TO ფონონების შესაბამის სიხშირეებზე (ნახ. 8.7a); შემდეგი სპექტრები ნახ. 8.7b და 8.7c ასახავს საფენის კრისტალური სტრუქტურის დარღვევის სურათს და მიგვითითებს, რომ ამ დოზებითა და ენერგიით ოთახის ტემპერატურაზე ბორის იმპლანტირებისას GaAs-ის კრისტალური მესერი გადასულია მოუწესრიგებელი სტრუქტურის ფაზაში. ამ სპექტრებიდან ჩანს, რომ რამანის სპექტრი შედგება ორი ადიტიური კომპონენტისაგან: შემცირებული ინტენსიობის LO და TO ფონონების პიკებისაგან, რომელთა მაქსიმუმები მცირე სიდიდითაა წანაცვლებული დაბალი სიხშირეებისაკენ ეტალონური საფენის სიხშირეებისაგან და მათი ნახევარსიგანეები ასიმეტრიულადაა გაფართოებული; მეორე კომპონენტი, როგორც სპექტრებიდან ჩანს, არის ფართო უსტრუქტურო ზოლი. სპექტრის პირველი ნაწილი მივაკუთვნეთ წვრილკრისტალურ GaAs, ხოლო მეორე კომპონენტი-ამორფულ α -GaAs. ნახ. 8.7c-ზე მოყვანილი რამანის სპექტრი კი მთლიანად შეესაბამება α -GaAs-ის მახასიათებელ რამანის სპექტრს. იონური ბომბარდირებით გამოწვეული სტრუქტურული გარდაქმნის აქ აღწერილი ხარისხობრივი სურათი განმტკიცებულია ნახ. 8.8, 8.9 და 8.10 მოყვანილი ნახევრადრაოდენობრივი გრაფიკებით.

ანალოგიური მსჯელობა შეგვიძლია ჩავატაროთ არგონის იონებით ლეგირების შემთხვევაშიც, მხოლოდ რაოდენობრივი შედეგი იქნება განსხვავებული ბორის იონებით ლეგირების შემთხვევისაგან. კერძოდ, 110 კეV ენერგიის ბორის იონებით GaAs-ის ოთახის ტემპერატურაზე ლეგირებისას ამორფიზაციის კრიტიკული დოზა ტოლია 8×10^{15} იონი/სმ². იგივე ენერგიის არგონის იონებით ოთახის ტემპერატურაზე ლეგირებისას კი ამორფიზაციის კრიტიკული დოზა ტოლია 2×10^{14} იონი/სმ². ეს სიდიდეები მიღებულია ნახ. 8.8 და 8.9-ზე წარმოდგენილი გრაფიკებიდან და დაზუსტებულია ნახ. 8.7-ზე მოყვანილი რამანის სპექტრებით.

ჩვენი ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე და ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით გთავაზობთ GaAs-ის კრისტალური სტრუქტურის იონური ლეგირებით დარღვევის შემდეგ მექანიზმს: მცირე დოზებით იმპლანტირებისას კრისტალურ სტრუქტურაში წარმოიქმნებიან მცირე ზომის დეფექტების კლასტერები, სადაც ადგილობრივი წერტილოვანი სიმეტრია შენარჩუნებულია. ეს კლასტერები, მარცვლები მცირე ზომისაა. კლასტერებს შორის სივრცეებში გაცილებით დიდი მოცულობით შენარჩუნებულია

ლია კრისტალური სტრუქტურა. თავად მცირე რაოდენობის წვრილ-კრისტალური კლასტერები შენარჩუნებული კრისტალური სტრუქტურისაგან გამოყოფილია უბნებით სადაც დეფექტები კვანძთაშორისაა ჩამჯდარი და შენარჩუნებული კრისტალური სტრუქტურაც შეიცავს მცირე რაოდენობის დეფექტებს, რომლებიც რამანის სპექტრებზე დიდ გავლენას ვერ ახდენს. შედეგად, რამანის სპექტრები გვიჩვენებს LO და TO ფონონების ინტენსიობათა მცირე სიდიდით შემცირებას, ნახევარსიგანეების ოდნავ გაფართოებას და პიკების დაბალი სიხშირეებისაკენ მცირე წანაცვლებას. რამან-სპექტრების თანახმად იმპლანტაციის ამ ეტაპზე GaAs-ში თანაარსებობენ მცირე კონცენტრაციით წვრილკრისტალური კლასტერები ნანოგანზომილების მარცვლებით, ზომით 100-500 Å და დიდი მოცულობით კრისტალური პერიოდულობის მქონე სივრცე მცირე რაოდენობის დეფექტებით. საშუალო დოზებით ლეგირებისას დეფექტური უბნების რაოდენობა იზრდება, ერთდროულად იზრდება წვრილკრისტალური კლასტერების რაოდენობაც. იმპლანტაციის ამ ეტაპზე კრისტალური დაურღვეველი სტრუქტურის წილი საერთო სტრუქტურაში ძალიან მცირე ხდება; ერთდროულად მატულობს აგრეთვე წვრილკრისტალური, ნანოგანზომილების მარცვლების წილიც. ამაზე მიგვითითებს LO და TO ფონონების ინტენსიობათა დიდი სიდიდით შემცირება, პიკების მაქსიმუმების დაბალი სიხშირეებისაკენ წანაცვლების უფრო დიდი სიდიდე და ნახევარსიგანეების ძალიან დიდი სიდიდით გაფართოება; თანაც ეს გაფართოება ძლიერ ასიმეტრიულია. იმპლანტაციის ამ ეტაპზე კრისტალში კვლავ თანაარსებობენ ნანოკრისტალური და მოუწესრიგებელი სტრუქტურის GaAs; მათ რაოდენობრივ თანაფარდობას განსაზღვრავს რამანის მახასიათებელი ზოლების ინტენსიობათა ფარდობები. შემდგომ ეტაპზე დოზების კიდევ უფრო გაზრდით დეფექტური უბნები ისე ფართოვდება, რომ ისინი არღვევენ უკვე ნანოკრისტალური მარცვლების ლოკალურ სიმეტრიასაც, და შედეგად, სახეზეა უწყვეტი ამორფული GaAs-ის სინთეზი. ამაზე მიუთითებს რამან-სპექტრის უსტრუქტურო ფართო ზოლად გარდაქმნა. სხვადასხვა საფენებისა და იონების კომბინირებით, იმპლანტაციის რეჟიმების პარამეტრების ვარირებით დავრწმუნდით, რომ ჩვენს მიერ ჩამოყალიბებული მექანიზმის რიცხვითი პარამეტრები იცვლება დიდ ინტერვალში.

იმპლანტირებული ნახევარგამტარული ზედაპირების რამანის სპექტრებით შესწავლისას ჯერ კიდევ ადრეულ შრომებში შევამჩნიეთ, რომ იმპლანტაციის გარკვეული რეჟიმებისას რამანის სპექტრებში უწყვეტი ამორფული ფაზის მახასიათებელი სპექტრი ზოგჯერ არ ფიქსირდება. ეს განსაკუთრებით გამოხატულია მძიმე იონებით დიდი დოზებით ლეგირებისას. ასეთ შემთხვევებში დაიმზირება მხოლოდ LO და TO ფონონების პიკების გაქრობა; α -GaAs-ის მახასიათებელი უსრუქტურო ფართო ზოლი კი არ ვლინდება. ჩვენ ვფიქრობთ, რომ α -GaAs-ის მძიმე იონებით დიდი დოზებით იმპლანტირებისას მაღალი კონცენტრაციით წარმოიქმნებიან გაწყვეტილი კავშირები, რომელთა ბოლოები თავისუფლად დაკიდებული. ეს კი ბუნებრივია, გამოიწვევს Ga-As კავშირების რხევების ინტენსიობათა შემცირებას. რადგანაც ამორფულ ნახევარგამტარებში რამანის გაბნევის ეფექტურობა ისედაც მცირეა, შესაძლოა, რომ გაწყვეტილი კავშირების დიდი კონცენტრაციისას რამან-სპექტრომეტრმა α -GaAs-ის მახასიათებელი სპექტრი ვერც დააფიქსიროს.

ამგვარად, ჩვენი აზრით, ნახევარგამტარების იონური იმპლანტაციისას კრისტალური მესერის რღვევის დინამიკა სამ თანმიმდევრულ ეტაპს გაივლის.

8.3 იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული სამმაგი შერეული კრისტალების $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ და $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ლაზერული რამან სპექტროსკოპია

როგორც ცნობილია, იონური იმპლანტაცია აშუაშუად ფართოდ გამოიყენება ნახევარგამტარული მასალების თვისებების მოდიფიცირების მიზნით. ამ მიმართულებით მნიშვნელოვანია ახალი ორმაგი და სამმაგი ნახევარგამტარული შენაერთების სინთეზირება. იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული ორმაგი და სამმაგი ნახევარგამტარები შესწავლილი იყო [150-153] სამუშაოებში.

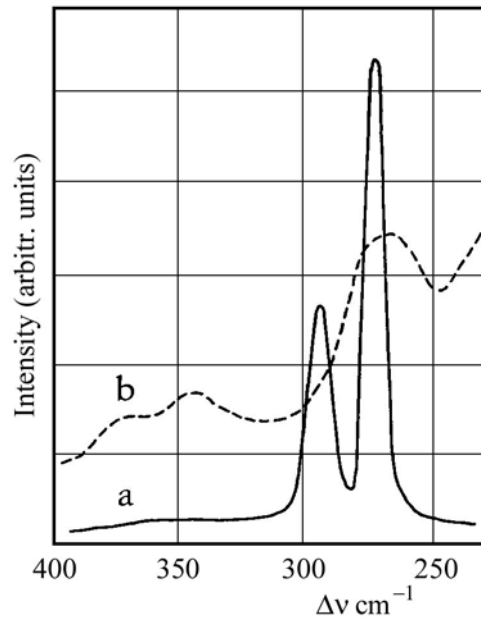
იონური იმპლანტაციით ნაერთების სინთეზირებისას ადგილი აქვს როგორც დიდი რაოდენობით რადიაციული დეფექტების, ასევე ამორფული ფაზის წარმოქმნას. ამიტომ კრისტალური ფაზის მისაღებად შემდგომ

საჭიროა მაღალტემპერატურული გამოწვა მაღალ ვაკუუმში ან ინერტული აირის არეში. ლაზერული რამან სპექტროსკოპიით იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული სამმაგი ნახევარგამტარი $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ პირველად შესწავლილი იყო ჩვენს მიერ [177]. თითქმის ერთდროულად წარმოდგენილი იყო ანალოგიური სამუშაო [154]. აღნიშნული სამუშაოს ავტორების მტკიცებით სამმაგი ნაერთის კრისტალური ფაზა მიიღება პირდაპირ, ე.წ. ცხელი იმპლანტაციის დროს და ამ შემთხვევისთვის არავითარი შემდგომი თერმული დამუშავება არაა საჭირო.

ლაზერული რამან სპექტროსკოპიით ჩვენ გამოვიკვლიეთ კრისტალური შერეული სამმაგი ნახევარგამტარების $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ და $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ იონური იმპლანტაციით სინთეზირების ტექნოლოგიური პირობები.

GaAs პოლირებული ზედაპირების იონურ იმპლანტაციას ვაწარმოებდით 70 კევ. ფოსფორისა და 100 კევ. ალუმინის იონებით, $1,8 \times 10^{17}$ იონი/სმ² და $2,8 \times 10^{16}$ იონი/სმ² დოზებით. შესაბამისად ზედაპირების ორიენტაცია იყო (111) პირველ შემთხვევაში და (001) მეორე შემთხვევაში. ფოსფორით იმპლანტაციის დროს GaAs საფენი იმყოფებოდა ოთახის ტემპერატურაზე, ხოლო ალუმინის იონით იმპლანტაციისას 400°C ტემპერატურაზე.

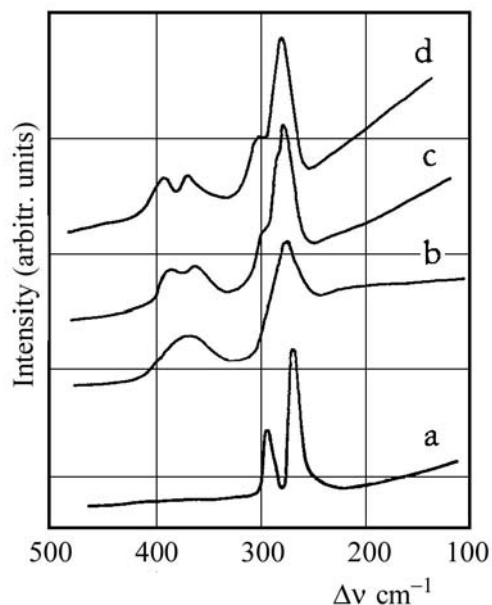
როგორც [178] შრომაში ვაჩვენეთ, GaAs ფოსფორით იმპლანტაციისას წარმოიქმნება ერთფაზიანი ამორფული სამმაგი შერეული ნახევარგამტარი $\alpha\text{-GaAs}_x\text{P}_{1-x}$. ამორფული ფაზა წარმოიქმნება აგრეთვე ცხელი იმპლანტაციის დროსაც, როდესაც იმპლანტაცია წარმოებდა 450°C ტემპერატურაზე. ნახ. 8.11-ზე წარმოდგენილია (111) ორიენტაციის ეტალონური GaAs და ფოსფორის ლეგირებით წარმოქმნილი $\alpha\text{-GaAsP}$ -ის რამან-სპექტრები. შერჩევის წესის თანახმად, კრისტალური GaAs -ის რამან სპექტრში ჩანს LO ფონონის მახასიათებელი პიკი 290სმ^{-1} სიხშირეზე და TO ფონონის მახასიათებელი პიკი 268სმ^{-1} . ამორფული ნაერთის რამან-სპექტრი კი ხასიათდება ორი ფართო ზოლით: ერთი მათგანი შეესაბამება Ga-As კავშირის რხევას, ხოლო მეორე Ga-P კავშირის რხევას.



ნახ. 8.11 (111) ორიენტაციის ეტალონური GaAs და ფოსფორის ლეგირებით წარმოქმნილი α -GaAsP რამან-სპექტრები.

კრისტალური სტრუქტურის აღსადგენად გამოვიყენეთ თერმული გამოწვა მაღალ ვაკუუმში. გამოწვამდე იმპლანტირებულ GaAs ზედაპირს ვფარავდით დაახლოებით 100 ნმ სისქის SiO_2 დამცავი ფენით, რათა ხელი შეგვეშალა კრისტალიდან ფოსფორისა და დარიშხანის აორთქლებისათვის. გამოწვას ვაწარმოებდით 500, 700 და 850°C ტემპერატურებზე ერთი საათის განმავლობაში. აღნიშნულ ტემპერატურებზე გამოწვის შემდეგ ჩაწერილი რამან-სპექტრების საერთო სურათი წარმოდგენილია ნახ. 8.12. სპექტრებიდან ნათლად ჩანს, რომ გამოწვის შედეგად $\alpha\text{-GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ თანდათან გადადის კრისტალურ მდგომარეობაში და 850°C ტემპერატურაზე თითქმის მთლიანად ხდება კრისტალური ფაზის აღდგენა, თუმცა მცირე რაოდენობის რადიაციული დეფექტები მაინც იგრძნობა. ამას ადასტურებს ამორფული ფაზისთვის დამახასიათებელი ფართო ზოლების დავიწროება გამოწვის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად და ახალი პიკების წარმოქმნა 370სმ^{-1} და 345სმ^{-1} სიხშირეებზე. ეს პიკები ჩვენ მივაკუთვნეთ კრისტალური სამმაგი ნაერთის GaAsP LO და TO ფონონების რხევას. ისინი ასახავენ

სინთეზირებულ სამმაგ ნახევარგამტარში GaP-ს მაგვარი ქვემესერის რხევებს.

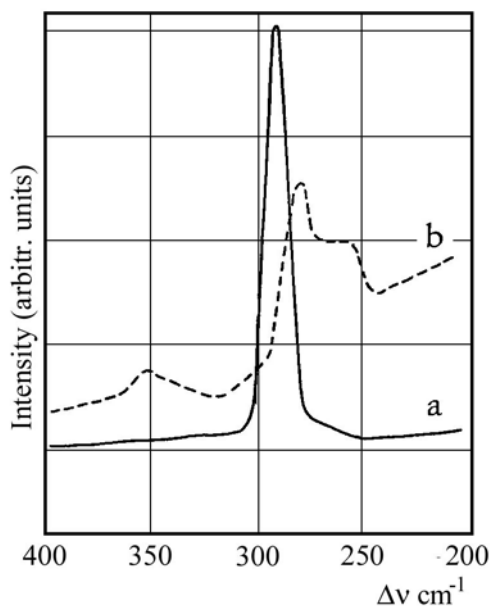


ნახ. 8.12 $\alpha\text{-GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ -ის 500 (b), 700 (c) და 850⁰ C (d) ტემპერატურებზე ერთი საათის განმავლობაში გამოწვის შემდეგ ჩაწერილი რამან-სპექტრები. (a) – ეტალონური GaAs

აღნიშნული სამმაგი ნაერთის სინთეზირებას ადასტურებს აგრეთვე ეტალონური GaAs LO ფონონისაგან 12 სმ^{-1} სიხშირით წანაცვლებული პიკის წარმოქმნა 278 სმ^{-1} სიხშირეზე. ეს პიკი მიეკუთვნება სინთეზირებული კრისტალური GaAsP LO ფონონის რხევას, რომელიც ასახავს GaAs-ის მაგვარი ქვემესერის რხევებს.

ნახ. 8.13 წარმოდგენილია (001) ორიენტაციის GaAs რამანის სპექტრი იმპლანტაციამდე და ალუმინის ცხელი იმპლანტაციის შემდეგ. შერჩევის წესის თანახმად (001) ორიენტაციის GaAs ზედაპირის რამან-სპექტრში დაიმზირება მხოლოდ LO ფონონის შესაბამისი პიკი 290 სმ^{-1} სიხშირეზე. ალუმინის იმპლანტაციის შემდეგ კი, როგორც სურათიდან ჩანს, LO ფონონის შესაბამისი მკვეთრი პიკი ქრება და წარმოიქმნება ფართო სპექტრალური ზოლი, რომელიც ასახავს Ga-As კავშირის რხევას; ამავე დროს 360 სმ^{-1} უბანში წარმოიქმნება მცირე ინტენსიობის ფართო ზოლი,

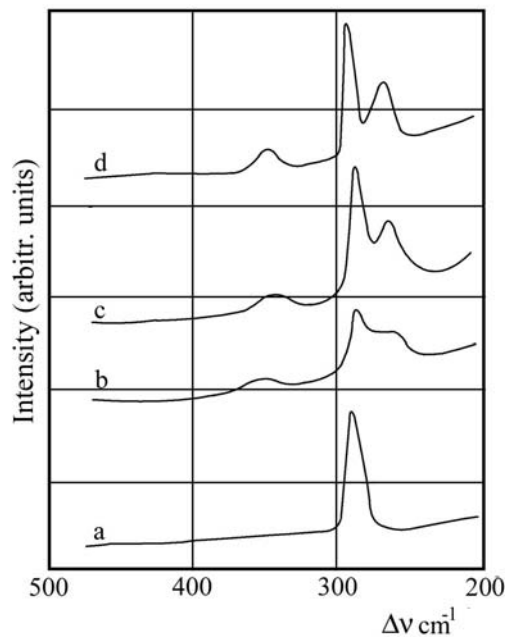
რომელიც ასახავს Al-As კავშირის რხევას. ეს ორი ექსპერიმენტული ფაქტი მიუთითებს, რომ ცხელი იმპლანტაციის დროსაც წარმოიქმნება ამორფული $\alpha\text{-Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$. გარდა ამისა, რამან-სპექტრებიდან ჩანს, რომ 284 სმ^{-1} სიხშირეზე წარმოიქმნება მცირე ინტენსიობის მკვეთრი პიკი, რომელიც 6 სმ^{-1} სიდიდითაა წანაცვლებული კრისტალური GaAs-ს LO ფონონიდან. ამიტომ ეს პიკი შეესაბამება ცხელი იმპლანტაციის შედეგად წარმოქმნილ მცირე რაოდენობის კრისტალურ GaAlAs-ს. ამრიგად, ალუმინის იონით GaAs ცხელი იმპლანტაციის დროს წარმოიქმნება $\alpha\text{-GaAlAs}$, რომელშიც მცირე რაოდენობით შეტივტივებულია სამმაგი ნახევარგამტარის კრისტალური ფაზა.



ნახ. 8.13 (001) ორიენტაციის ეტალონური GaAs და ალუმინის ლეგირებით წარმოქმნილი $\alpha\text{-GaAlAs}$ რამან-სპექტრები.

როგორც ფოსფორით ლეგირებისას, ამ შემთხვევაშიც კრისტალური მესერის აღსადგენად გამოვიყენეთ ვაკუუმში მაღალტემპერატურული გამოწვა 500 , 700 და 850°C ტემპერატურებზე. მიღებული შედეგების ამსახველი რამან-სპექტრები წარმოდგენილია ნახ. 8.14-ზე. რამან-სპექტრებიდან ჩანს, რომ 500°C ტემპერატურაზე გამოწვისას $\alpha\text{-Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ მახასიათებელი

ფართო ზოლი მკვეთრად იხლიჩება ორ ვიწრო პიკად სიხშირეებით 281 სმ^{-1} და 263 სმ^{-1} . ეს სიხშირეები 6 სმ^{-1} -ით და 5 სმ^{-1} -ითაა წანაცვლებული ეტალონური GaAs LO და TO ფონონების მახასიათებელი სიხშირეებისაგან. ეს ორი პიკი ახასიათებენ კრისტალურ GaAlAs-ში GaAs ქვემესერის რხევას და მიეკუთვნებიან LO₁ და TO₁ ფონონებს, შესაბამისად. ერთდროულად, 360 სმ^{-1} სიხშირეზე ადგილი აქვს ახალი პიკის წარმოქმნას, იგი ჩვენ მივაკუთვნეთ კრისტალურ GaAlAs-ში AlAs ქვემესერის რხევას, რომელიც გამოისახება LO₂ ფონონით. 700 და 850°C ტემპერატურებზე გამოწვისას GaAlAs კრისტალური ფაზა სულ უფროდაუფრო სრულყოფილი ხდება რადიაციული დეფექტების გაქრობის გამო. ამას მკაფიოდ ასახავს LO₁, TO₁ და LO₂ ფონონების მახასიათებელი პიკების ინტენსიობის მკვეთრი ზრდა და მათი ნახევარსიგანეების დავიწროება გამოწვის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად.



ნახ. 8.14 $\alpha\text{-Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ -ის 500 (b), 700 (c) და 850° C (d) ტემპერატურებზე ერთი საათის განმავლობაში გამოწვის შემდეგ ჩაწერილი რამან-სპექტრები. (a) – ეტალონური GaAs

როგორც ექსპერიმენტის პირობებიდანაა ცნობილი, GaAs-ის საფენის ორიენტაცია იყო (001) და ამიტომ რამანის სპექტრში დაიმზირებოდა მხოლოდ LO ფონონი. იმპლანტაციისა და გამოწვის შემდეგ სინთეზირე-

ბუღ სამმაგ ნაერთ GaAlAs-ის რამან-სპექტრში კი ჩანს როგორც LO_1 , LO_2 ფონონები, ასევე TO ფონონიც. ამასთანავე სპექტრებიდან ჩანს, რომ TO ფონონის ინტენსიობა გაცილებით ნაკლებია LO_1 ფონონის ინტენსიობასთან შედარებით. ამიტომ შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ გამოწვის შედეგად აღდგენილი სამმაგი ნაერთის კრისტალური მესერი პოლიკრისტალურია. ყოველ შემთხვევაში, ის არ იმეორებს საფენის ორიენტაციას (001).

ამრიგად, GaAs-ის ფოსფორითა და ალუმინით იმპლანტაციისას და შემდგომ ვაკუუმში მაღალტემპერატურული გამოწვის შედეგად სინთეზირებულია კრისტალური სამმაგი შენაერთები GaAsP და GaAlAs. დავადგინეთ, რომ აღნიშნული შენაერთების სრულყოფილი კრისტალური ფაზები მიიღება მხოლოდ შემდგომი თერმული დამუშავების შედეგად, მიუხედავად იმისა, იონების იმპლანტაცია ტარდებოდა ოთახისა თუ მაღალ ტემპერატურებზე.

დასასრულს, მინდა აღვნიშნო, რომ კატეგორიული მტკიცება, იონური იმპლანტაციის შედეგად სრულყოფილი კრისტალური ფაზა სინთეზირდება პირდაპირ ცხელი იმპლანტაციისას, შემდგომი გამოწვის გარეშე, თუ კრისტალური ფაზა ყალიბდება შემდგომი თერმული დამუშავების შედეგად, ალბათ არაა მიზანშეწონილი. ასეთი დასკვნის გაკეთებისას აუცილებლად უნდა გავითვალისწინოთ ის მრავალი ცვალებადი პარამეტრი კონკრეტული ექსპერიმენტისას, რომელიც დიდ გავლენას ახდენს შედეგებზე.

ძირითადი დასკვნები

წარმოდგენილი სამუშაოს ძირითადი შედეგები შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოვაყალიბოთ:

1. 1976 წლიდან საქართველოში ჩემს მიერ პირველად დაფუძნებული და განვითარებული ახალი, ულტრათანამედროვე ფუნდამენტური სამეცნიერო მიმართულება “ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია”. წარმოდგენილი დისერტაცია პირველი ექსპერიმენტული ნაშრომია ამ მიმართულებით და იგი შესრულებულია საქართველოში დაფუძნებულ და განვითარებულ ლაზერული სპექტროსკოპიის ექსპერიმენტულ ბაზაზე. აღნიშნული ახალი მიმართულება მნიშვნელოვანია როგორც ფუნდამენტური მეცნიერების, ასევე ანალიზური და ინდუსტრიული მიმართულებების სპეციალისტებისათვის. იგი ერთნაირად საინტერესო, საჭირო და შედეგიანია ფიზიკოსებისათვის, მიკროელექტრონიკისა და ნახევარგამტარების სპეციალისტებისათვის, ქიმიკოსების, ბიოლოგების, მედიკოსების, ფარმაცევტების, გეოლოგების, კვების და სოფლის მეურნეობის მუშაკებისათვის.
2. საქართველოში პირველმა შევქმენი და განვავითარე თვითნაკეთი ლაზერული ტიპის სამი სხვადასხვა სახეობის ლაზერული რამან-სისტემა განსხვავებული პარამეტრებითა და დანიშნულებით. მათ შორის გამორჩეულია ინფრაწითელი ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი თავისი აქსესუარებით. ასეთი ტიპის ლაზერული რამან-სისტემა ყოფილ საბჭოთა კავშირში პირველმა მე შევქმენი 1970 წელს. აღნიშნულ სისტემებზე შევასრულე სხვადასხვა ტიპის ნახევარგამტარების, დიელექტრიკების, ამორფული და ნანომასალების, ეპიტაქსიალური ფირების, არაორგანული და ორგანული ქიმიური ნაერთების, ბუნებრივი მინერალების, მაღალტემპერატურული ზეგამტარების ფუნდამენტური და ანალიზური სამუშაოები.
3. პირველად შევისწავლე საქართველოს აბხაზეთისა და რაჭის საბადოების ნახევარგამტარული ბუნებრივი მინერალის, კინოვარის, α -HgS ფონონური სპექტრი ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით. პირველი რიგის ძირითადი ფონონების იდენტიფიკაციის გარდა კინოვარში პირველად აღმოვაჩინე სელენის იზომორფული მინარევის ხვრელისმიერი რხევის დამადასტურებელი ლოკალური ფონონური რხევა. ამ სტატისტიკურ გამოკვლევათა საფუძველზე პირველად შემოთავაზებული კინოვარის საბადოების ალბათური იდენტიფიკაციის მეთოდი რამანის გაბნევის სპექტრების საშუა-

ალებით. ასეთი დასკვნა მნიშვნელოვანია ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ეპოქის ხელოვნების ნიმუშების პიგმენტური საღებავების იდენტიფიკაციის თვალსაზრისით.

4. საქართველოს მინერალებიდან რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ აგრეთვე რაჭის მინერალები რეალგარი და აურიპიგმენტი. კინოვარის მინერალებთან ერთად ეს მინერალები, მათ საფუძველზე დამზადებული პიგმენტური საღებავები გამოიყენება ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ხელოვნების ნიმუშების მოსახატად. ამ ძველი, უნიკალური სიმდიდრის ფერთა იდენტიფიკაციისა და კონსერვაციის მიზნით დღეს საზღვარგარეთ ინტენსიურად გამოიყენება ბუნებრივი მინერალების ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია. თუ ჩვენ რამანით მოვახდენთ პიგმენტის იდენტიფიკაციას, დავადგენთ, რომელი საბადოდან შეიძლება იყოს ეს მინერალი, შესაძლებლობა იქმნება ფარდა ავხადოთ ფერწერული ნიმუშების ბევრ საიდუმლოს. ამ მიმართულებით საქართველოს ხელოვნების ნიმუშები ელიან ჩვენს გამოკვლევებს.

5. შევისწავლეთ შერეული კრისტალების სხვადასხვა ტიპები. აღმოჩნდა, რომ შერეული კრისტალი $GaAs_{1-x}P_x$ ფონონების ყოფა-ქცევით მიეკუთვნება ორმოდიან შერეულ კრისტალებს; ეს შერეული სისტემა ჩვენ პირველად შევისწავლეთ არგონის ლაზერის 514,5 ნმ ტალღის სიგრძის აგზნებით, რომლისთვისაც ეს შერეული ნახევარგამტარების სისტემა გაუმჭვირვალეა. შერეული ნახევარგამტარების სისტემა $ZnTe_{1-x}Se_x$ შევისწავლეთ ჰელიუმ-ნეონის 632.8 ნმ და კრიპტონის ლაზერის 568.2 ნმ ტალღის სიგრძეების აგზნებით. მეორე შემთხვევაში ადგილი აქვს წინარეზონანსულ აგზნებას და ამიტომ პირველი რიგის LO და TO ფონონების გარდა შევძელით მეორე რიგის 2LO ფონონების ყოფა-ქცევისთვისაც მიგვედევნებინა თვალი. აღმოჩნდა, რომ ეს სისტემა მიეკუთვნება ერთმოდიანი ქცევის შერეულ კრისტალებს. მესამე სისტემა $GaAl_{1-x}P_x$ ჩვენ ერთერთმა პირველებმა შევისწავლეთ, ლაზერების სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების გამოყენებით კი პირველებმა. ჩვენი ორიგინალური მეთოდის საშუალებით ზუსტად განვსაზღვრეთ GaP-ს მაგარი ქვემესერის შესაბამისი LO ოპტიკური შტოს ფონონების რხევის სიხშირეები და ამიტომ მკაცრად დავადგინეთ, რომ $GaAl_{1-x}P_x$ ნახევარგამტარების ეპიტაქსიალური შერეული სისტემა მიეკუთვნება ორმოდიანი ყოფა-ქცევის შერეულ კრისტალებს.

6. $\text{GaAl}_{1-x}\text{P}_x$ ნახევარგამტარების სისტემის შესწავლამ ამგზნები ლაზერების სხვადასხვა ტალღის სიგრძეებით საშუალება მოგვცა ამ შერეულ სისტემაში პირველად დაგვეფიქსირებინა რეზონანსული რამანის გაბნევა პირდაპირი E_0 ზონის მონაწილეობით. ამ ეფექტის გარდა, ჩვენ პირველად შევძელით ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით ამ სისტემაში შეგვეფასებინა ეპიტაქსიალური ფირების სისქეები. ამ მეთოდით განსაზღვრული სისქეები კარგ თანხვედრაში აღმოჩნდნენ მიკროსკოპით შეფასებულ სისქეებთან.
7. არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარებში GaP და $\alpha\text{-HgS}$, პრდაპირზონიან ნახევარგამტარებში ZnTe , $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ შევისწავლეთ რეზონანსული რამანის გაბნევა და დავადგინეთ ის ოპტიმალური ტალღის სიგრძეები, რომელთა გამოყენებაც რამანის სპექტრების ასაგზნებად ოპტიმალურია დასმული ამოცანის გადაწყვეტის მიზნით. $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ -ის შერეულ კრისტალებში რრგ პირველმა შევისწავლე.
8. რეზონანსული რამან-სპექტრების შესწავლით დავადგინეთ, რომ, თუ GaP -ს კრისტალში რამანის გაბნევა ერთმნიშვნელოვნად მიმდინარეობს არაპირდაპირი ზონის რეზონანსის მექანიზმით, ამას ვერ ვიტყვით არაპირდაპირზონიანი კინოვარის, $\alpha\text{-HgS}$ შემთხვევაში: ამ კრისტალის ზონური სტრუქტურის თავისებურებების გათვალისწინებით რეზონანსული რამანის გაბნევისას უნდა გავითვალისწინოთ სუსტი პირდაპირი ზონის წვლილიც.
9. პირველად იქნა შესწავლილი რეზონანსული რამანის გაბნევა შერეულ კრისტალებში $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. რეზონანსული რამანის გაბნევა TO , LO , 2LO ფონონებზე ორი სხვადასხვა შემადგენლობის კრისტალებისათვის შევისწავლეთ უწყვეტი მოქმედების საღებავის ლაზერის გამოყენებით. ექსპერიმენტის თეორიულ მოდელებთან შედარებით დავადგინეთ, რომ შერეულ ნახევარგამტარებში $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ პირველი პირდაპირი E_0 ზონის მახლობლად რეზონანსი, ისევე, როგორც ZnTe -ში მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით.
10. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია ერთერთმა პირველებმა გამოვიყენეთ იონური იმპლანტაციით მოდიფიცირებული A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარების ზედაპირების მონიტორინგის მიზნით. ამ მიმართულებით ერთერთმა პირველებმა შევისწავლეთ ზოგიერთ ნახევარგამტარებში იონური იმ-

პლანტაციის შედეგად კრისტალური შორეული წესრიგის დარღვევისა და შემდგომი თერმული გამოწვით მისი აღდგენის დინამიკა.

11. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით GaP და GaAs ბირისა და არგონის იონების სხვადასხვა დოზებითა და ენერგიებით იმპლანტაციისას შევისწავლეთ კრისტალური სტრუქტურის თანდათანობითი რღვევის პროცესი. ამ დესტრუქციულ პროცესში დავაფიქსირეთ კრისტალური, წვრილკრისტალური, ნანოკრისტალური და მთლიანად ამორფული სტრუქტურული ფაზების არსებობა. ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით ამ ნახევარგამტარებში ერთერთმა პირველებმა რაოდენობრივად შევაფასეთ ამორფიზაციის კრიტიკული დოზები. აღმოჩნდა, რომ კრიტიკული დოზების სიდიდეები დამოკიდებულია საფენის თვისებებზე, იმპლანტირებული იონების მასაზე, იმპლანტაციის ენერგიასა და ტემპერატურაზე.

12. დავადგინეთ, რომ GaAs-ის საფენში ალუმინისა და ფოსფორის იონების დიდი დოზებით იმპლანტირებისას ოთახისა და 400°C ტემპერატურაზე წარმოიქმნა სამმაგი შერეული ერთფაზიანი ამორფული სისტემები

α -GaAsAl და α -GaAsP, შესაბამისად. რამანის სპექტრების საშუალებით განვახორციელეთ სინთეზირებული ფაზების იდენტიფიკაცია და გამოვიკვლიეთ სინთეზირებულ სტრუქტურათა დამოკიდებულება იონური ტექნოლოგიის პირობებზე.

13. იონური იმპლანტაციით სინთეზირებული სამმაგი ამორფული სისტემების თერმული გამოწვევის შედეგად სინთეზირებული იქნა ამ ამორფული ფაზების შესაბამისი კრისტალური სამმაგი ერთფაზიანი ნახევარგამტარული ფირები $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Al}_x$. ლაზერული რამან სპექტროსკოპიით იდენტიფიცირებულია ამ სამმაგი ამორფული ფაზების კრისტალური სტრუქტურის აღდგენის დინამიკური სურათი.

14. მრავალი სხვადასხვა ტიპისა და ბუნების ნივთიერებათა გამოკვლევის საფუძველზე დავადგინეთ ის ზღვრული აპარატურული შესაძლებლობები, რომლებიც გააჩნია ჩემს მიერ კონსტრუირებულ ლაზერულ რამან-სისტემებს; შესაბამისად იმ ამოცანათა დაახლოებითი ნუსხაც, რომელთა გადაჭრაც ამ ლაზერული სისტემებითაა შესაძლებელი.

ლიტერატურა

1. Brillouin L., Ann. Phys. (Paris), (1922) **17**, 88,
2. Smekal A., Naturwiss. (1923) **11**, 873,
3. Raman C. V., Krishnan K. S.. A New Type of Secondary Radiation, (1928) Nature, **121**, 501-502,
4. Мандельштам Л. И.б Ландсберг Г. С., Новое явление при рассеянии света, ЖРФХО, (1928) **60**. 335-336,
5. Porto S. P.S., Wood D. L., Ruby Optical Maser as a Raman Source, J. Opt. Soc. Amer. (1962) **52**, 251-252,
6. C.A.Argurillo, D.L.Rousseau, and S.P.S.Porto, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, Physical Review, (1966) **181**, 3, 1351-1363,
7. Tell. B., Damen T. C., Porto S. P. S., Raman Effect in Cadmium Sulfide, (1966) Phys. Rev. **144**, 771,
8. Mooradian A., Wraght G. B. Solid State Commun. (1966) **4**, 431,
9. Russell J. P. Appl. Phys. Lett. (1965) **6**, 223,
10. D.W.Feldman, M.Ashkin and J.H.Parker, Raman Scattering by Local Modes in Germanium-Rich Silicon-Germanium Alloys, Phys. Rev. Letters, (1966) **17**, (24), 1209-1212,
11. Brafman O., Mitra S. S Raman Rffect in Wurtzite- and Zinc-Blend-Type ZnS Single Crystals, Phys. Rev. (1968) **171**, 931,
12. Arguello C. A., Rousseau D. L., Porto S. P. S. First-Order Raman Effect in Wiurtzite-Type Crystals, Phys. Rev. (1969)**181**, 1351,
13. Nilsen W. G. Raman Spectrum of Cubic ZnS, Phys. Rev. (1969) **182**, 838,
14. Wieting T. J., Verble J. L. Interlayer Bonding and the Lattice Vibrations of β -GaSe, Phys Rev. (1972) **B5**, 1473,
15. Temple P. A., Hathaway C. E., Multiphonon Raman Spectrum of Silicon, Phys. Rev. (1973) **B7**, (8), 3685-3697,
16. Weinshtein B. A., Cardona M., Second-Order Raman Spectrum of Germanium, Phys. Rev. (1973) **B7**, (6), 2545-2551,
17. Klein P. B., Chang R. K. Comparison of second-order Raman-Scattering measurements with a phonon density-of-states calculation in GaSb, Phys. Rev. (1976) **B14**, 2498,

18. Nilsen W. G. Second-Order Raman Spectra of Some Zinc Blend and Wurtzite Crystals, Proceed. Int. Conference on Light Scattering Spectra of Solids, New York (1968) 3-6 september, p.129 ,
19. Smith J. E. Jr., Brodsky M. H., Crowder B. L., Nathan M. I., Pinczuk A Phys. Rev. Letters (1971) **26**, 642,
20. Bottger H. Vibrational Properties of Non-Crystalline Solids Phys. Stat. Sol (b) (1974) **62**, 9-42,
21. Dean P. The Vibrational Properties of Disordered Systems: Numerical Studies Rev. Mod. Phys. (1972) **44**, 127-168,
22. Shuker R., Gammon R. W. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials, Phys. Rev. Lett. (1970), **25**, 222-225
23. Brodsky M. H., Cardona M. Local Order as Determined by Electronic and Vibrational Spectroscopy: Amorphous Semiconductors, J. Non-Crystal. Solids (1978) **31**, 81-108
24. W.Scheuermann and G.J.Ritter, Raman Spectra of Cinnabar (HgS), Realgar (As₄S₄) and Orpiment (As₂S₃) Z.Naturforsch (1969) **24a**, 408-411
25. R.Zallen, G.Lucovsky, W.Taylor, A.Pinczuk, and E.Burstein, Lattice Vibrations in Trigonal HgS Phys.Rev. (1970) **113**058-4070,
26. Peter Dawson, The Vibrational Spectrum of α -mercuric sulfide Spectrochimica Acta, (1972) **28A**, 2305-2310
27. Nusimovici M. A., Meskaoui A., Raman Scattering by α -HgS (Cinnabar) Phys. Stat. Sol. (b) (1973) **58**, 121-125
28. Nusimovici M. A., Gorre G., Phonons in Cinnabar Phys. Rev. (1973) **B 8**, 1648-1656
29. S.V.Gotoshia, Laser Raman-Spectroscopy Study of Selen Impurity Effect on the Vibrational Properties of A³B⁵ Semiconducting Red Cinnabar Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, (1998) **158**, 406-409
30. D. T. Hon, W. L. Faust, W. G. Spitzer, and P. F. Williams, Raman Scattering from Localized Vibrational Modes in GaP, Phys. Rev. Letters, (1970) Vol.25, N 17, 1184-1186
31. S. Ushioda, Surface Raman Scattering by the Localized Mode of Phosphorus Impurities in GaAs, Physics Letters, (1970) Vol.33A, N3, 159-160
32. A.S. Barker, Jr. and A. J. Sievers, Optical studies of the vibrational properties of disordered solids, Rev. Mod Phys., (1975) Vol.47, Supplement No.2

33. A.Krol, A. Hoffmann, and J. Gutowski, Raman studies of hexagonal ZnS:Al, Physical Review B, (1988) Vol.38, No 15, 10 946-10 948
34. J.Wagner and M. Ramsteiner, W. Stoiz, M.Hauser, and K. Ploog, Incorporation of Si in δ -doped GaAs studied by local vibrational mode spectroscopy, Appl. Phys. Lett. (1969) **55** (10), 978-980
35. S.P. Gaur and J.F.Vetelino, and S.S. Mitra, Localized Mode Frequency for Substitutional Impurities in Zinc Blende Type Crystals, J.Phys. Chem. Solids, (1971) **32**, 2737-27-47
36. R.S. Singh and S.S. Mitra, Defect-Induced Lattice Vibrations in Zinc Blende Type Crystals. A Modified Molecular-Model Calculation, Physical Review (1972) **B5**, No 2, 733-738
37. H.W.Verleur and A.S. Barker, Jr., Infrared Lattice Vibrations in $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ Alloys, Physical Review, (1966) **149**, 2, 715-729
38. I.F. Chang and S.S. Mitra, Application of a Modified Random-Element - Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals, Physical Review, (1968) Vol.172, No3, 924-933
39. G.Lucovsky, M.H.Brodsky and E.Burstein, Extension of a Linear Diatomic-Chain Model for the Calculation of Local-Mode Frequencies in Real Crystals, Physical Review (1970) **B2**, No8, 3295-3302
40. I.F. Chang and S.S. Mitra, Long Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals, Adv.Phys (1971), **20**, 359-404
41. G.Lucovsky, M.H.Brodsky, M.F. Chen, R.J.Chicotka, and A.T. Ward, Long-Wavelength Optical Phonons in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, Physical Review B, (1971) Vol. 4, No6, 1945-1949
42. R. Beserman, C.Hirlimann and M.Balkanski, and J.Chevallier, Raman Detection of Phonon-Phonon Coupling in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, Solid State Communication, (1976) Vol. 20, 485-488
43. Jeffrey S. Lannin, Vibrational and Raman-Scattering Properties of Crystalline $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Alloys, Physical Review B, (1977) Vol. 16, No4, 1510-1518
44. R.Carles, N.Saint-Cricq, J.B..Renucci and R.J.Nicholas, Raman Scattering in $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ Alloys, J.Phys. C: Solid St.Phys. (1980) 13, 899-910
45. D.N.Talwar, M.Vandevyver and M.Zigone, Raman Scattering Spectra in Mixed $\text{Ga}_{1-x}\text{As}(\text{Sb})$ Crystals, Physical Review B, (1981) Vol. 23, No4, 1743-1752

46. K.Kakimoto and T.Katoda, Raman Spectra from Ga_{1-x}In_xAs Epitaxial Layers Grown on GaAs and InP Substrates, Appl. Phys. Lett., (1982) Vol.40, No9, 826-828
47. P.M.Amirtharaj, Kwong-kau Tiong, and H. Pollak, Raman Scattering in Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te, J. Vac. Sci. Technol. A, (1983) Vol.1, No3, 1744-1748
48. T.P. Pearsall, R.Caries and J.C. Portal, Single Longitudinal-Mode Optical Phonon Scattering in Ga_{0.47}In_{0.53}As, Appl. Phys. Lett. (1983) Vol. 42 No5, 436-438
49. M.Teicher, R.Beserman, M.V.Klein, and H. Morkoc, Crystalline Structure of Mixed Ga_{1-x}Al_xAs and GaP_{1-x}As_x Crystals, Physical Review B, (1984) Vol. 29, No8, 4652-4658
50. Wang Xiao-Jun and Zhang Xin-yi, Disorder Effects in Ga_{1-x}Al_xAs, Solid State Communications, (1986) Vol. 59, No 12, 869-872
51. Takamasa Kato, Takashi Matsumoto and Tetsuro Ishida, Raman Spectral Behavior of In_{1-x}Ga_xP (0<x<1), Japanese journal of Applied Physics, (1988) Vol.27, No6, 983-986
52. Y.T.Cherng, K.Y. Ma, and G.B.Stringfellow, Raman Scattering in InAs_{1-x}Sb_x Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy, Appl. Phys. Lett. (1988) Vol.53, No10, 886-887
53. G. Popovici, G.Y.Xu, A.Botchkarev, R. Strange, J.O. White and others, Raman Scattering and Photoluminescence of Mg-Doped GaN films Grown by Molecular Beam Epitaxy, J. Appl. Phys. (1997) Vol.82, No 8, 4020-4023
54. L.Eckey, B.Schineller, M. Heuken, and others, Photoluminescence and Raman Study of Compensation Effects in Mg-Doped GaN Epilayers, Journal of Applied Physics, (1998) Vol.84, No 10, 5828-5830
55. In-Hvan Lee, In-Hoon Choi, Cheul-Ro Lee, Sung-Jion Son and others, Stress Relaxation in Si-Doped GaN Studied by Raman Spectroscopy, Journal of Applied Physics, (1998) Vol.83, No 11, 5787-5791
56. H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, K. Furukawa, and M. Taneya, Electronic Properties in P-Type GaN Studied by Raman Scattering, Applied Physics Letters, (1998) Vol. 73, No 14, 2000-2002
57. F. Demangeot, J.Frandon, M.A. Renucci, and others, Raman Study of Resonance Effects in Ga_{1-x}Al_xN Solid Solutions, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. (1998) Vol.3, No 52, 1
58. G. Pozina, I.G.Ivanov, B. Monemar, and others, Optical Properties of GaNAs Grown by MBE, MRS Internet J.Nitride Semicond. Res. (1998), .3, No 29, 1

59. B.K. Meyer, G.Steude, A.Goldner, and others, Photoluminescence Investigations of AlGa_N on GaN Epitaxial Films, Phys. Stat. Sol.(b), (1999) Vol.216, 187
60. D. Alexson, Leah Bergman, Mitra Dutta and others, Confined Phonons and Phonon-Mode Properties of III-V Nitrides with Wurtzite Crystal Structure, Physica B, (1999,) **263-264**, 510-513
61. Claudia Bungaro and Stefano de Gironcoli, Ab initio study of phonons in wurtzite Al_xGa_{1-x}N alloys, Applied Physics Letters, (2000) Vol.76, No 15, 2101
62. M. Kuball, Raman spectroscopy of GaN, AlGa_N and AlN for process and growth monitoring/control, Surf.Interface Anal., Vol.31, 987-999 (2001)
63. A.Kaschner, A.Hoffmann, and C.Thomsen, Raman Scattering in Resonance with Acceptor-Bound Excitons in GaN, Phys.Stat.Sol. (b), (2001) Vol.223, No 3, R11-R13
64. Z.G.Qian, W.Z.Shen, H.Ogawa, and Q.X.Guo, Raman Investigations of Disorder in InN Thin Films Grown by Reactive Sputtering on GaAs, Journal of Applied Physics, (2003) Vol.93, No5, 2643
65. M.Izadifard, I.A. Buyanova, J.P. Bergman and others, Effects of Rapid Thermal Annealing on Optical Properties of GaN_xP_{1-x} Alloys Grown by Solid Source Molecular Beam Epitaxy, Semicond.Sci.Technol., (2005) Vol.20, 353-356
66. F.Firszt, S.Legowski, H. Meczynska and others, Growth and Characterisation of Cd_{1-x}Mg_xSe Mixed Crystals, Journal of Crystal Growth, (1998) **184/185**, 1053-1056
67. M.Kozielski, M.Szybowicz, F.Firszt and others, Study of the A_{1-x}B_xC Mixed Crystals by Raman Scattering, Cryst.Res.Technol., (1999) Vol.34, No5-6, 699-702,
68. M.Szybowicz, M.Kozielski, F.Firszt, and others, Raman Scattering Study of ZnBeSe Semiconducting Mixed Crystals, Cryst.Res.Technol., (2003) Vol.38, No3-5, 359-365
69. Sanjeev Kumar, Vinay Gupte and K.Sreenivas, Structural and Optical Properties of Magnetron Sputtered Mg_xZn_{1-x}O Thin Films, J. Phys.: Condens.Matter, (2006) Vol.18, 3343-3354

70. N.D.Strahm and A.L. McWhorter, Raman Scattering from Lattice Vibration of $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solids, New York, 3-6 September, 1968, p.455-465
71. S. V. Gotoshia The Use of Laser Raman Spectroscopy for Study Semiconductor Fundamental Properties and Diagnostic analytical method Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University (PHSIKS) (2004) **357**, 39, 236-243,
72. Shin-ichi Nakashima, Takaaki Fukumoto, and Akiyoshi Mitsuishi, Raman Spectra of ZnSe-ZnTe Mixed Crystals, J.Phys. Soc. Japan, (1971)Vol.30,1508,
73. Готошия С. В., Готошия Л. В., РКРС в смешанных кристаллах $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$, XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии, Томск, 1983, 142-143
74. S. Gotoshia, L. Gotoshia Resonance Raman Spectroscopy of Mixed Semiconducting $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ Crystals, Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, (1999), **160**, 56-59,
75. G.Armelles, J.M.Galleja, and E. Munoz, Raman Scattering in AlGaP Alloys, Solid State Communications, (1988) Vol.65, No. 8, 779-782,
76. D.P.Bour, J.R.Shealy, A.Ksendzov and Fred Pollak, Optical Investigation of Organometallic Vapor Phase Epitaxially Grown $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, J. Appl. Phys. (1988) Vol.64, No 11, 6456-6459
77. S. V. Gotoshia Laser Raman-Spectroscopy of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ epitaxial films, Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, (2003)**168**, 41-44,
78. С. В. Готошия, Лазерная Раман спектроскопия эпитаксиальных плёнок $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, V Международная конференция «Прикладная Оптика-2002», Санкт-Петербург, 2002, 126-129, (15-17)
79. М. Кардона, Модуляционная Спектроскопия, Москваб "Мир", 1972
80. P.Y.Yu, Resonant Raman Study of LO+Acoustic Phonon Modes in CdSe , Solid State Communications, (1976) Vol.19, 1087-1090
81. R. Trommer and M. Cardona, Resonant Raman Scattering by 2TO Phonons and the Ordering of Conduction Band Minima in GaAs , Solid State Communications, (1977) Vol. 21, 153-155
82. R. Trommer and M. Cardona, Resonant Raman Scattering in GaAs , Physical Review B, (1978) Vol. 17, No 4, 1865-1876
83. J.Wagner and M. Cardona, First-Order Raman Scattering in Germanium Resonant with the E_0 Gap, Solid State Communications, (1985) Vol.53, No10, 845-847

84. A.K. Sood, W.Kauschke, J.Menendez, and M. Cardona, Resonance Raman Scattering by Optical Phonons in GaAs near the E_0 Band Gap, Physical Review B, (1987), Vol. 35, No 6, 2886-2891
85. M. I. Alonso and M. Cardona, Resonance Raman Scattering in Pure and Ultraheavily Doped p-Type Germanium, Physical Review B, (1988) Vol. 37, No 17, 10107-10110
86. R.C.C.Leite, T.C.Damen and J.F.Scott, Resonant Raman Scattering in CdS and ZnSe, Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solids, New York, 3-6 September, 1968, p.359-368
87. J.M.Ralston, R.L.Wadsack, and R.K. Chang, Resonant Cancellation of Raman Scattering from CdS and Si, Physical Review Letters, (1970) Vol.25, No12, 814-818
88. J.F. Scott, T.C. Damen, R.C.C. Leite, and W. T. Silfvast, Resonant Raman Effect in the Indirect Gap Semiconductor Gallium Phosphide, Solid State Communications, (1969) Vol.7, 953-955
89. R.Carles, N.Caint-Cricq, J.B.Renucci et al., Resonance Raman Scattering in InAs near the E_1 Edge, Physical Review, (1980) **B22**, 12, 6120-6126,
90. C. Trallero-Giner, A.Alexandrou and M.Cardona, Exciton Effects in Stress-Induced Doubly Resonant Raman Scattering: GaAs, Physical Review, (1988), **B38**, 15, 10 744- 10 748,
91. K.P.Jain, R.K.Soni and S.C.Abhi, Resonant Raman Scattering in mixed $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Crystals, Physical Review, (1985), **B31**, 10, 6820-6823,
92. R.M.Hoff and J.C.Irwin, Resonant Raman Scattering in GaSe, Physical Review, (1974), **B10**, 8, 3464-3470,
93. Рассеяние света в твердых телах, под редакцией М. Кардона, Москва, "Мир", 1979, ст.17
94. M.I. Bell, R.N. Tyte, and M. Cardona, Resonant Raman Scattering in GaP in the E_0 - $E_0+\Delta_0$ Region, Solid State Communications, (1973), Vol.13, 1833-1837
95. R.L. Schmidt, B.D. McCombe, and M. Cardona, Resonant First- and Second-Order Raman Scattering in ZnTe, Physical Review B, (1975), Vol. 11, No 2, 746-753
96. M.Cardona, in Light Scattering in Solids II, edited by M. Cardona (Springer, Heidelberg, 1982), p.19

97. B.A. Weinstein and M. Cardona, Resonant First- and Second-Order Raman Scattering in GaP, *Physical Review B*, (1973) Vol. 8, No 6, 2795-2809
98. R.H. Callender, S.S. Sussman, M. Selders, and R.K. Chang, Dispersion of Raman Cross Section in CdS and ZnO over a Wide Energy Range, *Physical Review B*, (1973) Vol. 7, No 8, 3788-3798
99. Wolfgang Kauschke and Manuel Cardona, Resonant Raman Scattering and Interference Effects of LO Phonons at the $E_0 + \Delta_0$ Gap of InP, *Physical Review B*, (1986), Vol. 33, No 8, 5473-5481
100. W. Kauschke, V. Vorlicek, and M. Cardona, Resonant Raman Scattering in GaP: Excitonic and Interference Effects Near the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ Gaps, *Physical Review B*, (1987), Vol. 36, No 17, 9129-9133
101. P. Y. Yu, Y. R. Shen and Y. Petroff, "Resonance Raman-Scattering in Cu_2O at Blue and Indigo Excitons", *Solid State Communications*, (1973), **12**, 973-975,
102. P. Y. Yu, Y. R. Shen and Y. Petroff, "Resonance Raman-Scattering (RRS) in Cu_2O at Blue and Indigo Excitons", *Bulletin of the American Physical Society*, (1973). **18**, 411-411
103. P. Y. Yu, Y. R. Shen, Y. Petroff and L. M. Falicov, "Resonance Raman-Scattering at Forbidden Yellow Exciton in Cu_2O ", *Physical Review Letters*, (1973), **30**, 283-286
104. P. Y. Yu and Y. R. Shen, "Phonon Dispersion Curves of Cu_2O from Resonant Raman-Scattering", *Bulletin of the American Physical Society*, (1974), **19**, 225-225
105. P. Y. Yu and Y. R. Shen, "Study of Dispersive Raman Modes in Cu_2O by Resonant Raman-Scattering", *Physical Review Letters*, (1974). **32**, 939-942,
106. P. Y. Yu and Y. R. Shen, "Multiple Resonance Effects on Raman-Scattering at Yellow-Exciton Series of Cu_2O ", *Physical Review Letters*, (1974). **32**, 373-376,
107. P. Y. Yu and Y. R. Shen, "Resonance Raman Studies in Cu_2O . Phonon-Assisted 1 S Yellow Excitonic Absorption-Edge", *Physical Review B*, (1975), **12**, 1377-1394

108. A. Compaan and H. Z. Cummins, "Resonant Quadrupole-Dipole Raman Scattering at the 1S Yellow Exciton in Cu_2O ." Phys. Rev. Ltrs. (1973) **31**, 41
109. Z. Genack, H. Z. Cummins, M. A. Washington, R. A. Forman and A. Compaan, "Quadrupole-Dipole Raman Scattering at the 1S Yellow Exciton in Cu_2O ." Phys. Rev. (1975) **B12**, 2478
110. M. A. Washington, A. Z. Genack, H. Z. Cummins and A. Compaan, "First Order Resonant Raman Scattering in the Yellow Exciton Series of Cu_2O ." in Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. Balkanski, R. C. C. Leite, and S. P. S. Porto, Flammarion Sciences, Paris, (1976), p. 29
111. A. Z. Genack, H. Z. Cummins, M. A. Washington and A. Compaan "Symmetry - Forbidden Resonant Raman Scattering from Polar Phonons in Cu_2O ." in Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. Balkanski, R. C. C. Leite, and S. P. S. Porto, Flammarion Sciences, Paris, (1976), p. 34
112. A. Compaan, A. Z. Genack, H. Z. Cummins and M. Washington "Experimental Tests of the Quadrupole - Dipole Raman Scattering Tensor in Cu_2O ." in Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. Balkanski, R. C. C. Leite, and S. P. S. Porto, Flammarion Sciences, Paris, (1976), p. 39
113. M. A. Washington, A. Z. Genack, H. Z. Cummins, R. H. Bruce, A. Compaan and R. A. Forman, "Spectroscopy of Excited Yellow Exciton States in Cu_2O by Resonant Raman Scattering." Phys. Rev. (1977) **B15**, 2145
114. R. M. Habiger and A. Compaan, "Lineshape Studies of the 1S Yellow Exciton in Cu_2O by Resonance Raman Scattering." Solid State Commun. (1977) **26**, 533
115. R. M. Habiger and A. Compaan, "Width of Resonance Raman Enhancement Profiles in Cu_2O : The Phonon- Lifetime Contribution." Phys. Rev. (1978) **B18**, 2907
116. Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис Ионное легирование полупроводников, Пер. с английского, Москва, Изд. Мир, 1973 г.
117. Технология ионного легирования, под ред. С. Намбы, Пер. с японского, Москва, Изд. Радио, 1974 г.
118. Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум Ионное легирование полупроводников, Москва, Изд. Энергия, 1975 г

119. Физические процессы в облученных полупроводниках, Ответ. ред.
Л. С. Смирнов, Новосибирск, Изд. Наука Сибирское отделение, 1977 г.
120. Риссел. Х. Руге И. Ионная имплантация, Пер. с нем. Москва,
Изд. Наука. 1983 г.
121. З. Е. Примаченко, О. В. Снитко Физика легирования металлами
поверхности полупроводников, Киев, Изд. Наукова думка, 1988 г.
122. А. В. Черняев Метод ионной имплантации в технологии приборов и
интегральных схем на арсениде галлия, Москва, Изд. Радио и связь, 1990 г.
123. Мукашев Б. Н. Чокин К. Ш. Кусаинов Ж.А. и др. Исследование профилей
распределения ионов низкой энергии, имплантированных в кремнии,
Поверхность. Физика, химия, механика (1983), N 11, 131-147
124. Auston D. H. Golovchenko J. A. Smith P. R. Argon Laser Annealing of Ion-
Implanted Si, Appl. Phys. Lett. (1978), **33**, N 6, 539-541
125. Barnoski M. K. Hunsperger R.G. Lee A. Ion-Implanted GaAs Injection Laser
Appl. Phys. Lett. (1984), **24**, N 12, 627-629
126. Reuben Shuker and Robert W. Gammon, Raman-Scattering
Selection-Rule Breaking and the Density of States in amorphous Materials,
Physical Review Letters, (1970) Vol.25, No4, 222-225
127. J.E. Smith, Jr., M.H.Brodsky, B.L.Crowder, M.I. Nathan and A.Pinczuk, Raman
Spectra of Amorphous Si and Related Tetrahedrally Bonded Semiconductors,
Physical Review Letters, (1971), Vol.26, No11, 642-646
128. J.F.Mohrange, R.Beserman, and M..Balkanski, Raman Study of the Vibrational
Properties of Implanted Silicon, Phys. Stat. Sol. (a) (1974), Vol.23, 383-391
129. Jean-Francois Mohrange, Robert Beserman and Jacques C. Bourgoin, Study of
Defects Introduced by Ion Implantation in Diamond, Japanese Journal of Applied
Physics, (1975), Vol.14, No 4, 544- 548
130. A.C.deWilton and M. Simard-Normandin, P. T.T. Wong, Raman Spectroscopy for
Nondestructive Depth Profile Studies of Ion Implantation in Silicon,
J. Electrochem. Soc., (1986) Vol. 133, No5, 988-993
- 131 J. Wagner and C. R. Fritzsche, Raman study of Si^+ -implanted GaAs,
J.Appl.Phys. (1988), **67**, 808,
132. J. Macia, E.Martin, A. Perez-Rodriguez et al., Raman microstructural analysis of
silicon-on-insulator formed by high dose oxygen ion implantation: As-implanted
structures, J. Appl. Phys. (1997), **82**, 3730

133. L. Artus, R. Cusco, J. Ibanez et al., Raman-scattering criteria for characterization of anneal-restored zinc blende single crystals Application to : Si⁺ -implanted InP, J. Appl. Phys. (1997), **82**, 3736
134. PingHeng Tan, yuanMing Deng, Qian Zhao, WenChao Cheng, The intrinsic temperature effect of the Raman spectra of graphite, applied Physics Letters, (1999), **74**, 1818
135. J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Prawer, Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond, Physical Review (2000), **B62**, 5461
136. A.H. Kachare, J.M. Cherlow, T.T. Yang et al., Infrared reflection and Raman scattering of ion-implanted nitrogen in gallium phosphide, . Appl.Phys., (1976), **47**, 161-173
137. Raphael Tsu, John E. Baglin, Gordon J.Lasher, James C. Tsang, Laser-induced recrystallization and damage in GaAs, Appl. Phys. Lett. (1979), **34**, 153-155
138. G. Conteras, M. Cardona and A.Axmann, Raman scattering studies in phosphorous implanted and laser annealed boron doped Si, Solid State Communications, (1985), **53**, 861-865
139. D. Kirillov, R.A.Powell, D.T. Hodul, Raman scattering study of rapid thermal annealing of As⁺-implanted Si, J. Appl. Phys. (1985) **58**, 2174-2179
140. R. Ashokan, K.P Jain, H.S.Mavi, M. Balkanski, Raman study of phosphorous-implanted and pulsed laser-annealed GaAs, J.Appl.Phys. (1986), **60**, 1985-1993,
141. T. Nakamura and T. Katoda, Electrical activation and local vibrational mode from Si-implanted GaAs, J.Appl.Phys. (1985), **57**, 1084,
142. M. Holtz, R. Zallen, Art E. Geissberger and R.A. Sadler, Raman-scattering studies of silicon-implanted gallium arsenide: The role of amorphicity, J.Appl.Phys. (1986), **59**, 1946
143. R. Ashokan and K.P Jain, Raman scattering study of carrier activation in zinc- and silicon-implanted and pulse-laser-annealed GaAs, J.Appl.Phys. (1989), **65**, 2209-2213
144. J. Wagner, M. Ramsteiner, W. Stolz et al., Incorporation of Si in δ -doped GaAs studied by local vibrational mode spectroscopy, Applied Physics Letters, (1989), **55**, 978

145. Hiroshi Yoshida, Takashi Katoda, Characterization of ion-implanted and rapidly thermal annealed GaAs by Raman scattering and van der Pauw measurement, J.Appl.Phys. (1990), **67**, 7281-7286,
146. Kohji Mizoguchi, Hiroshi Harima, Shin-ichi Nakashima, Tohru Hara, Raman image study of flash-lamp annealing of ion-implanted silicon, J. Appl. Phys. (1995), **77**, 3388-3392
147. W. Limmer, W. Ritter, R. Sauer, Raman scattering in ion-implanted GaN, Applied Physics Letters, (1998), **72**, 2589-2591
148. G. Vitali, C. Pizzuto, G.Zollo, Structural reordering and electrical activation of ion-implanted GaAs and InP due to laser annealing in a controlled atmosphere, Physical Review (1999), **B59**, 2986-2994
149. S. Hernandez, R. Cusco, N. Blanco, G. Gonzalez-Diaz, L. Artus, Study of the electrical activation of Si^{+} -implanted InGaAs by means of Raman scattering, J.Appl.Phys. (2003), **93**, 2659,
150. R.G. Humserperger, O.J. Marsh, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ produced by Al^{+} ion implantation of GaAs, Applied Physics Letters, (1971), **19**, 327-329
151. И.П.Акимченко, В.С.Вавилов, В.В.Краснопевцев и др. Фотолюминесценция $\beta\text{-SiC}$, синтезированного методом ионного внедрения, ФТП, (1973), **7**, 972-974,
152. И.М.Белый, Г.А.Гуманский, В.И.Карась и др. Синтез соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, при внедрении ионов Al^{+} и P^{+} в GaAs, ФТП, (1975), **9**, 2027-2029,
153. О.Н.Кузнецов, Л.В.Лежейко, Е.В.Любопитова, Л.Н.Сафронов, Синтез твердых растворов при внедрении ионов Al^{+} и P^{+} в GaAs, ФТП, (1977), **11**, 1449-1452,
154. И.И.Новак, В.В.Баптизманский, И.С.Смирнова, А.В.Суворов Исследование синтезированных ионным внедрением твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ методом комбинационного рассеяния света, ФТТ, (1978), **20**, 2134-2138,
155. O. Aina and K.P Panda, Formation of GaAsP by ion implantation and annealing, Applied Physics Letters, (1984), **44**, 544-546
156. X.W. Lin, M.Behar, R.Maltez, Synthesis of GaN by N ion implantation in GaAs (001), Applied Physics Letters, (1995), **67**, 2699-2701

157. K.J. Reeson, P.L.F. Hemment, J.Stoemenos, Formation of buried layers of β -SiC using ion beam synthesis and incoherent lamp annealing, *Applied Physics Letters*, (1987), **51**, 2242-2244
158. Masahiro Deguchi, Makoto Kitabatake, Takashi Hirao, Synthesis of β -SiC layer in Silicon by Carbon ion "hot" implantation, *Jpn. J. Appl. Phys.* (1992), **31**, 343-347
159. Jie Yang, Xiaowei Su, Qijin Chen, Zhangda Lin, Si⁺ implantation: A pretreatment method for diamond nucleation on a Si wafer, *Applied Physics Letters*, (1995), **66**, 3284
160. Y.V. Gomeniuk, V.S.Lysenko, I.N. Osiyuk, Properties of SiGe/Si heterostructures fabricated by ion implantation technique, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, (1999), **2**, 74-80
161. Z.J. Zhang, K.Narumi, H.Naramoto, X-ray and Fourier transformed infrared infrared investigation of β -SiC growth by ion implantation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1999), **32**, 2236-2240
162. V. Heera, F. Fontaine, W. Scorupa, B. Pecz and A.Barna, Ion-beam synthesis of epitaxial silicon carbide in nitrogen-implanted diamond, *Applied Physics Letters*, (2000), **77**, 226,
163. Jian Zuo, Xichen Zhao, Ruo Wu, Guangfen Du at all, Analysis of the pigments on painted pottery figurines from the Dynasty's Yangling Tombs by Raman microscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2003), **34**, 121-125
164. Ray L.Frost, Howell G.M.Edwards, Lee Duong, J. Theo Kloprogge at all, Raman spectroscopic and SEM study of Cinnabar from Herod's palace and its likely origin, *Analist (Cambridge, United Kingdom)*, (2002), **127**, (2), 293-296
165. Danilo Bersani, Gianni Antonioli, Pier Paolo Lottici, Antonella Casoli, Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S.Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century, *Spectrochimica Acta, part A*, (2003), **59**, 2409-2417
166. G.G.Roberts and R.Zallen, Quenching of Photoconductivity and Luminescence in Natural Crystals of Mercury Sulphide, *J.Phys.C: Solid St. Phys.*, (1987), **4**, 1890-1897
167. K.Suto. T. Kimura, and J.Nishizawa, Lateral Optical Confinement of The Heterostructure Semiconductor Raman Laser, *Appl. Phys. lett.* (1987), **51**, (18), 1457-1458,

168. Б.Х.Байрамов, В.Н.Бессолов, Э.Яне, Ю.П.Яковлев, В.В.Топоров,
Ш.В.Убайдуллаев, Комбинационное рассеяние света в твердых растворах
 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ Письма в ЖТФ, (1980), **6**, (23), 1432-1436
169. J.M.Rodriguez, G.Armelles and P.Salvador, Observation of E_0 and E_1 transition
in AlGaP alloys by electrolyte electroreflectance,
J. Appl. Phys. (1989), **66**, (8), 3929-3931
170. R.Loudon, Theory of The Resonance Raman Effect in Crystals
J. Physique (1965), **26**, 677-683
171. Richard Zallen, Fundamental Absorption Edge of Trigonal HgS,
International Conf. on II-VI Semiconductor Compounds, Kyoto, (1967), 877-887d
172. E.Doni, L.Resca, S.Rodriguez and W.M.Becker, Electronic Energy Levels of
Cinnabar (α -HgS), Physical Review, (1979), **B20**, 4, 1663-1668
173. Atsuko Ebina, Mitsuo Yamamoto and Tadashi Takahashi, Reflectivity
of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Single Crystals, Physical Review, (1972), **B6**, 10, 3786-3791
174. E.Loh, R. Newman, The Absorption Edge of Zinc Telluride,
J. Phys. Chem. Sol. (1961), **20**, $\frac{3}{4}$, 324-327
175. S. V. Gotoshia, V. S. Vavilov, L. K. Vodopianov, Исследование методом КР
разупорядочения кристаллической решётки полупроводниковых соединений
 A^3B^5 при ионной имплантации,
International Conf. on Ion Implantation in Semiconductors,
Reinhardtshaus (DDR), (1977), 37-41
176. H.Richter, Z.P.Wang and L.Ley, The One Phonon Raman Scattering in
Microcrystalline Silicon, Solid State Communication, (1981), **39**, 625-629,
177. Готошия С. В., Водопьянов Л. К., Вавилов В.С. Применение метода КР
для исследования смешанного кристалла $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ синтезированного
ионным внедрением, Материалы II Всесоюзной конференции по
спектроскопии КРС, Москва, (1978), 103-104
178. S. Gotoshia, L. Gotoshia Laser Raman Spectroscopy of A_3B_5 Amorphous
Binary and Ternary Semiconductors Synthesized by Ion Implantation
Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, (1999), **160**, 234-237