

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი

**ლილი ნადარაია**

**ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების მიღება და  
კვლევა**

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის  
მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

თბილისი, 0175, საქართველო

თებერვალი, 2011

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ლილი ნადრაიას მიერ შესრულებულ სადოქტორო ნაშრომს დასახელებით: „ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების მიღება და კვლევა“ და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტის საგამოცდო კომისიაში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

თარიღი

ხელმძღვანელი:

რეცენზენტი:

ხარისხის

უზრუნველყოფის სამსახურის

უფროსი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2011

ავტორი: ლილი ნადარაია

დასახელება: ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების  
მიღება და კვლევა

ფაკულტეტი : ინფორმატიკისა და მართვის სისტემები

ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: 29.04.2011

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ შემომოყვანილი დასახელების ნაშრომის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

---

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

## რეზიუმე

სწრაფი ტექნოლოგიური განვითარება სულ უფრო მეტად მოითხოვს ახალი ტიპის მასალებს, მკვეთრად გაუმჯობესებული მახასიათებლებით. შესაბამისად, მთელი მსოფლიოს მასშტაბით მოწინავე სამეცნიერო ცენტრებში მეცნიერები მუშაობენ ახალი ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად. დღესდღეობით, როდესაც ნანოტექნოლოგიური რევოლუციის საწყის ეტაპზე ვიმყოფებით, განსაკუთრებით გამახვილებულია ყურადღება ნანოკრისტალური მასალების მიღებასა და კვლევაზე. საყოველთაოდ აღიარებული ფაქტია, რომ მარცვალთა ზომების ნანო დონემდე შემცირება, კვანტური და ზედაპირული ეფექტების გაძლიერებასთან ერთად, უდიდეს ზეგავლენას ახდენს ნანომასალის თვისებებზე. ამდენად, მასალის საექსპლუატაციო თვისებებს განსაზღვრავს მისი სტრუქტურა, რომელიც ყალიბდება მიღების ტექნოლოგიური ციკლის საწყისი ეტაპიდან. კონკრეტული მასალის ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში მისაღებად მთელი რიგი ტექნოლოგიები შემუშავებული, მაგრამ მხოლოდ სწორად შერჩეული ტექნოლოგიური ციკლი იძლევა საშუალებას, საბოლოოდ მიღებული მასიური ნიმუში თუ ფხვნილი იყოს იმ თვისებების მქონე, რომელიც დააკმაყოფილებს შესაბამის მოთხოვნებს. ფხვნილის მიღების მრავალი მეთოდიდან ყველაზე ოპტიმალურად ჩვენს მიერ შემუშავებული მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდი მიგვაჩნია.

ნანოკრისტალური ფხვნილები აქტიურად გამოიყენება სხვადასხვა სფეროებში დანაფარებისა და მასიური ნანოკრისტალური ნიმუშების მისაღებად. მიუხედავად იმისა, რომ ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღების ტექნოლოგიები შედარებით უკეთაა განვითარებული, ჯერ კიდევ პრობლემას წარმოადგენს ნანოკრისტალურობის შენარჩუნება შეცხოობილ ნამზადებში. ასეთი ნიმუშის მიღება გულისხმობს ფხვნილის კომპაქტირებასა და შეცხოებას. შესაბამისად, შეცხოობისათვის აუცილებელი ტემპერატურა, ხშირ შემთხვევაში განაპირობებს მარცვალთა ინტენსიურ ზრდას და ნამზადის ჩვეულებრივი სტრუქტურის ჩამოყალიბებას. თუკი მოხერხდება შეცხოობის პროცესების მართვა გარკვეულწილად შეზღუდულ დროში, შედარებით დაბალი ტემპერატურების გამოყენებით, მაშინ რეალურია სასურველი შედეგების მიღწევა. ამ პრინციპის რეალიზაცია კი შესაძლებელია დანადგარის გამოყენებით, რომლის მუშაობაც ეფუძნება ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის (SPS) მეთოდს. ეს მეთოდი გულისხმობს მაღალი სიდიდის მქონე პულსირებადი მუდმივი დენის გატარებას გრაფიტის წნეხ-ყალიბში მოთავსებულ ფხვნილში. ფხვნილში გამავალი დენი წარმოქმნის ნაპერწკალს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის, რაც იწვევს პლაზმურ პროცესებს და ნაწილაკებს შორის შეცხოობის დაწყებას. ნაპერწკლის შედეგად შექმნილი რკალი ნაწილაკების ზედაპირებს შორის არსებობს მხოლოდ დროის მცირე მონაკვეთში იმის გამო, რომ პულსირებადი დენის სიხშირე მაღალია. ეს მცირე პერიოდი სრულიად საკმარისია იმისთვის, რომ შეიქმნას მაღალი ტემპერატურა ნაწილაკთა შეხების წერტილებში და შესაბამისად წარიმართოს

შეცხობის პროცესი, მაგრამ არ არის საკმარისი იმისთვის, რომ ეს ტემპერატურა გავრცელდეს ნანოკრისტალურ ნაწილაკებში მთლიანად და მოახდინოს მარცვალთა ზრდის პროვოცირება.

როგორც ცნობილია, კვაზი-რეზონანსული პირობების შექმნით, როდესაც ულტრაბგერითი ვიბრაციის ამპლიტუდა პროპორციულია ან ექვივალენტურია მარცვალთა ან აგლომერაციათა ძირითადი ზომების, შესაძლებელია ფხვნილთა კომპაქტირების ხარისხის მნიშვნელოვნად გაზრდა. ამიტომ ეს მეთოდი გამოვიყენეთ SPS პროცესის დროს მიღებული ნიმუშის ნანოკრისტალურობის შენარჩუნების, ფორიანობის შემცირების და შესაბამისად მისი სიმკვრივის გაზრდისათვის. ამდენად ჩვენს მიერ განხორციელდა ულტრაბგერითი ზემოქმედების დამატება შეცხობის პროცესში, რაც კიდევ უფრო ეფექტურს ხდის კომპაქტირება-შეცხობას. ეს მეთოდი შედარებით ახალია, ამდენად ამ ტექნოლოგიის არსი და მიმდინარე პროცესები სხვადასხვა მასალისთვის არაა სრულად შესწავლილი. ამ პერსპექტიული მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია მთელი რიგი ახალი მასალების ნანოკრისტალური მდგომარეობით მიღება და მათი ფიზიკო-მექანიკური თვისებების გაუმჯობესება.

საყოველთაოდ ცნობილია, რომ სალი შენადნობები ფართოდ გამოიყენება ტექნიკაში და ყოფაცხოვრებაში. მათი გამოყენება შესაძლებელია მჭრელ იარაღებად, ცვეთამედეგი დეტალების დასამზადებლად, დეტალებისათვის, რომლებიც მუშაობენ როგორც მაღალ ასევე დაბალ ტემპერატურაზე, კოსმოსურ ვაკუუმში და სხვა. თუმცაღა თანამედროვე ბაზარზე მათი ფიზიკო-მექანიკური და საექსპლოატაციო თვისებები საგრძნობლად ჩამორჩება მათდამი წაყენებულ მოთხოვნებს. ამდენად სალი შენადნობების მიღება ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით, ცხადია მათ ეფექტურობას კიდევ უფრო გაზრდის.

სცინტილატორები ფართოდ გამოიყენება გამა და რენტგენის სხივების რეგისტრაციისათვის მთელ რიგ დანადგარებში, როგორცაა კომპიუტერული ტომოგრაფია (CT), პოზიტრონულ-ემისიური ტომოგრაფია (PET), ბირთვულ და ნაწილაკების ფიზიკასთან დაკავშირებულ ექსპერიმენტებში და გეოფიზიკურ გამოკვლევებში. ტრადიციულად, სცინტილატორები მიიღება მონოკრისტალების სახით. მონოკრისტალების წარმოება კი საკმაოდ რთული ამოცანაა და მათი გამოსავლიანობა მხოლოდ 15-50% შეადგენს. ამიტომ ისინი საკმაოდ ძვირად ფასობენ და მათი გამოყენების არეალი შეზღუდულია. ამჟამად მიმდინარეობს სამუშაოები მაღალეფექტური სცინტილაციური მასალების მისაღებად. ეს მასალები გაცილებით გაიაფდება, თუ მონოკრისტალები შეიცვლება კერამიკით. კერამიკის მიღება კი შესაძლებელია ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდით. გარკვეული წარმატებების მიუხედავად, ასეთი ტექნოლოგიით ვერ გახდა შესაძლებელი გამჭვირვალე ნიმუშების მიღება. ამ პრობლემის გადაწყვეტა რეალურად მიგვაჩნია თუ სცინტილატორებს მივიღებთ ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით.

ამრიგად, წინამდებარე სადისერტაციო ნაშრომის კვლევის ამოცანები შემდეგნაირად შეგვიძლია ჩამოვაცალიბოთ:

დაბალი აგრერირების ხარისხის მქონე ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების ფხვნილების მიღების ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება ზოლ-გელ მეთოდის გამოყენებით.

კომპოზიციური მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილების და მათგან მასიური ნამზადების მიღება ახალი SPS მოწყობილობის გამოყენებით;

SPS პროცესის მექანიზმის კვლევა სხვადასხვა მასალებისათვის და მოწყობილობის მოდერნიზაცია.

კომპოზიციური მასალებიდან საკვლევ ობიექტებს წარმოადგენდა:

- სალი შენადნობები :
  - სტანდარტული - WC-Co, TiC-Ni, TiC-Ni-Mo, TiC-Ni-Mo-W;
  - ახალი - მცირევიოლფრამიანი TiC-Ni-Mo-W;
- კარბიდული მასალები - WC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, B<sub>4</sub>C;
- სცინტილაციური მასალები:
  - სილიკატები - Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (LSO), Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (LPS), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (YSO), Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (YPS);
  - ალუმინატები - LuAlO<sub>3</sub>:Ce (LuAP), Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (LuAG), YAlO<sub>3</sub>:Ce (YAP), Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (YAG);
  - ვოლფრამატები - CaWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub> და ZnWO<sub>4</sub>.
- საჯავშნე მასალებიდან შესწავლილ იქნა:
  - კომპოზიტები B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, TiC-SiC, TiB<sub>2</sub>-TiN, TiB<sub>2</sub>-TiC, TiB<sub>2</sub>-TiN-TiC.

## Abstract

Objective of the work is development of a new technology for producing nanocrystalline composite materials with low rate of aggregation and via new SPS device manufacturing of hard metals, transition metal carbides and scintillation materials in nanocrystalline structural state.

Physical-mechanical properties of nanocrystalline materials significantly differ from those with crystalline structure. It is provided by a decisive role of surface layers, contribution of which in common energetic balance becomes commensurable with bulk contribution, that giving rise to radical changes in the structure, spectrum of atomic oscillations, diffusion and in other transport processes. There are known number of techniques for manufacturing of nanocrystalline materials in powder condition however a question of manufacturing bulk pieces in the same nanocrystalline state is still a problem. One of the main reasons for the above mentioned is that compaction and synthesizing of nanocrystalline powders are accompanied with intensive growth of particles – the process which promotes to formation of pieces in an ordinary crystalline state instead of being crystallized in the desirable nanocrystalline state. One way of preserving nanocrystalline structure in the bulk is prevention of the processes of grain growth through guiding sintering processes in the time limited to a certain extent. This route is realizable in the installation based on using the method of spark plasma synthesis (SPS) which is considerably new and it can be used for *in situ* synthesis of composites with superfine microstructures. There were designed and constructed the SPS method-based industrial installations, however physical essence of the processes provided is not quite clear. Therefore, at manufacturing any new material by using the installation the scientists continue studying the provided processes. Devices of the SPS type available worldwide are intended for using only of conductive powders, or the materials capable to gain conductivity after heating. Otherwise there can not be created any spark between powder particles and subsequently, plasma can not be created. Therefore using of such devices for dielectric materials is not appropriate. Another problem while applying such devices is using of nanocrystalline powders with high rate of aggregation. Our goal was to get rid of the mentioned negative characteristics of the existed device for compaction and synthesizing of not only conductive materials but also of nonconductive materials as well as of aggregated composite materials. To achieve this goal became possible when we added to the SPS processes the processes created by high-voltage condenser discharge, ultrasonic excitation and pulse pressure. Combined influence of these processes promote to compaction of nanopowders and to preservation of the structure in nanocrystalline state.

Generally, scintillation materials are obtained as single crystals. Production of single crystals is rather a hard task and their output issue is 15-50%. Therefore their cost is high and an area of application is very restricted. At present there are provided works on manufacturing high-efficient scintillation materials. These materials will become cost effective if the single crystals are replaced with

ceramics. Ceramics can be obtained by the method of powder metallurgy. In spite of certain achievements the technology did not permit to prepare transparent samples. This problem is soluble in the case if scintillators are prepared in nanocrystalline structural condition. The developed nanotechnology gives an opportunity to prepare lots of standard scintillation materials as well as new prospective materials, which are hard to be obtained as single crystals. Powders of nanocrystalline scintillation materials are characterised with low rate of agglomeration.

It is very well known that hard metals are widely used in technique and every day existence. Carbides of transition metals, in particular, titanium carbide, are materials with unique properties, they are good subjects for numerous investigations. High demands are made of the materials with titanium carbide content used in rocket production, aircraft, nuclear power and microelectronics industry. Role of hard metals in modern technique cannot be overestimated, and, though we know that tungsten carbide is a leading in the industry of hard metals, but for many reasons titanium carbide, as well as the alloys based on this material are also very attractive for using in this field. However physical–mechanical and operating properties substantially drop behind nowadays market requirements. Therefore obtaining hard materials in nanocrystalline conditions could increase their efficiency.

There were fabricated nanocrystalline powders and bulk samples of composite materials such as:

- hard metals; Standard - WC-Co, new low-tungsten - TiC-Ni-Mo-W, new tungsten-less - TiC-Ni-Mo
- carbide materials:- WC, TiC, Mo<sub>2</sub>C,
- Scintillation materials:
  - silicates - Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (LSO), Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (LPS), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (YSO), Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (YPS),
  - aluminates LuAlO<sub>3</sub>:Ce (LuAP), Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (LuAG). YAlO<sub>3</sub>:Ce (YAP), Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (YAG).
  - tungstate materials - CaWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub> and ZnWO<sub>4</sub>.
- composites - B<sub>4</sub>C- TiB<sub>2</sub>, TiC-SiC, TiB<sub>2</sub>-TiN, TiB<sub>2</sub>-TiC, TiB<sub>2</sub>-TiN-TiC.



## შინაარსი

შესავალი .....	17
1. ლიტერატურის მიმოხილვა .....	20
1.1. ნანოტექნოლოგიები და ნანომასალები.....	20
1.2. სცინტილაციური მასალები .....	23
1.2.1. ზოგადი მიმოხილვა.....	23
1.2.2. კერამიკული სცინტილატორები .....	28
1.3. კარბიდული მასალები .....	39
1.4. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზი .....	44
1.5. ლიტერატურის ანალიზი და კვლევის ამოცანის დასახვა.....	47
2. ექსპერიმენტული ნაწილი .....	55
2.1. მასალათა კვლევის მეთოდები .....	55
სტრუქტურული კვლევა .....	55
სიმკვრივის განსაზღვრა.....	57
ფორიანობის განსაზღვრა.....	57
სიმტკიცის ზღვრის განსაზღვრა ლუნვისას .....	58
სისალის გაზომვა როკველის მეთოდით .....	59
მიკროსისალის გაზომვა ვიკერსის მეთოდით .....	60
ცხელი სისალის გაზომვა .....	61
კუთრი ელექტროწინალობის განსაზღვრა .....	61
ხაზოვანი გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა .....	62
თერმომდგრადობის განსაზღვრა.....	63
მონოკრისტალის გაზრდის მეთოდიკა .....	65
2.2. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის მეთოდიკა .....	65
2.3. სცინტილაციური მასალების მიღების მეთოდიკა .....	70
2.3.1. ლუტეციუმის სილიკატების (LSO, LPS) მიღების მეთოდიკა.	70
2.3.2. იტრიუმის სილიკატის (YSO) მიღების მეთოდიკა.....	72
2.3.3. ლუტეციუმის ალუმინატების (LuAG, LuAP) მიღების	75
მეთოდიკა .....	75
2.3.4. იტრიუმის ალუმინატის (YAG) მიღების მეთოდიკა .....	78
2.3.5. ვოლფრამატების ( $PbWO_4$ , $CdWO_4$ , $CaWO_4$ , $ZnWO_4$ )	79
მიღების მეთოდიკა .....	79
2.4. სალი მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილის მიღების	82
მეთოდიკა .....	82
2.4.1. ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის (TiC) მიღება: .....	82
2.4.2. მოლიბდენის კარბიდის ( $Mo_2C$ ) დაბალტემპერატურული	86
სინთეზის მეთოდიკა.....	86
2.4.3. სალი შენადნობების მიღების მეთოდიკა.....	90
3. შედეგები და მათი განსჯა .....	95

3.1.1.	ლუტეციუმის სილიკატები - LSO, LPS .....	95
3.1.2.	იტრიუმის სილიკატი YSO.....	105
3.1.3.	ლუტეციუმის ალუმინატი LuAG .....	112
3.1.4.	იტრიუმის ალუმინატი YAG .....	117
3.1.5.	ვოლფრამატები.....	122
3.2.	სალი მასალები.....	131
3.2.1.	ტიტანის კარბიდი TiC .....	131
3.2.2.	მოლიბდენის კარბიდი Mo <sub>2</sub> C.....	135
3.2.3.	ბორის კარბიდი - B <sub>4</sub> C.....	136
3.2.4.	სალი შენადნობები.....	139
3.2.5.	საჯავშნე მასალები .....	149
	დასკვნა .....	153
	გამოყენებული ლიტერატურა .....	154

## ნახაზების ნუსხა

- სურ. 1. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის დანადგარის- a და შეცხოების პროცესის-b სქემატური სახე: PDC – პულსირებადი დენის წყარო, S – ფხვნილი, P- დატვირთვა, GD –გრაფიტის წნეხ-ყალიბი, EC – ელექტრული დენი, s – ნაპერწკალი, sp – ნაპერწკალი-პლაზმა, p – ნაწილაკი. .... 66
- სურ. 2. მოდიფიცირებული მოწყობილობის სქემატური სახე: LVPG – დაბალი ძაბვის იმპულსური გენერატორი, HVPG – მაღალი ძაბვის იმპულსური გენერატორი, MIXER – პულსირებადი მაღალი და დაბალი ძაბვების შემრევი სპეციალური მოწყობილობა, Ps- სტატიკური დატვირთვა, PD – პულსირებადი დინამიური დატვირთვა და USE-ულტრაბგერითი ამღვანები მოწყობილობები ზემოდან და ქვემოდან. HF-generator-მაღალ სიხშირული გენარატორი ულტრაბგერითი ტალღების მისაღებად..... 69
- სურ. 3 იტრიუმის სილიკატის ნანოფხვნილის სინთეზის ტექნოლოგიური სქემა ..... 73
- სურ. 4 ვოლფრამატის ნანოფხვნილის მოდიფიცირებული ზოლ-გელ პროცესის სქემა. .... 79
- სურ. 5 სალი შენადნობების წარმოების ტექნოლოგიური სქემა..... 91
- სურ.6. TiC-Ni ტიპის სალი შენადნობის კაზმის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები ნიკელით დაფარვისას სხვადასხვა აღმდგენელების გამო-ყენებით: a-  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , b-  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , c-  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , d-  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ..... 92
- სურ.7. ნანოკრისტალური სალი შენადნობების მიღების ტექნოლოგიური სქემა. .... 93
- სურ. 8. ლუტეციუმისა და იტრიუმის სილიკატების ნანოფხვნილის მიღების ზოლ- გელ პროცესის სქემა ..... 95
- სურ. 9. LSO ფაზის ჩამოყალიბების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: a-  $800^\circ\text{C}$ , b- $900^\circ\text{C}$ , c- $1000^\circ\text{C}$  და d- $1100^\circ\text{C}$ : ..... 100
- სურ. 10  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  ფხვნილის TG, DTG, და DTA მრუდები მიღებული შემდეგი სისტემიდან  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{HCONH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Ce}^{3+}$ . . 101
- სურ. 11. LPS – ის ფხვნილის: a- ემისიის და b-აღვანების სპექტრები. .... 101
- სურ. 12 LSO ფხვნილის ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები: a- მიღებული დიმეთილფორმამიდის დამატებით (მემ); b- მიღებული ფორმამიდის დამატებით (მემ); c- მიღებული დიეთანოლამინის დამატებით (მემ); d- ელექტრონული დიფრაქტოგრამა..... 104
- სურ. 13.იტრიუმის სილიკატის ფხვნილის სტრუქტურული სახეცვლილებები:..... 106
- სურ. 14.  $900^\circ\text{C}$ -ზე სინთეზირებული YSO ნანოფხვნილის ელექტრონული მიკროსკოპული სურათები. .... 106
- სურ. 15 YSO ფხვნილის დიფრაქტოგრამა. .... 107
- სურ. 16 YSO ფხვნილის მემ სურათები სინთეზირებული : a- $900^\circ\text{C}$ , b-  $1100^\circ\text{C}$ , c- $1300^\circ\text{C}$ ; d- ცხლად დაწეხილი  $1300^\circ\text{C}$ , 2სთ ..... 108

სურ. 17. იტრიუმის სილიკატის ნანოფხვნილის: a- ალგზნებისა და b- ემისიის სპექტრები.....	109
სურ. 18. a - მონოკრისტალის გაზრდისათვის ჩოხრალსკის დანადგარში ცივად ჩატვირთვის შემდეგ დარჩენილი ნანოფხვნილი YSO; b - მოცულობითი შედარება: 1- დაწნეხილი YSO, 2-სტანდარტული YSO, 3- ნანოფხვნილი YSO, c - ფხვნილთა დამუხტვის შედარება: 1- დაწნეხილი YSO, 2-სტანდარტული YSO, 3- ნანოფხვნილი YSO.....	110
სურ. 19. YSO ალგზნებისა –a და გამოსხივების –b ფოტოლუმინესცენციის სპექტრი: S-96 მონოკრისტალი გაზრდილი ნანოფხვნილიდან YSO:Ce 0.005%; S-98 ჩვეულებრივი მონოკრისტალი YSO: Ce 0.005%.....	110
სურ. 20. a- სინათლის მილევის დრო, b.-თერმოლუმინესცენციური სპექტრი S-88 მონოკრისტალი YSO:Ce0.1%, S-96 მონოკრისტალი გაზრდილი ნანოფხვნილიდან YSO:Ce 0.005%. .....	111
სურ. 21. LuAG ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა სინთეზირებული სხვადასხვა ტემპერატურებზე: 1- 350°C; 2- 650°C; 3- 900°C.....	113
სურ. 22. LuAG ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა: 1- ორფაზა და 2- ერთფაზა.....	113
სურ. 23. LuAP ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა. ....	114
სურ. 24. LuAP ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა 1- კუბური სტრუქტურა;.....	114
სურ. 25. 1800°Cზე მიღებული LuAG ფხვნილის დიფრაქტოგრამა: a- ორფაზა, .....	115
სურ.26. 1800°C-ზე მიღებული LuAG ფხვნილის რენტგენის მიკროანალიზატორული დიაგრამა.....	115
სურ. 27. ცხლად დაწნეხილი ორფაზა LuAG კერამიკის მასკანირებელი ლექტრონული სურათები a- გამოწვამდე, b- გამოწვის შემდეგ 1300°Cზე 15 სთ. ....	116
სურ. 28. ცხლად დაწნეხილი LuAG კერამიკის ფოტოსურათი: მუქი ნახევარი - გამოწვის გარეშე; მოყითალო გამჭვირვალე ნახევარი - გამოწვის შემდგომ.....	116
სურ. 29. მასკანირებელი ელექტრონული სურათები ცხლად დაწნეხილი და პოლირებული მონოფაზური LuAG კერამიკისა.....	117
სურ. 30. კათოდოლუმინესცენციური სპექტრი 20კვ ძაბვაზე.....	117
სურ. 31. YAG ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა. ....	118
სურ. 32. YAG: a-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ჭარბი ნანოფხვნილი და b-შეცხოვბილი ნიმუში.....	118
სურ.33. YAG კერამიკული სცინტილატორის მემ სურათები კომპაქტირებული SPS მეთოდით 13 მჰა ქვეშ.....	119
სურ. 34. a- ორფაზა YAG ნანოფხვნილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვბილი ნიმუშის რენტგენოგრამა სადაც ასევე შეინიშნება მცირედი პიკი 2 $\theta$ =31,5 კუთხეზე.....	120
სურ. 35. a- სუფთა YAG ნანოფხვნილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვბილი ნიმუშის იდეალურად სუფთა სტრუქტურის რენტგენოგრამა. ....	120

სურ. 36. a- YAG ნანოფხვნილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვნილი ნიმუშის რენტგენოგრამა, რომელშიც შეცხოვნილი შემდგომ ჩამოყალიბდა მეორე ორთორომბული სტრუქტურა. ....	120
სურ. 37 იტრიუმის ალუმინატის ფხვნილის TG, და DTA მრუდები. ....	121
სურ. 38. SPS დანადგარზე შეცხოვნილი იტრიუმის ალუმინატის ნიმუშები. ....	122
სურ. 39. ტყვიის ვოლფრამატის მსხვილმარცვლოვანი ფხვნილი: .....	124
სურ. 40. სხვადასხვა რეაგენტების გამოყენებით მიღებული ტყვიის ვოლფრამატის რენტგენოდიფრაქციული სურათები ერთიდაიგივე ტემპერატურებზე (70°C): a - ცხრილი1, #4; b - ცხრილი1, #6; c - ცხრილი1, #12 .....	125
სურ. 41. ნანოკრისტალური ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილის (ცხრილი 1, #11) დისპერსიულობის ცვლილება გახურებით. ....	125
სურ. 42. ტყვიის ვოლფრამატის ნანოკრისტალური ფხვნილი (ცხრილი 1, #5): .....	126
სურ. 43. რენტგენომორფული ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილი (ცხრილი 1, #3): .....	127
სურ. 44. ტყვიის ვოლფრამატის პოლიკრისტალური ფხვნილი (ცხრილი 1, #1): .....	127
სურ. 45. ვოლფრამატის ფხვნილების დიფრაქტოგრამები: a-CdWO <sub>4</sub> , b-CaWO <sub>4</sub> და c-Lu <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> .....	128
სურ. 46. CaWO <sub>4</sub> ნანოკრისტალური ფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე.....	129
სურ. 47. CdWO <sub>4</sub> ნანოკრისტალური ფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე.....	129
სურ. 48. ZnWO <sub>4</sub> ნანოფხვნილის; a- რენტგენოდიფრაქცია ოთახის ტემპერატურაზე სინთეზის შემდეგ; b- 500°C გამოწვის შემდეგ; c,d,e- მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე .....	130
სურ. 49. PWO ნანოფხვნილის TG და DTA მრუდები .....	130
სურ.50 რენტგენოდიფრაქციული სურათი ტიტანის კარბიდისა სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთებიდან: a- Ti(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> , b- TiCl <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . ....	132
სურ.51 . რენტგენოდიფრაქციული სურათი ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდისა სინთეზირებული: a-TiH <sub>2</sub> და CHI <sub>3</sub> ნაერთებიდან, b- შემდგომი შეცხოვა 1450°C . ....	133
სურ.52. რენტგენოდიფრაქტოგრამები (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> გამოყენებით სინთეზირებული ნანოფხვნილებისა: a- TiC ი b- TiC-Ni. ....	134
სურ.53. რენტგენოდიფრაქტოგრამები ანილინის გამოყენებით სინთეზირებული ნანოკარბიდებისა: a-TiC, b-WC, c- Mo <sub>2</sub> C. ....	134
სურ. 54 ნანოკრისტალური Mo <sub>2</sub> C ელექტრონოგრაფიული სურათი. ....	136
სურ. 55. ბორის კარბიდის ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a- სტანდარტული, b-ნანოკრისტალური.....	137
სურ. 56. შეცხოვნილი ბორის კარბიდის რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a- სტანდარტული, b-ნანოკრისტალური.....	138

სურ. 57. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის B <sub>4</sub> C მემ მიკროფოტოგრაფია.	138
სურ.58. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე (Ti,W,Mo)C-Ni ნანოკრისტალური სალი შენადნობი: a- ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა, b- მემ მიკროფოტოგრაფია.	141
სურ.59. მასის ცვლილების (TG), მისი წარმოებულის (DTG) და სითბური ნაკადის (DSC) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (Ti,Mo,W)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნანოფხვნილის სინთეზირების დროს...	142
სურ.60. სითბური ნაკადის (DSC) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (Ti,Mo,W)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნანოფხვნილის სინთეზირების დროს, მეორე ციკლი.	143
სურ. 61. ტიტანის ჰიდრიდის და უროტროპინის ურთიერთქმედებით მიღებული სხვადასხვა ტიპის სალი შენადნობების რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a- TiC-Ni, b- TiC-Ni-Mo, c- TiC-Ni-W, d- TiC-Ni-Mo-W; e- TiC-Ni-Mo-W –შეცხოვნილი 1450 °C, f- იგივე, მხოლოდ მიღებული სუფთა ტიტანის გამოყენებით.	144
სურ.62 რენტგენოდიფრაქტოგრამები ანილინის გამოყენებით მიღებული ნანოკრისტალური ფხვნილებისა a- Mo <sub>2</sub> C-Ni, b- WC-Co, c- WC-Co მემ მიკროფოტოგრაფია.	145
სურ. 63 ნანოფხვნილების რენტგენული დიფრაქტოგრამები: a- TiC UCon, USA და b- TiC-Co KIMM, Korea.	145
სურ. 64 TiC (UCon, USA) ნანოფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფია.	145
სურ. 65. რენტგენოდიფრაქტოგრამა მექანო-ქიმიური სინთეზით მიღებული (Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილისა.	146
სურ.66. რენტგენოდიფრაქტოგრამები (Ti,Mo,W)C-Ni სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილებისა: a- დარღვეული და b- ნორმალური სტრუქტურით.	147
სურ.67 რენტგენოდიფრაქტოგრამები WC-Co სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილებისა: a,b- დარღვეული და c- ნორმალური სტრუქტურით.	147
სურ. 68. შეცხოვნილი სალი შენადნობები.	148
სურ. 69. SPS მეთოდით მიღებული BN-Ti მეტალოკერამიკის მემ სურათები: a-SPS სინთეზი 3წთ განმავლობაში, b- SPS სინთეზი 5წთ განმავლობაში.	149
სურ. 70. B <sub>4</sub> C საჯავშნე მასალის მემ სურათები მიღებული: a- სტანდარტული და b-SPS მეთოდით.	150
სურ. 71. SPS მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური BN-Ti კომპოზიტის რენტგენოგრამა.	150
სურ. 72. SPS მეთოდით მიღებული B <sub>4</sub> C –BN-Ti კომპოზიტის: a- რენტგენოგრამა, b-მემ სურათი.	151
სურ. 73. SPS მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური კომპოზიტების ნიმუშები	151
სურ. 74. TiC -W –Mo - Ni ფილის ბალისტიკური გამოცდა.	151

## ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. ამორფული და კრისტალური PWO-ს მიღების პირობები .....	81
ცხრილი 2. LSO სინთეზი ლუტეციუმის და სილიციუმის სხვადასხვა ნაერთების გამოყენებით სადისპერსიო არე: $C_2H_5OH + H_2O = 4 : 1$ ; $\tau_{\text{ჰიდროლიზის}} = 60$ წთ, $t^{\circ} = 60-70^{\circ}C$ . $v(Lu) : v(Si) = 2: 1$ ; $\omega(Ce^{3+}) = 0,1\%$ (at) სილიკატების სინთეზის დრო 3 სთ.....	97
ცხრილი 3. LPS სინთეზი ლუტეციუმის და სილიციუმის სხვადასხვა ნაერთების გამოყენებით სადისპერსიო არე: $C_2H_5OH + H_2O = 4 : 1$ ; $\tau_{\text{ჰიდროლიზის}} = 60$ წთ, $t^{\circ} = 60-70^{\circ}C$ . $v(Lu) : v(Si) = 1: 1$ ; $\omega(Ce^{3+}) = 0,5\%$ (at, სილიკატების სინთეზის დრო 3 სთ.....	98
ცხრილი 4. ზოგიერთი დანამატების გავლენა ლუტეციუმის სილიკატის ფაზურ სისუფთავეზე.....	104
ცხრილი 5 SPS დანადგარზე შეცხოვრილი იტრიუმის ალუმინატის მიღების რეჟიმები და მახასიათებლები.....	122
ცხრილი 6 ზოგიერთი სალი შენადნობების ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლები.....	148

## გამოყენებული აბრევიატურა

SPS- ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზი

მემ- SEM -მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპი

BGO- ბისმუტის გერმანატი ( $B_4Ge_3O_{12}$ )

LSO-YSO ლუტეციუმის, იტრიუმის ორთოსილიკატი ( $Lu, Y_2SiO_5$ )

LPS-YPS ლუტეციუმის, იტრიუმის პიროსილიკატი ( $Lu, Y_2Si_2O_7$ )

LuAP-YAP ლუტეციუმის, იტრიუმის პიროალუმინატი ( $Lu, YAlO_3$ )

LuAG-YAG ლუტეციუმის, იტრიუმის ძოწისებრი ალუმინატი ( $Lu, Y_3Al_5O_{12}$ )

LuAM-YAM ლუტ., იტრიუმის მონოკლინური ალუმინატი ( $Lu, Y_4Al_2O_9$ )

PWO - ტყვიის ვოლფრამატი ( $PbWO_4$ )

ZWO- თუთიის ვოლფრამატი ( $ZnWO_4$ )

## მადლიერება

დიდი პატივისცემით მადლობას ვუხდით:

ჩემს ხელმძღვანელ პროფესორ ნიკოლოზ ჯალაბაძეს,

რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს დაფინანსებული გრანტებისათვის ახალგაზრდა მეცნიერთათვის 2-7/24 და NSS-14/07,

საქართველოს კვლევისა და განვითარების ფონდს დაფინანსებული გრანტისათვის ახალგაზრდა მეცნიერთათვის NSS-14/07,

ტექნიკური უნივერსიტეტის რექტორს პროფესორ არჩილ ფრანგიშვილს,

სტრუქტურულ კვლევათა რესპუბლიკური ცენტრის მთელ კოლექტივს,

განსაკუთრებით დიდი მადლობა, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის წამყვან მეცნიერს, დოქტორ როინ ჭედიას,

ბოსტონის უნივერსიტეტის პროფესორ ვინოდ სარინს და სტივენ ტოპპინგს,

ტენესის უნივერსიტეტის პროფესორ ჩარლ მელჩერს, მერი სპურიერ-კომნანს და ჰეროლდ როთფუსს,



## შესავალი

აჩქარებული ინდუსტრიული განვითარება სულ უფრო და უფრო მეტ ახალი ტიპის მასალებს მოითხოვს ახალი გაუმჯობესებული მახასიათებლებით. შესაბამისად, მთელი მსოფლიოს მასშტაბით მოწინავე სამეცნიერო ცენტრებში მეცნიერები მუშაობენ, რათა მიიღონ ახალი ტიპის კომპოზიციური მასალები იმ ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით, რომელიც შემდგომში გამოყენების სფეროსთვის იქნება შესაფერისი.

დღესდღეობით, როდესაც ნანოტექნოლოგიური რევოლუციის საწყის ეტაპზე ვიმყოფებით, განსაკუთრებით გამახვილებულია ყურადღება ნანოკრისტალური მასალების მიღებასა და კვლევაზე, რადგან საყოველთაოდ აღიარებულია ფაქტი, რომ მარცვალთა ზომების ნანო დონემდე შემცირება, კვანტური და ზედაპირული ეფექტების გაძლიერებასთან ერთად უდიდეს ზეგავლენას ახდენს ნანომასალის თვისებებზე. არსებობს მთელი რიგი ტექნოლოგიები მორგებული კონკრეტული მასალისათვის, რომლებიც საშუალებას იძლევა ამ მასალის ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში მიღებისა. მასალათა ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღების ძირითადი მეთოდებია: ქიმიური სინთეზი, თერმული სინთეზი, სინთეზი მარილთა ნალღობში, ჰიდროთერმული სინთეზი, ზოლ-გელ სინთეზი. ამ მეთოდების გამოყენება ზოგიერთი კომპოზიციური მასალების მიღებისას სასურველ შედეგებს ვერ იძლევა, რადგანაც ძირითად ფაზასთან ერთად ადგილი აქვს დამატებითი არასასურველი ფაზების წარმოქმნას, რაც საბოლოო პროდუქტის მახასიათებლების გაუარესებას იწვევს. ამიტომაც მეტად მნიშვნელოვანია ასეთი სისტემებისათვის ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება ან წარმოების ტექნოლოგიური ციკლის დახვეწა. ტექნოლოგიისა რომლის დროსაც შესაძლებელი იქნება მიმდინარე ქიმიური პროცესების მართვა, სტაბილური სტრუქტურისა და მახასიათებლების მქონე შენადნობთა მიღება. არსებობს სფეროები, სადაც საჭიროა ნანოკრისტალური ფხვნილის გამოყენება დანაფარების სახით, მაგრამ უმეტეს წილად ნანოკრისტალური ფხვნილი,

მასიური ნამზადის ნანო სტრუქტურული მდგომარეობით მიღებისათვის გამოიყენება. მიუხედავად იმისა, რომ ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღების ტექნოლოგიები მრავალი მასალისათვის შედარებით უკეთაა განვითარებული, ნანოფხვნილიდან მასიური ნიმუშის მიღება ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით, ჯერ კიდევ ძალზე მნიშვნელოვან პრობლემად რჩება. მასიური ნამზადის მიღება გულისხმობს ფხვნილის კომპაქტირებასა და შეცხოვას გარკვეულ ტემპერატურებზე. ტემპერატურის მატება პირდაპირ კავშირშია საწყისი ნანოკრისტალური ფხვნილის მარცვლოვნების ზრდასთან, ამდენად შეცხოვის პროცესისათვის საჭირო ტემპერატურა ხშირ შემთხვევაში ხდება მიზეზი ნანოკრისტალურობის დაკარგვისა. ამიტომ მეტად აქტუალურია ეფექტური ტექნოლოგიის შემუშავება ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების ფხვნილების საწარმოებლად და მათგან მასიური ნანოკრისტალური ნამზადების მისაღებად. თანამედროვე ეტაპზე კომპოზიციური მასალები ფართოდ გამოიყენება ტექნიკაში და ყოფაცხოვრებაში. ისინი გამოიყენებიან მჭრელ იარაღებად, ცვეთამდეგი დეტალების დასამზადებლად, დეტალებისათვის, რომლებიც მუშაობენ მაღალ ტემპერატურაზე და ღრმა სიცივეში, კოსმოსურ ვაკუუმში. გაიზარდა მათდამი წაყენებული მოთხოვნები, მაგრამ მათი ფიზიკო-მექანიკური და საექსპლოატაციო თვისებების ზრდის ტემპები საგრძნობლად ჩამორჩება მოთხოვნებს. საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში ჩატარებულმა მრავალწლიანმა გამოკვლევებმა, მეტად მძიმე პირობებში სამუშაოდ განკუთვნილი მაღალეფექტური სალი შენადნობების მისაღებად, შესაძლებელი გახდა მიღებულიყო NT ტიპის მცირევიოლფრამიანი სალი შენადნობები. ფიზიკო-მექანიკური და საექსპლოატაციო თვისებების ზრდა შესაძლებელი გახდა სალი შენადნობის წარმოების მთლიანი ტექნოლოგიური ციკლის ყველა ეტაპის ფიზიკური საფუძვლის ღრმა, კომპლექსურმა შესწავლამ. დაქუცმაცებისა და პლასტიფიცირების ოპერაციების გაერთიანებამ გამოიწვია არა მარტო წარმოების ციკლის შემცირება (რამდენიმე ოპერაციის

ამოვარდნის გამო), არამედ საბოლოო თვისებების გაუმჯობესებაც. მნიშვნელოვანი როლი ითამაშა აგრეთვე TiC-Ni-Mo ტიპის სალი შენადნობის მიზანდასახულმა ლეგირებამ. მაღალი შედეგი იქნა მიღებული შენადნობში ვოლფრამის მაგივრად ნიობიუმის შეყვანით. ამით მიღებული იქნა მაღალეფექტური უვოლფრამო სალი შენადნობი ჭრით დამუშავებისათვის, ხოლო TiC- Ni ტიპის შენადნობის რკინით ლეგირებამ განაპირობა უვოლფრამო ცვეთამდეგი სალი შენადნობის შექმნა ტექნოლოგიური აღჭურვილობისათვის. ამ ტიპის სალი შენადნობების მიღება ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით, ცხადია მათ ეფექტურობას კიდევ უფრო გაზრდის.

ცნობილია, რომ სცინტილატორები ფართოდ გამოიყენება გამა და რენტგენის სხივების რეგისტრაციისათვის მთელ რიგ დანადგარებში, როგორებიცაა: კომპიუტერული ტომოგრაფია (CT), პოზიტრონულ-ემისიური ტომოგრაფია (PET), ბირთვულ და ელემენტარულ ნაწილაკების ფიზიკასთან დაკავშირებულ ექსპერიმენტებში და გეოფიზიკურ გამოკვლევებში. ამ მოწყობილობებში გამოიყენება მონოკრისტალური სცინტილატორები. მონოკრისტალების წარმოება კი საკმაოდ რთული ამოცანაა და მიღებული სცინტილატორების გამოსავალი მხოლოდ 15-50% შეადგენს. ამის გამო ისინი საკმაოდ ძვირად ფასობენ და მათი გამოყენების სფერო შეზღუდულია. მონოკრისტალების გამჭვირვალე კერამიკით შეცვლა, მიღების ტექნოლოგიურ პროცესს საკმაოდ გაამარტივებს და ფასიც მნიშვნელოვნად შემცირდება. ამ პრობლემის გადაწყვეტა შესაძლებელია სცინტილატორების მიღებით ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით. ნანოტექნოლოგია საშუალებას იძლევა მივიღოთ როგორც მრავალი სტანდარტული სცინტილაციური მასალა, ასევე პერსპექტიული მასალები რომელთა მიღებაც მონოკრისტალების სახით საკმაოდ პრობლემატურია.

# 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

## 1.1. ნანოტექნოლოგიები და ნანომასალები

ტერმინი ნანოტექნოლოგია 1974 წელს შემოიტანა იაპონელმა პროფესორმა ნორიო ტანიგუჩიმ. იგი ეწოდება ატომებისა და მოლეკულების მანიპულირების, შეკავშირებისა და მოწესრიგების გზით 1 დან 100 ნმ-მდე ზომის ფუნქციონალურად გამოსადეგი ხელსაწყოების, მასალებისა და სისტემების შექმნას. ნანოტექნოლოგია არ ნიშნავს მხოლოდ ზომების 1-100 ნმ-მდე შემცირებას, როგორც ეს ხშირად ჰგონიათ. მთავარი და ყველაზე რევოლუციურად ახალი ნანოტექნოლოგიაში ისაა, რომ ზომების ასეთ ინტერვალში მასალებს უჩნდებათ სრულიად ახალი თვისებები, ხოლო არსებულნი კი მნიშვნელოვნად, ხშირად კარდინალურად იცვლებიან [1].

ისტორიული წყაროები იუწყებიან რომ ჯერ კიდევ IV საუკუნეში დამზადებული ლიკურგის თასი და შუა საუკუნეების უძვირფასესი ვენეციური შუშა შეიცავდა ოქროსა და ვერცხლის მეტალურ ნანონაწილაკებს. მეოცე საუკუნის მეორე ნახევარში ტექნოლოგიურმა გარღვევებმა განაპირობა ნანოტექნოლოგიის განვითარება, რამაც რევოლუციური ძვრები გამოიწვია მეცნიერებასა და ტექნიკაში, კერძოდ: კომპიუტერებსა და საინფორმაციო ტექნოლოგიებში, მედიცინასა და ჯანდაცვაში, საავტომობილო და ტრანსპორტის ინდუსტრიაში, ენერგეტიკასა და თავდაცვის სფეროებში [2].

როგორც უკვე აღინიშნა მრავალი მყარი მასალის თვისებები იცვლება ზომებთან მიმართებაში. მაკრო ზომის სხეულთა თვისებები, რომლის ზომებიც შეიძლება მერყეობდეს მილიმეტრიდან კილომეტრების დიაპაზონში შეისწავლება ტრადიციული ფიზიკის დარგებით როგორცაა: მექანიკა, ელექტრობა, მაგნეტიზმი და ოპტიკა. როდესაც ნაწილაკთა ზომები ნანომეტრულ საზღვრებში მერყეობს, ძალიან ბევრი ცნობილი თვისებები, როგორცაა მექანიკური, ელექტრული, ოპტიკური თუ მაგნიტური თვისებები მნიშვნელოვნად იცვლება [3]. რამდენადაც

უახლოვდებით ნანოზომებს მით მეტად იჩენს თავს კვანტური მექანიკისათვის დამახასიათებელი პროცესები და თვისებები [4, 5].

გამოყოფენ სამი ტიპის ნანომასალებს: დისკრეტული ნანომასალები, რომლის ყველა (კვანტური წერტილი 0D) ან ერთერთი განზომილება მაინც (ნანოძაფები 1D) მოთავსებულია 1-10ნმ საზღვრებში; ნანოზომის მასალები, რომლებიც გამოიყენება მოწყობილობებში უმეტესად თხელი ფირების სახით (ნანოფირები 2D) და 3D განზომილებიანი მასიური ნანომასალები ანუ ნანოსტრუქტურული მასალები, წარმოადგენენ გარკვეული მოცულობის მქონე მასიურ მასალას, რომლის სტრუქტურაც შემდგარია ნანოზომის მარცვლებისაგან. უმეტესობა მასალებისა პოლიკრისტალურია და შესდგება მრავალი კრისტალისაგან თუ მარცვლებისაგან. წარმოებაში არსებული საინჟინრო მასალების მარცვლის ზომები 10-100 მკმ ის ფარგლებში მერყეობს. მასიური ნანომასალების ორ ქვეკლასს გამოყოფენ: ნანოკრისტალურ მასალებს – კრისტალის ანუ მარცვლის ზომებით <100ნმ და ნანოსტრუქტურულ მასალებს – შემდგარი შერეული ნანოზომისა და ჩვეულებრივი ზომის კრისტალებით. პოლიკრისტალურ მასალას რომლის მარცვლის ზომებიც მერყეობს 100 ნმ–დან 1 მკმ–მდე ულტრადისპერსულ მარცვლოვან მასალას უწოდებენ. უნდა აღინიშნოს რომ ზოგჯერ ლიტერატურაში 100ნმ-500ნმ ჩათვლით მარცვლის ზომებიც მოიხსენიება ნანოკრისტალურ მასალად [6].

ნანომასალების ფიზიკური და მექანიკური თვისებები მკვეთრად განსხვავდება ჩვეულებრივი მარცვლოვნების მქონე, იგივე ქიმიური შემადგენლობის მასალისაგან. განსხვავება ეხება სივრცით სტრუქტურასა და ფორმებს, ფაზურ გარდაქმნებსა და ელექტრონულ სტრუქტურას, ქიმიურ აქტივობასა და კატალიზურ თვისებებს. ნანოტექნოლოგიის ერთერთი მნიშვნელოვანი ფაქტორია ზომაზე დამოკიდებული ეფექტები, ფორმის ფენომენი, კვანტური შეზღუდვა, შინაგანი ელექტრონული და ოპტიკური ადგენება ცალკეული და დაწყვილებული საბოლოო

სისტემებისა. ზომის ეფექტი არის ძირეული ასპექტი ნანომასალების განსხვავებული თვისებებისა [7].

ზომაზე დამოკიდებული ეფექტები კი შემდეგნაირად აიხსნება: ნანომასალები ხასიათდებიან ერთეულ მოცულობაში ზედაპირული ატომების დიდი რაოდენობით. თანაფარდობა ზედაპირული ატომების მოცულობაში მყოფ ატომებთან საგრძნობლად იცვლება, როდესაც თანამიმდევრულად დავანაწილებთ მაკრო-ობიექტს უფრო მცირე ნაწილებად. ასეთი მკვეთრი ზრდა ყველაზე აქტიური ზედაპირული ატომებისა, ანუ მთლიანად ზედაპირული ენერჯის ზრდა განაპირობებს ნანომასალების განსხვავებულ ფიზიკო თუ მექანიკურ თვისებებს [8].

ნანოკრისტალური მასალები ძალზედ მიმზიდველია თავისი ძალზედ ვიწრო ოპტიკური გარდაქმნების, მაღალი ოპტიკური ადსორბციის, და მაღალი კვანტური გამოსხივების ეფექტურობის ხარჯზე. ზომაზე დამოკიდებული ეფექტების გამო ოპტიკური შთანთქმელობისა და ემისიური სპექტრი შესაძლებელია მარტივად ვმართოდ [9].

ძალზე მნიშვნელოვანია ნანოტექნოლოგიის გამოყენება ბიომედიცინა-ში როგორც ახალი პრეპარატების დასამზადებლად, გენურ თერაპიასა თუ დიაგნოსტიკაში [10].

პირველი აღმოჩენილი ნანომასალა მიღებული იყო რკინის ვაკუუმური აორთქლებით ინერტულ გაზში. მას შემდეგ მრავალი მეთოდი შემუშავებული ნანომასალების მისაღებად [11]. თუმცა ნანოფხვნილების მიღების ყველა გავრცელებული მეთოდი შეგვიძლია დავყოთ სამ ძირითად კატეგორიად: ორთქლის ფაზიდან გამოყოფის, სითხიდან დალექვის და მყარ-ფაზოვან გარდაქმნების პრინციპებზე დაფუძნებული მეთოდები. ორთქლის ფაზიდან გამოყოფის მეთოდებით ნანომასალების მიღება გავრცელებული იყო ნანოტექნოლოგიის განვითარების ადრეულ პერიოდში, თუმცა ყველა პრინციპზე დაფუძნებული ნანოფხვნილების მიღების მეთოდები ფართოდ გამოიყენება ინდუსტრიაში [7]. მაგალითად: მეტალების ნანოფხვნილები წარმატებით მიიღება პლაზმატრონიტ,

ორთქლის ფაზიდან ქიმიური და ფიზიკური დაფენით, მყარფაზოვანი თერმული დაშლით. ასევე ცნობილია ზოლ-გელ მეთოდი, ჰიდროზოლ-მაგნიტური მეთოდი, ბურთულოვან წისქვილში დაფქვის მეთოდი, მიღება მარილთა ლღობით, ჰიდროთერმული სინთეზი, ჭავლური პიროლიზი და სხვა [11].

ნანომასალათა შესასწავლად გამოიყენება მასალათა დახასიათებისა და გაზომვების სტანდარტული მეთოდები, როგორცაა: მიკროზონდური რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპი (სივრცითი გარჩევისუნარიანობა ~ 1ნმ) კომბინირებული მაღალ-რეზოლუციურ ელექტრონულ მიკროსკოპთან; ატომურ ძალოვანი მიკროსკოპი, რომელიც იძლევა საშუალებას შევისწავლოთ ნანომასალების მიკროსტრუქტურა, ელექტრონული სტრუქტურა და ასევე თითოეული მოლეკულაც კი; ახალი ტიპის რასტრული-ოპტიკური მიკროსკოპი, რომელიც საშუალებას იძლევა შევისწავლოთ სტრუქტურა 50-100ნმ-ის დიაპაზონში. დღითიდღე იხვეწება მიკროსკოპული მოწყობილობები 3 განზომილებიანი გამოსახულების მისაღებად და იქვე ნანომასშტაბურ ზომებში ქიმიური ანალიზის ჩასატარებლად [7].

## 1.2. სცინტილაციური მასალები

### 1.2.1. ზოგადი მიმოხილვა

თანამედროვე ფიზიკის განვითარებისათვის სცინტილატორები მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ. თუთიის სულფიდის ეკრანის სცინტილაციის (ნათების) დაკვირვებით ერნესტ რეზერფორდმა პირველად აღმოაჩინა  $\alpha$  ნაწილაკი, რაც თავისთავად შესაძლებელია ჩავთვალოთ თანამედროვე ბირთვული ფიზიკის ბაზისად. მეორე მსოფლიო ომის დასასრულამდე თუთიის სულფიდი და კალციუმის ვოლფრამატი ითვლებოდა ყველაზე პოპულარულ მასალებად ნაწილაკების დეტექციისათვის. ატომური პროექტების განვითარებამ ომის შემდგომი

პერიოდისათვის ბიძგი მისცა შემუშავებულიყო ახალი, იონიზირებული-რადიაციის დადგენისა და სცინტილაციური აღრიცხვის ტექნოლოგიები. სახელდობრ, როდესაც შეიქმნა პირველი ფოტოელექტრონული გამამლიერებელი, ნათელი გახდა რომ სცინტილაციური მასალები წარმოადგენენ იდეალურ მასალას ელემენტარული ნაწილაკების აღმოსაჩენად და მათი პარამეტრების შესასწავლად. ძალზედ მოკლე პერიოდში (1947-51) აღმოაჩინეს, რომ სცინტილაციას ადგილი აქვს სხვადასხვა ორგანულ თუ არაორგანულ კრისტალებში, სითხეებში, აირებსა და პოლიმერულ ნაერთებშიც. ამავე პერიოდში იქნა მიღებული ყველაზე ფართოდ გავრცელებული სცინტილაციური მონოკრისტალური მასალა თალიუმით დოპირებული ნატრიუმის იოდიდისა NaI (Tl) [12].

სცინტილაციურ მასალას შეუძლია შთანთქოს იონიზირებული რადიაცია, როგორცაა რენტგენისა და  $\gamma$ -სხივები და შთანთქმული ენერგია გარდაქმნას ხილულ ან ულტრაიისფერ ფოტონებად [13].

სცინტილატორი წარმოადგენს ხერხემალს მაღალი ენერგიების გამოსხივების აღმოჩენისა და რეგისტრაციის დანადგარებში. უმეტესად გამოყენებული სცინტილატორები წარმოადგენენ არაორგანულ მონოკრისტალებს და გამოიყენებიან სამედიცინო რენტგენის აპარატებში, ბირთვულ მედიცინაში, უსაფრთხოებისა და საკვების ინსპექტირებაში, დოზიმეტრებსა და მაღალი ენერგიების ფიზიკაში [14].

სცინტილაციური დეტექტორები შეიცავენ სცინტილაციურ მასალას რომელსაც მოსდევს ოპტიკური ელემენტი და ფოტოდეტექტორები. მას შემდეგ რაც რენტგენის და  $\gamma$ -სხივების ფოტონები შთანთქმება სცინტილაციურ გარდამქმნელში, წარმოიქმნება ულტრაიისფერი/ხილული სინათლე, რომელიც ფოკუსირდება ოპტიკურ ელემენტის მიერ ფოტოდეტექტორში. ფოტოდეტექტორი კი თავის მხრივ გარდაქმნის სინათლეს ელექტრონულ სიგნალებად და საბოლოოდ შესაძლებელი ხდება მონაცემების დამუშავება.



სცინტილაციის გარდაქმნის მექანიზმი საკმაოდ რთული საკითხია, რომელიც შეგვიძლია დავყოთ სამ ძირითად ქვე პროცესად; გარდაქმნა, ტრანსპორტირება და ლუმინესცენცია. [15].

იდეალური სცინტილატორი უნდა ხასიათდებოდეს შემდეგი თვისებებით [13]:

- მაღალი ატომური ნომერი
- მაღალი სიმკვრივე,
- ქიმიურ-თერმულ-მექანიკური მდგრადობა,
- ხანმოკლე მილევის დრო,
- მცირე შემდგომი ნათება,
- რადიაციული სიმკვრივე და წინაღობა,
- კარგი ენერგეტიკული გარჩევადობა,
- მაღალი სინათლის გამომსხიველობა,
- სასურველი გამოსხივებული ტალღის სიგრძე,
- დაბალი გარდატეხის მაჩვენებელი.

სხვადასხვა საჭიროებისათვის სცინტილატორებს უნდა ახასიათებდეთ პროპორციულობა ენერგეტიკულ ზემოქმედებასა და გამოსხივებული ფოტონების რაოდენობას შორის. ძალიან ბევრი სცინტილატორი ამჟღავნებს არაპროპორციულობას არა მხოლოდ  $\gamma$ -გამოსხივების მიმართ, არამედ ასევე დამუხტული ნაწილაკებისადმიც. არაერთი ნაშრომია მიძღვნილი პროპორციულობის შესწავლაზე ამათუიმ მასალებისათვის, სხვადასხვა ნაწილაკების დასხივების შემთხვევაში. თუმცა ამ პროცესის არსი და მიზეზები ჯერ კიდევ არაა სრულად გამოკვლეული. სხვადასხვა სცინტილატორების შედარებითა შესწავლამ, ცხადყო, რომ არაპროპორციულობა არაა დამოკიდებული კრისტალის ქიმიურ შემადგენლობაზე. ZnSe (IVD) სცინტილატორი ამჟღავნებს შედარებით უკეთეს პროპორციულობას სინათლის გამოსხივების ენერგიასთან მიმართებაში, ამასთანავე გააჩნია საკმაოდ მაღალი ენერგეტიკული გარჩევადობა [16, 17].

დღესდღეობით აქტიურად ვითარდება სამედიცინო დიაგნოსტიკის მეთოდები, რომლებიც მოითხოვენ სხვაგვარ დეტექტორებს. ამ მოთხოვნებს კი სცინტილატორების მახასიათებლები ყოველთვის ვერ აკმაყოფილებენ. ამდენად არსებობს საჭიროება ახალი ციფრული დიაგნოსტიკის მეთოდების განვითარებისა, რომელთა გამოსახულების რეალურ დროსთან თანხვედრა და ხარისხი სულ უფრო დახვეწილი იქნება. სამედიცინო სფეროში მომუშავე სცინტილატორებში განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა, მაღალ ატომური ნომრის მქონე არაორგანულ კრისტალებს, მაღალი სინათლის გამომსხიველობით და სწრაფი მგრძნობელობით. პოზიტრონულ-ემისიურ ტომოგრაფებში (პეტ) გამოყენებული სცინტილატორების საუკეთესო მაღოპირებელ ელემენტად მიიჩნევა იშვიათ მიწათა ელემენტი ცერიუმი ( $Ce^{3+}$ ), რომელიც ხასიათდება ელექტრონების  $5d \rightarrow 4f$  ენერგეტიკულ შრეებზე გადასვლით, რაც განაპირობებს ამ მასალის ნათებას. სინათლის გამომსხიველობა სასურველია მდებარეობდეს ხილული სხივების რეგიონში. დროის მახასიათებელი და რაც შეიძლება გაუმჯობესებული ენერგეტიკული გარჩევადობით [18].  $Pr^{3+}$  ასევე გამოიყენება მაღოპირებელ ელემენტად მილევის დროის ნანოწამებამდე გასაუმჯობესებლად [19].

სამედიცინო სფეროში გამოყენებადი სცინტილატორები უნდა ხასიათდებოდნენ მაღალი გამომსხიველობით, ხანმოკლე მილევის დროით ( $25 \div 100$  ნწ), მაღალი სიმკვრივით, კარგი ენერგეტიკული გარჩევადობით და ასევე უმნიშვნელოვანესია მათი მიღების დაბალი ფასი. მაღოპირებელ ელემენტზეა დამოკიდებული მილევის დრო. ტრადიციულად გავრცელებული სცინტილატორები NaI (Tl) და BGO ვერ პასუხობდნენ შესაბამის მოთხოვნებს, რამაც განაპირობა ახალი მასალების ძიება მთელი მსოფლიოს მოწინავე სამეცნიერო წრეებში. [20].

1991 წელს ჩარლზ მელჩერის მიერ მიღებული ლუტეციუმის სილიკატი  $LSO:Ce^{3+}$  ხასიათდება უნიკალური სცინტილაციური თვისებების კომბინაციით, როგორცაა; მაღალი გამოსხივების ინტენსივობა, ხანმოკლე

მილევის დრო (40ნწ), მაღალი სიმკვრივე და ატომური ნომერი. ამ თვისებების გამო ეს სცინტილატორი დღესდღეობით სამედიცინო აპარატურაში გამოყენებად საუკეთესო კომერციულ მასალად არის მიჩნეული [21].

მ. ჩერი თავის ერთერთ ნაშრომში გვაცნობს ახალი ტიპის სცინტილატორებს  $\text{LaCl}_3$  და  $\text{LaBr}_3$ . გაუმჯობესებული სინათლის გამომსხივებლობითა და ენერგეტიკული გარჩევადობით. მცირე მილევის დრო  $\sim 25$ ნწ შესაძლებელს ხდის ამ სცინტილატორების გამოყენებას ასტრონომიასა და ეროვნულ უსაფრთხოებაში [22].  $\text{LaBr}_3$  ტიპის სცინტილატორი თვისებები ასევე აქვს განხილული კ. შაჰმას თავის ერთერთ ნაშრომში. როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ იშვიათია სცინტილატორი რომელსაც ყველა მახასიათებელი საუკეთესო რომ ჰქონდეს, მაგრამ ამ მიმართებაში ცერიუმით დოპირებული ჰალოიდური სცინტილატორი ამჟღავნებს საკმაოდ კარგ თვისებებს; საკმაოდ მაღალი სინათლის გამომსხივებლობას ( $\sim 60000$  ფოტონი/მეგ), ხანმოკლე მილევის დროს ( $\sim 30$ ნწ). აღსანიშნავია, რომ ამ ნაშრომის მიხედვით  $\text{LaBr}_3$  დოპირებულია ცერიუმის სხვადასხვა პროცენტული კონცენტრაციით 0,2%, 0,5%, 1,3% და 5%. აღმოჩნდა რომ ცერიუმის მატებასთან ერთად მილევის დრო და გამომსხივებლობა უარესდება. საუკეთესო მაჩვენებელი გამოავლინა  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}0.2\%$ -ით დოპირების შემთხვევაში [23].

ენერგეტიკულად დამუხტული ნაწილაკების დეტექციისათვის ვაგნერმა შეისწავლა  $\text{CsI}(\text{Tl})$  სცინტილატორი მონოკრისტალი, რომელიც საკმაოდ კარგი ენერგეტიკული გარჩევადობით ხასიათდება [24].

შესწავლილია  $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  და  $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  ფხვნილები (ფოსფორები) ეუროპიუმით დოპირების შემთხვევაში. ეუროპიუმი ასევე წარმოადგენს ერთერთ საუკეთესო მადოპირებელ ელემენტს რომლის გამოსხივების სპექტრსაც განაპირობებს  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ელექტრონების გადასვლა. მათი მიღების მეთოდი დაფუძნებულია ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებზე მეტალურ ნიტრატებსა და გლიცინს შორის  $500^\circ\text{C}$ -ზე. საბოლოო ფოსფორი

ჩამოყალიბდება მისი შემდგომი გამოწვით  $1000^{\circ}\text{C}$ . აღმოჩნდა რომ 2545მ ტალღის სიგრძის ულტრაიისფერი ალგუნების შემთხვევაში ფოსფორები იფერება მოწითალო სტაფილოს ფერით. პროცესი წარმოადგენს დაბალ ტემპერატურულ თვითგანვრცობად სინთეზს რის შედეგადაც მიიღება წმინდა და ჰომოგენური ფხვნილი მოწითალო სტაფილოსფერი ლუმინესცენციით [25].

### 1.2.2. კერამიკული სცინტილატორები

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ რენტგენის და  $\gamma$ -სხივების დეტექციისათვის გამოიყენება არაორგანული სცინტილატორები თავიანთი მაღალი ატომური ნომრისა და მაღალი სიმკვრივის გამო. ისინი როგორც წესი მიიღებიან მონოკრისტალის ზრდის მეთოდით. მიღების სირთულე, სიძვირე, შეზღუდვები ზომებში და მონოკრისტალების დაბალი გამოსავალი ზღუდავს ამ მეტად პერსპექტიული მასალების გამოყენებას. ამ ბოლო ხანებში განიხილება მონოკრისტალების ზრდის მეთოდის ჩანაცვლება შედარებით მარტივი და იაფი ოპტიკურად გამჭვირვალე პოლიკრისტალური სცინტილაციური კერამიკების მიღებით, იმისდა მიუხედავად რომ მათ გააჩნიათ შედარებით დაბალი სინათლის გამომსხივებლობა. მეცნიერები იმედოვნებენ მიიღონ კერამიკული სცინტილატორები, რომლებიც იქნებიან უფრო თანაბრად დოპირებული, მარტივად მისაღები და ეკონომიური. ამ დროისათვის კარგადაა განვითარებული გამჭვირვალე კუბური კერამიკების მიღების ტექნოლოგია [26].

ამ სახით სცინტილატორების მიღება საშუალებას იძლევა შევისწავლოთ ახალი ტიპის მასალები დოპირებული სხვადასხვა ელემენტებით და შესაძლებელია მივიღოთ იდეალური სცინტილატორიც, რომელიც ყველა საუკეთესო თვისებებით იქნება აღჭურვილი.

კერამიკული სცინტილატორები თავდაპირველად 1980 წელს იქნა გამოყენებული “General Electric”-ის მიერ სამედიცინო რენტგენულ და ტომოგრაფულ დანადგარებისათვის. მათი გამოგონების დღიდან მთელი რიგი სამუშაოები ჩატარდა ამ რევოლუციური ტიპის სცინტილატორების დასახვეწად. კვლევები ძირითადად მიმდინარეობს კუბური სტრუქტურის პოლიკრისტალური კერამიკების მიღებაზე, როგორც სხვადასხვა მიმართულებით ერთნაირი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე და ოპტიკურად იზოტროპულ მასალებზე. არაკუბური კრისტალის ანიზოტროპულობის გამო ადგილი აქვს მასში გამავალი სხივის მრავალჯერად გარდატეხას უწესრიგოდ განლაგებულ კრისტალებში, რაც იწვევს სინათლის მრავალმხრივ გაბნევას ანუ მასალის დაბინდულობასა და არაგამჭვირვალობას. კვლევები არაკუბური სტრუქტურის კერამიკების (LSO, YSO) ოპტიკური თვისების გაუმჯობესებისათვის ორი განსხვავებული მიდგომით მიმდინარეობს. ერთის მხრივ ცდილობენ პოლიკრისტალური კერამიკის მიღებას განსაკუთრებული დიდი ზომის მარცვლებით და მეორეს მხრივ პირიქით ძალზედ მცირე ზომის მარცვლებით. ეს უკანასკნელი მიდგომა ეფუძნება იმ პრინციპს, რომ ნაწო ზომის კრისტალი, რომელიც სინათლის ტალღის სიგრძეზე გაცილებით უფრო მცირე ზომის იქნება, მინიმუმამდე დაიყვანს სინათლის გაბნევას [27].

სამწუხაროდ ინტერესთა სფეროში არსებული არაორგანული სცინტილატორების უმრავლესობა არის ანიზოტროპული, არაკუბური სტრუქტურის და ამდენად მიღება ასეთი ტიპის პოლიკრისტალური კერამიკებისა მეტად აქტუალურ საკითხს წარმოადგენს. მათი მიღება კი დაკავშირებულია მთელ რიგ პრობლემებთან [28].

$Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  სისტემაში არსებობს სამი ტიპის ნაერთი:  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)-კუბური მოწი,  $YAlO_3$  (YAP)-ორთორომბულ პეროვსკიტი, და  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), მონოკლინური სტრუქტურა. სამივე მონოფაზური სტრუქტურის მიღება შესაძლებელია ზოლ-გელ მეთოდის გამოყენებით. ასევე ეს სისტემები მიღებულია კომპლექსური პოლიმერული მეთოდით. YAG და YAM

სისტემების ჩამოყალიბების ტემპერატურა  $900^{\circ}\text{C}$ -ზე დაფიქსირდა, ხოლო YAP-ის კრისტალიზაცია  $1100^{\circ}\text{C}$ -ზე ხდება, რაც დაახლოებით  $300^{\circ}\text{C}$ -ით უფრო ნაკლებია ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული ფხვნილის კრისტალიზაციის ტემპერატურაზე. YAP-ი განიცდის ფაზურ გარდაქმნას  $1100^{\circ}\text{C}$ -ზე და ჰექსაგონალური სტრუქტურა გადადის ორთორომბულ სტრუქტურაში [29].

პირველად 1995 წელს იყო წარმოდგენილი YAG:Nd მასალა, როგორც პოლიკრისტალური კერამიკა. იგი შესაძლებელია მიღებულ იქნას გამჭვირვალე სახით და მისი თვისებები შესადარისია YAG:Nd მონოკრისტალის თვისებების. YAG:Nd კერამიკის უპირველესი უპირატესობა არის მისი მიღების სიმარტივე და ეკონომიურობა, არავითარი შეზღუდვა ზომასა და ფორმაში, აქტივატორი იონებით დოპირების მაღალი კონცენტრაცია და მიღებული კერამიკის მრავალფუნქციონალობა.  $1700^{\circ}\text{C}$  ზე 6 საათის ვაკუუმური შეცხოვის შემდგომ YAG კერამიკა საჭიროებს გამოწვას  $1550^{\circ}\text{C}$  ზე 10 საათის განმავლობაში. ასეთი კერამიკა ამჟღავნებს 200-900 ნმ ტალღის სიგრძის დიაპაზონში შუქგამტარებლობას [30, 31, 32]. YAG:Nd კერამიკა დოპირებული სილიციუმის ოქსიდით მიღებულია  $1500$ - $1600^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურებზე, სადაც ხდება თხევადფაზური გარდაქმნა YAG:Nd სილიციუმს შორის. ჩაჯდომის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულ დამოკიდებულებაშია სილიციუმის პროცენტულ შემცველობასთან [33].

ერთობლივი დალექვის მეთოდით მიღებული YAG:Nd თერმული დამუშავების ეტაპებზე, წარმოდგენილი აქვს თავის ნაშრომში ე. კაპონეტის.  $900^{\circ}\text{C}$ -ზე დამუშავების შემდეგ ყალიბდება ერთფაზა კუბური სტრუქტურის YAG:Nd6%. ნეოდიმის 5-6%-ზე მეტი დოპირების შემთხვევაში კუბურ სტრუქტურას ასევე შესაძლოა შეერიოს მონოკლინური და ორთორომბული პეროვსკიტის მსგავსი ფაზები. მაღალ ტემპერატურებზე ამ არასასურველი ფაზების წარმოქმნის თავიდან აცილების მიზნით, დაბალ ტემპერატურებზე ამორფულ ფხვნილის მიღებისას, ყურადღება უნდა მიექცეს ჰომოგენურობის დაცვას, ქიმიური შემადგენლობის დონეზე [34].

ნანოტექნოლოგიები იძლევა საშუალებას შემუშავებულ იქნას ახალი ტიპის სცინტილაციური მასალები.  $YAG:Eu^{3+}$  ანუ წითელი ფოსფორი, როგორც ხშირად მას უწოდებენ, გამოიყენება ოპტიკურ ეკრანებსა და გასანათებელ მოწყობილობებში. ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური  $YAG:Eu^{3+}$  ფოსფორის ფხვნილი ხასიათდება მადოპირებელი ელემენტის საუკეთესო განაწილებით  $YAG$ -ის მატრიცაში, რაც აისახება მის მომდევნო სცინტილაციაზე 550-650ნმ ტალღის სიგრძის დიაპაზონში [35].

სვეტოვანი სტრუქტურის  $YAG:Dy$  ფოსფორის დანაფარები მიღებულია პლაზმური გაფრქვევის მეთოდით, რომელიც ავლენს ორგვარ ნათებას ლურჯ და ყვითელ დიაპაზონებში[36].  $YAG$  პოლიკრისტალური სცინტილაციური კერამიკის მიღება და კვლევა აქვს წარმოდგენილი იაპონელ მეცნიერებს თავიანთ ნაშრომში, სადაც დეტალურად განიხილავენ  $YAG$  კერამიკული სცინტილატორის ოპტიკურ და სცინტილაციურ თვისებებს. ცერიუმის ოპტიმალურ რაოდენობად მიიჩნევენ 0,1მოლ.% 2 მმ-იანი სისქის ნიმუშისათვის [26].

წითელი პიგმენტი  $Y(Al_{0.95},Cr_{0.04})O_3$  იქნა მიღებული ალუმინის იონების ქრომის იონებით ჩანაცვლებით  $YAP$  სტრუქტურაში. სტრუქტურა ყალიბდება 1500 °C-ზე, რომელიც  $Cr$  დოპირების გამო ღებულობს მოწითალო ფერს. ე.წ. წითელი პიგმენტის გამოყენება შესაძლებელია მაღალ და დაბალტემპერატორულ შუშებში. ისინი გამოირჩევიან მაღალი ქიმიური და თერმული სტაბილურობით [37].

რთული პოლიმერიზაციის მეთოდით მიღებული  $YAG$ ,  $YAP$ ,  $YAM$ ,  $YAH$  სტრუქტურების ანალიზი აქვს წარმოდგენილი მ. ჰარადას. ამ მეთოდით მასალათა კრისტალიზაცია იწყება დაახლოებით 980 °C-დან [38].

$YAG/ZrB_2$  მრავალ ფაზური კერამიკა მიღებულია ასევე  $SPS$  მეთოდით. ამ კერამიკის კრიტიკულ ტემპერატურად 1600°C-ია მიჩნეული. სწორედ ამ და მასზე მაღალ ტემპერატურაზე არის შესაძლებელი სრულად შემცხვარი კერამიკის მიღება 5,59გრ/სმ<sup>2</sup> სიმკვრივით რაც წარმოადგენს თეორიული

სიმკვრივის 99,4%-ს [39].

სუბლიმაციით მიღებული YAG გელის თანადალექვის მეთოდით სინთეზის შემდგომ მიიღება არააგლომერირებული ნანოფხვნილი მარცვლოვნებით 100ნმ-ამდე. ასეთი ტიპის ფხვნილის შეცხოვა SPS მეთოდის გამოყენებით 1500°C-ზე გვაძლევს გამჭვირვალე კერამიკას [40].

$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  სისტემის ფაზური სტრუქტურები აღწერილი აქვს პეტროსიანს თავის ერთერთ ნაშრომში. ამ შემთხვევაშიც, ისევე როგორც  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  სისტემაში ადგილი აქვს სამი ტიპის სტრუქტურის ჩამოყალიბებას:  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG)-კუბური მოწი,  $\text{LuAlO}_3$  (LuAP)-ორთორომბული პეროვსკიტი, და  $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LuAM)-მონოკლინური სტრუქტურა. პეროვსკიტის სტაბილურობის ზღვარი საკმაოდ მცირეა 1750-1930°C, რითაც აიხსნება ამ სტრუქტურით მონოკრისტალის დნობით გაზრდის სირთულე. კუბური ფაზა სტაბილურია თითქმის ოთახის ტემპერატურიდან დნობის ტემპერატურამდე 2060°C-მდე და გააჩნია მყარხსნაროვანი ჰომოგენურობა. მონოკლინური კი მიიღება მხოლოდ 1650-2000°C ტემპერატურის დიაპაზონში [41].

3. ოგონო წარმოგვიდგენს Pr-ით დოპირებული LuAG მონოკრისტალურ სცინტილატორის თვისებებს თავის ნაშრომში. ჩოხრალსკის მეთოდით გაზრდილი მონოკრისტალი შედარებულია BGO სტანდარტულ სცინტილატორთან. პრაზეოდიმის ოპტიმალური რაოდენობად მიჩნეულია 0.2-0.3%, რომლის შედეგადაც მიღებული სინათლის გამომსხიველობა 2ჯერ აღემატება BGO-ს. მიღების დრო კი შეადგენს 20 ნწმ და ყველაზე ხანმოკლეა ოქსიდურ სცინტილატორებს შორის [42].

$\text{LuAG:Ce0,5\%}$  ფხვნილი მიღებულია ზოლ-გელ მეთოდით ცერიუმის სხვადასხვა კონცენტრაციის შემთხვევაში. კრისტალიზაცია დაფიქსირდა 820 °C-ზე და მისი ლუმინესცენცია უმჯობესდება ფხვნილის შემდგომი გამოწვით, რაც მიუთითებს კრისტალიზაციის გაგრძელებაზე მის სრულ დასრულებამდე. 900°C-ზე მიღებული სცინტილაციური ფხვნილის



მარცვლოვნობა 30ნმ-ია [43]. ნანოკრისტალური LuAG:Eu<sup>3+</sup>(5%) სცინტილაციური ფხვნილი მიღებულია კლასიკური დალექვის მეთოდით, რომლის მარცვლოვნობა 20-50ნმ-ია. კუბური სტრუქტურა წარმოიქმნება 900°C-ზე, რომლის ემისიისა და აღზნების სპექტრები შეესაბამება ჩვეულებრივ მონოკრისტალურ LuAG-ს [44]. ასევე მიღებულია LuAG:Eu<sup>3+</sup> სცინტილაციური, შედარებით მცირედ აგლომერირებული, ნანოფხვნილი თანადალექვის მეთოდით 1000°C-ზე. ფხვნილის მარცვლის ზომებიც დაახლოებით 20 ნმ-ია. ასეთი ფხვნილის დაწნეხვით 180მპა წნევის ქვეშ და შემდგომი შეცხობით 1850°C-ზე წყალბადის არეში, მიიღება იდეალურად გამჭვირვალე სცინტილაციური კერამიკა სიმკვრივით >99,9%, რომლის მარცვლოვნობაც ~20მკმ-ია [45].

LuAG:Ce სცინტილაციური კერამიკის მიღების სხვადასხვა მეთოდები წარმოგვიდგინა ჯ. ქანთომა [46] თავის ნაშრომში. მან ორი სხვადასხვა მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური LuAG:Ce ფხვნილის გამოყენებით მიიღო გამჭვირვალე კერამიკა. აალებადი პიროლიზის მეთოდითა და მაღალ ენერგიული დაწვრილმარცვლოვნებით მიღებული, მცირედ აგლომერირებული, ნანოფხვნილები ფორმირებული იყო ცივად დაწნეხვითა (125მპა) და შეცხობით (1800 °C-ზე 8 სთ). შეცხობილი ნიმუშის კიდევ ერთხელ ცხლად იზოსტატიკური დაწნეხვით მიიღება გამჭვირვალე სცინტილაციური კერამიკები.

იტრიუმის ორთოსილიკატი YSO (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) წარმოადგენს მონოკრისტალურ სცინტილატორს, რომელსაც გააჩნია მონოკლინური სტრუქტურა და მისი დნობის ტემპერატურა ~ 2070°C აღწევს. იშვიათ მიწათა სხვადასხვა ელემენტებით დოპირებული მონოკრისტალი ამჟღავნებს განსხვავებულ თვისებებს. მაგალითად, ცერიუმით დოპირებული YSO:Ce<sup>3+</sup> ხასიათდება მაღალ სინათლის გამომსხივებლობით და ხანმოკლე მილევის დროით; YSO:Yb<sup>3+</sup> და YSO:Pr<sup>3+</sup> საუკეთესო კანდიდატებია მყარი ლაზერული მასალებისთვის; ეუროპიუმით Eu<sup>3+</sup> დოპირებული კი საუკეთესო ოპტიკური მეხსიერების მასალაა. მათი

მონოკრისტალად მიღების ყველაზე გავრცელებული მეთოდებია ჩოხრალსკისა და ბრიჯმენის მეთოდები [25].

YSO ფხვნილი, დოპირებული 0,5%  $Ce^{3+}$ , წარმატებულად არის მიღებული  $Li_2SO_4$  მდნობი ფლუსის არეში 1000-1300°C-ზე 5 საათის განმავლობაში. მიღებული ფხვნილის მარცვლოვნობა მერყეობს 1-10მკმ-ის ფარგლებში [47].

YSO ნანოკრისტალური ფხვნილი დოპირებული  $Eu^{3+}$  მიღებულია ზოლ-გელ მეთოდის მეშვეობით 1300°C-ზე. საბოლოო პროდუქტი წარმოადგენს 4 ფაზის ერთობლიობას. ეურიპიუმის შემცველობაზეა დამოკიდებული არასასურველი ფაზების რაოდენობა [ 48 ]. YSO: $Eu^{3+}$  ნანოკრისტალური ფხვნილი ასევე მიღებულია გაფრქვევით აალებადი პიროლიზის მეთოდის გამოყენებით. იტრიუმისა და სილიციუმის საწყისი კომპონენტების თანაფარდობის დაცვით შესაძლებელია საკმაოდ კარგი წითელი ნათების მქონე იტრიუმის სილიკატის მიღება [49].

ჰიდროთერმულად მიღებული სილიციუმის ზოლის გამოყენებით მიღებული YSO მონოკლინური ნანოფხვნილის მარცვლოვნობა ~40ნმ-ს შეადგენს. ფხვნილს გააჩნია გამოკვეთილი წითელი ნათება [50].

YSO:  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ნანოფოსფორი მიღებულია წვის მეთოდით.  $Ce^{3+}$  და  $Tb^{3+}$  იონების კომბინაცია YSO მატრიცაში იძლევა გრძელ ემისიის მრუდს, ლურჯი (400-475 ნმ) ნათების რეგიონში. სასურველი YSO: $Ce^{3+}$ , $Tb^{3+}$  სტრუქტურა ყალიბდება 1350°C -ზე ერთი საათის თერმული დამუშავების შემდგომ [51].

კათოდოლუმინისცენციური თვისებების შესწავლა, ზოლ-გელ მეთოდის გამოყენებით მიღებული YSO: $Ce^{3+}$ , შემოგვთავაზა პ. მარშმა თავის ნაშრომში [ 52 ]. აღნიშნულია, რომ ცერიუმის რაოდენობის გაზრდით მატულობს სინათლის გამომსხივებლობა. ცერიუმის 15%-ით დოპირების შემთხვევაში ფხვნილი 150%-ით უფრო მეტად ანათებს ვიდრე კომერციულ იტრიუმის სილიკატი.

ზოლ-გელი მეთოდითა და ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდით არის მიღებული YPS სხვადასხვა პოლიმორფიული ნაერთები. ამორფული ზოლ-გელ მასალების კრისტალიზაცია იზოთერმული დამუშავებისას, ტემპერატურაზე დამოუკიდებლად, მიმდინარეობს შემდეგი რიგის მიხედვით: ამორფული  $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  [77]. შესწავლილი იქნა YPS ჰიდროთერმული სინთეზი, 991-1038°C ტემპერატორულ ზღვრებში, სამი სხვადასხვა საწყისი კომპონენტის გამოყენებით. ახალი და მარტივი მეთოდი  $\alpha$ -YPS ტიპის ნანოფხვნილის მიღებისა წარმოდგენილია ნაშრომში [53]. მეთოდი უზრუნველყოფს რეაქციას  $Y(NO_3)_3$  და TEOS შორის ადეკვატური მოლური თანაფარდობით, რაც წარმოქმნის საწყის კემპლექსურ გელს Si და Y კათიონების შემცველობით, 1:1 თანაფარდობით. 1060°C-ზე მიღებული  $\alpha$ -YPS ფხვნილის ნანოკრისტალების ზომები დაახლოებით 40ნმ იყო [54].

შესწავლილია ზოლ-გელ მეთოდით  $Ce^{3+}$  იონებით დოპირებული ლუტეციუმის ოქსიდოთოსილიკატისა LSO და პიროსილიკატის LPS სინთეზირების პროცესები სილიციუმისა და ლუტეციუმის სხვადასხვა ნაერთების გამოყენებით. დადგენილია, რომ ზოლ-გელ პროცესში გამოყენებული ნივთიერებების ბუნება გავლენას ახდენს სამიზნე სილიკატების ფაზურ სისუფთავეზე. ფტორისა და ქლორის შემცველი ნაერთები ამორფული გელების პიროლიზისას იწვევენ Lu:Si თანაფარდობის დარღვევას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ფაზათა ნარევი (LSO, LPS,  $Lu_2O_3$  და  $SiO_2$ ). შემუშავებულია  $Ce^{3+}$  იონებით დოპირებული ლუტეციუმის სილიკატების (LSO და LPS) ნანოფაზური ფხვნილების მიღების ოპტიმალური მეთოდები [55, 56, 57]. ნაშრომებში [58, 59, 60] აღწერილია ლუტეციუმის სილიკატების ფხვნილების მიღების შესაძლებლობა ზოლ-გელ მეთოდით.

LSO-ს მონოკრისტალების საფუძველზე დამზადებული დეტექტორების კვლევისა და გამოყენების დარგში უდიდესი წვლილი მიუძღვის სცინტილაციური მასალების კვლევის საერთაშორისო ცენტრის

ხელმძღვანელს ჩარლზ მელჩერს. LSO და LPS მონოკრისტალების მიღება შესაძლებელია მაღალტემპერატურული სინთეზით [61, 62, 63]. მ. ალბას მიერ მიღებულ იქნა ლუტეციუმის პიროსილიკატი ალუმინოსილიკატების გამოყენებით [64]. დადგენილია, რომ LSO და LPS ფხვნილების სინთეზი შესაძლებელია სილიციუმორგანული ნაერთების გამოყენებითაც [65].

მიუხედავად მთელი რიგი დადებითი თვისებებისა ლუტეციუმის ოქსიორთოსილიკატს LSO:Ce გააჩნია თავისი უარყოფითი მხარეებიც: მაღალი დნობის ტემპერატურა, ძვირად ღირებული ტიგელი და მონოკრისტალის დაბალი გამოსავალი, რაც ზღუდავს ამ მასალის გამოყენებას. სამწუხაროდ თავისი ანიზოტროპული მონოკლინური სტრუქტურის გამო, გარდატეხის სხვადასხვა მაჩვენებლის არსებობა განსხვავებული კრისტალოგრაფიული მიმართულებით, აძნელებს გამჭვირვალე სახით LSO:Ce პოლიკრისტალური კერამიკის მიღებას. პირველად, სცინტილაციური ნახევარ გამჭვირვალე LSO კერამიკა მიიღო ლემპიციმ ცხლად დაწნეხის მეთოდით 50-60%-იანი სინათლის გამომსხიველობით. გლოდოს მიერ შემოთავაზებულ შრომაში, LSO სცინტილაციური კერამიკა მიღებულია ნანოტექნოლოგიების გამოყენებით, რომელმაც გამოავლინა საუკეთესო სცინტილაციური თვისებები მონოკრისტალთან მიმართებაში. ნანოკრისტალური LSO:Ce 0,2% ფხვნილის ჯერ ცივად და შემდგომი ცხლად იზოსტატური დაწნეხვით მიღებული ნიმუში საჭიროებს შემდგომ გამოწვას ჟანგბადის დეფიციტის აღსადგენად. საბოლოოდ მიღებული გამჭვირვალე კერამიკის მილევის დრო არის 40 ნწ, ემისია დაფიქსირდა 422ნმ ტალღის სიგრძეზე, რაც იძლევა ამ მასალის გამოყენების შესაძლებლობას  $\gamma$  სხივების რეგისტრაციისათვის [66].

LSO კერამიკის მიღებას მიუძღვნა ა. ლემპიციმ თავისი ნაშრომი. ცხლად დაწნეხვით 1700°C-ზე 2 საათის განმავლობაში 55მპა წნევის ქვეშ მიღებული კერამიკა არის უფრო, საკმაოდ კარგი შუქგამტარებლობის, თუმცა ანიზოტროპული ბუნება ამ კრისტალისა ხელს უშლის სრული გამჭვირვალეობის მიღწევას. გამოსხივების 50-60% ეფექტურობა

დაფიქსირდა მონოკრისტალთან მიმართებაში. ლიმიტირებული გამჭვირვალობა წარმოადგენს უმთავრეს პრობლემას ამ კერამიკის ტომოგრაფებში გამოყენებისათვის [67].

გამჭვირვალე LSO მიღებულია ოკრიჯის ნაციონალურ ლაბორატორიაში, სადაც ცხლად დაწნეხვას, შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (4 სთ, 1450°C 41მპა) მოსდევს ხანგრძლივი გამოწვა ჯერ ვაკუუმში (144 სთ, 1050°C), შემდგომ წყლის ორთქლის გატარებით (32სთ 1050°C). შედეგად მოღებული კერამიკა არის შუქგამტარი და გამჭვირვალე იმისდა მიუხედავად, რომ რენტგენო ანალიზმა არ დაადასტურა კერამიკის მიკროსტრუქტურის ტექსტურირება. ხანგრძლივმა გამოწვებმა მაღალ ტემპერატურებზე გააუმჯობესა კერამიკის სცინტილაციური მახასიათებლები, რომლებიც იგივე ტიპის მონოკრისტალის ~86%-ს შეადგენს [27].

ი. ვანგი გამჭვირვალე LSO:Ce<sup>3+</sup> კერამიკას იღებდა ცხლად იზოსტატური დაწნეხვისა და ნანოტექნოლოგიის კომბინირებით. ტემპერატურის მატებით მატულობს კერამიკის სიმკვრივე და შესაბამისად მცირდება ფორიანობაც. აღზნებისას, კერამიკას გააჩნია საკმაოდ მაღალი სინათლის გამომსხიველობა 30000ფ/მეგ, საკმაოდ მცირე მილევის დრო ~40ნწ და ენერგეტიკული გარჩევისუნარიანობა [68].

ს. დერენზოს, თავის ნაშრომში [68], წარმოდგენილი აქვს სცინტილაციონების გამოცდის ახალი მეთოდი, რეტგენის გამოსხივების სინქროტრონის გამოყენებით. ამ მეთოდით, შესაძლებელია მთელი რიგი ახალი ტიპის სცინტილაციური ფხვნილების სცინტილაციურ თვისებების დადგენა.

ვოლფრამატების საფუძველზე მიღებული სცინტილაციური მასალები ფართოდ გამოიყენებიან ელემენტარული ნაწილაკების რეგისტრაციისათვის. ამჟამად, სამედიცინო-საკვლევ აპარატურაში გამოიყენება ისეთი კრისტალური ვოლფრამატები, როგორცაა CdWO<sub>4</sub> [69]. მისი გამოყენების ძირითადი სფეროა კომპიუტერული ტომოგრაფია და

ფლუოროსკოპია, ასევე მოწყობილობები რენტგენის,  $\gamma$  სხივების და ნეიტრონების დეტექციისათვის. კალციუმის ვოლფრამატი ( $\text{CaWO}_4$ ) საკმაოდ ცნობილი და გავრცელებული სცინტილატორია თავისი საინტერესო ლუმინესცენციური თვისებების გამო. იგი წარმოადგენს, თვითაქტივირებულ ფოსფორს, რომელიც ხასითდება შეელიტური სტრუქტურით და ლურჯი ემისიით (420ნმ). ამდენად საკმაოდ დიდი პოტენციალი აქვთ გამოყენებული იქნას გამოსხივებად დიოდურ მოწყობილობებში [ 70 ].  $\text{CaWO}_4$  მიღების მეთოდი სტანდარტული მყარფაზოვანი და მოდიფიცირებული ზოლ-გელ სინთეზია, რის შედეგადაც მიიღება ნანოკრისტალური სცინტილაციური ფხვნილები [22]. უნდა აღინიშნოს რომ მყარფაზოვან მეთოდს ყოველთვის თან ახლავს მარცვლოვნების ზრდა, არათანაბარი მორფოლოგია და ქიმიური შემადგენლობის არაკომოგენურობა, რადგან მაღალ ტემპარატურებზე ხდება  $\text{WO}_3$  აორთქლება [71].

ტყვიის ვოლფრამატი ( $\text{PbWO}_4$ –  $\text{PWO}$ ) გამოიყენება ექსტრემალურად მაღალი ენერჯის მქონე ნაწილაკების კალორიმეტრული მეთოდით დეტექტირებისათვის. ეს სცინტილატორი საკმაოდ პერსპექტიული მასალაა ელექტრონული სპექტრომეტრებისათვის, რომლებიც გამოიყენება მაღალი ენერჯიებისა და ბირთვული ფიზიკის ექსპერიმენტებში.  $\text{PWO}$  ერთერთი ყველაზე მაღალი სიმკვრივის ოქსიდური კრისტალია ( $8,3\text{გ/სმ}^3$ ) და გამოირჩევა რადიაქტიული ნაწილაკების თავისუფალი განარბენის მოკლე სიგრძით (0,9სმ) და ძლიერი ირადიაციული სიმტკიცით. თუთიის ვოლფრამატი ( $\text{ZnWO}_4$ ) ასევე საკმაოდ საინტერესო მასალას წარმოადგენს, მისი შესაძლო გამოყენების გამო კრიოგენულ დეტექტორში, შავი მატერიების აღმოსაჩენად. მაღალი თერმო ელასტიური დამაბულობა არის ერთერთი სირთულე მონოკრისტალის დიდი ზომით მიღებისას [72].

### 1.3. კარბიდული მასალები

საყოვლთაოდ ცნობილია სალი შენადნობების მიღების სტანდარტული ტექნოლოგია ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდით. კარბიდული კომპონენტები და შემაკავშირებელი მეტალები ერევა ერთმანეთს და იფქვება ბურთულოვან წისქვილებში ან ატრიტორში. დაწვრილმარცლოვნების ინტენსიფიკაციისათვის და აგლომერაციის თავიდან ასაცილებლად იღებენ სითხის გარემოს ეთანოლის, აცეტონის ან ბენზინის, იშვიათად კი დისტილირებულ წყალის სახით. რამოდენიმე ათეული საათის დაფქვის შემდეგ მიღებულ მასას აშრობენ, ცრიან, ურევენ პლასტიფიკატორს, ამზადებენ გრანულებს, წნეხავენ ნამზადებს წნეხ-ყალიბებში და აცხობენ მაღალტემპერატურულ წყალბადის ან ვაკუუმურ ღუმელებში. ბოლო ეტაპი კი მიღებული ნამზადების კონტროლია. ზომავენ ფიზიკო-მექნიკურ თვისებებს და ადგენენ საექსპლოატაციო მახასიათებლებს. მიღებული მასალების მარცვლოვანება 2-10 მკმ ფარგლებშია.

ტიტანის კარბიდი ფართო გამოყენების ნაერთია, როგორც პრაქტიკული ასევე სამეცნიერო შესწავლის თვალსაზრისით. თანდათანობით იზრდება მოთხოვნები მისი ნანოკრისტალური ფაზური მდგომარეობით წარმოებისათვის [73]. თუ კი ნანოკრისტალური ვოლფრამის კარბიდის მიღება და წარმოება ასე თუ ისე ათვისებულია, ტიტანის კარბიდის მიღება ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში საკმაოდ შეზღუდულია, მისი მიღების სპეციფიკურობის გამო. დაბალ ტემპერატურებზე ტიტანი, ურთიერთქმედების თვალსაზრისით, უფრო მეტ აქტიურობას იჩენს ჟანგბადთან ვიდრე ნახშირბადთან. ამის გამო კარბიდის მისაღებად მაღალ ტემპერატურებს მიმართავენ, რაც ხელს უშლის ნანოკრისტალური ფაზის ჩამოყალიბებას. მრავალი სტატიაა მიძღვნილი, ნანოკრისტალური მდგომარეობით, ტიტანის კარბიდის მიღებაზე [74-82] და ერთ-ერთ პერსპექტიულ გზას თერმო-ქიმიური სინთეზი წარმოადგენს. სინთეზის

მასალად ხელსაყრელია მეტალოორგანული ან კომპლექსური ნაერთების გამოყენება. ძირითადი სირთულე სწორედ მათ მიღებაშია. რადგანაც დაბალ ტემპერატურებზე ტიტანის კარბიდის მისაღებად Ti-O ბმა ხელის შემშლელია, ამიტომ საჭიროა ტიტანის უჟანგბადო ორგანული ნაერთის გამოყენება. ამასთან ერთად ხელსაყრელია მრეწველობაში ფართოდ გავრცელებული ნაერთების გამოყენება. ერთ-ერთ ასეთ მასალას წარმოადგენს ტიტანის (III) ქლორიდი (TiCl<sub>3</sub>). TiCl<sub>3</sub> წყალხსნარი შეიძლება არსებობდეს ჰიდრატული იზომერების სახით: [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> - იასამნისფერი, [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O და [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O - მწვანე. ეს ნაერთები აპრიორი შეიცავენ Ti-O ბმებს, თანდათანობით განიცდიან ჰიდროლიზს, ხსნარი უფერულდება და გამოიყოფა TiO<sub>2</sub> თეთრი ნალექის სახით. ცნობილია, რომ ტიტანის ქლორიდის ჰექსაჰიდრატში წყლის მოლეკულებს შეიძლება ჩაენაცვლონ როგორც სპირტის მოლეკულები, ასევე Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> და F<sup>-</sup>-ის ანიონები. შიგა საკორდინაციო სფეროდან წყლის მოლეკულების სრული გამოძევებისათვის შესაძლებელია გამოყენება ეთილენდიამინის NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (en), რადგანაც იგი წარმოადგენს საუკეთესო ციკლწარმომქმნელ ლიგანდს, რომელიც 3d – გარდამავალ ლითონებთან იძლევა [M(en)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> [3] შედგენილობის კომპლექსურ ნაერთებს.

(Ti,Mo,W)(C,N) ბაზაზე არსებული კომპოზიციური მასალები წარმოადგენს საკმაოდ საინტერესო მასალას ფართო სპექტრის თვისებების გამო. მაღალი ცვეთამედეგობა, მაღალი ტემპერატურული სისაღე, საუცხოო ქიმიური სტაბილურობა, მხურვალმედეგობა, დაბალი ხახუნის კოეფიციენტი და სხვა. მთელი რიგი კვლევებია მიძღვნილი ამ კომპოზიციის მისაღებად [83-89] მათ შორის SPS მეთოდით აქტიურად გამოიყენება ნანოკრისტალური შემცხობილი ნიმუშების მისაღებად [ 90].

აქტიურად მიდის სამუშაოები ტიტანის კარბონიტრიდის Ti(CN), ასევე საკმაოდ საინტერესო კომპოზიციური მასალის, მისაღებად[91-95]. მიღებულია ტიტანის კარბიდის ბაზაზე არსებული სხვადასხვა



ნანომასალები ალუმინის და ცირკონიუმის ოქსიდების [96-97], ასევე რკინა-ნიკელის კომპოზიციებით [98-99].

მოლიბდენის კარბიდი ერთ-ერთი შემადგენელი ნაწილია სალი შენადნობებისა, მხურვალმტკიცე და მხურვალმდეგი მრავალი შენადნობებისა და სხვა კონსტრუქციული მასალებისა. მათგან დამზადებულ დეტალებს მუშაობა უწევთ მძიმე პირობებში: მაღალი ტემპერატურებისა და დატვირთვების ქვეშ. ცხადია მათი მუშაობის საიმედოობა დამოკიდებულია მასალათა საწყის სტრუქტურულ მდგომარეობაზე და იმ ცვლილებებზე, რომლებიც შეიძლება მოხდეს მათი ექსპლუატაციის დროს. ამიტომ მოლიბდენის კარბიდის მიღების ახალი ეკონომიური მეთოდების დამუშავება და მისი სტრუქტურული მდგომარეობის დადგენა ფრიად აქტუალური პრობლემაა.

Mo - C სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის დადგენაზე მრავალი ნაშრომია მიძღვნილი, რომელთა მონაცემებიც თავმოყრილია ასევე მრავალრიცხოვან მონოგრაფიებსა და ცნობარებში [100-114]. ლიტერატურის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ სხვადასხვა ავტორთა მონაცემები განსხვავდება ერთმანეთისაგან. უპირველეს ყოვლისა აღსანიშნავია ფაზათა აღნიშვნები ( $\alpha, \beta, \gamma, \gamma', \eta, \eta'$  და სხვა). ერთი და იგივე ფაზისათვის სხვადასხვა აღნიშვნების გამოყენების გამო ხშირად შეუძლებელია გარკვევა, თუ რომელ ფაზაზეა საუბარი. ფაზის აღნიშვნასთან ერთად კრისტალური მესრის პარამეტრების მოყვანის შემთხვევაში, ასე თუ ისე შესაძლებელი ხდება ფაზის რაობის დადგენა. ყველაზე უფრო მისაღებად შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ოთახის ტემპერატურაზე სტაბილურია მხოლოდ ერთი ფაზა რომბული სტრუქტურის  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C, ჰომოგენურობის მცირე საზღვრებით ( 31,75 - 33,70% ატ C). ნეიტრონოგრაფიული მეთოდით დადგენილი კრისტალური მესრის ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია a=4,704 Å, b=6,004 Å და c=5,199 Å [107]. თუმცა რენტგენოგრაფიული მეთოდით მხოლოდ ჰექსაგონალური სტრუქტურის  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C იქნა შემჩნეული. ზოგიერთი მკვლევარის აზრით დამზერილი ჰექსაგონალური ფაზა ჟანგბადით სტაბილიზირებული

მაღალტემპერატურული  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  მოდიფიკაცია უნდა იყოს. სხვათა აზრით კი  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  მოწესრიგებული სტრუქტურაა, მაგრამ რენტგენის სხივების ნახშირბადის ატომებზე სუსტი გაბნევის გამო სტრუქტურა ჰექსაგონალური ჩანს, ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებით:  $a=2,990-3,006 \text{ \AA}$  და  $c=4,728-4,734 \text{ \AA}$ .

შესაძლებელია ოთახის ტემპერატურაზე სტაბილური იყოს მოლიბდენის მონოკარბიდის  $\text{MoC}$ , რომელსაც ხშირად როგორც  $\gamma$ - $\text{MoC}$  აღნიშნავენ. მისი სტრუქტურა ჰექსაგონალურია ( WC ტიპი ), ხოლო ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია  $a=2,898 \text{ \AA}$  და  $c=2,809 \text{ \AA}$  [114]

ამგვარად ბევრი საკითხი Mo - C სისტემაში უფრო მეტ დაზუსტებას მოითხოვს. ასეთი რთული ფაზური აღნაგობის გამო ცხადია მოლიბდენის კარბიდის მიღების მეთოდები უნდა იძლეოდეს საშუალებას მისი სტრუქტურის რეგულირებისა, რათა მივიღოთ მასალები სათანადო ფიზიკო-მექანიკური და მაშასადამე მაღალი საექსპლოატაციო თვისებებით.

მოლიბდენის კარბიდის მიღების სამრეწველო ტექნოლოგია გულისხმობს მადნიდან მოლიბდენის მიღებას და შემდგომ მის კარბიდში გადაყვანას გრაფიტის გამოყენებით. სინთეზი მიმდინარეობს გრაფიტის ელექტრო-ღუმელებში წყალბადის არის გამოყენებით  $2200-2500^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე [113]. შესაძლებელია პირდაპირ მოლიბდენის ანჰიდრიდის  $\text{MoO}_3$  ერთდროული აღდგენა და კარბიდიზაცია ნახშირბადის გამოყენებით. აქაც საჭიროა საკმაოდ მაღალი ტემპერატურების გამოყენება. მოლიბდენის კარბიდის მიღება ანჰიდრიდისგან კარბოთერმული რეაქციით შესაძლებელია პლაზმო-ქიმიური მეთოდითაც [100]. კარბოთერმული მეთოდით მიღებული კარბიდი არ არის ერთგვაროვანი, ამიტომ საჭირო ხდება მიღებული მასის დაწვრილმარცვლოვნება და ხელმეორედ სინთეზირება.

საუკეთესო მასალას წარმოადგენს  $\text{TiC-TiB}_2$  კომპოზიცია თავისი სიმტკიცითა და მაღალტემპერატურული მდგრადობით. თუმცა საკმაოდ მაღალი დნობის ტემპერატურის გამო ამ მასალის ფორმირება საჭიროებს

ხანგრძლივ მაღალტემპერატურულ შეცხოვას. ეს პროცესი კი თავისთავად გულისხმობს არასასურველი მიკროსტრუქტურის ჩამოყალიბებას, მარცვლების ინტენსიურ ზრდას და მიღების პროცესის სიძვირეს. სწორედ ამიტომ აქტიურად მიმდინარეობს მუშაობა ახალი ტექნოლოგიის შექმნაზე, რომელიც მოგვცემს საშუალებას ერთის მხრივ შენარჩუნდეს შემცხვარი ნიმუშის ნანოკრისტალურობა და მაღალი მექანიკური თვისებები და ასევე მიღების პრეცესი იყოს მარტივი და ეკონომიური. ძალიან ბევრი ნაშრომია მიძღვნილი ამ სისტემის ფორმირებაზე SPS მეთოდის გამოყენებით, სადაც ეს პროცესი მიჩნეულია როგორც ერთერთი უალტერნატივო საშუალება ზემოთ მოყვანილი მიზნების მისაღწევად. შეცხოვამდე Ti, B<sub>4</sub>C და C ფხვნილების ბურთულოვან წისქვილში დაფქვა ხელს უწყობს ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებასა და TiC/TiB<sub>2</sub> სისტემის ჩამოყალიბებას [115-117]. ეს სისტემა ასევე მიღებულია მაღალ ენერგიული დაფქვით მიღებული ფხვნილების ცხლად იზოსტატიკური შეცხოვით [118]. თვითგანვრცობადი მაღალტემპერატურული სინთეზითაა მიღებული TiB<sub>2</sub>-Cu ფხვნილები, თუმცა ამ შემთხვევაში სირთულეს წარმოადგენს შეცხოვა, რადგან კომპოზიციურ მასალაში შემავალ ფაზებს გააჩნიათ სხვადასხვა დნობის ტემპერატურები. ამდენად, ასეთ შემთხვევაშიც SPS მეთოდი გამოდგა უპირატესი, რომელიც იძლევა საშუალებას მივიღოთ სრულყოფილად შემცხვარი TiB<sub>2</sub>-Cu სისტემის ნანოკომპოზიციური მასალა [119]. ტიტანის დიბორიდს TiB<sub>2</sub> გააჩნია კარგი თერმო მდგრადობა, მაღალი დნობის ტემპერატურა, ქიმიური ინერტულობა და მდგრადობა, ასევე კარგი თერმო და ელექტრო გამტარებლობა. ეს მასალა აქტიურად გამოიყენება ტიგელების, ელექტროდების, დამცავი დანაფარების, საჯავშნე მასალების, საჭრისების და ცვეთამედეგი დეტალების დასამზადებლად. იგი საკმაოდ რთული მისაღებია, რადგან გააჩნია დაბალი თვით-დიფუზიის კოეფიციენტი და როგორც წესი თხევადფაზური სინთეზი მიიღწევა მასზე სხვა მეტალების დამატებით. სინთეზი ხორციელდება 2000°C-ზე. ამ ტემპერატურაზე აღინიშნება მარცვლების მკვეთრი ზრდა, რაც იწვევს

ნამზადში მიკრობზარების გაჩენას და მექანიკური თვისებების გაუარესებას. SPS მეთოდით Ti და Ti/TiB<sub>2</sub> კომპოზიტების შეცხოვით მიიღება სრულყოფილად შემცხვარი ნიმუშები (შეცხოვის რეჟიმებზე: 1500°C, 3წთ, 50მპა). დადგენილია ამ მეთოდის უპირატესობაც ცხლად დაწნევის მეთოდთან შედარებით [120]. მსხვილმარცვლოვანი ტიტანის დიბორიდი მიღებულია 1400°C-ზე 10 წუთის დაყოვნებით ასევე SPS მეთოდით. 10%-იანი MoSi<sub>2</sub> დამატებით უნდა მომხდარიყო თვისებების გაუმჯობესება, თუმცა ამ დამატებამ ვერ გამოიღო დამაკმაყოფილებელი შედეგები ვერც შეცხოვის რეჟიმების ოპტიმიზაციის მხრივ და ვერც მექანიკური თვისებების თვალსაზრისით. ამის მიზეზი შეცხოვის პროცესში ჩამოყალიბებული საკმაოდ მცირე TiSi<sub>2</sub> და MoSi<sub>2</sub> ფაზების იყო [121].

სუფთა B<sub>4</sub>C მიღება ძალზედ დიდ სირთულეს წარმოადგენს საკმაოდ მაღალი დნობის ტემპერატურის გამო. ამიტომ მიმართავენ სისტემაში სხვა ელემენტების დამატებას, რათა მოახდინონ შეცხოვის ტემპერატურის დაწევა. სრულყოფილად შეცხოვილი ბორის კარბიდის მიღება შესაძლებელია ცხლად დაწნევის მეთოდით მხოლოდ 2150-2200°C-ზე, მაშინ როცა 96%-იანი სიმკვრის ნიმუში მიღებულია გაცილებით დაბალ ტემპერატურაზე SPS მეთოდის გამოყენებით. B<sub>4</sub>C + Fe 5,5% მოც. ნიმუშის შეცხოვის ტემპერატურის დაწევა ხდება რკინის დამატების ხარჯზე [122].

#### 1.4. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზი

SPS მეთოდის ისტორია ჯერ კიდევ მე-20 საუკუნის დასაწყისიდან მოდის როდესაც 1930 წელს ამერიკის შეერთებულ შტატებში პირველად გამოიყენეს ელექტრო ენერგია შეცხოვის პროცესში, ხოლო მოგვიანებით 1960-იან წლებში იაპონელებმა შეცხოვა პულსირებადი დენის გამოყენებით განახორციელეს. მომდევნო ათწლეულები ტექნოლოგია განიცდიდა დახვეწას და უკვე დღესდღეობით არსებული ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის დანადგარი ცნობილია როგორც მეოთხე თაობის ხელსაწყო ამ

სფეროში [123]. აღსანიშნავია იაპონელი მეცნიერის მ. ტოკიტას წვლილი SPS პროცესის სიღრმისეული შესწავლის სფეროში, რომელმაც მრავალი ნაშრომი მიუძღვნა სხვადასხვა მასალების (SiC [124], Zr(3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [125],) მიღებას ამ მეთოდით.

ნაშრომებში განხილულია ნაპერწკლოვანი პლაზმური სინთეზის მეთოდით მიღება და კვლევა სხვადასხვა მასალების, როგორებიცაა: ოქსიდები [126-131]; ბორიდები [132-138]; კარბიდები; სალი შენადნობები; კერამიკები [139,140], მათ შორის გამჭვირვალე სახითაც [141-149]; მეტალოკერამიკები [150-156]; ინტერმეტალიდები [157]; მეტალები და სხვა.

SPS მეთოდი იძლევა საშუალებას მივიღოთ ნანოკრისტალური მდგომარეობით ცირკონიუმის შემცველი შენადნობები. ეს ძალზე მიშვნელოვანია ამ ტიპის პერსპექტიული შენადნობების საკმაოდ საინტერესო თვისებებისა და მრავალმხრივი გამოყენების გამო [158-168].

არსებული ლიტერატურის მიმოხილვა გვიჩვენებს, რომ ნაშრომები ძირითადად ეხება ახალი მასალების მიღებას და მათი თვისებების შესწავლას [169-180], ხოლო გამოყენებული ახალი ტექნოლოგიის და პროცესის მექანიზმის აღწერა ნაკლებადაა მოცემული. ნაშრომში [181] ნაჩვენებია ნაპერწკლოვან პლაზმური მეთოდით შეცხობილი WC-6% ZrO<sub>2</sub> ნანოკომპოზიტების კომპაქტირება და მიკროსტრუქტურა. აღნიშნულია, რომ SPS მეთოდი, როგორც ერთ-ერთი სახეობა ველით აქტივირებული შეცხობის მეთოდისა, ეფექტურად შეიძლება გამოვიყენოთ სასურველი სტრუქტურის ნანოკომპოზიტების მისაღებად. ამ ტიპის კომპოზიტებისათვის შესაძლებელია შეცხობის ტემპერატურის 1700°C –დან 1300 °C –მდე დაწევა. ასევე შესაძლებელია მნიშვნელოვნად დაიწიოს შეცხობის ტემპერატურამ სხვა მასალებისთვისაც, როგორებიცაა W, AlN, Fe-Fe<sub>3</sub>C, WC-Co, Nb-Al და სხვა, თუ გამოვიყენებთ ველით აქტივაციის პროცესს [182-184]. აღნიშნულია, რომ იყო შემუშავებული მრავალი პროცესი სადაც გამოყენებულია დენის გატარებით ფხვნილის კონსოლიდაციის ხელშეწყობა. პირველადი იდეა ფხვნილის წინაღობის გამოყენებით

შეცხობისა ეკუთვნის ტეილორს. დაწყებული 1933 წლიდან იგი იყენებდა ამ მეთოდს სალი შენადნობების შესაცხობად. 1944 წელს კრემერმა დააპატენტა მეთოდი - შეცხობა ველის ხელშეწყობით. გასული საუკუნის 50-იანი წლებიდან ლენელი იყენებდა შედუღების აპარატის მსგავს მოწყობილობას მეტალური ფხვნილების ცხლად დაწნევისათვის. თანამედროვე ეტაპზე ელექტრული ველის ზემოქმედების გამოყენება მასალების ცხლად დაწნევის შეცხობიდან, წინაღობის გამოყენებით, გადავიდა მაღალი ენერგიების, მაღალი სიჩქარეების მქონე პროცესების, დინამიური მაგნიტური კომპაქტირების (DMC), ელექტრული განმუხტვით კომპაქტირების (EDC) და ველით აქტივირებული შეცხობის ტექნიკის (FAST) გამოყენებებზე. DMC და EDC მეთოდების გარდა, დანარჩენ მეთოდებში ფხვნილში დენის გატარება იწვევს ჯოულის სითბოს გამოყოფას. FAST და EDC მეთოდების გამოყენებისას ფხვნილის აქტივირება ხდება ელექტრული განმუხტვების საშუალებით. ძირითადი განსხვავება FAST და EDC მეთოდებს შორის არის განმუხტვების რაოდენობა. თუ პირველში გამოიყენება მრავალჯერადი განმუხტვები, მეორეში მხოლოდ ერთჯერად განმუხტვას აქვს ადგილი. ცხადია ერთჯერადი განმუხტვა ვერ შესძლებს ფხვნილის სრულყოფილად შემჭიდროვებას ამიტომ ამ მეთოდში ფხვნილის საბოლოო კომპაქტირებისათვის გამოიყენება სხვა ენერგა, მაგალითად მექანიკური, გამოყენებული დაწნევის სახით, ან თერმული, რომელიც მაღალ ტენპერატურებზე თავად შექმნის განმუხტვებს. FAST ტექნოლოგია ცნობილია სხვადასხვა სახელწოდებებით იმის და მიხედვით თუ სადაა შექმნილი [185]. ასე მაგალითად ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხობა (SPS) ან პლაზმით აქტივირებული შეცხობა (PAS), შექმნილია იაპონიაში, იმპულსური ელექტრო-განმუხტვით კომპაქტირების მოწყობილობა ან წნევის ქვეშ წინაღობითი ნაპერწკალური შეცხობა - კორეაში, იმპულსური ელექტრო-განმუხტვა წნევის გამოყენებით შექმნილი რუსეთში, პლაზმური წნევითი კომპაქტირება (PPC) – აშშ, პლაზმური კომპაქტირება – ბრაზილია. ყველა ამ მეთოდებს აქვთ საერთო

პულსირებადი განმუხტვა და წინაღობითი შეცხობა. ცხლად დაწნეხვის დროს ფხვნილს ენერგია შეცხობისათვის მიეწოდება გარედან გამახურებლის საშუალებით. FAST მეთოდის დროს კი ენერგიის გამოყოფას ფხვნილში უშუალოდ დენის გატარების შედეგად აქვს ადგილი. ამ მეთოდის სახესხვაობებიდან ყველაზე მეტ გამოყენებას პოულობს წინაღობის, ელექტრული განმუხტვით შეცხობის (EDS), მაღალი ენერგიის მაღალი სიჩქარის პროცესის (HEHR), პლაზმით განხორციელებული შეცხობის (PAS), ნაპერწკლოვან პლაზმური შეცხობის (SPS) და ელექტრო კომპაქტირების მეთოდები.

SPSს მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია ალუმინის ოქსიდების მიღებაც გამჭვირვალე სახით. შეცხობილი ნიმუშის მარცვლოვნება, ფორიანობა და შესაბამისად გამჭვირვალობა დამოკიდებული ყოფილა შეცხობისას ტემპერატურის მატების რეჟიმზეც. ამ რეჟიმების გავლენა მოყვანილი აქვს თავის ნაშრომში ბ. კიმს. კვლეველმა აჩვენა, რომ ალუმინის ოქსიდის შეცხობა 1150°C ტემპერატურაზე 20 წთ განმავლობაში იძლევა საუკეთესო შუქგამტარებლობას თუ გახურების სიჩქარე შეადგენს 2°C/წთ-ში. მიღებული კერამიკების მიკროსტრუქტურულმა კვლევებმა დაადასტურა, რომ უფრო ნელი გახურებით მცირდება დეფექტების კონცენტრაცია და ფორიანობაც, მარცვლების საზღვრების აჩქარებული დიფუზიის ხარჯზე. ასეთი რეჟიმი ასევე ხელს უწყობს ფხვნილის ჰომოგენურობას SPS შეცხობის დროს. [186]

## 1.5. ლიტერატურის ანალიზი და კვლევის ამოცანის დასახვა

ლიტერატურის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ბოლო წლებში ნანომეტრულ დონეზე მყარი ნივთიერებების სინთეზმა და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლამ მზარდი მნიშვნელობა შეიძინა. ამ სფეროს განვითარების ძირითადი ამოცანაა ნანოკომპონენტების შეკავშირება უნიკალური ფიზიკური თვისებებისა და ფუნქციების მქონე სისტემებად. ამ

მხრივ, განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება სცინტილაციური ნაერთების ნანოფხვილების მიღების ახალი მეთოდების შემუშავებას. ტექნიკური მიზნებისათვის, ამა თუ იმ თვისების მქონე ლუმინოფორის მიღება, უპირველეს ყოვლისა ხდება მათი ქიმიური შედგენილობის ვარიანტითა და სინთეზის პროცესის ოპტიმიზაციით. ლუმინოფორების (ფხვილების) მისაღებად აუცილებელია მაღალი სისუფთავის მქონე საწყისი ნედლეულის გამოყენება და მიღების მეთოდების მკაცრი რეგლამენტაცია.

არსებობს მრავალი ხერხი ნანოკრისტალური მასალების ფხვილის სახით მიღებისა, მაგრამ ჯერ კიდევ გადაუჭრელია პრობლემა იგივე შემადგენლობის მასიური ნამზადების მიღებისა ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით. ამის მიზეზი ნანოკრისტალური ფხვილების შეცხოვის დროს მარცვლის ინტენსიური ზრდაა. მასიური ნამზადის მისაღებად არსებული სტანდარტული მეთოდები ცივად დაწნეხვა შემდგომი შეცხოვით, ცხლად დაწნეხვა, მაღალი წნევით შეცხოვა, ელექტრო განმუხტვით შეცხოვა, შოკური ტალღით შეცხოვა, ცხლად იზოსტატური დაწნეხვა, მაღალ სიხშირული ინდუქციური გახურებით შეცხოვა, გაზოსტატით შეცხოვა ვერ უზრუნველყოფენ საბოლოო პროდუქტში ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებას. ერთ-ერთი გზა მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისა არის ფხვილში ინჰიბიტორების დამატება, თუმცა უნდა ითქვას, რომ ეს არ არის საუკეთესო არჩევანი, ვინაიდან ფხვილის დაჭუჭყიანებამ შესაძლოა გამოიწვიოს მასალის შემადგენლობის ცვლილება: ნანოკრისტალურობა შესაძლოა გააუმჯობესებს მასალის თვისებებს, მაგრამ ინჰიბიტორების დამატება დაბლა დასწევს მათ. ამიტომ, ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებით ინსპირირებული თვისებების გაზრდა არ არის ისეთი ეფექტური, როგორც მოსალოდნელი იყო. მეორე გზა მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისა არის შეცხოვის პროცესების მართვა გარკვეულწილად შეზღუდულ დროში. ამ გზის რეალიზაცია შესაძლებელია დანადგარში, რომელიც ეფუძნება SPS მეთოდს.



მეთოდი შედარებით ახალია და მისი გამოყენება შეიძლება წვრილდისპერსული მიკროსტრუქტურის მქონე კომპოზიციური მასალების მისაღებად და მათი სინთეზირებისათვის. მიუხედავად იმისა, რომ უკვე შემუშავებული და აგებულია SPS მეთოდზე დაფუძნებული საწარმოო დანადგარები, ფიზიკური არსი მიმდინარე პროცესებისა ჯერ კიდევ არაა ბოლომდე ნათელი. ამიტომ, ყოველი ახალი მასალის მიღებისას ამ დანადგარის გამოყენებით, მეცნიერები კვლავ განაგრძობენ შეცხოების მეთოდების შესწავლას.

გარდამავალ მეტალთა კარბიდები, განსაკუთრებით კი ტიტანის კარბიდი, თავისი უნიკალური თვისებებით, ინტენსიური კვლევის ობიექტები არიან. ტიტანის კარბიდის წარმოების და მოხმარების ზრდამ იგი გადააქცია მყარი ტანის ფიზიკის საინტერესო და სამოდულო ობიექტიდან, ფართო საწარმოო გამოყენების ობიექტად. სხვადასხვა მეთოდით მიღებულ ტიტანის კარბიდის გამოყენების შესაძლებლობა ამა თუ იმ სფეროში, განისაზღვრება რთული კომპლექსური თვისებებით. ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მათ შორის სტრუქტურული მდგომარეობაა. ტიტანის კარბიდი ერთ-ერთ მნიშვნელოვან შემადგენელ კომპონენტს წარმოადგენს სალ შენადნობებში. თვით სალი შენადნობების მნიშვნელობა თანამედროვე ტექნიკაში ძალზე დიდია. მიუხედავად იმისა, რომ თანამედროვე სალ შენადნობებში გამოყენების თვალსაზრისით ვოლფრამის კარბიდი ინარჩუნებს წამყვან როლს, ტიტანის კარბიდი და მისი ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება მიმზიდველია მრავალი უნიკალური თვისებების გამო. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობები მხოლოდ პლასტიურობის თვალსაზრისით ჩამორჩებიან ვოლფრამის კარბიდის ფუძიანებს, ხოლო ეს ნაკლოვანება შეიძლება დაიძლიოს ამ მასალების ნანოსტრუქტურული მდგომარების მიღებით. როგორც ცნობილია ფიზიკო-მექანიკური თვისებები ნანომასალებისა მნიშვნელოვნად განსხვავდება ჩვეულებრივის კრისტალური სტრუქტურის მქონე მასალებისგან, რაც გამოწვეულია ზედაპირული ფენების როლის

მნიშვნელოვანი ზრდით საერთო ენერგეტიკულ ბალანსში, რაც თავის მხრივ იწვევს რადიკალურ ცვლილებებს სტრუქტურისა, ატომთა რხევის სპექტრისა დიფუზიურ და სხვა სატრანსპორტო პროცესებში. ვოლფრამის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება საჯავშნე მასალებში შეზღუდულია დიდი სიმკვრივის გამო. ამ მხრივ ძალზე მიმზიდველია ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება განსაკუთრებით ჯავშანჭილეთებში და საფრენ აპარატების დასაცავდ. ასევე საუკეთესო მასალას წარმოადგენს ბორის კარბიდი. მისი მიღება არა თუ ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით, არამედ ჩვეულებრივი სტრუქტურითაც, მეტად პრობლემატურია. ასევე პერსპექტიული მასალაა ტიტანის კარბიდისა და დიბორიდის კომპოზიცია. თუ ნანოკრისტალური სალი შენადნობების მიღება ვოლფრამის კარბიდის ფუძეზე, ასე თუ ისე გადაწყვეტილია, ეს არ ითქმის ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობებზე, ვინაიდან ამ დროს მრავალი პრობლემა არის გადასაჭრელი. ამიტომ ამ ტექნოლოგიის დამუშავება ძალზე მნიშვნელოვანია. მიუხედავად იმისა, რომ ზოგიერთი გარდამავალ მეტალთა კარბიდები და მისი ფუძის მქონე სალი შენადნობები მიღებულია ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით, მაინც არის პრობლემები დიდი ზომის მქონე ნამზადების მიღებისას, ვინაიდან ამ დროს ადგილი აქვს შეცხობის დროის გაზრდას რაც იწვევს მარცვლოვანების ზრდასაც. ამის საწინააღმდეგოდ საჭირო ხდება ინჰიბიტორების დამატება. ეს კი ზოგჯერ არასასურველ შედეგებს იწვევს. შემუშავებული ტექნოლოგია მნიშვნელოვნად რთულდება. ატრიტორებში, ქიმიკო-მექანიკური მეთოდით ნანოკრისტალური მასალების მიღება დაკავშირებულია ძირითადად ორ პრობლემასთან. პროცესის ხანგრძლივობის გამო ადგილი აქვს მასალის დაბინძურებას ჟანგბადით და მარცვალთა აგლომერიზაციას. უკეთესი შედეგის მიღებაა შესაძლებელი ნანომასალების ქიმიური სინთეზირებით მიღებისას. რუტგერს უნივერსიტეტში (აშშ), შემუშავებული იქნა WC-Co ტიპის სალი შენადნობების მიღების ქიმიური მეთოდი

ვოლფრამისა და კობალტის მარილთა წყალხსნარებიდან. გამომშრალი ნარევის კარბიდიზაცია მიმდინარეობდა კონტროლირებად CO/CO<sub>2</sub>, CO/Ar ან CO/H<sub>2</sub> ატმოსფეროში. სამწუხაროდ ანალოგიური მეთოდის გამოყენება ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობებისათვის არ არის მიზანშეწონილი ტიტანის ჟანგბადთან აქტიურობის გამო. წყალხსნარებში სინთეზირებისას ადგილი აქვს Ti-O კავშირების წარმოქმნას და წყალბადის ან ინერტული აირის გარემოში პიროლიზისას კი ტიტანის კარბიდის ნაცვლად წარმოქმნას TiO<sub>2</sub>. ნანოკრისტალური მასალების წარმოების ლაზერული და პლაზმური მეთოდები ძალზე ძვირად ღირებული, ენერგოტევადნი და მცირე წარმადოვანი არიან, ამიტომ მათი გამოყენება მხოლოდ სპეციფიკურ შემთხვევებშია გამართლებული.

ცნობილია, რომ სცინტილატორები ფართოდ გამოიყენება გამა და რენტგენის სხივების რეგისტრაციისათვის მთელ რიგ დანადგარებში, როგორცაა კომპიუტერული ტომოგრაფია (კტ), პოზიტრონულ-ემისიური ტომოგრაფია (პეტ), ბირთვულ და ნაწილაკების ფიზიკასთან დაკავშირებულ ექსპერიმენტებში და გეოფიზიკურ გამოკვლევებში. საზოგადოდ, სცინტილატორები მიიღება მონოკრისტალების სახით. მონოკრისტალების წარმოება კი საკმაოდ რთული ამოცანაა და მათი გამოსავალი მხოლოდ 15-50% შეადგენს. ამიტომ ისინი საკმაოდ ძვირად ფასობენ და მათი გამოყენების არე შეზღუდულია. ამჟამად მიმდინარეობს სამუშაოები მაღალ-ეფექტური სცინტილაციური მასალების მისაღებად. ეს მასალები გაცილებით გაიაფდება, თუ მონოკრისტალები შეიცვლება კერამიკით. კერამიკის მიღება შესაძლებელია ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდით. გარკვეული წარმატებების მიუხედავად, ასეთი ტექნოლოგიით ვერ გახდა შესაძლებელი გამჭვირვალე ნიმუშების მიღება. ამ პრობლემის გადაწყვეტა შესაძლებელია სცინტილატორების ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით მიღების გზით. სცინტილაციური კრისტალები გამა ან რადიაციულ გამოსხივებას გარდაქმნის ხილულ ან ულტრაიისფერ გამოსხივებაში. ეს უკანასკნელი კი შემდგომში

ფოტოგამამდიერებლის ან ფოტოდოდის საშუალებით გარდაიქმნება ელექტრონულ სიგნალად. იდეალური სცინტილატორი უნდა ხასიათდებოდეს მაღალი სიმკვრივით და შემადგენელი კომპონენტების მაღალი ატომური ნომრით, რათა მან შესძლოს გამა სხივებისა და რადიაციის შეკავება. უნდა ხასიათდებოდეს სინათლის მაღალი გამოსხივებლობით გამა გამოსხივების ზუსტი გაზომვისათვის და ნათების შეწყვეტის მცირე პერიოდით ზუსტი აღრიცხვისათვის. ასევე ის უნდა ხასიათდებოდეს ქიმიური სტაბილურობით. სცინტილაციის გამოსხივების ტალღის სიგრძე და სხვა მახასიათებლები დამოკიდებულია, როგორც მატრიცის გვარობაზე, ასევე მადოპირებელ ელემენტზე.

თანამედროვე მეცნიერთა მცდელობა სცინტილატორები შეიცვალოს კერამიკის საშუალებით ჯერ-ჯერობით ეხება კუბური სინგონის მქონე მასალებს, მაგრამ ახლო მომავალში შესაძლებელი იქნება არაკუბური სტრუქტურის მქონე სცინტილაციური მასალების მიღება გამჭვირვალე კერამიკის სახით.

ცხადია ბუნებაში იდეალური სცინტილატორი არ არსებობს, მაგრამ ამოცანისდა მიხედვით შესაძლებელია შევარჩიოთ მასალა, რომელიც მაქსიმალურად დააკმაყოფილებს არსებულ მოთხოვნილებებს.

შესაძლებელია სცინტილატორების მიღება თხელი ფირების სახით, მაგრამ მათი გამოყენება ძალზე სპეციფიკურია. სანამ მიმდინარეობს იდეალური სცინტილატორების ძიება, საჭიროა გადაწყდეს პრობლემა მნიშვნელოვან აუცილებელ მახასიათებლებსა და ეკონომიურ გამოსავალს შორის. ბოლო პერიოდში მიღებული იქნა რამოდენიმე ახალი სცინტილაციური მასალა, რომელთა შორისაც ყველაზე იმედის მომცემი და პერსპექტიული არის ლუტეციუმის ოქსიდორთო სილიკატი  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ . დამაკმაყოფილებელი შედეგები იქნა მიღებული სხვა მასალებისგან დამზადებული სცინტილატორებისგანაც, მაგრამ ისინი ცვლიან ტრადიციულ სცინტილატორებს მხოლოდ რენტგენის გამოსხივების რეგისტრაციის დროს. არსებული ლიტერატურის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ

საინტერესო სცინტილაციური მასალები უნდა იყოს ვოლფრამატები  $MWO_4$  ( $M=Ca, Cd, Zn, Pb$ ). კარგ შედეგს იძლევა ასევე შერეული ტიპის  $M(I)M(III)(WO_4)_2$  ვოლფრამატები. ეს მასალები ხასიათდებიან სინათლის მაღალი გამომსხიველობით (50% CsI(Tl) შედარებით), მაღალი სიმკვრივით  $> 8$  გ/სმ<sup>3</sup>, გამოსხივების შეკავების მცირე ტრაექტორიით ( $<1,1$  სმ), მაღალი მექანიკური თვისებებით და ქიმიური სტაბილურობით. მათ შორის საუკეთესო თვისებებს ამჟღავნებს  $CdWO_4$ . შედარებით მაღალი სიმკვრივე ვოლფრამატებისა ზღუდავს მათი გამოყენების შესაძლებლობებს. დღევანდელ პერიოდში LSO პოულობს ყველაზე უფრო მეტ გამოყენებას პოზიტრონ-ემისიურ ტომოგრაფებში. მაგრამ იმის გამო, რომ მისი ფასი საკმაოდ მაღალია, მიღების რთული ტექნოლოგიის გამო, მისი გამოყენებაც გარკვეულწილად შეზღუდულია. მაგრამ არსებობს სხვა პრობლემაც. LSO 2000 გამოცდილი კრისტალიდან მხოლოდ 15% -დან იქნა მიღებული სინათლის მაღალი გამომსხიველობა. ყოველივე ეს საკმაოდ აძვირებს სცინტილატორის ფასს. აღსანიშნავია რომ არა ამ მასალის სიმკვრივე და დაბალი სტაბილურობა, იგი იქნებოდა წამყვანი მასალა სცინტილატორების წარმოების საქმეში. სამეცნიერო კვლევებმა აჩვენეს აგრეთვე ლუტეციუმის მეორე სილიკატის, პიროსილიკატის LPS, მაღალი სცინტილაციური მახასიათებლების არსებობა. არსებოს კიდევ ერთი პრობლემა სხვადასხვა მეცნიერების მიერ მიღებული ლუტეციუმის სილიკატები არ არის ერთფაზა. პიროსილიკატს ყოველთვის ურევია ორთოსილიკატი და პირიქით.

უნდა აღინიშნოს, რომ ვინაიდან არ არსებობს სცინტილატორები იდეალური სამუშაო პარამეტრებით, იძულებულ ვართ წავიდეთ გარკვეულ კომპრომისებზე. აქედან გამომდინარე სცინტილატორების ფასი მაღლა იწევს რაც ზღუდავს მათი გამოყენების არეალს. ყოველივე ამის გათვალისწინებით ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია ახალი მიდგომა სცინტილატორების წარმოებისა. ნაცვლად მონოკრისტალური სცინტილატორებისა უკეთესი იქნება ოპტიკური კერამიკის გამოყენება. უპირატესობა ამ მიდგომისა მდგომარეობს იმაში, რომ სცინტილატორების

მიღების ტექნოლოგია მნიშვნელოვნად მარტივდება. საჭიროა მნიშვნელოვნად დაბალი ტემპერატურების და მარტივი მოწყობილობების გამოყენება. შემოთავაზებული ნანოტექნოლოგია ეფუძნება სცინტილატორების შემადგენელი კომპონენტების რთული კომპლექსური ნაერთების სინთეზირებას და შემდგომ მათ დაბალტემპერატურულ პირობებში. მიღებული ნანოკრისტალური ფხვნილი შემდგომი კომპაქტირებისა და შეცხოების შემდეგ ვლებულობთ საჭირო ფორმისა და ზომის სცინტილატორებს. ნამზადებს ესაჭიროება ზედაპირის პოლირება. აღწერილი ტექნოლოგია ძალზე მარტივია და არ საჭიროებს რთულ აპარატურულ შესრულებას. არ არის ეკოლოგიურად მავნე. შემოთავაზებული ტექნოლოგია ხელს შეუწყობს ახალი მასალების სწრაფ შემუშავებას და მათ დანერგვას მრეწველობაში.

მოკლედ, წინამდებარე სადისერტაციო ნაშრომის კვლევის ამოცანები შემდეგნაირად შეგვიძლია ჩამოვაცალიბოდ:

- დაბალი აგრერირების ხარისხის მქონე ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების ფხვნილების მიღების ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება;
- სცინტილატორების, სალი შენადნობების, კარბიდული და საჯავშნე მასალების ნანოფხვნილების მიღება;
- კომპოზიციური მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილებიდან მასიური ნამზადების მიღება ახალი SPS მოწყობილობის გამოყენებით;
- SPS პროცესის მექანიზმის კვლევა სხვადასხვა მასალებისათვის და მოწყობილობის მოდერნიზაცია.

## 2. ექსპერიმენტული ნაწილი

### 2.1. მასალათა კვლევის მეთოდები

#### სტრუქტურული კვლევა

სტრუქტურული კვლევა მიმდინარეობდა გერმანული ფირმა "Opton"-ის "nanolab-7" ტიპის რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით. ამაჩქარებელი ძაბვა კვლევისას 15 კვ შეადგენდა. კვლევა მიმდინარეობდა ძირითადად მეორად და არეკვილ ელექტრონებში. ენერგოდისპერსიული მიკროანალიზი ხორციელდებოდა როგორც საერთო ასევე ლოკალური უბნებიდან სპეციალური ტიპის პროგრამების გამოყენებით, რომლებიც იძლევიან საშუალებას სტრუქტურული კვლევების იდენტიფიკაციის სიზუსტის ზრდისა. ანალიზის დროს განსაკუთრებული ყურადღება ექცეოდა იმას, რომ კვლევისათვის მომზადებულ ნიმუშზე არ ყოფილიყო გარეშე ნივთიერებები, განსაკუთრებით ფორებში, არ ყოფილიყო ერთი ფაზის გადაგლესვა მეორეზე. ელექტროქიმიური მოწამლვის შედეგად ნიმუშის ზედაპირზე არ დარჩენილიყო ჟანგის ფირი ან გახსნის პროდუქტები.

რენტგენოსტრუქტურული კვლევა მიმდინარეობდა გერმანული ფირმა "Karl Zeiss"-ის "XZG-4A" ტიპის დიფრაქტომეტრის საშუალებით. შესაძლებელი იყო ნიმუშის ნებისმიერი საჭირო კუთხური სიჩქარით ბრუნვა. საშუალება გვქონდა აგრეთვე ნიმუში გვებრუნებინა თავის ღერძის გარშემო. მასიური ნიმუშები პლასტელინის საშუალებით მაგრდებოდა სპეციალურ დამჭერში და მიკროწნების საშუალებით ხდებოდა ნიმუშის ამრეკლი ზედაპირის დამჭერის ფუძის პარალელურად დაყენება. ფხვნილოვანი ნიმუშების მომზადება ხორციელდებოდა სპეციალური ორგანული მინის კიუვეტების გამოყენებით. ვაკუუმური ზეთის წვეთის მასზე დატანისას ხდებოდა ფხვნილის დაყრა და მინის ფირფიტის საშუალებით დატკეპნა, რათა ფხვნილის ზედაპირი მოხვედრილიყო რენტგენის სხივების ამრეკლ სიბრტყეში. კვლევისას ძირითადად

ვიყენებდით სპილენძის ანოდის მქონე რენტგენულ მილაკებს. დიფრაქტომეტრი აღჭურვილი იყო LiF მონოქრომატორით. ამჩქარებელი ძაბვა კვლევისას შეადგენდა 15-30 კვ, ანოდური დენი 10-20 მა, ბრუნვის კუთხური სიჩქარე 1/2 გრად/წთ. დიფრაქციული მაქსიმუმების რეგისტრაციის რეჟიმები თვითჩამწერზე კი იყო 100 მვ/სმ და ქალაღის გადაადგილების სიჩქარისა 6 მმ/წთ. რეფლექსების მდებარეობის ზუსტი განსაზღვრა ხდებოდა ეტალონებით (NaCl, Si). სილიციუმორგანული ნერთების და გამხსნელების სისუფთავე მოწმდებოდა ქრომატოგრაფიულად (XXM-8MD, Gilson Model 116).

დიფრაქციული პროფილის ანალიზის შედეგად ხდებოდა მარცვლოვნების თეორიული გაანგარიშება, დიფრაქციული მაქსიმუმების გაგანიერების მიხედვით. შერერის ფორმულის მიხედვით კრისტალის ზომა (L) შესაძლებელია გაზომილ იქნეს შემდეგი გამოსახულებით:

$$L_{cr} = K\lambda / FWHM \cos\Theta$$

სადაც; K - მუდმივაა, რომელიც კუბური კრისტალებისთვის 0.94-ის ტოლია;

$\lambda$  - გამოყენებული რენტგენის ტალღის სიგრძე (0.154 ნმ);

FWHM - დიფრაქციული მაქსიმუმის გაგანიერება პიკის ნახევარ სიმაღლეზე გაზომილი რადიანებში;

$\Theta$  - დიფრაქციული მაქსიმუმის ბრეგის კუთხე.

ფორმულაში არ არის გათვალისწინებული ინსტრუმენტული და კრისტალური მესერის დამაბულობისაგან გამოწვეული გაგანიერება. ცხადია მიღებული შედეგი ვერ ასახავს კრისტალის ზუსტ ზომებს, თუმცადა ის გვაძლევს შესაძლებლობას ვისაუბროთ მიღებული ფხვნილის მარცვლის დაახლოებით ზომებზე.

ნიმუშებში ნახშირბადის განსაზღვრა ხდებოდა ანალიზატორის Mutti EA 2000 მეშვეობით. მოწყობილობა აღჭურვილი იყო პერსონალური კომპიუტერით, რომელიც აკონტროლებს კვლევის დროს მიმდინარე პროცესებს და გამოყოფილი ნახშირორჟანგის რაოდენობის საშუალებით



ახდენს გადაანგარიშებას მასალაში ნახშირბადის შემცველობაზე. მონაცემები მიიღებოდა ცხრილის სახით. თერმული ანალიზი ჩატარებულ იქნა ხელსაწყოზე SETARAM TAG 24. მიღებული ნიმუშების სცინტილაციური თვისებები შესწავლილია ტენესის უნივერსიტეტის, სცინტილაციური მასალების კვლევის საერთაშორისო ცენტრში, (USA, Melcher). ლუტეციუმის ალუმინატის ცხლად დაწნეხვა და შესწავლა მოხდა ბოსტონის უნივერსიტეტში ცხლად დაწნეხვის აპარატზე.

### **სიმკვრივის განსაზღვრა**

სიმკვრივის განსაზღვრის მეთოდი მოიცავს ნიმუშის აწონვას ჰაერზე, წყალში და მისი მნიშვნელობის გამოთვლას. ასაწონად ვიყენებთ "ВЛАО-200" ტიპის სასწორს საწონებითურთ და წყალში ასაწონ მოწყობილობას, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს გამოხდილი წყლით სავსე ჭურჭელს და ნიმუშის წყალში მოსათავსებელ 0.2 მმ დიამეტრის პლატინის ძაფს. ცდომილების თავიდან ასაცილებლად აწონვის წინ ნიმუშს ვასუფთავებდით და წყალში აწონვისას ადგილი არ ჰქონდა ბუშტულების გაჩენას ნიმუშზე და ძაფზე. ნიმუშის სიმკვრივის ( $\rho_{\sigma}$ ) გამოთვლას ვაწარმოებდით ფორმულით:

$$\rho_{\sigma} = m_1 / (m_1 - m_2) \cdot \rho_{\text{წყ}}$$

სადაც,  $m_1$  - ნიმუშის მასაა;

$m_2$  - საწონების მასა, რომელიც აწონასწორებს ნიმუშს წყალში;

$\rho_{\text{წყ}}$  - წყლის სიმკვრივე.

აღნიშნული მეთოდით განსაზღვრისას ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 0.2% და ნიმუშების სიმკვრივე საკმარისია ვიანგარიშით 0.01 გ/სმ<sup>3</sup> სიზუსტით.

### **ფორიანობის განსაზღვრა**

მოცულობითი ფორიანობა –  $\eta$  ეს არის ნიმუშში არსებული ფორების მოცულობა –  $\Delta v$  შეფარდებული მის მთლიან მოცულობასთან –  $v$ . მის

განსაზღვრას ვაწარმოებდით ჰიდროსტატიკური მეთოდით ანალოგიურად სიმკვრივისა. ფორიანობას ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$\eta = (1 - m_1 \rho_{\text{წყ}} / (m_1 - m_2) \rho_0) 100\%$$

სადაც,  $\rho_0$  – უფორებო ნიმუშის სიმკვრივეა.

მიღებული ფორმულა სამართლიანია მხოლოდ იმ შემთხვევაში თუ ნიმუშს მხოლოდ დახურული ფორიანობა გააჩნია. ღია ფორიანობის შემთხვევაში კი საჭიროა ნიმუში დაიფაროს პარაფინით და საერთო ფორიანობის განსაზღვრისათვის ვისარგებლოთ შემდეგი ფორმულით:

$$\eta_{\text{ს}} = \{ 1 - (m_1 \cdot \rho_3 \cdot \rho_{\text{წყ}}) / [(m_3 - m_2) \rho_3 - (m_3 - m_1) \rho_{\text{წყ}}] \rho_0 \} 100\%$$

ღია ფორიანობის განსაზღვრისათვის საჭიროა ნიმუში აიწონოს ჰაერზე ( $m$ ), შემდეგ გაიჟღინთოს რაიმე სითხით, მაგალითად გამოხდილი წყლით. გაჟღენთილი ნიმუში აიწონოს ჰაერზე ( $m_1$ ) და წყალში ( $m_2$ ) და ღია ფორიანობა ვიანგარიშოთ ფორმულით:

$$\eta_{\text{ღ}} = (m_1 - m) / (m_1 - m_2) 100\%$$

დახურული ფორიანობა კი შეიძლება ვიანგარიშოთ ფორმულით:

$$\eta_{\text{დ}} = \eta_{\text{ს}} - \eta_{\text{ღ}}$$

სალი შენადნობების მხოლოდ დახურული ფორიანობის არსებობის შემთხვევაში ფორიანობის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება 0.3%. ღია ფორიანობის შემთხვევაში საერთო ფორიანობის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 1% და თუ ღია ფორიანობასაც ვიანგარიშებთ 1% სიზუსტით, მაშინ დახურული ფორიანობის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 2%.

### სიმტკიცის ზღვრის განსაზღვრა ღუნვისას

სტატიკური სიმტკიცის განსაზღვრის დროს ღუნვისას, ორ საყრდენზე თავისუფლად მდებარე ნიმუშს ვტვირთავთ საყრდენების შუაში, ვერტიკალურად მოქმედი, შეყურსული ძალის საშუალებით, ნიმუშის სრულ რღვევამდე. გამოცდას ვაწარმოებდით უნივერსალური გამომცდელი მანქანის "P-5" –ის გამოყენებით. გამოსაცდელი ნიმუშების

ფორმა იყო პარალელოპიპედი ზომით 5x5x35 მმ. პუანსონის გადაადგილების სიჩქარე გამოცდისას შეადგენდა 1 მმ/წთ. სიმტკიცის ზღვარს ღუნვისას  $-\sigma_{\text{BH}}$  ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$\sigma_{\text{BH}} = 3Pl / (2 bh^2)$$

სადაც, p - მრღვევი ძალაა,

l - საყრდენებს შორის მანძილი,

b - ნიმუშის სიგანე,

h - ნიმუშის სიმაღლე.

გამოსაცდელი ნიმუშების რაოდენობა პარტიიდან შეადგენდა 10 და გამოგვყავდა საშუალო არითმეტიკული. საჭიროების შემთხვევაში გამოცდას ვაწარმოებდით გახეხილი ნიმუშებისას, რათა სიმტკიცის მნიშვნელობები შეგვედარებინა ანალოგიური გამოცდის შედეგებისათვის. აღმასურ ხეხვას ვაწარმოებდით ბრტყლად სახეხ ჩარხზე АПП ტიპის, ბაკელიტის შემაკავშირებლის მქონე, აღმასური ქარგოლის გამოყენებით. ქარგოლის მარცვლების ზომა 80–100 მკმ შეადგენდა. გახეხილი ზედაპირის სისუფთავე  $Ra < 0.63$  მკმ შეადგენდა. ხეხვა მიმდინარეობდა გამაციებული სითხის გამოყენებით, რათა დამუშავებისას არ წარმოშობილიყო ბზარები.

სიმტკიცის ზღვრის განსაზღვრის ფარდობითი ცდომილება ღუნვისას არ აღემატებოდა 1%.

### **სისალის გაზომვა როკველის მეთოდით**

სისალის გაზომვა როკველის მეთოდით (სკალა A) მდგომარეობს აღმასის კონუსის (მომრგვალებული თავით) შეჭრაში გამოსაკვლევ ნიმუშში ორი, წინასწარი და ძირითადი, ძალის გავლენით და აღმასური კონუსის შეჭრის სიღრმის განსაზღვრაში ძირითადი ძალის მოხსნის შემდეგ. სალ შენადნობთა სისალის გასაზომად ვიყენებდით "TK - 2M" ტიპის ხელსაწყოს, რომლის საშუალებით ავტომატურად ხდებოდა აღმასის კონუსის ჩასვლის სიღრმის გაზომვა, ხოლო სისალის მნიშვნელობა HRA აითვლებოდა ისრიანი ინდიკატორის საშუალებით. სისალის გაზომვისას ნიმუშის

ზედაპირი წინასწარ იხეხებოდა ალმასური ქარგოლით ისე, რომ ზედაპირის სისუფთავე  $Ra < 0.63$  მკმ. ხეხვისას ადგილი არ ჰქონდა გადახურებას. სისალის გაზომვა ხდებოდა 3 წერტილში და გამოგვეყავდა მნიშვნელობათა საშუალო არითმეტიკული. შედეგებს ვამრგვალებდით 0.5 HRA სიზუსტით. თუ სისალეს გაზომავდით 0.5 HRA სიზუსტით (რასაც უზრუნველყოფს გამზომი ხელსაწყო), ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება 1%.

### მიკროსისალის გაზომვა ვიკერსის მეთოდით

სისალე, ვიკერსის მეთოდით, წარმოადგენს მიკროსისალის გაზომვის ერთ-ერთ მეთოდს. იგი ახასიათებს მასალის წინააღმდეგობის უნარს ალმასის პირამიდის შეჭრით გამოწვეულ პლასტიურ დეფორმაციისადმი. მიკროსისალის გაზომვა იძლევა საშუალებას ვიმსჯელოთ ფაზის სიმყიფის შესახებ, ანაბეჭდის დიაგნოზის გაგრძელებაზე ბზარების წარმოშობის მიხედვით. ალმასის პირამიდის ჩასვლის სიღრმე ნიმუშში ანაბეჭდის დიაგნოზის სიგრძის მეშვიდედია  $h = d/7$ .

მიკროსისალის გამოთვლა ვიკერსის მეთოდით წარმოებს დაწოლის ძალის ფარდობით ანაბეჭდის ფართობთან:

$$H = P/F = 2 \sin \alpha/2 \times P/d^2 = 1.854 P/d^2$$

სადაც, P - დატვირთვა ალმასის ინდენტორზე, კგ-ძ,

$\alpha$  - პირამიდის წვერის კუთხე,

d - ანაბეჭდის დიაგნოზის სიგრძე, მმ.

ამრიგად მიკროსისალე შეიძლება განისაზღვროს დატვირთვითა და მიღებული ანაბეჭდის დიაგნოზის მიხედვით:

$$H = 1.854 P/d^2$$

სალ შენადნობთა მიკროსისალის გაზომვებისათვის რეკომენდირებულია 50–100 გ დატვირთვის გამოყენება. ანაბეჭდებს შორის მანძილი 2–3 დიაგნოზის სიგრძის ტოლი უნდა იყოს.

მიკროსისალის გაზომვას ვაწარმოებდით გერმანული ფირმა "Leitz"-ის "MINILOAD2" ტიპის სისალის მზომზე. იგი აღჭურვილი იყო

დამტვირთავი ავტომატური და ანაბეჭდის დიაგნოზის მზომი ელექტრონული და კომპიუტერული მოწყობილობებით. მიკროსისალის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 2%.

### **ცხელი სისალის გაზომვა**

ცხელ სისალეს ვუწოდებთ მიკროსისალეს გაზომვის ვიკერსის მეთოდით სხვადასხვა ტემპერატურაზე. მის გაზომვას სალი შენადნობებისათვის ვაწარმოებდით მოწყობილობაზე, რომელიც შექმნილი იყო საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში. იგი აწყობილია ვაკუუმური დანადგარის "HBA 120/2" ბაზაზე და შესდგება სამი ძირითადი კვანძისაგან: ალმასის ინდენტორის აწევისა და დაშვების მექანიზმის, ნიმუშის დამჭერისა და გამახურებელისაგან.

ცხელი სისალის გაზომვას სალი შენადნობებისა ვაწარმოებდით 100°C ბიჯით 100–1200°C ტემპერატურულ ინტერვალში. დატვირთვა ინდენტორზე შეადგენდა 100 გ. თითოეულ ტემპერატურაზე კეთდებოდა 3 ანაბეჭდი და ვანგარიშობდით დიაგნოზის საშუალოს. გამოთვლებს ვაწარმოებდით ზემოთ აღნიშნული ფორმულის მიხედვით. ცხელი სისალის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 2%.

### **კუთრი ელექტროწინალობის განსაზღვრა**

კუთრი ელექტროწინალობის განსაზღვრის მეთოდი მდგომარეობს ნიმუშში მუდმივი დენის გატარებასა და გარკვეული სიგრძის უბანზე პოტენციალთა სხვაობის განსაზღვრაში. ნიმუშის ზომები შეადგენდა 5x5x35 მმ. მისი ზედაპირი იხეხებოდა ალმასური ქარგოლით არანაკლებ 0.1 მმ სისქის ფენის მოხსნით და სისუფთავე შეადგენდა  $Ra < 1.5$  მკმ. წინალობის გაზომვას ვაწარმოებდით "Y 303" ტიპის დანადგარზე. ნიმუშში დენის გატარებისა და პოტენციალთა მოხსნისათვის ვიყენებდით 1 მმ დიამეტრის მქონე ქრომელის მავთულებს, რომელთა დამაგრებასაც ნიმუშებზე

ვაწარმოებდით კონდენსატორული მიკრომედულების მეთოდით. კუთრ ელექტროწინალობას ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$\rho = U/U_0 (a \times b)/L R_0 \quad (\text{ომი. მმ})$$

სადაც,  $u$  - ძაბვის ვარდნაა ნიმუშზე,

$u_0$  - ძაბვის ვარდნაა ეტალონზე,

$R_0$  - ეტალონის წინალობაა,

$L$  - მანძილი ძაბვის მოსახსნელ კონტაქტებს შორის,

$a$  და  $b$  - ნიმუშის კვეთის მახასიათებლები.

პარაზიტული ელექტრომაგნიტური ძალის გავლენის აღმოსაფხვრელად ნიმუშში ვატარებდით დენს ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულებებით. საკვლევი სალი შენადნობების წინალობა  $10^{-3}$  ომი-ის რიგის იყო, ამიტომ ეტალონურ წინალობად ვიღებდით  $10^{-3}$  ომის მქონე სპეციალურ კალორიმეტრში მოთავსებულ წინალობას. ვინაიდან ტემპერატურის მიხედვით ეტალონური წინალობის ცვლილებას ადგილი არ ჰქონდა, ნიმუშში 1 ა დენის გატარების შედეგად იზომებოდა 1 მვ შესაბამისი ძაბვები 0.001 მვ სიზუსტით. ძირითადი ცდომილება გეომეტრიულ გაზომვებს შემოჰქონდა და ამ უკანასკნელის 0.01 მმ სიზუსტით შესრულებისას კუთრი ელექტროწინალობის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება არ აღემატებოდა 1%.

### **ხაზოვანი გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა**

ცნობილია, რომ ნიმუშის სიგრძე იცვლება ტემპერატურის მიხედვით და ამ დამოკიდებულებას აქვს შემდეგი სახე:

$$L_t = L_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

სადაც,  $L_t$  – ნიმუშის სიგრძეა  $t^0$  ტემპერატურაზე,

$L_0$  – ნიმუშის საწყისი სიგრძე,

$\alpha$ ,  $\beta$  – კოეფიციენტები.

მაგრამ, ვინაიდან  $\beta$  და შემდეგი კოეფიციენტები მცირე სიდიდის არიან, მათ უგულვებელყოფენ და სარგებლობენ შემოკლებული ფორმულით:

$$L_t = L_0 (1 + \alpha t) \quad \text{საიდანაც,}$$

$$\alpha = (L_t - L_0) / L_0 t$$

კოეფიციენტი წარმოადგენს ხაზოვანი გაფართოების თერმულ კოეფიციენტს. იგი თავის მხრივ ხშირად დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. თუ ნიმუშის სიგრძის ცვლილების ტემპერატურისგან დამოკიდებულების გრაფიკი წრფეა, მაშინ ხაზოვანი გაფართოების კოეფიციენტი მუდმივია, წინააღმდეგ შემთხვევაში იგი ფუნქციაა ტემპერატურის. მასალების კვლევისას საჭიროა ამ ფუნქციონალური დამოკიდებულების დადგენაც და მისი ცოდნის შემთხვევაში ადვილი შესაძლებელია ნიმუშის სიგრძის ცვლილების დადგენა ნებისმიერ ტემპერატურულ ინტერვალში ფორმულით:

$$\Delta L_{t_1 t_2} = (\alpha_{t_2} \cdot t_2 - \alpha_{t_1} \cdot t_1) L_0$$

სალი შენადნობების ხაზოვანი გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა ხდებოდა ხელსაწყოს საშუალებით რომლის მოქმედების პრინციპი დაფუძნებული იყო ურთიერთ ინდუქციაზე. კვარცის ერთი ღერო შეერთებულია ინდუქციურ კოჭასთან და ამოძრავებს მას გახურებისას. მეორე ღერო შეერთებულია მეორე კოჭასთან, მაგრამ მისი სიგრძე ნაკლებია პირველ ღეროსთან შედარებით 25 მმ-ით. ამ 25 მმ ავსებს ნიმუში. გაფართოებისას ნიმუში გადაადგილებს მეორე კოჭას კვარცის ღეროს საშუალებით. გაზომვების ფარდობითი ცდომილება დაბალ ტემპერატურებზე არ აღემატებოდა 3%, ხოლო მაღალ ტემპერატურებზე კი 1%.

### **თერმომდგრადობის განსაზღვრა**

თერმომდგრადობა მასალებისა, ეს არის ფიზიკური სიდიდე, რომელიც ახასიათებს უნარს გაუძლოს ტემპერატურის დიდ ცვლილებებს

დარღვევის გარეშე. გახურებისას ბრტყელი ფირფიტის ზედაპირი განიცდის მკუმშავ, ხოლო გაცივებისას კი იმავე სიდიდის გაჭიმვის დეფორმაციას. ვინაიდან სალი შენადნობების სიმტკიცე კუმშვისას 4–5 ჯერ მეტია ვიდრე გაჭიმვისას, ამიტომ სითბური დარტყმა უფრო საშიშია გაცივებისას ვიდრე გახურებისას. თერმომდგრადობა რაოდენობრივად შეიძლება დავახასიათოთ ფორმულით:

$$T=K\sigma/\alpha E$$

სადაც, K - სითბოგამტარებლობის კოეფიციენტი;

$\sigma$  - სიმტკიცის ზღვარი გაჭიმვისას;

$\alpha$  - ხაზოვანი გაფართოების თერმული კოეფიციენტი;

E - იუნგის მოდული.

ზემოთ აღნიშნული ფორმულის მიხედვით თერმომდგრადობის განსაზღვრის მნიშვნელობები ხშირად არ ემთხვევა პირდაპირი ცდით განსაზღვრულ შედეგებს, მიუხედავად იმისა, რომ არსებობს მრავალი მეთოდი ფორმულაში შემავალი კოეფიციენტების დიდი სიზუსტით განსაზღვრისა. ეს გარემოება გამოწვეულია იმით, რომ ფორმულაში არ არის გათვალისწინებული ნიმუშის გეომეტრია, ფორიანობა, მარცვლის ფორმა და ზომა და ა.შ. ჩვენს შემთხვევაში სალი შენადნობების თერმომდგრადობას ვსაზღვრავდით ფორმულით:

$$T=\sigma_t/\sigma_0$$

სადაც,  $\sigma_t$  - სიმტკიცის ზღვარია ღუნვისას თერმული დარტყმის შემდეგ;

$\sigma_0$  - სიმტკიცის ზღვარია ღუნვისას საწყის პირობებში.

სალი შენადნობების 5x5x35 მმ ზომის ნიმუშების გახურება ხდებოდა სათანადო ტემპერატურაზე და შემდეგ ხდებოდა გაცივება წყალში და ჰაერზე. ტემპერატურის გაზომვა ხდებოდა ოპტიკური პირომეტრის საშუალებით. გახურების ტემპერატურას ვიღებდით 100°C ინტერვალით 1200°C ტემპერატურამდე.



თუ გავითვალისწინებთ, რომ სიმტკიცის ზღვარი ღუნვაზე იზომება  $1\text{კგ/მმ}^2$  სიზუსტით, მაშინ ფარდობითი ცდომილება მცირე სიმტკიცის შემთხვაში ( $\sigma < 10\text{ კგ/მმ}^2$ ) არ აღემატება 100%, როცა  $\sigma < 100\text{ კგ/მმ}^2$ , არ აღემატება 2-10%, ხოლო როცა  $\sigma > 100\text{ კგ/მმ}^2$ , არ აღემატება 2%.

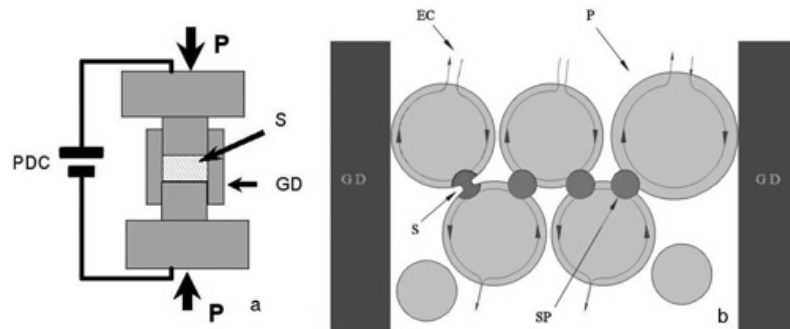
### **მონოკრისტალის გაზრდის მეთოდიკა**

მონოკრისტალის გაზრდა განხორციელდა ჩოხრაღსკის მეთოდით Cyberstar Oxypuller მონოკრისტალთა ზრდის ღუმელში, 60 მმ ირიდიუმის ტიგელის გამოყენებით, საფალიე კრისტალად გამოყენებული იყო ლუტეციუმის სილიკატი (LSO) ზრდის სიჩქარით 1.6 მმ/სთ. კრისტალის გაზრდის პერიოდი ~70 სთ-ს შეადგენდა აზოტის ატმოსფეროში, რომელიც შეიცავდა 0,1% ჟანგბადს. მონოკრისტალის გაზრდისათვის საწყის მასალად გამოყენებული იყო შესაბამისი ოქსიდების სტანდარტული ფხვნილები და ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიით მიღებული ნანოფხვნილები. ლუტეციუმის სილიკატი (LSO) ზრდისას ნადნის ტემპერატურა  $2100^{\circ}\text{C}$  შეადგენდა, ხოლო იტრიუმის სილიკატის (YSO) მონოკრისტალის ზრდისას კი  $2070^{\circ}\text{C}$ .

### **2.2. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის მეთოდიკა**

ნანოკრისტალური მასალების მისაღებად არსებული მეთოდებისა და შესაბამისი ხელსაწყოების გამოყენება არ არის ეფექტური. მარცვალთა ინტენსიური ზრდის გამო სასურველი ნანოსტრუქტურის ნაცვლად ყალიბდება ჩვეულებრივი კრისტალური სტრუქტურა. ფხვნილში ინჰიბიტორების დამატება არ არის გამოსავალი, ფხვნილის მასალის შემადგენლობის ცვლილების გამო. ამ დროს, ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებით ინსპირირებული თვისებების გაზრდა არ არის ისეთი ეფექტური, როგორც მოსალოდნელი იყო. მეორე გზა მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისა არის შეცხოების პროცესების მართვა

გარკვეულწილად შეზღუდულ დროში. ამ გზის რეალიზაცია შესაძლებელია SPS მეთოდზე დაფუძნებულ დანადგარში. SPS დანადგარის სქემა ნაჩვენებია სურ. 1a-ზე. მაღალი სიდიდის მქონე პულსირებადი მუდმივი დენი გადის გრაფიტის წნებ-ყალიბში მოთავსებულ ფხვნილში. ფხვნილში გამავალი დენი ქმნის ნაპერწკალს და რკალს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის, რაც იწვევს პლაზმურ პროცესებს და ნაწილაკებს შორის შეცხოების დაწყებას (სურ. 1.b). რკალი ნაწილაკების ზედაპირებს შორის იქმნება მხოლოდ დროის მცირე მონაკვეთში იმის გამო, რომ სიხშირე პულსირებადი დენისა მაღალია. ეს მცირე პერიოდი სრულიად საკმარისია იმისთვის, რომ შეიქმნას მაღალი ტემპერატურა და შესაბამისად წარიმართოს შეცხოების პროცესი, მაგრამ არ არის საკმარისი იმისთვის, რომ ეს ტემპერატურა გავრცელდეს ნანოკრისტალურ ნაწილაკებში და მაღლა აწიოს მათი ტემპერატურა. ამიტომაც, რომ მთლიანი მასის ტემპერატურა



სურ. 1. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის დანადგარის- a და შეცხოების პროცესის-ბ სქემატური სახე: PDC – პულსირებადი დენის წყარო, S - ფხვნილი, P- დატვირთვა, GD - გრაფიტის წნებ-ყალიბი, EC - ელექტრული დენი, s - ნაპერწკალი, sp - ნაპერწკალი-პლაზმა, p - ნაწილაკი.

რჩება დაბალი და ხელს არ უწყობს მარცვლის ზრდის პროცესებს, მაშინ როცა ნაწილაკების ზედაპირთა შეხების წერტილებში ტემპერატურა სრულიად საკმარისია შეცხოებისათვის.

ჩვენმა წინასწარმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ SPS მეთოდის გამოყენება არ არის ეფექტური არაგამტარი მასალებისთვის, ვინაიდან ასეთ მასალებში ნაწილაკებს შორის რკალი არ წარმოიქმნება. ზოგიერთ დიელექტრიკულ მასალებში გამტარებლობის წარმოქმნა ხდება მაღალ ტემპერატურებზე. გრაფიტის წნებ-ყალიბში დენის გატარებით გამოიყოფა

სითბო, რომელიც ახურებს ფხვნილს და მას ელექტროგამტარებლობას ანიჭებს. შემდგომ ხდება პლაზმური პროცესებისა და შესაბამისად შეცხოების პროცესების რეალიზება და ადგილი აქვს ნაწილაკების ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებას. ცხადია, თუ გამოყენებული ფხვნილი მაღალ ტემპერატურაზე არ იძენს გამტარებლობას, მაშინ რკალურ-პლაზმური პროცესები ვერ განხორციელდება; შეცხოების პროცესის განხორციელებისთვის აუცილებელია მასის ტემპერატურის აწევა, მაგრამ ასეთ შემთხვევაში ნანოკრისტალურობას ვერ შევინარჩუნებთ. არსებობს აგრეთვე სხვა პრობლემაც, რაც დაკავშირებულია ნანოფხვნილების ნაწილაკების აგლომერაციასთან. ასეთი ფხვნილების გამოყენებისას რკალურ-პლაზმური პროცესები რეალიზებადია, მაგრამ არა ნანო ნაწილაკებს შორის, არამედ აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის და შესაბამისად, შეცხოების პროცესები მიდის აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის. ასეთ შემთხვევებში აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის არსებული ფორები უცვლელი რჩება. ამის გამო მიღებული შეცხოვნილი პროდუქტი, მართალია, იქნება ნანოკრისტალური, მაგრამ მეტად ფორიანი. ცხადია, ასეთ მასალას ვერ ექნება მაღალი თვისებები. შეგვიძლია გამოვიყენოთ ინჰიბიტორები არა-აგრეგირებული ფხვნილების მისაღებად, მაგრამ, როგორც ზევით აღვნიშნეთ მათი დამატებაც გარკვეულ პრობლემებთანაა დაკავშირებული.

როგორც ზემოთ აღნიშნულიდან ჩანს, SPS მეთოდი საკმაოდ პოპულარულია. მრავალი კვლევაა ჩატარებული ამ მეთოდის გამოყენებით და ნაჩვენებია მისი უპირატესობა სხვა მეთოდებთან შედარებით. გამოშვებულია ამ მეთოდზე დაფუძნებული მოწყობილობების საწარმოო მოდელებიც.

ჩვენს მიერ შექმნილი მოწყობილობის მონაცემები ასეთია:

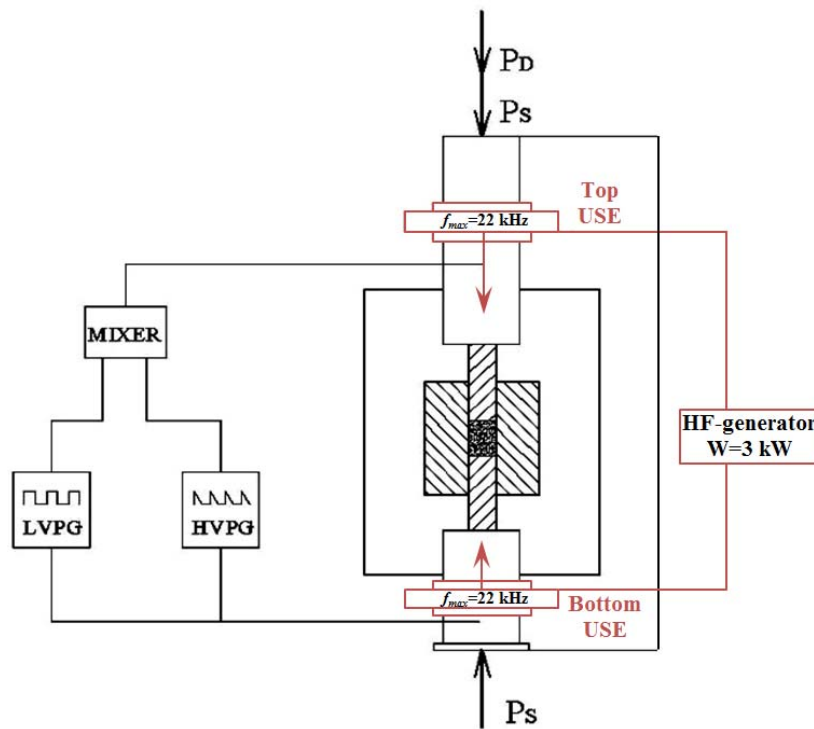
1. პულსირებადი დენის მაქს. მნიშვნელობა – 3000ამპერი;
2. პულსირებადი ძაბვის მაქს. მნიშვნელობა – 24 ვოლტი;
3. დენის და ძაბვის პულსაციის სიხშირე - 0-400 ჰერცი;

4. დაწნეხვის მაქსიმალური ძალა - 2,5 ტონა;

როგორც ცნობილია, კვაზი-რეზონანსული პირობების შექმნით, როდესაც ულტრაბგერითი ვიბრაციის ამპლიტუდა პროპორციულია ან ექვივალენტურია მარცვალთა ან აგლომერაციათა ძირითადი ზომების, შესაძლებელია მიღებული ნიმუშის ნანოკრისტალურობის შენარჩუნება, ფორიანობის შემცირება და სიმკვრივის გაზრდა. ულტრაბგერითი ტალღების მოქმედება ფორიანობის აღმოსაფხვრელად გაცილებით ეფექტური იქნება თუკი იმოქმედებს ვერტიკალური ღერძის გასწვრივ ნიმუშის ორივე მხრიდან, ზემოდან და ქვემოდან ერთდორულად, რათა მიღებულ იქნას მდგარი ტალღა, რომელიც გაცილებით ეფექტურად შეუწყობს ხელს ნაწილაკთა მიზანმიმართულ გადაადგილებას. აქამდე ცნობილია მეთოდი, სადაც ულტრაბგერითი აღგზნება გამოიყენებოდა ცივად დაწნეხვის დროს მაღალი წნევების ქვეშ, ხოლო შემდეგ ხდებოდა მიღებული დაწნეხილი ნიმუშის გამოწვა. ამ მეთოდის გამოყენების დროს ადგილი აქვს ძალზედ მაღალი წნევებით  $\approx 200-700$  Mpa სარგებლობას და ასევე მდგარი ტალღის გამოყენებას.

სურ. 2.ზე მოყვანილია მოდიფიცირებული ნაპერწკლოვან პლაზმური დანადგარის სქემა ქვედა ულტრაბგერული აღმგზნების დამატებით. აქვე უნდა აღინიშნოს რომ მდგარი ტალღის მიღება დამოკიდებულია ბევრ ფაქტორებზე, როგორცაა დაშორებები ნიმუშსა და ულტრაბგერით აღმგზნებს შორის (მხარი), რისი დაცვაც საკმაოდ რთული იქნება წნეხის დგუშის ჭოკის გადაადგილების გამო.

შეცხოვის რეჟიმები დამოკიდებული იყო საკვლევი მასალის ელექტროგამტარებლობის უნარზე. იზოლატორი მასალებისათვის გამოიყენებოდა გრაფიტის წნეხ-ყალიბი ზომებით:  $\Phi=38$ მმ  $H=38$ მმ,  $\phi=10-12$ მმ. ექსპერიმენტის ხანგრძლივობა იყო 5-15 წუთი, წნევა იცვლებოდა 13-35მპა ფარგლებში. ტემპერატურა იზომებოდა B ტიპის ვოლფრამ-რენიუმის თერმოწყვილის მეშვეობით.



სურ. 2. მოდიფიცირებული მოწყობილობის სქემატური სახე: LVPG – დაბალი ძაბვის იმპულსური გენერატორი, HVP – მაღალი ძაბვის იმპულსური გენერატორი, MIXER – პულსირებადი მაღალი და დაბალი ძაბვების შემრევი სპეციალური მოწყობილობა, P<sub>s</sub>-სტატიკური დატვირთვა, P<sub>D</sub> – პულსირებადი დინამიური დატვირთვა და USE-ულტრაბგერითი ამღვანები მოწყობილობები ზემოდან და ქვემოდან. HF-generator-მაღალ სიხშირული გენარატორი ულტრაბგერითი ტალღების მისაღებად.

გამტარი მასალებისათვის გამოიყენებოდა ზემოთ მოყვანილი სტანდარტული გრაფიტის წნებ-ყალიბი და ასევე ყალიბი საიზოლაციო ფენის შემცველობით, რათა დენის გავლა მომხდარიყო უშუალოდ ფხვნილში. გამტარი მასალების შეცხოვა ხდებოდა ასევე ყალიბის გარეშე. წინასწარ სათანადოდ მაღალ წნევებზე (150-200მპა) დაწნეხილი კვადრატული ფორმის ნიმუში თავსდებოდა უშუალოდ პუანსონებს ( $\phi=30\text{მმ}$ ) შორის, ხოლო წნევა გამოიყენებოდა მაქსიმალურად დაბალი, რათა არ მომხდარიყო ტემპერატურისგან დარბილებული ნიმუშის განში გასვლა.

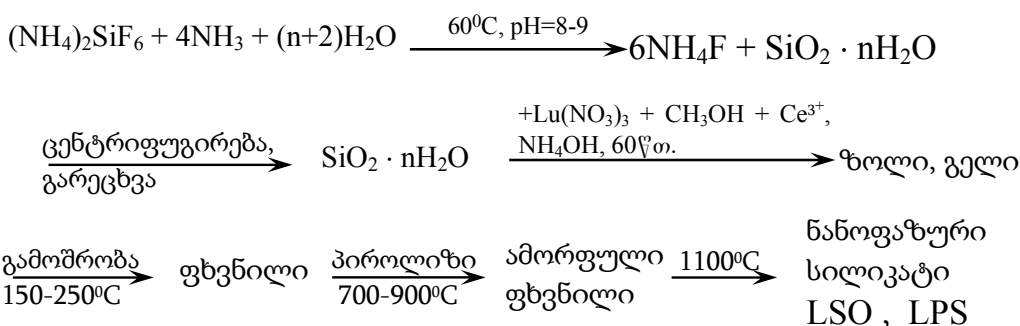
შეცხოვის პროცესში წნეხის ჭოკის გადაადგილებით იზომებოდა ნიმუშის ჩაჯდომა და შეცხოვის ხარისხი.

## 2.3. სცინტილაციური მასალების მიღების მეთოდიკა

### 2.3.1. ლუტეციუმის სილიკატების (LSO, LPS) მიღების მეთოდიკა

ლუტეციუმის სილიკატების მისაღებად გამოყენებული იქნა ზოლ-გელ მეთოდი. პროცესი ტარდებოდა როგორც მჟავა, ასევე ტუტე არეში. ჰიდროლიზის მჟავა კატალიზატორებად გამოყენებული იქნა აქროლადი მჟავები (HCl, HNO<sub>3</sub>), ხოლო ტუტე კატალიზატორებად – ამონიუმის ტუტე, ჰიდრაზინი და ამინები ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

LPS და LSO სინთეზის პროცესზე, საწყის კომპონენტად ჰექსაფტორსილიკატის გამოყენების შემთხვევაში, ფტორ-იონების არასასურველი გავლენის გამოსარიცხად შემუშავებული იქნა მეთოდი: ამონიუმის ჰექსაფტორსილიკატის ჰიდროლიზით მიღებული სილიციუმმჟავის ზოლს გამოვყოფდით ცენტრიფუგირებით, ვრეცხავდით ფტორ-იონების მოცილებამდე და შემდგომ ვანხორციელებდით მის ჰომოგენიზაციას კომპონენტა სისტემაში. ამ შემთხვევაში ზოლ-გელ პროცესით LSO და LPS მიღების მეთოდი შემდეგ სახეს მიიღებს:



ასეთი სქემით შესაძლებელია ამონიუმის ჰექსაფტორსილიკატისაგან მიღებული სილიციუმმჟავა გამოყენებულ იქნას LSO (LPS) სინთეზისათვის.

საწყის პროდუქტად ნატრიუმის სილიკატების გამოყენების შემთხვევაში, ერთფაზიანი სამიზნო სილიკატების LSO (LPS) წარმოქმნის ძირითადი ხელისშემშლელი ფაქტორია ნატრიუმის იონები. ამიტომ ნატრიუმის სილიკატიდან გამოყოფილი იქნა სილიციუმის მჟავის ზოლი

ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდებით. მისი ჰომოგენიზაციით ლუტეციუმის ნაერთის ხსნარში და სადისპერსიო არის აორთქლებით მიღებული იქნა გელი, რომლის პიროლიზით წარმოიქმნება ერთფაზიანი LSO ან LPS. აქვე აღვნიშნავთ, რომ ამ მეთოდით მიღებული ლუტეციუმის სილიკატის ფხვნილი მსხვილმარცვლოვანია (რამდენიმე მიკრომეტრი). აგრეგაციის მიზეზი შეიძლება იყოს გელში ადსორბირებული (ნარჩენი) ნატრიუმის იონები. მაღალ ტემპერატურაზე წარმოქმნილი, ადვილად ღლობადი ნატრიუმის სილიკატი ხელს უწყობს ლუტეციუმის სილიკატების ნაწილაკების აგლომერაციას. ამიტომ ნატრიუმის იონების სრულყოფილად მოცილებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება.

ლუტეციუმის ოქსიდიდან სილიკატების მიღება შემდეგი მეთოდის საშუალებით მიმდინარეობდა: 1,194 გ  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ვხსნიდით 10 მლ 56%-იან აზოტმჟავაში, ხსნარს ვაორთქლებდით 3÷4 მლ-მდე (სიროფის მსგავსი მასის წარმოქმნამდე). შემდეგ ვამატებდით 10 მლ  $\text{H}_2\text{O}$ , 50 მლ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%), 0,6მლ ფორმამიდს, ცერიუმის ნიტრატის განსაზღვრული რაოდენობის წყალხსნარს და ენერგიული მორევის პირობებში ვამატებდით 0,670 მლ ტეტრაეტოქსისილანს. სარეაქციო ნარევის არე რეგულირდებოდა  $\text{HNO}_3$  მცირე რაოდენობის დამატებით  $\text{pH} = 2\div 3$ -მდე ან  $\text{NH}_4\text{OH}$  ხსნარის დამატებით ( $\text{pH} = 9\div 10$ ). მიღებულ ხსნარს ურევდით 60 წთ ( $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ) და სადისპერსიო არეს ვაშრობდით  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ -ზე. მიღებულ გელს ვაფხვიერებდით და 30 წთ განმავლობაში ვაშრობდით  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ -ზე. ამორფული ფხვნილის პიროლიზს ვანხორციელებდით ჰაერზე ან ინერტულ ატმოსფეროში  $1100^\circ\text{C}$ -ზე 1-3 სთ-ის განმავლობაში.

ანალოგიური მეთოდით ხდება LPS სინთეზი. ეთილსილიკატების გამოყენების შემთხვევაში ანალიზით ვადგენდით მათში სილიციუმის ოქსიდის შემცველობას, რათა ზუსტად დაცული იქნას სარეაქციო ნარევი  $\text{Lu} : \text{Si}$  თანაფარდობა.

როგორც უკვე აღინიშნა, ამონიუმის ჰექსაფტორსილიკატისა და ნატრიუმის სილიკატის გამოყენებისას აუცილებელია ჩატარდეს ჯერ

სილიციუმის მჟავის გამოყოფა ცენტრიფუგირებით, მისი გარეცხვა  $F^-$  და  $Na^+$  იონების მოშორებამდე. მხოლოდ ამის შემდეგ ჩატარდება მისი ჰომოგენიზაცია დანარჩენ კომპონენტებთან ერთად. მიღებული ზოლის გამოშრობის შედეგად წარმოქმნილი გელის პიროლიზს კი ვატარებდით  $700-1200^{\circ}C$ -ზე.

ლუტეციუმის სილიკატების მიღებული ფხვნილის კომპაქტირება წარმოებდა SPS დანადგარზე სხვადასხვა რეჟიმებზე:  $P=13\pm 30$ მპა, გრაფიტის წნეხ ყალიბში  $T=2\pm 15$ წთ ხანგრძლივობით. ნიმუშში გრაფიტის შეღწევის თავიდან აცილების მიზნით, პუანსონებზე გამოყენებული იყო ბორის ნიტრიდის დამცავი ფენა. თუმცაღა გარკვეული რაოდენობის ნახშირბადი მაინც აღწევდა ნიმუშში, რაც შემდგომი თერმული დამუშავების გზით სრულად გამოიდევენებოდა. ასევე გამოწვა აუცილებელია ნიმუშში არსებული ჟანგბადის დეფიციტის შევსებისათვის, რისთვისაც ნიმუშში  $\sim 1300^{\circ}C$ -ზე გამოიწვევებოდა ჰაერზე 4-6 საათის დაყოვნებით.

### 2.3.2. იტრიუმის სილიკატის (YSO) მიღების მეთოდოლოგია

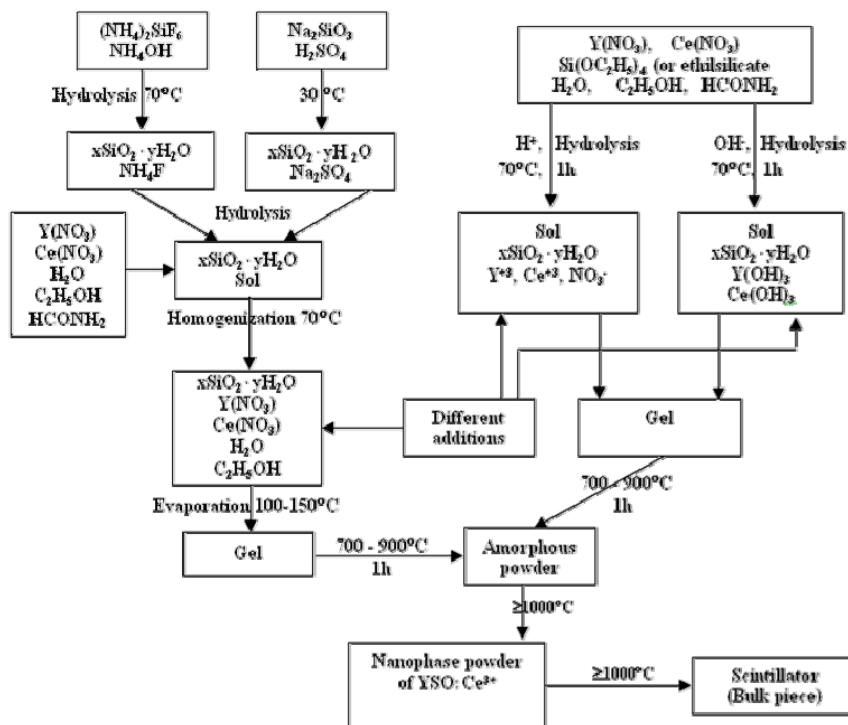
YSO სცინტილაციური ფხვნილის მისაღებად გამოყენებული იყო მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდი. ამ მეთოდის გამოყენება ანალოგიურად არის შესაძლებელი ლუტეციუმის სილიკატების მისაღებადაც.

სცინტილაციური ფხვნილის მიღებისას გამოყენებული იყო აგრეთვე ზოლ-გელ და თანადალექვის მეთოდის კომბინაცია. საწყის კომპონენტებად გამოყენებული იყო იტრიუმის ოქსიდი, ტეტრაეტოქსისილანი და ცერიუმის ნიტრატი. იტრიუმის სილიკატის სინთეზის პროცედურა იყო შემდეგნაირად: 2,258გრ.  $Y_2O_3$  გახსნილ იქნა 10მლ. 56% -იან აზოტმჟავაში. ხსნარი აორთქლებულ იქნა 3-4 მლ-მდე (სანამ არ ჩამოყალიბდა ბლანტი მასა), შემდგომ მორევის პირობებში დამატებულ იქნა 10მლ  $H_2O$ , 50მლ ეთილის სპირტი 96%, 1,5მლ ფორმამიდი, 1,4მლ ცერიუმის ნიტრატი, 2.258მლ ტეტრაეტოქსისილანი. მცირეოდენი აზოტმჟავის დამატების



შემდეგ სარეაქციო ხსნარი შეიცვალა pH=2÷3 ტიპის ხსნარად. მორევის პირობებში TEOS ჰიდროლიზი და პიროსილიკატის მქავა იქნა ჩამოყალიბებული. ამავე დროს თანდათანობით იწყება ზოლის გადასვლა გელში. პლასტიკური გამჭვირვალე მოყვითალო ფერის გელი ჩამოყალიბებულ იქნა თანდათანობით სარეაქციო არედან გამხსნელების აორთქლებით 60წთ 60-70°C მორევის პირობებში. გელის შემდგომი გამოშრობით 100-120°C-ზე მიიღება მოყვითალო ამორფული ფხვნილი. საბოლოოდ 1სთ გამოწვით 800-1100°C- ზე მიიღება თეთრი ფერის ფაფუკი ფხვნილი.

იტრიუმის სილიკატის მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება, სხვადასხვა სილიციუმის შემცველი მასალების გამოყენებით ( სურ. 3), შესაძლოა ძალზედ მნიშვნელოვანი იყოს ამ სცინტილატორის სერიული წარმოებისას, ეკონომიური ღირებულების გამო. ნანოტექნოლოგიის



სურ. 3 იტრიუმის სილიკატის ნანოფხვნილის სინთეზის ტექნოლოგიური სქემა

დანერგვა შესაძლებელს ხდის შემცირდეს დაბინძურებული მასა და ხელს უწყობს კომპონენტების ჰომოგენურ განაწილებას მიღებულ მასალაში, რაც აუმჯობესებს საბოლოო პროდუქტის თვისებებს.

მასიური ნიმუშის მიღება ცხლად დაწნეხვის მეთოდით საჭიროებს შემდგომ პროცედურებს: ცერიუმით დოპირებული YSO ნანოფხვნილი მოთავსებულ იქნა გრაფიტის გარემოში ბორის ნიტრიდის დამცავი ფენებით. ნიმუში ცხლად დაწნეხილი იქნა 1300°C-ზე 2სთ-ს განმავლობაში 55მპა წნევაზე. მიღებული მასიური ნიმუში იყო არაგამჭვირვალე, მონაცრისფრო და ფოროვანი სტრუქტურით. ასეთი მეთოდიკით იტრიუმის სილიკატის ნიმუში მიღებულ იქნა ბოსტონის უნივერსიტეტში.

YSO მიღებული ნანოფხვნილის კომპაქტირება წარმოებდა SPS დანადგარზე სხვადასხვა რეჟიმებზე:  $P=20\pm 50$ მპა, გრაფიტის წნეხ ყალიბში  $T=2\pm 15$ წთ ხანგრძლივობით 1200-1400 °C ტემპერატურებზე. ნიმუშში გრაფიტის შეღწევის თავიდან აცილების მიზნით, პუანსონებზე გამოყენებული იყო ბორის ნიტრიდის დამცავი ფენა. თუმცაა აქაც, როგორც წინა შემთხვევაში, გარკვეული რაოდენობის ნახშირბადი მაინც აღწევდა ნიმუშში, რაც შემდგომი თერმული დამუშავების გზით სრულად გამოიდევენებოდა. ასევე გამოწვა აუცილებელია ნიმუშში არსებული ჟანგბადის დეფიციტის შევსებისათვის, რისთვისაც ნიმუში ~ 1300°C-ზე გამოიწვებოდა ჰაერზე 4-6 საათის დაყოვნებით.

ტენესის უნივერსიტეტში შეფასებული იქნა ვარგისიანობა YSO სცინტილაციური ნანოფხვნილის გამოყენებისა, როგორც საწყის მასალად მონოკრისტალების ზრდისათვის. გამოზრდილ იქნა ერთი YSO:Ce მონოკრისტალი ჩვენი ნანოფხვნილისაგან და მეორე, სტანდარტული ურთიერთრეაგირებაში არ მყოფი  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  და  $CeO_2$  კომპონენტებისაგან. ორივე კრისტალი გაზდრილი იყო ჩოხრალსკის მეთოდით ერთიდაიგივე პირობებსა და დანადგარზე. განსხვავების დასადგენად ნანო და სტანდარტული ფხვნილის გამოყენებისა, როგორც საწყისი მასალისა, ორივე კრისტალი დაიჭრა შესაბამის პატარა ნიმუშებად და გაზომილ იქნა:

სინათლის გამომსხიველობა, ჩაქრობის დრო, ემისია, აღზუნება, აბსორბცია და გამტარებლობა.

### 2.3.3. ლუტეციუმის ალუმინატების (LuAG, LuAP) მიღების მეთოდიკა

ლუტეციუმის ალუმინატის სინთეზი შესაძლებელია ალუმინის ხსნადი კომპონენტების ( $\text{Al(OR)}_3$ ,  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$  და ა.შ.) გამოყენებით. LuAG-ის ნანოფხვნილის მიღება წარმოებდა ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული გელის და შესაბამისი მარილების ხსნარის აორთქლებით მიღებული მასის პიროლიზით. საკმაოდ რთული პროცესია მივიღოთ ლუტეციუმის პიროალუმინატი LuAP. ალუმინატის ფაზური სისუფთავე დამოკიდებულია ზოლ-გელ პროცესის კომპონენტების ბუნებასა და გელ პიროლიზის წარმართვის პირობებზე.

საწყის კომპონენტებად გამოყენებული იყო ლუტეციუმის ოქსიდი, ცერიუმის ნიტრატი, ალუმინის ნიტრატი, 96%-იანი  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 97% იანი ფორმამიდი, 56%  $\text{HNO}_3$ , 24%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 37%  $\text{HCl}$ . ნანოკრისტალური ლუტეციუმის ალუმინატი მომზადებული იყო შემდეგნაირად:

1. 1,2 გრ.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  გახსნილ იქნა აზოტმჟავაში (56% მასა, 10მლ). მიღებული ხსნარი ავორთქლეთ ბლანტი მასის ჩამოყალიბებამდე, რომელსაც დავუმატეთ ეთილის სპირტი (90% მოც., 50მლ). ალუმინის ნიტრატის ხსნარი (3,8გ  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 50მლ) მომზადდა ცალკე, რომელსაც დაემატა ცერიუმის ნიტრატის ხსნარი (4გრ  $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 10მლ  $\text{H}_2\text{O}$ ) და 5მლ გლიცინი. ხსნარების შერევისა და 10 წუთიანი მორევის შემდგომ ხსნარს თანდათანობით დაემატა 20მლ 12%-იანი ამონიუმის ხსნარი. მიღებული ზოლი გამოშრობილ იქნა მორევის პირობებში 2 საათის განმავლობაში. შემდგომ სარეაქციო მასა გადატანილ იქნა ფაიფურის ჯამში ასაორთქლებლად. მიღებული გელი გამოშრა 1 საათი  $200^\circ\text{C}$ -ზე რის შედეგადაც მიღებული მოყვითალო ფერის ფხვნილი გადატანილ იქნა კვარცის ტიგელში რათა გამომწვარიყო ჰაერზე  $900^\circ\text{C}$ -ზე. საბოლოოდ მიღებული ფხვნილი იყო თეთრი ცოტაოდენი მოყვითალო ელფერით.

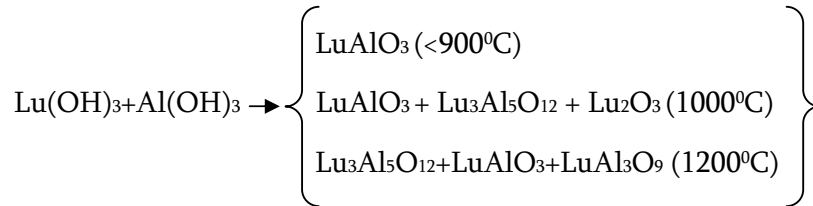
2. LuAGის მიღება თანადალექვის მეთოდით: 0,03 მოლ ლუტეციუმის ნიტრატს (50 მლ წყალი) დაემატა ცერიუმის ნიტრატის ხსნარი (2მლ) და 0,05 მოლ ალუმინის ნიტრატი (50 მლ). მორევის შემდეგ მეტალური ჰიდროქსიდი დალექილი იქნა ამონიუმის ხსნარში (20 მლ 12%-იანი ხსნარი). სარეაქციო არე მორევის პირობებში იმყოფებოდა 3 სთ და შემდეგ გაიფილტრა, ნალექი კი გაირეცხა წყალნარევ ამონიუმის ხსნარში (3x50მლ; 0,5-1%მასის) და გამოშრა ჰაერზე ~40°C-ზე. მიღებული გელისებრი მასა გამოიწვა ლუმელში ტემპერატურის თანდათანობითი მატებით 900°C-ამდე და ამ ტემპერატურაზე 1-3 საათიანი დაყოვნებით.

3. ულტრადისპერსიული LuAGის მიღება: 0,03 მოლ ლუტეციუმის ნიტრატი გაიხსნა 10 მლ წყალში და დაემატა 100მლ ეთილის სპირტი, ცერიუმის ნიტრატი 2 მლ და 0,05გ გლიცინი. მორევის პირობებში ხსნარი აორთქლდა სანამ არ მივიღეთ ბლანტი მასა რომელიც შემდგომ გამოშრა 100-130°C-ზე 30 წუთის განმავლობაში. მიღებული მოყავისფრო მასა მოთავსდა ლუმელში წინასწარი გამოწვისათვის 700°C-ზე, სადაც რეაქცია მომდინარეობს ძალზე სწრაფად და გვადლევს დიდი მოცულობის (~ 80-120მლ) ფხვნილს. ლუმელის ტემპერატურის მატებით 900°C-ამდე და მისი დაყოვნებით 1 საათი მიიღება ნანოკრისტალური ლუტეციუმის ალუმინატის ფხვნილი.

ნანოკრისტალური LuAG-ი სინთეზი ორგანული დანამატების გამოყენებით ხორციელდება შემდეგნაირად: 0,003 მოლ ლუტეციუმის ნიტრატის ხსნარის და 0,003 მოლ ამონიუმის ნიტრატის შერევის შემდეგ დაემატა 1მლ აზოტ მჟავა (56%-იანი) და 0,5გრ ამინოაცეტატის მჟავა. მიღებული ხსნარის აორთქლების შემდეგ, ჩამოყალიბებული გელის გამოშრობით ლუმელში  $\leq 700$  °C ტემპერატურაზე 1-3 წუთის რეაქციის შემდეგ მიიღება ფხვნილი (80-120მლ). შემდგომი გამოწვა  $\leq 900$ °C-ზე 1 სთ დაყოვნებით გვადლევს ნანოკრისტალურ სუსტად მოყვითალო- მოთეთრო ფერის ფხვნილს.

LuAP სინთეზირებული იყო შესაბამისი გელის 900°C-ზე პიროლიზის

მეშვეობით. თვით გელის მიღება წარმოებდა სისტემიდან  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  —  $\text{NH}_4\text{OH}$ —  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . მიღებული გელის სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამოწვისას შესაძლებელია წარმოიქმნას სხვადასხვა ფაზები:



პრაზეოდიმით დოპირებული LuAG მიღებული იყო ჩვენს მიერ მყარფაზოვანი რეაქციით ბოსტონის უნივერსიტეტში. ლუტეციუმის და ალუმინის ოქსიდების ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 3:5 თანაფარდობით შერევის შემდეგ ემატებოდა პრაზეოდიმის ნიტრატი ( $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 0,5%მოდ ოდენობით. ფხვნილი გადაფქულ იქნა ეთილის სპირტში 0,25“ დიამეტრის ცირკონიუმის ბურთულებით 3 საათის განმავლობაში. შემდგომი გაშრობითა და გამოწვით  $900^\circ\text{C}$ -ზე 2 სთ განმავლობაში ხდებოდა ნიტრატის დაშლა. მაღალ ტემპერატურებზე გამოწვა ხორციელდებოდა იმ მიზნით, რომ მიგველო მონოფაზური ლუტეციუმის ალუმინატი ( $1600^\circ\text{C}$ ,  $1700^\circ\text{C}$ ,  $1800^\circ\text{C}$ -ზე 2 სთ). მიღებული ფხვნილის ცხლად შეცხოების შემდგომ აღმოჩნდა მეორე ფაზის არსებობა ლუტეციუმის ოქსიდის სახით. ფხვნილის ფაზური სისუფთავის მისაღწევად მოხდა გაანგარიშება ზედმეტი  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . მისი მოცულობითი რაოდენობა აღმოჩნდა ~ 9% ტოლი. ეს გათვლა გათვალისწინებული იყო ახალი ფხვნილის სინთეზირების დროს ზედმეტი ალუმინის ოქსიდის დამატების სახით. ხელახალი გამოწვით  $1800^\circ\text{C}$ ზე 2 საათი მივიღეთ ერთფაზა მოთეთრო ფერის მსხვილკრისტალური ფხვნილი. ფხვნილის ფორმირება განვახორციელეთ ცხლად დაწნეხვით  $1700^\circ\text{C}$ ზე 2 საათი 55მპა წნევის ქვეშ. მიღებული ნიმუში იყო შავი ფერის შუქგამტარი კერამიკა. 15 სთ  $1300^\circ\text{C}$ -ზე გამოწვის შემდეგ მივიღეთ მოყვითალო ფერის გამჭვირვალე კერამიკა, მარცვლოვნებით 3-10მკმ.

### 2.3.4. იტრიუმის ალუმინატის (YAG) მიღების მეთოდიკა

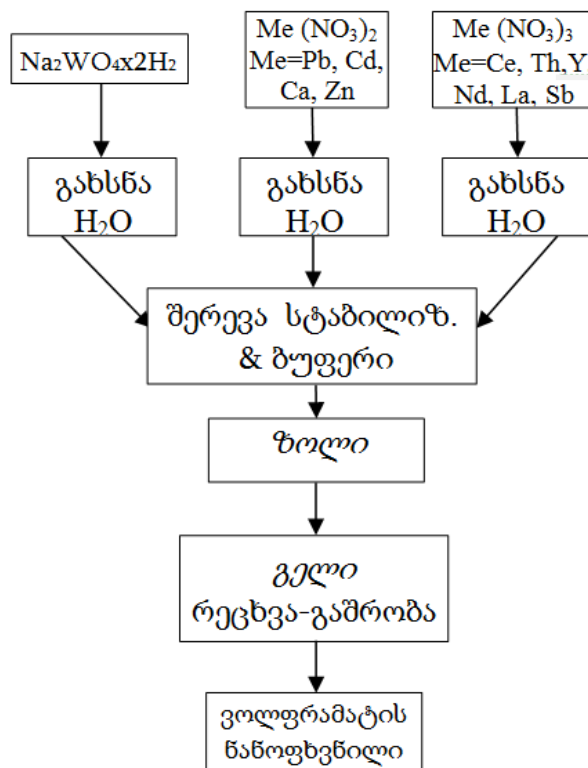
YAG ნანოფხვნილი მიღებული იქნა მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდით. იტრიუმის ოქსიდის ( $Y_2O_3$ ), ალუმინის ნიტრატის ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) და ცერიუმის ოქსიდის ( $Ce_2O_3$ ) აზოტმქავაში გახსნის შემდეგ მოხდა მიღებული ხსნარის დაბალ ტემპერატურებზე გაშრობა. მიღებული მასა გამოიწვა  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე 1 საათიანი დაყოვნებით. ფხვნილის სტრუქტურა და მარცვლოვნობა შემოწმდა ელექტრონული მიკროსკოპსა და რენტგენო-დიფრაქტომეტრის მეშვეობით. ასეთი მეთოდით მიღებული ფხვნილი ორი ფაზისაგან შესდგებოდა. YAG კუბურ ფაზასთან ერთად შეინიშნებოდა ჰექსაგონალური სტრუქტურის YAP. ფხვნილის გამაფხვიერებლად გამოყენებული იყო გლიცინი. მისი მარცვლოვნება ნანოკრისტალური იყო. თუმცაღა მისი ორფაზა სტრუქტურა ხელს უშლიდა შეცხოვრილი ნიმუშის გამჭვირვალობას. არასასურველი მეორე ფაზის აღმოსაფხვრელად ფხვნილი თავიდან გამოიწვა  $1400^{\circ}\text{C}$ -ზე 3 საათიანი დაყოვნებით. მიუხედავად ამისა YAP ჰექსაგონალური ფაზის მოცილება ვერ მოხერხდა. შესაბამისად ამ ფხვნილისაგან შეცხოვრილი მზა ნიმუშებიც ყველა ორფაზიანი იყო და არაგამჭვირვალე. ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ ამისდა მიუხედავად ნიმუშებს ქონდათ საკმაოდ კარგი ნათება. როგორც შემდგომმა კვლევებმა გვიჩვენა, მიზეზი არასუფთა სტრუქტურისა იყო ალუმინის ნაკლებობა სისტემაში. ჰიგროსკოპულობის გამო, ალუმინის ნიტრატი, კრისტალურ წყალთან ერთად შეიცავდა დამატებით წყალს ტენის სახით. ამიტომ შემდგომი ქიმიური ექსპერიმენტის დროს ალუმინის ნიტრატი აღებული იქნა მეტობით.  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე 1 საათიანი სინთეზის შედეგად მიღებული ფხვნილი გამოვიდა ერთფაზა ნანოკრისტალური სტრუქტურის და ძალზედ კარგი ნათებით ხასიათდებოდა.

ასევე ერთფაზა სტრუქტურის მქონე ფხვნილის მისაღებად საწყის კომპონენტად ვიენებდით სუფთა ალუმინს, რაც საშუალებას გვაძლევდა უკეთ დავეცვა კომპონენტთა თანაფარდობა სტრუქტურაში. აქაც გამაფხვიერებლად გამოვიყენეთ გლიცინი და  $900^{\circ}\text{C}$  -ზე 1 საათიანი

სინთეზის შემდეგ მიღებული ფხვნილი იყო ნანო სტრუქტურის და საკმაოდ კარგი ნათებით. ყველა ექსპერიმენტში მადლოპირებელ ელემენტად გამოყენებული იყო ცერიუმი 0,1%-ის ოდენობით YAG –ის მიმართ.

### 2.3.5. ვოლფრამატების ( $PbWO_4$ , $CdWO_4$ , $CaWO_4$ , $ZnWO_4$ ) მიღების მეთოდიკა

ნანოკრისტალური ვოლფრამატების ფხვნილები მიღებული იყო ზოლ-გელ, თანადალექვის და კომბინირებული მეთოდების გამოყენებით. სქემატური სახე მოდიფიცირებული ზოლ-გელ პროცესისა მოცემულია სურ.4.



სურ. 4 ვოლფრამატის ნანოფხვნილის მოდიფიცირებული ზოლ-გელ პროცესის სქემა.

ცხრილი 1-ში, ტყვიის ვოლფრამატის მაგალითზე, მოყვანილია სხვადასხვა რეაქტივების გამოყენების შესაძლებლობა ნანოკრისტალური ვოლფრამატების ( $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ) მისაღებად. მიღების მეთოდიკა შემდეგში მდგომარეობდა:

I. 1 გ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ხსნით 5 მლ წყალში და ვამატებთ 50 გ პროპანოლს ( $65 \pm 70^\circ\text{C}$ ). მიღებულ ხსნარს ვაწვეთებთ 1 გ  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  გახსნილს 5 მლ წყალში. ხსნარს ვურევთ მაგნიტურ მომრევეზე 1 სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ ვაცივებთ ოთახის ტემპერატურამდე და დეკანტაციით ვაშორებთ სარეაქციო სითხეს. დარჩენილ ნალექს ვრეცხავთ ეთილის სპირტით ( $3 \times 10$ მლ), ვაშრობთ  $40-50^\circ\text{C}$ -ზე და ვაკუუმირებით (1სთ,  $150^\circ\text{C}$ ) ვაცილებთ დარჩენილ ორგანულ ნაერთებს. მიიღება მოყვითალო-თეთრი ამორფული PWO-ს ფხვნილი.

II. 1 გ გ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ვხსნით 5 მლ წყალში და  $25^\circ\text{C}$ -ზე ვამატებთ 70 მლ დიოქსანს. სარეაქციო ნარევეს მორევის პირობებში ვუმატებთ 4 მლ  $\text{NH}_4\text{OH}$ -ის 25% ხსნარს, შემდეგ ვაწვეთებთ 0.8 გ ამონიუმის ვოლფრამატის  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  წყალხსნარს. ხსნარის ტემპერატურას თანდათანობით ვზრდით  $60^\circ\text{C}$ -მდე და ვურევთ 2 სთ. მიღებულ ნალექს ვრეცხავთ ეთილის სპირტით ( $3 \times 10$ მლ), ვაშრობთ და შემდგომი ვაკუუმირებით (1სთ,  $150^\circ\text{C}$ ) ვღებულობთ ამორფულ PWO-ს ფხვნილს.

კრისტალური PWO-ს ფხვნილები მიიღება იგივე პირობებში ორგანული გამხსნელების რაოდენობის ორჯერ შემცირების შედეგად ან ამორფული ფხვნილების გახურებით  $300-800^\circ\text{C}$ -ზე 1 სთ-ის განმავლობაში.



**ცხრილი 1. ამორფული და კრისტალური PWO-ს მიღების პირობები  
(რეაქციის ხანგრძლივობა 1-3სთ, T=60-70°C)**

N	გამოყენებული რეაქტივები		ორგანული გამხსნელები	რეაგენტების, გამხსნელებისა და წყალს შორის თანაფარ.	წარმოქმნილი მყარი მასა	ამორფ. ფაზის დაკრისტალების დაწყების ტემპ.
	ვოლფრამის ნაერთები	ვოლფრამის ნაერთები				
1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.აც.*	1 : 1 : 5 : 5	კრისტ.	–
2	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.აც.*	1 : 1 : 5 : 25	კრისტ.	–
3	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.აც.*	1 : 1 : 5 : 50	ამორფ.	>200°C
4	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	პროპ.2*	1 : 1 : 5 : 25	კრისტ.	–
5	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	პროპ.2*	1 : 1 : 5 : 50	ამორფ.	>200°C
6	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	დიმ.ფორ.*	1 : 1 : 5 : 25	კრისტ.	–
7	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	დიმ.ფორ.*	1 : 1 : 5 : 100	ამორფ.	280°C
8	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ნბს*	1 : 1 : 5 : 30	კრისტ.	–
9	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ნბს*	1 : 1 : 5 : 60	ამორფ.	>300°C
10	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 60	ამორფ.	>200°C
11	PbCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 30	კრისტ.	–
12	Pb(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 30	კრისტ.	–
13	Pb(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 30	ამორფ.	>200°C
14	Pb(OH) <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> +NH <sub>3</sub>	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 60	ამორფ.	>200°C
15	Pb(OH) <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> +NH <sub>3</sub>	ეთ.გლ.*	1 : 1 : 5 : 30	კრისტ.	–
16	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	დიეთ.ამ.*	1 : 1 : 5 ::30	კრისტ.	–
17	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	დიეთ.ამ.*	1 : 1 : 5 : 60	ამორფ.	>200°C
18	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	დიეთ.ამ.*	1 : 1 : 5 : 30	კრისტ.	–
19	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	დიოქს.*	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფ.	320°C
20	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	დიოქს.*	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფ.	320°C
21	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	დიოქს.*	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფ.	320°C
22	PbCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ლღობა 290°C	1 : 1.1	კრისტ.	–
23	PbCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O	გლიც.* 150°C	1 : 1.1 : 50	კრისტ.	–
24	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	WCl <sub>6</sub>	პროპ.-2*	1 : 1.2 : 5 : 50	PbWO <sub>3</sub> + WO <sub>3</sub>	

\*- ეთ. აც. - ეთილაცეტატი; პროპ.-პროპანოლი; დიმეთ.ფორმ.- დიმეთილფორმამიდი; ნ.ბ.ს. - ნ.ბუთილის სპირტი; ეთ. გლ.- ეთილენგლიკოლი; დი.ეთ.ამ- დიეთანოლამინი დიოქ.- დიოქსანი; გლ. გლიცერინი.

## 2.4. სალი მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილის მიღების მეთოდика

### 2.4.1. ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის (TiC) მიღება:

#### - უროტროპინის გამოყენებით

ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის მისაღებად ჩატარებული კვლევის გარკვეულ ეტაპზე ერთერთ საწყის კომპონენტად შერჩეული იყო ტიტანის (III) ქლორიდის 15%-იანი წყალხსნარი. მიღებულია ნაერთები ზოგადი ფორმულით  $(AmH)_4[Ti(OH)_xCl_y]Cl \cdot nH_2O$  (სადაც AmH- გუანიდინის, ამინოგუანიდინის და პიპერიდინის კათიონებია,  $x+y=6$ ,  $n=0,2,5$ ). იმის გამო, რომ მოცემულ პირობებში  $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$  იონიდან წყლის სრული გამოძევება და  $[TiCl_6]^{3-}$  ანიონის წარმოქმნა ვერ ხერხდება, მიღებული ნაერთების თერმოქიმიური სინთეზით ტიტანის კარბიდის მიღებაც შეუძლებელი ხდება (Ti-O ბმის აპრიორი არსებობის გამო). რადგანაც Ti-O ბმა ხელის შეშლელია დაბალ ტემპერატურებზე ტიტანის კარბიდის მისაღებად, ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა ტიტანის უჟანგბადო კომპლექსური ნაერთის მიღება. ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე გადავწყვიტეთ თერმოქიმიური სინთეზის სთვის კაზმად გამოგვეყენებინა  $(NH_4)_2[TiF_6]$  და უროტროპინისაგან (Ur =  $C_6H_{12}N_4$ ) მიღებული ნარევი.

ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის მისაღებად ჩატარებული თერმოქიმიური სინთეზით დადგინდა, რომ  $(NH_4)_2[TiF_6]$  და უროტროპინისაგან მიღებული კაზმი, ტიტანის კარბიდს არ იძლევა. ხოლო კაზმზე კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის დამატებისას TiC წარმოიქმნება. თუ რა განაპირობებს მიღებულ კაზმზე კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის დამატებით TiC წარმოქმნას და როგორ შეიძლება მივიღოთ TiC კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის გამოყენების გარეშე, ამ საკითხების გადასაწყვეტად საჭიროა სისტემის შემადგენელი კომპონენტების აღნაგობაში გარკვევა.

რადგანაც, ნანოკრისტალური ფხვნილებისათვის შეუძლებელია აღნაგობის უშუალოდ შესწავლა, საჭიროდ ჩავთვალეთ პარალელურად

შეგვექმნა მოდელური სისტემები და მათ საფუძველზე აგვეხსნა დაბალ ტემპერატურებზე ტიტანის კარბიდის მიღების შესაძლო მექანიზმი. ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე გადავწყვიტეთ კობალტის და ნიკელის ქლორიდის უროტროპინიანი ნაერთისათვის, ხოლო უროტროპინის კათიონის შესწავლის მიზნით კი უროტროპინის მონოჰიდროქლორიდისათვის მიგველო რენტგენოსტრუქტურული ანალიზისათვის გამოსადეგი მონოკრისტალები. შეგვესწავლა მათი აღნაგობა და მოსალოდნელი წყალბადური ბმების განაწილების სქემა.

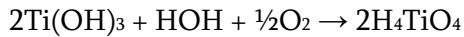
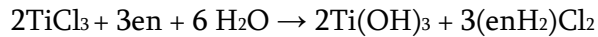
წყალხსნარებში მოდელური სისტემებიდან  $\text{CoCl}_2(\text{Ur})_2\text{H}_2\text{O}$  ვარდისფერ კრისტალებთან ერთად მოგვიანებით გამოიყოფა ლურჯი შეფერილობის კრისტალები. ლურჯი ფერის ფაზისა და პირდაპირი სინთეზით მიღებული ნაერთის დიფრაქტოგრამები იდენტურია. ყურადღება მისაქცევია ის ფაქტი, რომ როგორც დაბალ ვაკუუმში, ასევე  $50^\circ\text{C}$ -ზე ხდება  $\text{CoCl}_2(\text{Ur})_2\text{H}_2\text{O}$  კრისტალების ვარდისფერიდან ლურჯ შეფერილობაში შეუქცევადი გადასვლა. რაც უდაოდ დაკავშირებულია კომპლექსის შედგენილობისა და აღნაგობის ცვლილებასთან. ანალოგიური მოდელური სისტემები მიღებულია ნიკელის ქლორიდისთვისაც. რენტგენოფაზური ანალიზით დაგენილია კობალტის და ნიკელის ქლორიდის უროტროპინიანი ნაერთების იზოსტრუქტურულობა.

ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის ფხვნილის მიღებისათვის, ხდებოდა სინთეზირებული ტიტანის კომპლექსური ნაერთების დაბალტემპერატურული პირობიზი ( $800-900^\circ\text{C}$ ) არგონისა და წყალბადის ნაკადის გამოყენებით.

- ***TiCl<sub>3</sub> გამოყენებით***

ამ მიზნით შესწავლილია ეთილენდიამინისა  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (en) და  $\text{TiCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ს წყალხსნარის ურთიერთქმედება სახვადასხვა pH-ის პირობებში. დადგინდა, რომ M:en მორეაგირე კომპონენტების 2:1, 1:1, 1:2 და 1:3 მოლური თანაფარდობისას და en-ის სიჭარბისას იასამნისფერი

ხსნარიდან ხდება ამავე შეფერილობის  $Ti(OH)_3$ -ის ნალექის გამოყოფა, რომელიც ჰაერზე დაყოვნებით თეთრ რენტგენულად ამორფულ ორთოტიტანმჟავად ( $H_4TiO_4$ ) გარდაიქმნება. აღწერილი გარდაქმნების ამსახველი ქიმიური რეაქციების განტოლებები შეიძლება ასე გამოისახოს:



**სინთეზი.** ადუქტების მიღება ხდება  $TiCl_3$ -ის 15%-იან წყალხსნარზე ორგანული მარილის წყალხსნარის დამატებით. ხსნარების დაყოვნების ან წყლის აბაზანაზე ამოშრობის შედეგად ხსნარებიდან ხდება თეთრი ფერის ფხვნილის გამოყოფა.

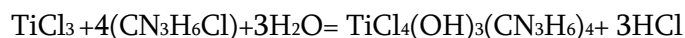
$TiCl_4(OH)_3(CN_3H_6)_4$  (სადაც  $CN_3H_6^+$  გუანიდინის კათიონია) ნაერთის სინთეზი: 10 მლ. წყალში გახსნილ 1,92 გ. გუანიდინის ჰიდროქლორიდის და 10 მლ.  $TiCl_3$ -ის 15%-იან წყალხსნარის შერევის შედეგად მიღებულ იასამნისფერ ხსნარს ვტოვებდით ჰაერზე საკრისტალიზაციოდ. დაახლოებით 15 დღის შემდეგ ხსნარი იღებს მოყვითალო-მომწვანო შეფერილობას და შემდგომი დაყოვნებით მისგან გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი. მიღებული ნალექი წყალში უხსნადია, შეიცავს ტიტანს, ქლორს და ორგანულ ნივთიერებას.

$TiCl_4(OH)_3(CN_3H_6)_4$  შედგენილობის ნაერთისათვის

გამოთვლილია %: Ti= 8,87; C = 8, 87; H = 4,99; N = 31,05

მიღებულია %: Ti= 9,29; C = 8, 77; H = 4,51; N = 29,94

ნაერთის წარმოქმნის ქიმიური რეაქციის განტოლება შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით



$TiCl_3(OH)_4(CN_4H_7)_4 \cdot 5H_2O$  (სადაც  $CN_4H_7^+$  ამინოგუანიდინის კათიონია) ნაერთის სინთეზი: 10 მლ. წყალში გახსნილ 1,65 გ. ამინოგუანიდინის ჰიდროქლორიდის და 5 მლ.  $TiCl_3$ -ის 15%-იან წყალხსნარის შერევის შედეგად მიღებულ იასამნისფერ ხსნარს ვტოვებდით ჰაერზე საკრისტალიზაციოდ. დაახლოებით 7 დღის შემდეგ ბაცი იისფერი

შეფერილობის ხსნარიდან იწყება თეთრი ფერის ნალექის ინტენსიური გამოყოფა და მეორე დღეს ხსნარი მთლიანად გარდაიქმნება თეთრი შეფერილობის ფხვნილად. მიღებული ფხვნილი წყალში უხსნადია, შეიცავს ტიტანს, ქლორს და ორგანულ ნივთიერებას.

$\text{TiCl}_3(\text{OH})_4(\text{CN}_4\text{H}_7)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  შედგენილობის ნაერთისათვის

გამოთვლილია %: Ti = 7,85; C = 7,85; H = 7,20; N = 36,66

მიღებულია %: Ti = 7,86; C = 7,93; H = 7,56; N = 37,07

ნაერთის წარმოქმნის ქიმიური რეაქციის განტოლება შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით



$\text{TiCl}_6(\text{OH})(\text{C}_5\text{NH}_{12})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (სადაც  $\text{C}_5\text{NH}_{12}^+$  პიპერიდინის კათიონია)

ნაერთის სინთეზი: 10 მლ. წყალში გახსნილ 2,42 გ. პიპერიდინის ჰიდროქლორიდის და 10 მლ.  $\text{TiCl}_3$ -ის 15%-იან წყალხსნარის შერევის შედეგად მიღებულ იასამნისფერ ხსნარს ვტოვებდით ჰაერზე საკრისტალიზაციოდ. დაახლოებით 30 დღის შემდეგ ხსნარი ისევ უცვლელია. წყლის აბაზანაზე ამოშრობით მიიღება თეთრი შეფერილობის ფხვნილი, რომელიც წყალში უხსნადია, შეიცავს ტიტანს, ქლორს და ორგანულ ნივთიერებას.

$\text{TiCl}_6(\text{OH})(\text{C}_5\text{NH}_{12})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  შედგენილობის ნაერთისათვის

გამოთვლილია %: Ti = 7,29; C = 36,47; H = 8,05; N = 8,51

მიღებულია %: Ti = 7,93; C = 36,39; H = 7,12; N = 7,81

ნაერთის წარმოქმნის ქიმიური რეაქციის განტოლება შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით



ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის ფხვნილის მიღებისათვის, ანალოგიურად უროტროპინის გამოყენებისა, წარმოება სინთეზირებული ტიტანის კომპლექსური ნაერთების დაბალტემპერატურული პირობებში (800-900°C), არგონისა და წყალბადის ნაკადის გამოყენებით.

## 2.4.2. მოლიბდენის კარბიდის ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) დაბალტემპერატურული სინთეზის მეთოდика

მოლიბდენის კარბიდი ერთ-ერთი შემაღენელი ნაწილია სალი შენადნობებისა, მხურვალმტკიცე და მხურვალმედეგი მრავალი შენადნობებისა და სხვა კონსტრუქციული მასალებისა. მათგან დამზადებულ დეტალებს მუშაობა უწევთ მძიმე პირობებში: მაღალი ტემპერატურებისა და დატვირთვების ქვეშ. ცხადია მათი მუშაობის საიმედოობა დამოკიდებულია მასალათა საწყის სტრუქტურულ მდგომარეობაზე და იმ ცვლილებებზე, რომლებიც შეიძლება მოხდეს მათი ექსპლოატაციის დროს. ამიტომ მოლიბდენის კარბიდის მიღების ახალი ეკონომიური მეთოდების დამუშავება და მისი სტრუქტურული მდგომარეობის დადგენა ფრიად აქტუალური პრობლემაა.

სტრუქტურულად და მორფოლოგიურად ერთგვაროვანი მოლიბდენის კარბიდის მიღებისათვის აუცილებელია მოლიბდენისა და ნახშირბადის ატომების მაქსიმალური თანაბარი განაწილება საწყის კაზმში. ცხადია ეს შესაძლებელია ხსნარებში. ამიტომ ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა სისტემა:  $\text{MoCl}_5$  – პოლიმერი – გამხსნელი. ძირითად პრობლემას წარმოადგენს მოლიბდენის პენტაქლორიდისა და პოლიმერის საერთო გამხსნელის შერჩევა. შესაძლებელია მოლიბდენის ანჰიდრიდის -  $\text{MoO}_3$  გამოყენება იმ შემთხვევაში თუ პოლიმერი იხსნება ამონიუმის ტუტის წყალხსნარში (პოლივინილის სპირტი, პოლივინილპირიდინი, პოლივინილპიროლიდონი და სხვა). ასეთი სისტემების გამოყენების შემთხვევაში მოლიბდენშემცველი ნაერთი თანაბრად ნაწილდება პოლიმერის ხსნარში, ხოლო გამხსნელის მოშორებით (ვაკუუმირებით) ის ფიქსირდება პოლიმერის მასაში მონომოლეკულურად რაც მტკიცდება რენტგენოსტრუქტურული მონაცემებით (პოლიმერის გელში არ არის წარმოქმნილი  $\text{MoCl}_5$  კრისტალები). მიღებული მასის პიროლიზისას ( $200-900^\circ\text{C}$ ) ადგილი აქვს პოლიმერის აქტიური ნახშირბადის ატომებსა და  $\text{MoCl}_5$  შორის რეაქციას რის შედეგადაც დაბალ ტემპერატურაზე წარმოიქმნება

მოლიბდენის კარბიდი. ჩვენს მიერ ძირითადად გამოყენებული იქნა კარბოჯაჭვური პოლიმერები რომელთა ზოგადი ფორმულაა  $(-CH_2-CRH-)_n$ , აგრეთვე ჟანგბადშემცველი პოლიმერები: სახამებელი და პოლიეთილენგლიკოლი და სხვა. გამხსნელებად გამოყენებულ იქნა 1,2 დიქლორეთანი, დიოქსანი, ქსილოლი, ბენზოლი, ეთილაცეტატი, დიმეთილფორმამიდი, დიმეთილ-სულფოქსიდი, ამონიუმის ტუტის წყალხსნარი და სხვა.

პოლიმერი – მოლიბდენის (V) ქლორიდი კომპოზიციის გახურებისას ადგილი აქვს რთულ ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესებს:

I. პოლიმერის დესტრუქცია მიმდინარეობს როგორც თავისუფალი რადიკალების ასევე იონების წარმოქმნით, ხოლო პოლივინილქლორიდის გამოყენების შემთხვევაში შესაძლებელია იონ-რადიკალების წარმოქმნა.

II. აქტიური ნაწილაკების ურთიერთქმედება  $MoCl_5$  და მისი თანდათანობით აღდგენა და კარბიდის წარმოქმნა.

III. პოლიმერის დესტრუქციის პროდუქტების ურთიერთქმედება  $MoCl_5$  ან მის აღდგენის პროდუქტებთან. პოლიმერების დესტრუქციისას (პოლისტიროლი, პოლიმეთილმეტაკრილატი) ადგილი აქვს მათ დეპოლიმერიზაციას საწყისი მონომერების წარმოქმნით. პოლისტიროლი -  $MoCl_5$  სისტემის პიროლიზისას პროდუქტებში აღმოჩენილი იქნა სტიროლის სხვადასხვა ქლორნაწარმოებიც, რაც შესაძლებელია გამოწვეული იყოს როგორც თავისუფალი რადიკალის მოქმედებით  $MoCl_5$  ან მისი დაშლისას წარმოქმნილი  $Cl_2$  ურთიერთქმედებით დეპოლიმერიზაციის პროდუქტთან - სტიროლთან. ცნობილია, რომ  $MoCl_5 \approx 300^\circ C$  იშლება  $MoCl_4$  და  $Cl_2$ .

IV. პოლიმერების პიროლიზისას ამორფული ნახშირბადის წარმოქმნა.

V.  $MoCl_5$  სუბლიმაცია და თერმული დისოციაცია.

$MoCl_5$  პოლიმერის გელში თანაბარი განაწილება დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე, პოლიმერისა და გამხსნელის ბუნებაზე. აღმოჩნდა, რომ ეთილაცეტატში და დიმეთილფორმამიდში სისტემა პოლივინილქლორიდი

- MoCl<sub>5</sub> წარმოქმნის მდგრად გელებს მაშინ როდესაც მასური თანაფარდობა >0,3. უფრო მცირე მასური თანაფარდობის შემთხვევაში ადგილი აქვს ხსნარიდან პოლიმერის გამოლექვას. ამრიგად, მოლიბდენის კარბიდის დაბალტემპერატურული სინთეზი პოლიმერთა ხსნარების გამოყენებით მოითხოვს გახსნისა და პიროლიზის ოპტიმალური პირობების დადგენას. ქვემოთ მოყვანილ ექსპერიმენტალურ ნაწილში მოცემულია შესაბამისი კომპოზიციის მიღების მეთოდები, პიროლიზის პირობები და მიღებული კარბიდის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგები.

1. პოლიიზობუთილენი - მოლიბდენის (V) ქლორიდი.

შესაბამისი კომპოზიცია მიღებული იქნა დაბალმოლეკულური პოლიიზობუთილენის [-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> (M=15000-21000) და MoCl<sub>5</sub> შერევით 60-70°C ტემპერატურაზე ინერტულ ატმოსფეროში. პოლიიზობუთილენი მოყვითალო ფერის ქელატინის მსგავსი მასაა. MoCl<sub>5</sub> მასში გახსნისას იგი იქცევა შავი ფერის ფისისებრ მასად. წყალბადის არეში 500°C მისი გამოწვით ვლებულობთ ამორფულ მასას, რაც დასტურდება რენტგენოდიფრაქციულად. 800 °C პიროლიზისას მოლიბდენის კარბიდის α-Mo<sub>2</sub>C სტრუქტურა უკვე სრულყოფილადაა ჩამოყალიბებული.

2. პოლისტიროლი - მოლიბდენის (V) ქლორიდი.

პოლისტიროლის (-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-)<sub>n</sub> (M=27000-31000) ქსილოლის 10% ხსნარს მორევის პირობებში ემატება MoCl<sub>5</sub> გამხსნილი დიქლორეთანში (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). მიღებული ბლანტი მასა მუქი ყავისფერია, რომელიც ძნელად შრება ჰაერზე. გამხსნელების ვაკუუმში მოშორებით (20-40 მმ.ვწ.სვ.) მიღებული კომპოზიციის 800°C წყალბადის არეში პიროლიზისას წარმოიქმნება კონგლომერატები, რომლებიც ადვილად იშლება. რენტგენოდიფრაქციულმა კვლევამ აჩვენა, რომ წარმოიქმნება α-Mo<sub>2</sub>C, სხვა ფაზები არ შეიმჩნევა.

3. პოლიმეთილაკრილატი - მოლიბდენის (V) ქლორიდი.

1,2 დიქლორეთანში გახსნილ პოლიმეთილაკრილატის [-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(COOCH<sub>3</sub>)-]<sub>n</sub> (M=250000) და მოლიბდენის პენტაქლორიდის



ხსნარების შერევით მიიღება მუქი ბლანტი მასა, რომელიც ადვილად შრება ჰაერზე და წარმოქმნის მყიფე აფსკებს. მიღებული მასის პიროლიზით 800°C წყალბადის არეში მიიღება კონგლომერატები, რომლებიც ადვილად იშლება. რენტგენოდიფრაქციულმა კვლევამ აჩვენა, რომ ამ შემთხვევაშიც წარმოქმნილია  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C. მოლიბდენის კარბიდის დიფრაქციული პიკების ფორმა და ინტენსივობა პოლიიზობუთილენიდან მიღებული კარბიდის ანალოგიურია.

#### 4. პოლივინილქლორიდი - მოლიბდენის (V) ქლორიდი.

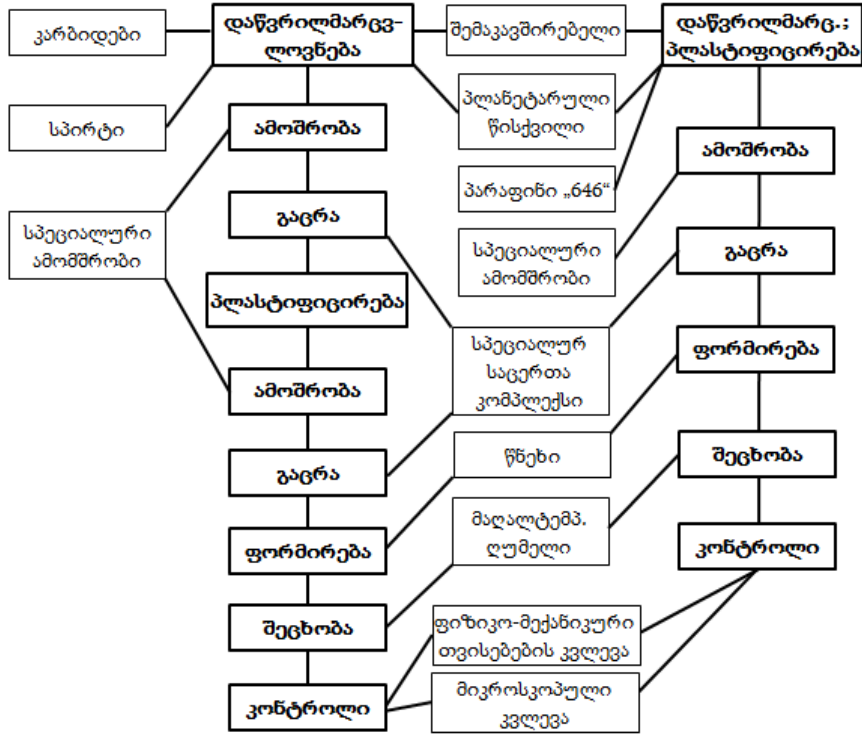
პოლივინილქლორიდის  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  (M=80000) ხსნარს (ეთილაცეტატი) ემატება MoCl<sub>5</sub> გახსნილი დიქლორეთანში. მიღებული მომწვანო ფერის ხსნარიდან გამხსნელების მოშორების შედეგად წარმოქმნილი პოლიმერული კომპოზიციის 500°C გახურებით წყალბადის არეში მიიღებოდა რენტგენულად ამორფული მასა. დიფრაქტოგრამაზე ჩანს მკვეთრად გამოხატული ამორფული გალო. გალო მოთავსებულია  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C ინტენსიური პიკების არეში. ელექტრონოგრაფიულმა კვლევამ აქაც შედეგი ვერ მოიტანა. ფხვნილის კონგლომერატები ძნელად იშლება. 800°C წყალბადის არეში პიროლიზით მიღებული მასის რენტგენოგრამაზე ჩანს საკმაოდ კარგი ინტენსივობის  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C დიფრაქციული პიკები. აქვე შეიმჩნევა დამატებით სუსტი და გაგანიერებული პიკები, რომლებიც შესაძლებელია ინდიცირებული იქნეს როგორც წახნაგცენტრირებული კუბური მესრის მქონე  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>C რეფლექსები. პიკების სუსტი ინტენსივობა და გაგანიერება მიუთითებს იმაზე, რომ მოლიბდენის კარბიდის აღნიშნული სტრუქტურა მცირე რაოდენობითაა და დისპერსიულია. შეიმჩნევა ასევე მკვეთრად გამოხატული ამორფული გალო  $2\theta=41-45^\circ$  საზღვრებში.

აქვე აღვნიშნავთ, რომ პოლივინილქლორიდის დიოქსანში გახსნით და გამხსნელის მოშორებით დარჩენილი მასის 800°C წყალბადის არეში პიროლიზით მიიღება რენტგენულად ამორფული ფხვნილი რომლის მასაც საწყისი პოლიმერის მასის ნახევარია.

### 2.4.3. სალი შენადნობების მიღების მეთოდика

საკოველთაოდ ცნობილია, რომ სალი შენადნობების მიღება ხორციელდება ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდით. წარმოების ტექნოლოგია ითვალისწინებს კომპონენტთა ფხვნილების მიღებას, სალი შენადნობების კაზმის მომზადებას, ფორმირებას, შეცხობას და კონტროლს. სურ. 5-ზე ნაჩვენებია სქემატური სახე სალი შენადნობების მიღების ტექნოლოგიისა. სქემის მარცხენა მხარე წარმოადგენს სტანდარტულ ტექნოლოგიას, ხოლო მისი მარჯვენა მხარე კი ჩვენს მიერ შემუშავებულ მოდიფიცირებულ ტექნოლოგიას. მიუხედავად იმისა, რომ მოდიფიცირებული ტექნოლოგია, აერთიანებს რა დაწვრილმარცვლოვნების და პლასტიფიცირების ოპერაციებს, მნიშვნელოვნად ამარტივებს ტექნოლოგიას და იწვევს საბოლოო პროდუქტის თვისებების გაუმჯობესებას, პლასტიფიკატორის თანაბარი განაწილებისა და ფხვნილთა მარცვლების დაჟანგვისაგან დაცვის გამო, იგი მაინც ვერ აღმოფხვრის იმ პრობლემას, რომელიც დაკავშირებულია ფხვნილთა დაწვრილმარცვლოვნება შერევასთან. როგორც ცნობილია, სალი შენადნობები შესდგება სალი შემადგენელი ნაწილისაგან (კარბიდები, ბორიდები, ნიტრიდები, ოქსიდები და ა.შ.) და შემაკავშირებელი მეტალისგან. სალი შემადგენელი ნაწილი მყიფე მასალებია და ისინი დაწვრილმარცვლოვნებისას, განიცდიან რა მყიფე მსხვრევას, ღებულობენ ნანოზომებს. შემაკავშირებელი მეტალები კი როგორც პლასტიური მასალები, პლასტიური დეფორმაციის შედეგად დაწვრილმარცვლოვნებისას ღებულობენ ფოთლის მაგვარ ფორმებს.

ვინაიდან სალი შენადნობების სალი შემადგენელი კომპონენტის დაწვრილმარცვლოვნება შესაძლებელია ნანოზომებამდე, სასურველი შედეგი შესაძლებელია მოგვცეს დაწვრილმარცვლოვნებული ფხვნილის დაფარვამ შემაკავშირებელი კომპონენტით. თუ კი მოხერხდება ნანოკრისტალური დანაფარების მიღება, მაშინ საშუალება გვექნება მთლიანობაში მივიღოთ ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილები. დაფარვის ერთ-ერთი გავრცელებული მეთოდია ქიმიური

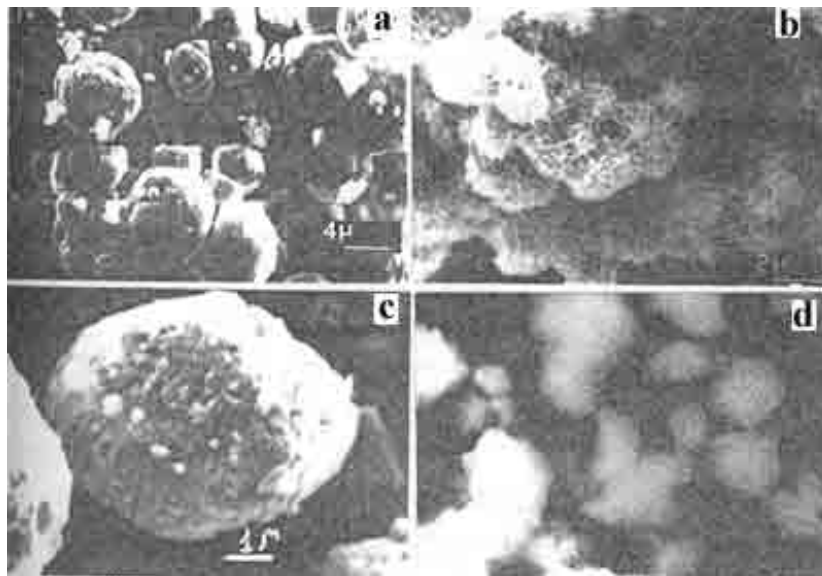


სურ. 5 სალი შენადნობების წარმოების ტექნოლოგიური სქემა.

დაფარვა. ამ მეთოდის გამოყენებისას საჭიროა დასაფარი მასალის წინასწარი მომზადება: ზედაპირის გასუფთავება და გააქტიურება. აგრეთვე დაფარვის დროს კატალიზატორის და აღმდგენელი ქიმიური ნაერთის გამოყენება. როგორც გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, სალი შენადნობების სალ კომპონენტებს გააჩნიათ კატალიზატორული თვისებები და დამატებით ძვირადღირებული კატალიზატორების გამოყენებას არ საჭიროებენ. არ არის ასევე საჭირო ფხვნილთა დამატებითი გასუფთავება და გააქტიურება. კვლევებისას ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო სხვადასხვა ტიპის აღმდგენელები. სურ.6– ზე ნაჩვენებია TiC-Ni ტიპის სალი შენადნობის მაგალითზე, სხვადასხვა აღმდგენელების გამოყენებით მიღებული კაზმის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები. სურათებიდან ვიზუალურად ჩანს, რომ მიიღება საკმაოდ კარგი დანაფარები როგორც ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტისა და ჰიპოსულფიტის ასევე გოგირდმჟავა ჰიდრაზინისა და შაქრის გამოყენებით. მიუხედავად იმისა, რომ დაფარვის პროცესის დროს გამოიყენებოდა საკმაოდ დაბალი ტემპერატურები (50-70°C), რიგ

შემთხვევებში გაძნელებული იყო ნანოკრისტალური დანაფარების მიღება. ნანოკრისტალური დანაფარი მიიღება შაქრის გამოყენებისას. როგორც შემდგომმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, ასეთი კაზმისგან მიღებული შეცხოვრილი სალი შენადნობები არ გამოირჩევიან მაღალი მახასიათებლებით. აღმოჩნდა, რომ დაფარვისას შემაკავშრებელ კომპონენტს თან მისდევდა მინარევები, ძირითადად აღმდგენელისგან, ფოსფორი, გოგირდი, ბორი, ნახშირბადი და სხვა. ეს მინარევები მასიური ნამზადების ზედაპირული დანაფარებისათვის მავნე არ არის, მაგრამ სალი შენადნობებისათვის მიუღებელი აღმოჩნდა.

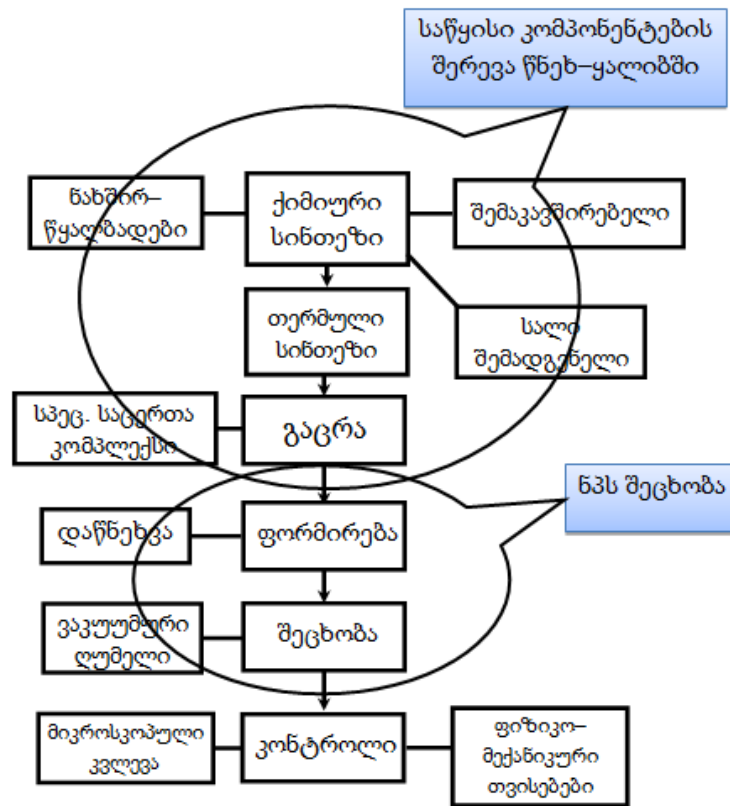
ამრიგად, როგორც ვხედავთ, აღნიშნული ტექნოლოგიები ვერ იძლევა სასურველ შედეგებს. ამ ტექნოლოგიებით მიღებული სალი შენადნობები ხასიათდებიან შედარებით მსხვილმარცვლოვანი სტრუქტურით (რამოდენიმე მიკრონის რიგის) ამიტომ შემუშავებული იქნა ახალი ტექნოლოგია ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილის მისაღებად. ეს მეთოდი ეფუძვნება თერმოქიმიურ სინთეზს. ცხადია, რომ დისპერსიული სისტემის მიღებისათვის საჭიროა დაბალტემპერატურული სინთეზის ჩატარება. ასეთი სინთეზი შესაძლებელია განხორციელდეს



სურ.6. TiC-Ni ტიპის სალი შენადნობის კაზმის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები ნიკელით დაფარვისას სხვადასხვა აღმდგენელების გამოყენებით: a-  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , b-  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , c-  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , d-  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

შესაბამისი ქიმიური ნაერთების მიღებით (ქიმიური სინთეზი) და მათი შემდგომი პიროლიზით (თერმული სინთეზი). კაზმის მიღების ამ ეტაპის შემდეგ სალი შენადნობის მიღების ტექნოლოგიური სქემა ანალოგიურია სტანდარტულისა მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ ამ დროს აღარ არის სჭირო კაზმის დამატებითი პლასტიფიცირება, ვინაიდან ნანოკრისტალური შემაკავშირებელი სალი შენადნობისა ხელს უწყობს წნეხადობას.

სურ.7-ზე ნაჩვენებია შემუშავებული სქემა ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილის მიღებისა. ქიმიური სინთეზი შედარებით მარტივად მიმდინარეობს შესაბამისი ქლორიდების გამოყენებისას. შესაძლებელია ჟანგბადიანი ნახშირწყალბადების გამოყენებაც ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების მიღების გარდა.



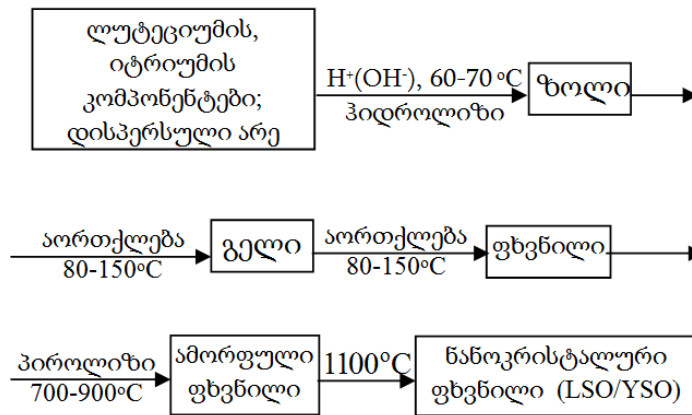
სურ.7. ნანოკრისტალური სალი შენადნობების მიღების ტექნოლოგიური სქემა.

ჩვენ უკვე აღწერილი გვქონდა ნანოკრისტალური კარბიდული მასალების მიღება. თუ კი მათ მისაღებ საწყის მასალებს დაუმატებთ სალი შენადნობების შემაკავშირებლის შესაბამის ქიმიურ ნაერთებს, მაშინ კარბიდებთან ერთად მიიღება მეტალური ნაერთებიც და ამრიგად მზად გვექნება სალი შენადნობების ნანოკრისტალური ფხვნილი. ამ ეტაპზე ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შესაძლებელია მივიღოთ Ti, Mo, W, Ni, Nb და Fe მეტალოორგანული და კომპლექსური ნაერთები, შესაბამისი რეაგენტების ხსნარებისა და ნალღობების გამოყენებით. მიღებული ნაერთები რენტგენოამორფულები არიან. ამიტომ ცალსახად მტკიცება ამათუიმ ნაერთების წარმოშობისა საკმაოდ რთულია. წარმოქმნილი ნაერთის შესახებ ვმსჯელობთ რეაქციის თანმდევი პროცესებისა და ელემენტური ანალიზის მიხედვით. ვიყენებთ აგრეთვე დერევატოგრაფიულ და სპექტრალურ ანალიზს. მიღებული ნაერთების ვარგისიანობის შესახებ უტყუარ პასუხს იძლევა მათი თერმოსინთეზი. სალი შენადნობის კაზმი უნდა შეიცავდეს ვოლფრამის კარბიდის, მოლიბდენის კარბიდის, ტიტანის კარბიდის ან ტიტან-მოლიბდენ-ვოლფრამის-ნიობიუმის რთული კარბიდების და კობალტის, ნიკელის ან ფერონიკელის ნანოფხვნილებს.

### 3. შედეგები და მათი განსჯა

#### 3.1.1. ლუტეციუმის სილიკატები - LSO, LPS

წინამდებარე სამუშაოს ერთერთი მიზანი იყო  $Ce^{3+}$  იონებით დოპირებული ლუტეციუმის სილიკატების ნანოფაზური ფხვნილების მიღების ოპტიმალური მეთოდების შემუშავება და ზოლ-გელ პროცესით მიღებული გელების პიროლიზისას მიმდინარე პროცესების შესწავლა (სურ. 8).

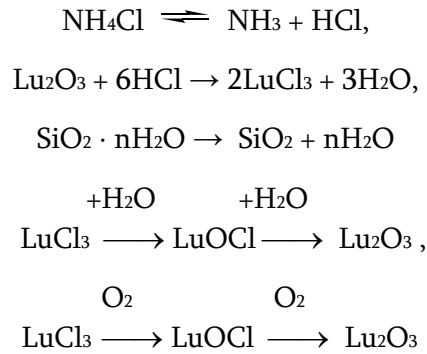


სურ. 8. ლუტეციუმისა და იტრიუმის სილიკატების ნანოფხვნილის მიღების ზოლ- გელ პროცესის სქემა

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა ლუტეციუმის (III) ოქსიდის წარმოქმნის მექანიზმი მოდელური სისტემების მეშვეობით. ამ მიზნით სილიკატების სინთეზი ანალოგიურ პირობებში ჩატარდა  $LuCl_3$ ,  $Lu(NO_3)_3 - NH_4Cl$ ,  $Lu_2O_3 - NH_4Cl$ ,  $LuCl_3 - SiO_2 \cdot nH_2O$  თერმული დამუშავება როგორც ჰაერზე, ასევე ინერტულ ატმოსფეროში. აღმოჩნდა, რომ ინერტული აირის ნაკადში ლუტეციუმის (III) ქლორიდი თანდათანობით სუბლიმირდება და ეს პროცესი უფრო ინტენსიური ხდება  $600^\circ C$ . რეაქტორის ცივ ადგილებზე დაკონდენსირებული თეთრი ნალექის რენტგენული დიფრაქტოგრამა სრულყოფილ  $LuCl_3$  ფაზას შეესაბამება. ჟანგბადის თანაობისას კი ოთხივე მოდელური სისტემა საბოლოოდ წარმოქმნის  $Lu_2O_3$ .

ამგვარად, პიროლიზის პროცესში ქლორის ატომები იწვევენ  $Lu : Si$  თანაფარდობის დარღვევას, ე.ი. სარეაქციო არეში მცირდება ლუტეციუმის

შემცველობა, რის გამოც მიიღება არა ერთფაზიანი სილიკატები, არამედ LSO, LPS, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და SiO<sub>2</sub> ნარევი. ზოლ-გელ პროცესში ისეთი სისტემების გამოყენებისას, როგორცაა Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>— Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>—HCl—H<sub>2</sub>O, LuCl<sub>3</sub>— Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> — NH<sub>4</sub>OH— H<sub>2</sub>O ან Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>— SiCl<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O წარმოქმნილი HCl ან NH<sub>4</sub>Cl გარკვეული რაოდენობით ადსორბირდებიან სილიციუმის მჟავის გელში. ასეთი გელის პიროლიზისას ადგილი აქვს შემდეგ გარდაქმნებს:



სარეაქციო არიდან ლუტეციუმის (III) ქლორიდის სუბლიმაცია დამოკიდებულია დროსა და ტემპერატურაზე, შესაბამისად, პიროლიზის პროცესის სწრაფი ჩატარება 700-900°C-ზე მნიშვნელოვნად ამცირებს მის დანაკარგს. სწრაფი გახურების მეთოდის არსი შემდეგში მდგომარეობს: ზოლ-გელ პროცესით მიღებული გამშრალი ფხვნილი შეაქვთ 900-1000°C-მდე გაცხელებულ ღუმელში. ნიმუშის სწრაფი გახურებისას HCl და NH<sub>4</sub>Cl სწრაფად დესორბირდებიან გელიდან. შესაბამისად, ადგილი არ აქვს სარეაქციო ნარევის კომპონენტების ქლორირებას. ამ მეთოდის ოპტიმიზაციით შესაძლებელი გახდა ქლორშემცველი სისტემებიდან ერთფაზიანი LSO და LPS მიღება.

როგორც ჩანს ცხრილებიდან (ცხრილი 2, ცხრილი 3) ერთფაზიანი LSO ან LPS მიიღება მხოლოდ ლუტეციუმის ნიტრატის გამოყენების შემთხვევაში, ხოლო ქლორშემცველ სისტემებში ადგილი აქვს LSO, LPS, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და SiO<sub>2</sub> ნარევების წარმოქმნას. ანალოგიური შედეგია მიღებული კატალიზატორად მარილმჟავის ან ქლორის მჟავის გამოყენებისას. გელის პიროლიზისას ლუტეციუმის (III) ოქსიდის



წარმოქმნა აშკარად მიუთითებს ქლორის ატომების მნიშვნელოვან როლზე ნარევის ჩამოყალიბებაში.

**ცხრილი 2. LSO სინთეზი ლუტეციუმის და სილიციუმის სხვადასხვა ნაერთების გამოყენებით სადისპერსიო არე:  $C_2H_5OH + H_2O = 4 : 1$ ;  $T_{ჰიდროლიზის} = 60$  წთ,  $t^{\circ} = 60-70^{\circ}C$ .  $v(Lu) : v(Si) = 2 : 1$ ;  $\omega(Ce^{3+}) = 0,1\%$  (at) სილიკატების სინთეზის დრო 3 სთ**

	ლუტეციუმის ნაერთი	სილიციუმის ნაერთი	ჰიდროლიზის კატალიზატორები	გელის გაშრობის ტემპერატურა	სილიკატის სინთეზის ტემპერატურა	წარმოქმნილი ნაერთი
1.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	150-200	1100	LSO
2.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-32	HNO <sub>3</sub>	150-300	1100	LSO
3.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	HNO <sub>3</sub>	150-200	1200	LSO
4.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-50	HNO <sub>3</sub>	150-300	1200	LSO
5.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1100	LSO
6.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-32	NH <sub>4</sub> OH	150-300	1100	LSO
7.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1200	LSO
8.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-50	NH <sub>4</sub> OH	150-300	1200	LSO
9.	LuCl <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	150-200	1100	LSO; Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10.*	LuCl <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	150-200	1100	LSO
11.	LuCl <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	HNO <sub>3</sub>	150-200	1100	LSO, Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12.*	LuCl <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	HNO <sub>3</sub>	150-200	1100	LSO
13.	LuCl <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1100	LSO, Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14.*	LuCl <sub>3</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1100	LSO
15.	LuCl <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1100	LSO, Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16.*	LuCl <sub>3</sub>	ეთილსილიკატი-40	NH <sub>4</sub> OH	150-200	1100	LSO
17.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	-	—	1200	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>
18.	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	-	—	1200	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>
19.	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	-	—	1200	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>
20.	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	-	—	1200	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>

\* - ამორფული ფხვნილის სწრაფი გაცხელება (900<sup>0</sup>→1100<sup>0</sup>C, 10 wT)

<sup>0</sup> – რენტგენამორფული SiO<sub>2</sub>

ეთილსილიკატი-32, ეთილსილიკატი-40 და ეთილსილიკატი-50 წარმოადგენენ ტეტრაეტოქსისილანის ჰიდროლიზის შუალედურ პროდუქტებს, რომლებიც შეიცავენ სხვადასხვა მოლეკულური მასისა და სტრუქტურის ოლიგომერებს. რიცხვები 32, 40, 50 მიუთითებენ SiO<sub>2</sub>-ის მასურ წილს პროდუქტში. ცხრილი 2 და ცხრილი 3-დან ჩანს, რომ ეთილსილიკატებისაგან როგორც ტუტე, ასევე მჟავა ჰიდროლიზით მიიღება

**ცხრილი 3. LPS სინთეზი ლუტეციუმის და სილიციუმის სხვადასხვა ნაერთების გამოყენებით სადისპერსო არე:  $C_2H_5OH + H_2O = 4 : 1$ ;  $T_{ჰიდროლიზის} = 60$  წთ,  $t^{\circ} = 60-70^{\circ}C$ .  $v(Lu) : v(Si) = 1 : 1$ ;  $\omega(Ce^{3+}) = 0,5\%$  (at.) სილიკატების სინთეზის დრო 3 სთ**

	ლუტეციუმის ნაერთი	სილიციუმის ნაერთი	ჰიდროლიზის კატალიზატორები	გელის გაშრობის ტემპერატურა	სილიკატის სინთეზის ტემპერატურა	წარმოქმნილი ნაერთი
1.	$Lu(NO_3)_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$HNO_3$	150-200	1100	LPS
2.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-32	$HNO_3$	150-300	1100	LPS
3.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-40	$HNO_3$	150-200	1200	LPS
4.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-50	$HNO_3$	150-300	1200	LPS
5.	$Lu(NO_3)_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$NH_4OH$	150-200	1100	LPS
6.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-32	$NH_4OH$	150-300	1100	LPS
7.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-40	$NH_4OH$	150-200	1200	LPS
8.	$Lu(NO_3)_3$	ეთილსილიკატი-50	$NH_4OH$	150-300	1200	LPS
9.	$LuCl_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$HNO_3$	150-200	1100	$LPS, Lu_2O_3$
10.*	$LuCl_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$HNO_3$	150-200	1100	LPS
11.	$LuCl_3$	ეთილსილიკატი-40	$HNO_3$	150-200	1100	$LPS, LSO, Lu_2O_3$
12.*	$LuCl_3$	ეთილსილიკატი-40	$HNO_3$	150-200	1100	LPS,
13.	$LuCl_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$NH_4OH$	150-200	1100	$LPS, LSO, Lu_2O_3$
14.*	$LuCl_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$NH_4OH$	150-200	1100	LPS
15.	$LuCl_3$	ეთილსილიკატი-40	$NH_4OH$	150-200	1100	$Lu_2O_3, LSO, LPS$
16*	$LuCl_3$	ეთილსილიკატი-40	$NH_4OH$	150-200	1100	LPS
17	$Lu(NO_3)_3$	$SiO_2$	$HNO_3$	-	1200	$Lu_2O_3, SiO_2^0$
18	$Lu_2O_3$	$SiO_2$	$NH_4OH$	-	1200	$Lu_2O_3, SiO_2^0$
19	$Lu(NO_3)_3$	$SiO_2 \cdot nH_2O$	$HNO_3$	-	1200	$Lu_2O_3, SiO_2^0$
20.	$Lu_2O_3$	$SiO_2 \cdot nH_2O$	$NH_4OH$	-	1200	$Lu_2O_3, SiO_2^0$

\* - ამორფული ფხვნილის სწრაფი გაცხელება ( $900^{\circ} \rightarrow 1100^{\circ}C$ , 10 wT);

<sup>0</sup> – რენტგენამორფული  $SiO_2$

ამორფული ფხვნილები, რომელთა პიროლიზით წარმოიქმნება ერთფაზიანი სილიკატები. ხოლო  $LuCl_3$ -ის გამოყენებისას (როგორც ტეტრაეტოქსისილანის შემთხვევაში) ადგილი აქვს რამდენიმე ნაერთის ერთდროულ წარმოქმნას. ამრიგად, ტეტრაეტოქსისილანისა და ეთილსილიკატების გამოყენებით პრაქტიკულად ერთი და იგივე შედეგი მიიღება, შესაბამისად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ სილიციუმის საწყისი ნაერთის აღნაგობა და კონდენსაციის ხარისხი არ ახდენს გავლენას ლუტეციუმის სილიკატების ფაზურ სისუფთავეზე. როგორც ცხრილი 2, ცხრილი 3-დან ჩანს,  $Lu(NO_3)_2 - SiO_2$ ,  $LuCl_3 - SiO_2 \cdot nH_2O$  ერთმანეთთან არ შედიან რეაქციაში  $1100^{\circ}C$ -ზე ხანგრძლივი გახურებითაც (24 სთ). ამ

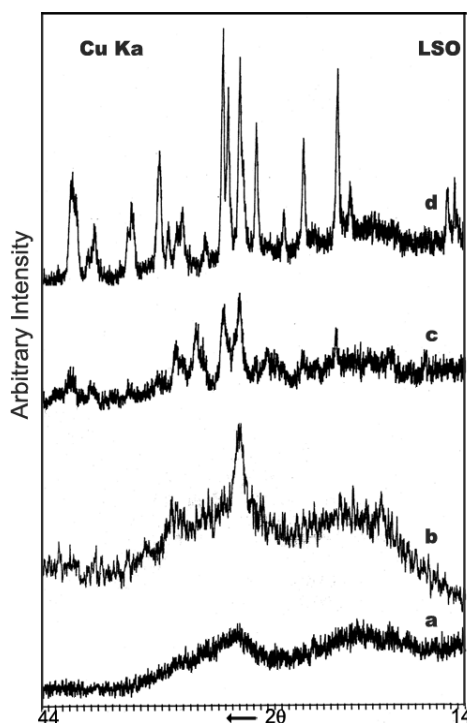
შემთხვევაში მიიღება კრისტალური  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  და რენტგენამორფული  $\text{SiO}_2$ -ის ნარევი. ზემოთ აღნიშნული ფაქტი აშკარად მეტყველებს ზოლ-გელ პროცესის უპირატესობაზე ტრადიციული არაორგანული სინთეზის მეთოდებთან შედარებით.

ზოლ-გელ პროცესში მიღებული გელის თანდათანობითი გახურებით შეიმჩნევა შემდეგი ფაზური გადასვლები: მისი  $900^\circ\text{C}$ -მდე გახურებით წარმოიქმნება ამორფული ფხვნილი (სურ. 9.a). ამ ფხვნილის შემდგომი გახურებით ( $>900^\circ\text{C}$ ) იწყება მისი დაკრისტალება (სურ. 9.b) და  $1100^\circ\text{C}$ -ზე იგი გადადის ნანოკრისტალურ ფაზურ მდგომარეობაში (სურ. 9.c)  $1100^\circ\text{C}$ -ის ზევით იწყება ორთოსილიკატის ნაწილაკების ინტენსიური კრისტალიზაცია, ამიტომ მათი რენტგენოგრამები სრულყოფილ დიფრაქციულ სურათს იძლევა (სურ. 9.d).

თერმული ანალიზით დადგენილია, რომ ამორფულ ფხვნილს, რომელიც მიღებულია  $900^\circ\text{C}$ -მდე პიროლიზით, ახასიათებს წყლის ორთქლის შთანთქმის უნარი (1%). წყლის დესორბცია მიმდინარეობს  $450^\circ\text{C}$ -მდე გაცხელებით. ტემპერატურულ ინტერვალში  $166-188^\circ\text{C}$  შეინიშნება ეგზოთერმული ეფექტის მცირე პიკი. ფხვნილის  $920^\circ\text{C}$ -დან  $1020^\circ\text{C}$ -მდე გახურებისას შეინიშნება 1,5 %-მდე მასის დანაკარგი. რენტგენულ-დიფრაქციული მეთოდით დამტკიცებულია, რომ იგივე ტემპერატურულ ინტერვალში ამორფული ფხვნილიდან მიიღება LSO-ს არასრულყოფილი კრისტალური ფაზა, რომელიც სრულყოფილად ყალიბდება  $1200^\circ\text{C}$ -ზე.

თერმული ანალიზის მეთოდით ზუსტადაა განსაზღვრული აღნიშნული ფაზური გადასვლის ტემპერატურა –  $1192^\circ\text{C}$  (შეინიშნება ეგზოთერმული ეფექტი).  $1200^\circ\text{C}$ -დან  $1300^\circ\text{C}$ -მდე თერმული ეფექტები არ ვლინდება, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ არა აქვს ადგილი LSO-ს ნაწილაკების ზედაპირის გაღობას და ამის შედეგად ნაწილაკების ზომის გაზრდას. შესაბამისად, LSO რჩება ფხვნილის სახით (სურ. 10). აქვე ავღნიშნავთ, რომ ზოლ-გელ პროცესით მიღებული LSO ამორფული ფხვნილის კრისტალიზაციისას არ შეინიშნება LPS-ის ფაზის ჩამოყალიბება

და შემდგომ მისი გადასვლა LSO-ს ფაზაში.



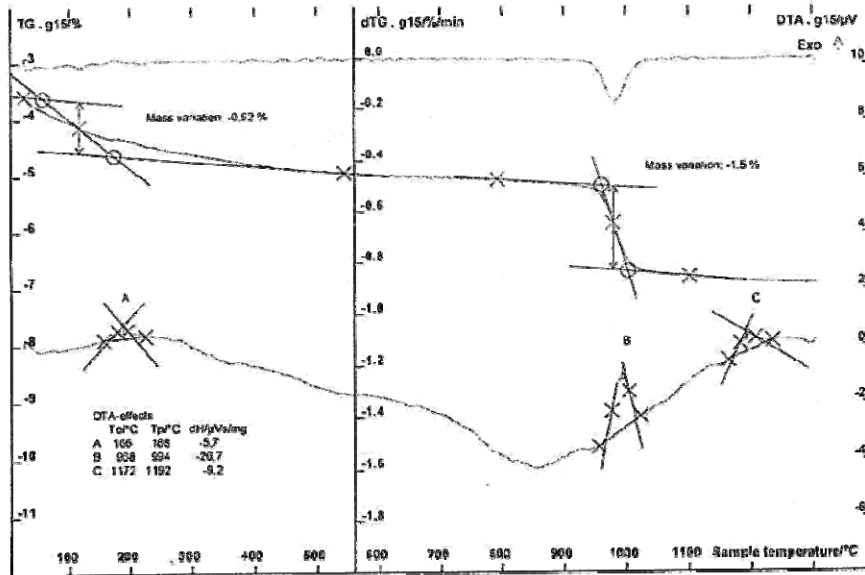
სურ. 9. LSO ფაზის ჩამოყალიბების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: a-800°C, b-900°C, c-1000°C და d-1100°C:

ზემოთ აღწერილი მეთოდით მიღებული ფხვნილების ექსტინქციის და ემისიის სპექტრები, ტომოგრაფიაში გამოყენებული LSO მონოკრისტალების სპექტრის ანალოგიურია. დადგენილია, რომ ლუმინესცენციის ინტენსივობა იზრდება ფხვნილის სინთეზის ტემპერატურის გაზრდით (ე.ი. დაკრისტალების ხარისხის გაზრდით). ანალოგიურად ხორციელდება LPS-ის ფაზის ჩამოყალიბება.

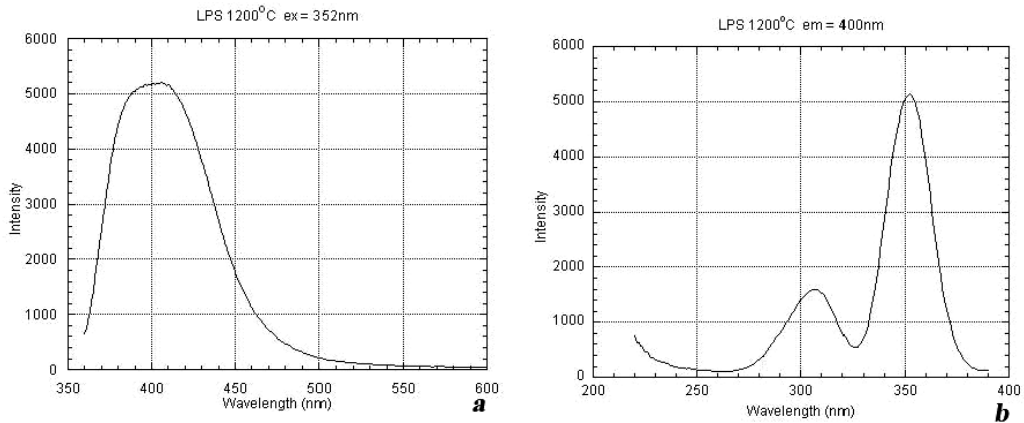
დადგენილია, რომ 0,5 % (ატ.) ცერიუმის  $Ce^{3+}$  იონების შემცველი LPS ნიმუშები აღზნებისას ( $\lambda_{ex} = 352$  ნმ) ინტენსიურად ასხივებენ 380-415 ნმ უბანში ( $\lambda_{em} = 410$  ნმ) (სურ. 11).

შესწავლილ იქნა სილიციუმისა და ლუტეციუმის ნაერთების ბუნების გავლენა LSO და LPS ფაზურ სისუფთავეზე. საინტერესო იყო არადეფიციტური სილიციუმის არაორგანული ნაერთებიდან LSO და LPS სინთეზი. ამჟამად ლიტერატურაში არ მოიპოვება მონაცემები ამონიუმის

ჰექსაფთორსილიკატისა და ნატრიუმის სილიკატის გამოყენების შესახებ LSO და LPS სინთეზებში. ორივე სილიკატი  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \text{Na}_2\text{SiO}_3]$  საკმაოდ



სურ. 10  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  ფხვნილის TG, DTG, და DTA მრუდები მიღებული შემდეგი სისტემიდან  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{HCONH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Ce}^{3+}$ .



სურ. 11. LPS – ის ფხვნილის: a- ემისიის და b-აღზუნების სპექტრები.

იაფია, ამიტომ ისინი ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა დანიშნულების დისპერსიული სილიციუმის დიოქსიდის მისაღებად. ამონიუმისჰექსაფთორსილიკატის ჰიდროლიზი სილიციუმმჟავამდე შესაძლებელია მხოლოდ ტუტე არეში, ნატრიუმის სილიკატისაგან სილიციუმმჟავის მისაღებად კი აუცილებელია მჟავა გარემო. ზემოთ

აღნიშნული სილიკატების საფუძველზე შესწავლილი იქნა ზოლ-გელ პროცესით LSO და LPS სინთეზის შესაძლებლობა. განვიხილოთ პროცესები, რომლებიც მიმდინარეობს LSO (LPS) სინთეზისას ამონიუმის ჰექსაფტოროსილიკატის გამოყენებისას. ზოლ-გელ პროცესით მიღებული გელის პიროლიზით ( $v(\text{Lu}) : v(\text{Si}) = 2:1$ ) LSO-ს მაგივრად მიღებულ იქნა LPS. ნარევი ლუტეციუმის წილის გაზრდით ( $v(\text{Lu}) : v(\text{Si}) = 3,5:1$ ) მიიღება LSO და LPS ნარევი. მაშასადამე, ზოლ-გელ პროცესში ადგილი აქვს ისეთ ქიმიურ პროცესებს, რომლებიც განაპირობებენ სარეაქციო ნარევი (ამორფულ ფხვნილში) ლუტეციუმის თანაფარდობის შემცირებას. მიღებული შედეგების გამომწვევი მიზეზის დადგენის მიზნით გამოკვლეულ იქნა  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  სისტემის ფაზური შედეგნილობა. ჰიდროლიზის შედეგად მიღებულ ნალექში აღმოჩნდა  $\text{LuF}_3$  და სილიციუმმჟავის გელი, ხოლო ფილტრატში  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  და  $(\text{NH}_4)_3\text{Lu}_2\text{F}_9$ . გელის პიროლიზისას ლუტეციუმის ფტორიდის სუბლიმაცია უფრო სწრაფად ხდება, ვიდრე სილიკატის ფაზის წარმოქმნა. ამის შედეგად მნიშვნელოვნად მცირდება Lu:Si თანაფარდობა და წარმოიქმნება LPS და არა LSO. ქიმიური ანალიზით დადგენილია, რომ LPS ფაზა ასევე შეიცავს რენტგენამორფულ სილიციუმის დიოქსიდს.

ფტორის იონების არასასურველი გავლენის თავიდან აცილების მიზნით შემდეგი მეთოდი იქნა შემუშავებული: ამონიუმის ჰექსაფტოროსილიკატის ჰიდროლიზით მიღებული ზოლი გამოყოფილ იქნა ცენტრიფუგის მეშვეობით. გელს რეცხავენ სანამ ფტორის იონები არ მოსცილდება და ხდება გელის ჰომოგენიზაცია ხსნარში სხვა კომპონენტებთან ერთად. ამდენად დადგინდა რომ სილიციუმის მჟავა, როგორც ამონიუმის ჰექსაფტოროსილიკატის პროდუქტი, არის შესაფერისი LSO, LPS სინთეზისათვის. ასევე შესწავლილი იყო ნატრიუმის სილიკატის გამოყენებისას LSO, LPS სინთეზისათვის. ერთფაზა სისტემის ფორმირებისას ერთადერთ პრობლემას წარმოადგენს ფტორის იონები. სილიციუმ მჟავის ზოლი გამოყოფილი იყო ნატრიუმის სილიკატისაგან

ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდების გამოყენებით. ლუტეციუმის შემცველი სარეაქციო არის ჰომოგენიზაციისა და აორთქლების შემდეგ ყალიბდება გელი, რომლის პიროლიზიც იძლევა ერთფაზა LSO ან LPS. ასეთი ტიპის ლუტეციუმის სილიკატის მარცვლოვნობა რამოდენიმე მიკრონის ფარგლებში მერყეობს. ერთერთი მიზეზი ასეთი აგრეგაციისა შესაძლოა იყოს გელში ნარჩენი ნატრიუმის იონების ადსორბცია: მაღალ ტემპერატურებზე ადვილ ღვობადი ნატრიუმის სილიკატი ყალიბდება, რაც განაპირობებს ლუტეციუმის სილიკატის მარცვლების აგლომერირებას.

შესწავლილი იქნა ადვილად დაშლადი დანამატების გავლენა მიღებული ფხვნილების ფაზურ შემადგენლობასა და მორფოლოგიაზე. ასეთი მასალები ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_2)\text{CO}$ , C, ოილიეთილენგლიკოლი, პოლივინის სპირტი, ჟელატინი, ცელულოზა, ამინო წარმოქმნელები და ამინო მჟავები) განიცდიან დაშლას  $150\text{-}500^\circ\text{C}$ -ზე, რის შედეგადაც წარმოიქმნება გაზები ან აქროლებადი ნაერთები. დანამატები შეყვანილი იქნა სარეაქციო ხსნარში ჰიდროლიზის პროცესის დასრულების შემდეგ. ზოლის 1 საათიანი ჰომოგენიზაციისა და აორთქლების შემდგომი პიროლიზის შედეგად წარმოიქმნება გელი 2 სახესხვაობით: 1) თანდათანობითი გახურებით  $20\text{-}1200^\circ\text{C}$  3-5 სთ-ს განმავლობაში, 2) შევიტანოთ ნიმუში პირდაპირ  $900^\circ\text{C}$  -ზე და შემდგომ გავზარდოთ ტემპერატურა  $1200^\circ\text{C}$ -ამდე 10 წთ-ის განმავლობაში (ცხრილი 4). ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული ლუტეციუმის სილიკატის ფაზური სისუფთავე, მარცვლის ზომები და მორფოლოგია დამოკიდებულია რამოდენიმე ფაქტორზე. დადგინდა რომ, რამოდენიმე საწყისი პროდუქტი მიღებული ზოლ-გელ პროცესის დროს ადვილად შეიძლება იქნას მოშორებული თერმული დამუშავების ხარჯზე. გაზები (ამიაკის, ქლორწყალბადის, ორთქლის, ნახშირორჟანგის) გამოეყოფა პიროლიზის დროს რაც ხელს უწყობს დამატებით დაწვრილმარცვლოვნებას და საბოლოოდ მონოფაზური დისპერსიული ფხვნილის ფორმირებას.

**ცხრილი 4. ზოგიერთი დანამატების გავლენა ლუტეციუმის სილიკატის ფაზურ სისუფთავეზე**

კომპონენტები	დანამატები	მიღებული ნაერთი
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}^+$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$^*\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}^+$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	LSO
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	LPS, LSO, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$^*\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	LSO
$^*\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}^+$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	LSO
$\text{LuCl}_3 - \text{ethylsilicate-40} - \text{H}^+$	$(\text{NH}_2)\text{SO}_4$	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	$(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$	LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}^+$	C	LSO, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{LuCl}_3 - \text{ethylsilicate-4} - \text{OH}^-$	peg	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{LuCl}_3 - \text{ethylsilicate-40} - \text{OH}^-$	gelatine	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}^+$	cellulose	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	cellulose	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$
$^*\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	dea	LSO
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{OH}^-$	gl-norv.	LSO, LPS, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$

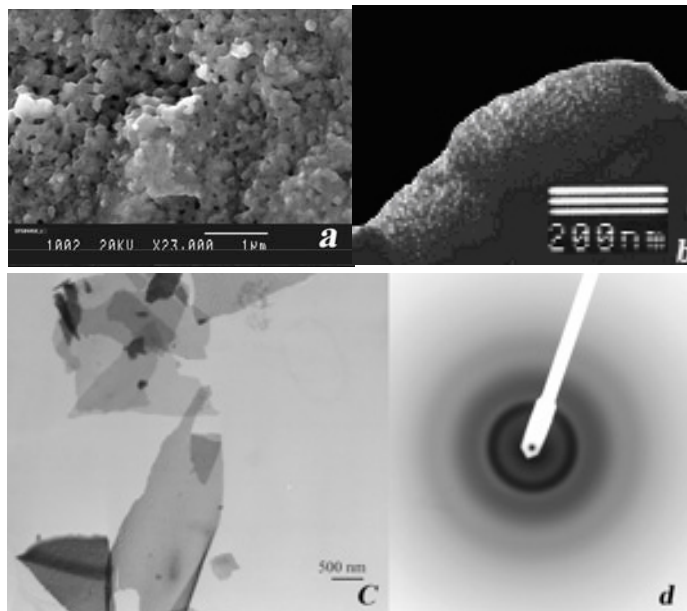
\* - ამორფული ფხვნილის სწრაფი გახურება ( $900^\circ\text{C} \pm 1100^\circ\text{C}$ , 10 წთ)

C - აქტივირებული ნახშირბადი,

peg - პოლიეთილენგლიკოლი,

dea - დიეთანოლამინი, gl-norv. - გლიცინი ნორვალინი

$t_{\text{synthesis}} = 1200^\circ\text{C}$  (3 h),  $\omega(\text{Ce}^{3+}) = 0.1 \pm 0.5\%$ (at.)



სურ. 12 LSO ფხვნილის ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები: a- მიღებული დიმეთილფორმამიდის დამატებით (მემ); b- მიღებული ფორმამიდის დამატებით (მემ); c- მიღებული დიეთანოლამინის დამატებით (მემ); d- ელექტრონული დიფრაქტოგრამა.

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული ზოგიერთი ორგანული და არაორგანული დანამატები ცვლის ფაზურ შემადგენლობას. ორგანული დანამატების გამო იცვლება ფხვნილის მორფოლოგია როდესაც მიიღება



ერთფაზა LSO, LPS. ფორმამიდის დანამატები ხელს უწყობს LSO ფხვნილის აგრეგაციას მრგვალი ტიპის მარცვლებად (10-100ნმ). ზოლ-გელ პროცესის წარმართვისას დიეთანოლამინის არსებობის შემთხვევაში მიღებული გელის პიროლიზით მიიღება LSO-ს თხელი ფირები რომლის სისქე 10-30 ნმ-ია ხოლო სიგრძე რამოდენიმე მიკრომეტრს აღწევს. ფირები ადვილად შესაძლებელია დაიშალოს ნანოზომის მარცვლებად ულტრაბგერითი ტექნოლოგიების გამოყენებით (სურ. 12).

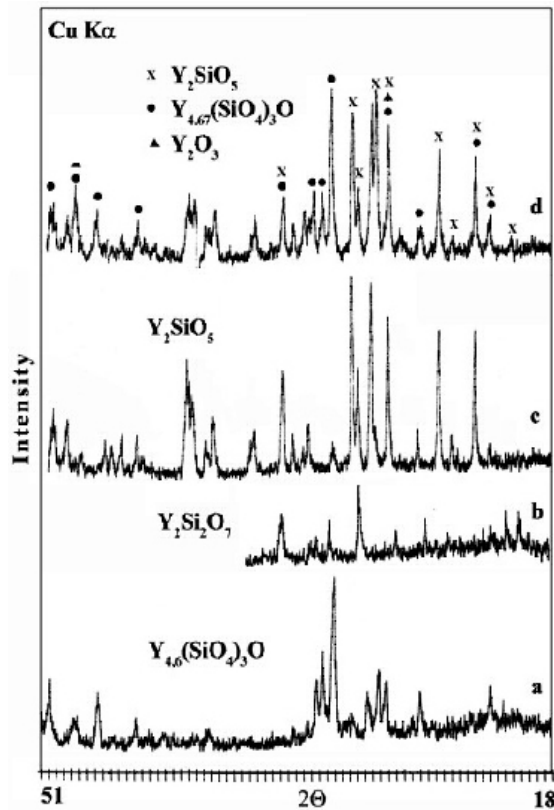
### 3.1.2. იტრიუმის სილიკატი YSO

ცნობილია იტრიუმის სილიკატის რამდენიმე მოდიფიკაცია:  $Y_2Si_2O_7$  მონოკლინური, ტრიკლინური და ორთორომბული სტრუქტურებით; YSO სილიკატი მონოკლინური და ჯერ დაუდგენელი სტრუქტურით;  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  ჰექსაგონალური სტრუქტურით და  $Y_4Si_3O_{12}$  ასევე დაუდგენელი სტრუქტურით. ჩვენს მიერ სინთეზირებული იქნა სხვადასხვა ტიპის იტრიუმის სილიკატი (სურ. 13)  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  (a), იტრიუმის პიროსილიკატი  $Y_2Si_2O_7$  მონოკლინური სტრუქტურით (b), იტრიუმის ოქსიორთო სილიკატი  $Y_2SiO_5$  (YSO) მონოკლინური სტრუქტურით (c). ჩვენმა ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ ნებისმიერი გადახრა განსაზღვრული რეჟიმებიდან ან Y:Si თანაფარდობის დარღვევა იძლევა შერეულ-ფაზოვანი სტრუქტურის ჩამოყალიბებას. ( $Y_2O_3$ ,  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  და YSO). ფხვნილის სტრუქტურული მდგომარეობები შესწავლილი იყო თერმოქიმიური სინთეზის გამოყენებით.

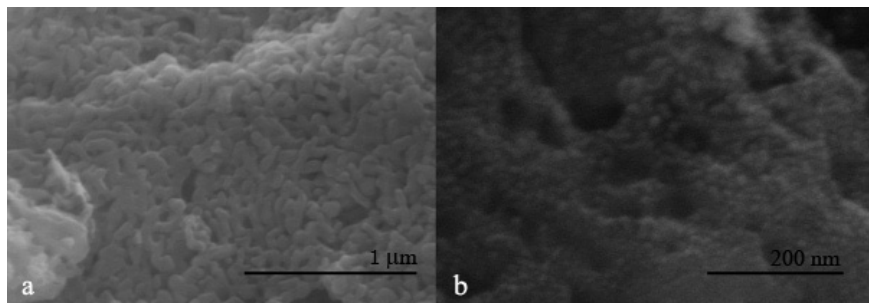
მიღებული ფხვნილების სტრუქტურები შევისწავლეთ რენტგენული დიფრაქტომეტრისა და ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით. ფხვნილის ნანოკრისტალურობა დამოკიდებული იყო მისი გამოწვის რეჟიმებზე, რაც მაღალია ტემპერატურა მით მეტად იზრდებოდა მარცვლების სიდიდე და ფხვნილიც მიიღებოდა მსხვილმარცვლოვანი.

წინასწარ მომზადებული, მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული იტრიუმის სილიკატის ნანოფხვნილი ფორმირებული იყო  $900^{\circ}C$

ტემპერატურაზე, სტრუქტურულ კვლევათა რესპუბლიკურ ცენტრში. სურ. 14-ზე ნაჩვენებია ამ ფხვნილის ელექტრონულ მიკროსკოპული სურათები სადაც ნათლად ჩანს 50-100ნმ კონგლომერატები, რომლებიც თავისმხრივ შედგება 15-20ნმ ზომის მარცვლებისაგან (სურ.14 b) .

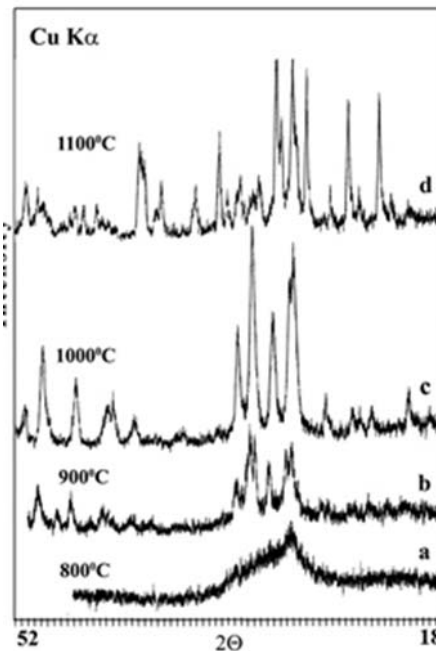


სურ. 13. იტრიუმის სილიკატის ფხვნილის სტრუქტურული სახეცვლილებები: a- $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , b-იტრიუმის პიროსილიკატი  $Y_2Si_2O_7$  მონოკლინური სტრუქტურით, c-იტრიუმის ოქსიორთო სილიკატი YSO მონოკლინური სტრუქტურით, d- შერეული სტრუქტურით



სურ. 14. 900°C-ზე სინთეზირებული YSO ნანოფხვნილის ელექტრონული მიკროსკოპული სურათები.

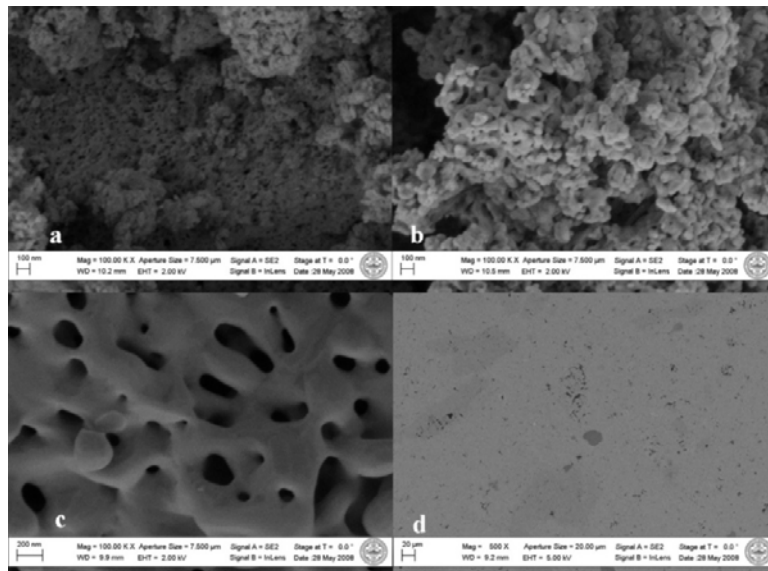
შესწავლილი იყო სხვადასხვა ტემპერატურებზე (1000°C, 1100°C და 1300°C 2 საათის დაყოვნებით) თერმოქიმიური სინთეზის შემდეგ ფორმირებული YSO ფხვნილის სტრუქტურული მდგომარეობა (სურ. 15). რენტგენოდიფრაქციულმა გამოკვლევებმა ცხადყო რომ 800°C-ზე სინთეზის შედეგად მიღებული სილიკატი ამორფულია. ფხვნილის 900°C ტემპერატურაზე სინთეზირების დროს ყალიბდება X1 ტიპის მონოკლინური სტრუქტურა. იგივე ტიპის სტრუქტურა შენარჩუნდა 1000°C რომელიც შეესაბამება PDF-2 მონაცემთა ბაზის # 00-052-1810 სტრუქტურას. X1 ტიპის მონოკლინური სტრუქტურა სტაბილურია 1050°C-ამდე ხოლო ამ ტემპერატურის ზემოთ იგი განიცდის ფაზურ გარდაქმნას და ყალიბდება X2 ტიპის (PDF-2 # 00-036-1476) მაღალტემპერატურულ სტრუქტურად.



სურ. 15 YSO ფხვნილის დიფრაქტოგრამა.

სურ. 16 ნაჩვენებია YSO:Ce<sup>3+</sup> კერამიკის ფხვნილის ელექტრონულ მიკროსკოპული კვლევების შედეგები. ფხვნილი სინთეზირებული იყო სხვადასხვა ტემპერატურებზე. როგორც სურათებიდან ჩანს, ტემპერატურა განაპირობებს ფხვნილის მარცვლების მნიშვნელოვან ზრდას. მაგალითად 900°C-ზე მიღებული ფხვნილის მარცვლების ზომა მერყეობს 12-205მ-ს

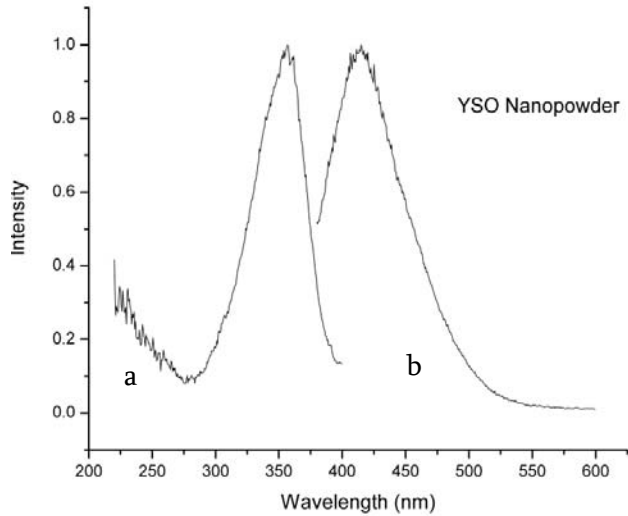
ფარგლებში, 1100°C-ზე უკვე იზრდება 50-70ნმ-ამდე, ხოლო უკვე 1300°C-ზე იტრიუმის სილიკატის მარცვლები იწყებენ შეცხობას და მათი ზომები აღწევს 200-300ნმ-ს. ამიტომ 1300°C იყო მიჩნეული როგორც ოპტიმალური ტემპერატურა შეცხობა-კომპაქტირებისთვის და ცხლად დაწნეხვისთვისაც სწორედ ეს ტემპერატურული რეჟიმი შეირჩა. სურ. 16d-ზე მოცემულია მემ სურათი ცხლად დაწნეხილი ნიმუშისა. 2 საათის ხანგრძლივობით მაღალ ტემპერატურაზე დაწნეხვა შეუძლებელს ხდის ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებას შეცხობილ მზა ნიმუშში. ცხადია ცხლად დაწნეხვის დრო და



სურ. 16 YSO ფხვნილის მემ სურათები სინთეზირებული : a-900°C, b-1100°C, c-1300°C; d- ცხლად დაწნეხილი 1300°C, 2სთ

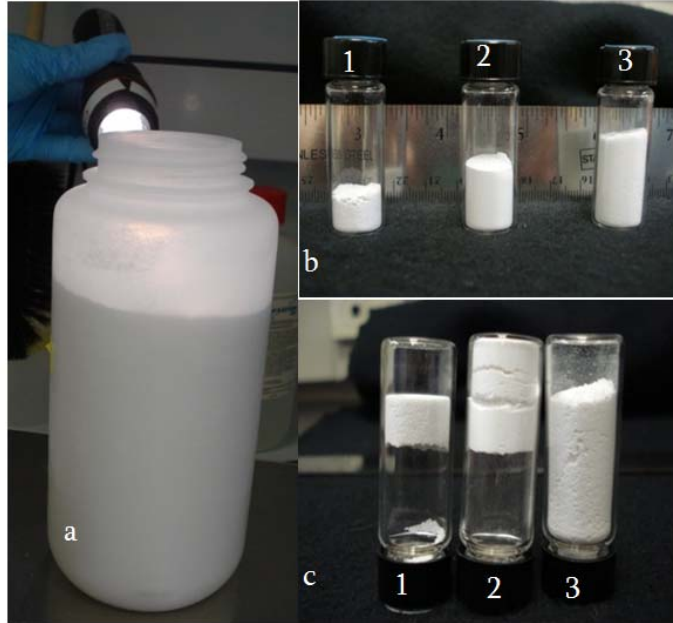
ტემპერატურა კიდევ უფრო ზრდის საწყისი მარცვლის ზომას და საბოლოოდ შეცხობილი ნიმუში გამოდის ჩვეულებრივი არა ნანოსტრუქტურის. ამიტომ, იტრიუმის სილიკატი (YSO), რომელსაც არ აქვს კუბური სტრუქტურა, რჩება გაუმჭვირვალე.

სურ. 17-ზე მოცემულია YSO:Ce<sup>3+</sup> ემისიის სპექტრი (b)  $\lambda_{exc} = 352 \text{ nm}$  ტალღის აღზნების შემთხვევაში და აღზნების სპექტრი (a)  $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$  ტალღის სიგრძეზე. იმისდა მიუხედავად, რომ მადოპირებელი ელემენტი მცირე რაოდენობითაა შეყვანილი (Ce 0.005 %), ფხვნილს აღენიშნება საკმაოდ კარგი გამოსხივების ინტენსიობა.

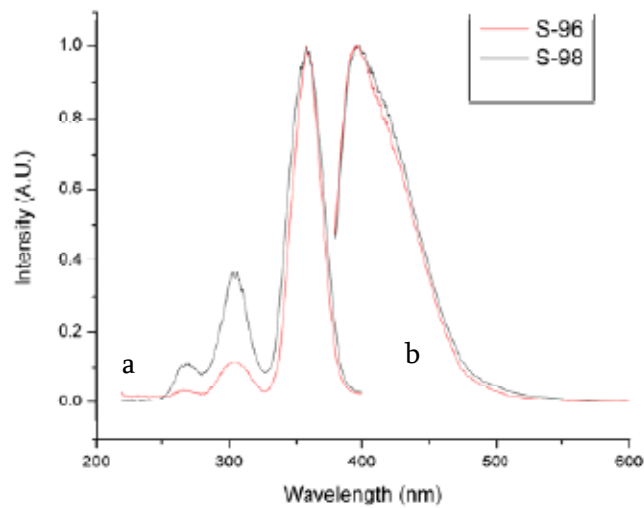


სურ. 17. იტრიუმის სილიკატის ნანოფხვილის: a- აღზნებისა და b-ემისიის სპექტრები

YSO ნანოფხვილის, დაწნეხილი ფხვილის და სტანდარტული ფხვილის (ოქსიდების ნარევი) მოცულობების და სტატიკური თვითდამუხტვის უნარის შედარებებია მოყვანილი სურ. 18-ზე. აღსანიშნავია რომ ნანოფხვილის დანადგარში ჩატვირთვის პროცესი უფრო მარტივი და ენერგო ეკონომიური გამოდგა, ვიდრე სტანდარტული ფხვილის გამოყენებისას. ეს აიხსნება ნანოფხვილის სტატიკური დაუმუხტავობით და დნობის პროცესის უფრო მარტივად წარმართვით. სურ. 19. ზე მოცემულია აღზნებისა და გამოსხივების ფოტოლუმინესცენციის სპექტრი. მადოპირებელი ელემენტებს შორის დიდი სხვაობისდა მიუხედავად, ნათლად ჩანს მონოკრისტალების გამოსხივება-აღზნების სპექტრების განსხვავება. ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვან როლს თამაშობს საწყისი ნანოფხვილის მატრიცაში მადოპირებელი ელემენტის ჰომოგენური განაწილება. ასევე ნანოფხვილიდან გამოზრდილი მონოკრისტალი ხასიათდება მცირედი აღზნებით, დაბალი ტალღის სიგრძეზე, რასაც ვერ ვიტყვით ჩვეულებრივ YSO:Ce 0.1% მონოკრისტალზე.



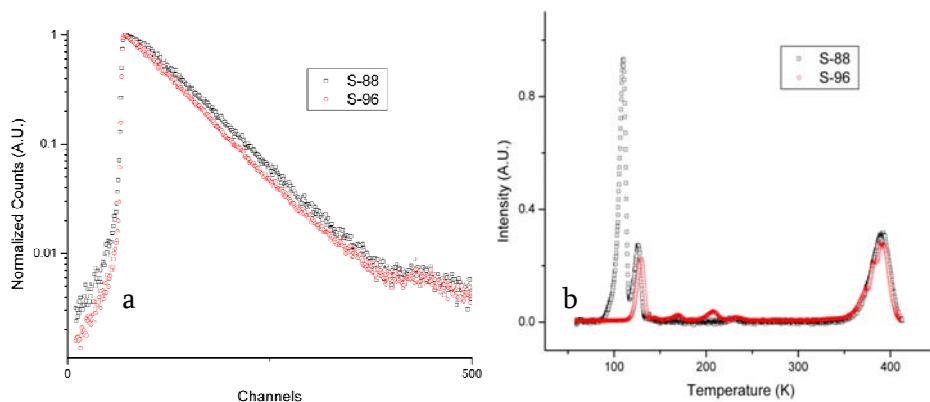
სურ. 18. a - მონოკრისტალის გაზრდისათვის ჩოხრალსკის დანადგარში ცივად ჩატვირთვის შემდეგ დარჩენილი ნანოფხვნილი YSO; b - მოცულობითი შედარება: 1- დაწნეხილი YSO, 2-სტანდარტული YSO, 3- ნანოფხვნილი YSO, c - ფხვნილთა დამუხტვის შედარება: 1- დაწნეხილი YSO, 2-სტანდარტული YSO, 3- ნანოფხვნილი YSO.



სურ. 19. YSO ადგენების –a და გამოსხივების –b ფოტოლუმინესცენციის სპექტრი: S-96 მონოკრისტალი გაზრდილი ნანოფხვნილიდან YSO:Ce 0.005%; S-98 ჩვეულებრივი მონოკრისტალი YSO: Ce 0.005%.

სურ. 20-ზე ნაჩვენებია მილევის დრო და ნათების სპექტრი ტემპერატურასთან მიმართებაში. აქაც შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ ერთი და იგივე მილევის დრო მონოკრისტალებისა რომელთა მადოპირებელი ელემენტებიც ასეთი განსხვავებულია, განპირობებულია ცერიუმის

უკეთესი განაწილებით მატრიცაში. ხოლო ნათების მდგრადობა (სურ. 20b) დაბალტემპერატურებზე ცხადყოფს ნანოფხვნილის უპირატესობას მონოკრისტალის ზრდის პროცესში.



სურ. 20. a- სინათლის მიღების დრო, b.-თერმოლუმინესცენციური სპექტრი S-88 მონოკრისტალი YSO:Ce0.1%, S-96 მონოკრისტალი გაზრდილი ნანოფხვნილიდან YSO:Ce 0.005%.

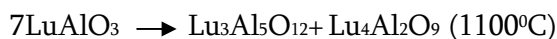
საბოლოოდ, სტანდარტული მეთოდით მიღებული მონოკრისტალის სცინტილაციური თვისებების შედარება ნანოფხვნილისგან გაზრდილი YSO მონოკრისტალის თვისებებთან, იძლევა საშუალებას ამ უკანასკნელის უპირატესობები შემდეგნაირად ჩამოვაყალიბოთ:

- ხანმოკლე ჩაქრობის დრო 56 ნწ (ჩაქრობის დრო ჩვეულებრივი კრისტალისა იყო 76 ნწ)
- გაზრდილი სინათლის გამომსხიველობა
- უკეთესი ენერგეტიკული გარჩევისუნარიანობა ერთგვაროვნების მიხედვით.
- 300 ნმ ტალღის სიგრძეზე ემისიის შეზღუდვა
- გაზრდილი აბსორბცია მოკლე ტალღის სიგრძეზე.
- ერთგვაროვნება, ფხვნილის ელექტროსტატიკური დაუმუხტავობა და მარტივი ჩატვირთვის პროცესი.

შევვიძლია ვთქვათ რომ, ამ უპირატესობებს განაპირობებს საწყის ნანოფხვნილის მატრიცაში, მადოპირებელი ელემენტის ჰომოგენური განაწილება და ფხვნილის ერთგვაროვნება.

### 3.1.3. ლუტეციუმის ალუმინატი LuAG

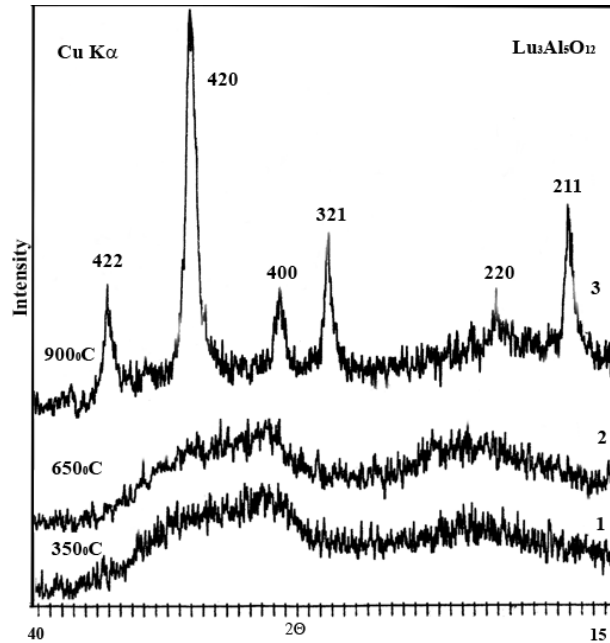
LuAG კრისტალიზაციის პროცესი იწყება 800°C ტემპერატურიდან. დაბალ ტემპერატურებზე გელის პიროლიზით მიიღება ამორფული ფხვნილი. გელის პიროლიზის დროს, ამინოაცეტატის მჟავის დამატების გარეშე, ჩამოყალიბდა ნაერთი LuAG + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ზოგჯერ, ექსპერიმენტებში, კუბური სტრუქტურის ლუტეციუმის ალუმინატთან (LuAG) ერთად ვიღებდით ასევე ლუტეციუმის პიროალუმინატს (LuAP). ზოგიერთ შემთხვევაში, ფხვნილი ყალიბდებოდა ორფაზოვნად. იგი დამატებით შეიცავდა Lu<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> - LuAM ფაზას. ექსპერიმენტის ოპტიმალურ რეჟიმებში ჩატარების შემთხვევაში, შესაძლებელია მივიღოთ მონოფაზური LuAP ფხვნილი. რადგან ამ ტიპის ფაზა არ ყალიბდება დაბალ ტემპერატურებზე, მოსალოდნელია ორთორომბული ფაზის ფორმირების ნაცვლად, ხშირად დამატებითი LuAM ფაზის ფორმირება. ექსპერიმენტებში ასევე შემჩნეული იქნა LuAP ახალი ტიპის კუბური ფაზა. მაღალ ტემპერატურებზე გამოწვის შედეგად ეს ფაზა გარდაიქმნება ორი სხვადასხვა ტიპის სტრუქტურის მქონე ნაერთად: ორთორომბული LuAP და კუბური LuAG. ასევე შეინიშნება ლუტეციუმის ოქსიდის ფორმირებაც. ჩვენი ვარაუდით ლუტეციუმის ალუმინატის LuAP ფორმირება და მისი ფაზური გარდაქმნები განპირობებულია შემდეგი რეაქციებით:



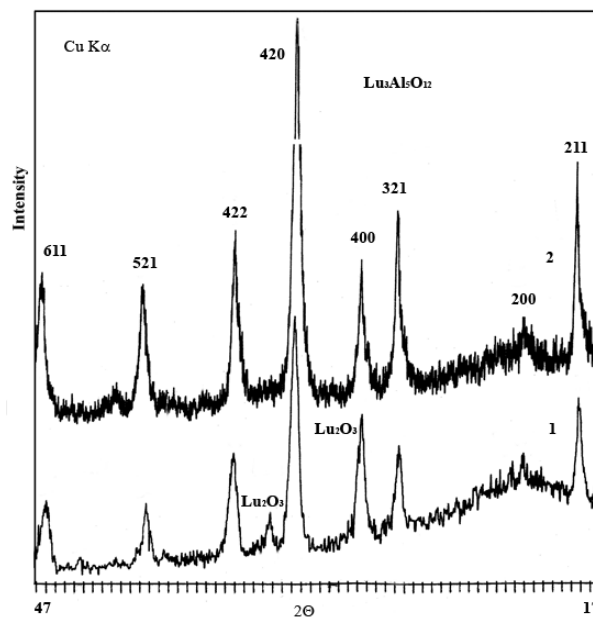
სურ. 21-ზე მოყვანილია ლუტეციუმის ალუმინატის LuAG ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამები. ექსპერიმენტებმა აჩვენა რომ ლუტეციუმის ალუმინატი რენტგენულად ამორფულია 700°C-ამდე. ნანოკრისტალური მდგომარეობა ფორმირებას იწყებს 750°C-ზე და სრულად ყალიბდება 900°C-ზე. ტექნოლოგიური რეჟიმებისგან მცირეოდენი გადახრაც კი განაპირობებს მეორე არასასურველი ფაზის ლუტეციუმის ოქსიდის ფორმირებას (სურ. 22). სინთეზის ტემპერატურის მატებით სტრუქტურული მდგომარეობა არ იცვლება იმისდა მიუხედავად, რომ კრისტალების ზომები მნიშვნელოვნად



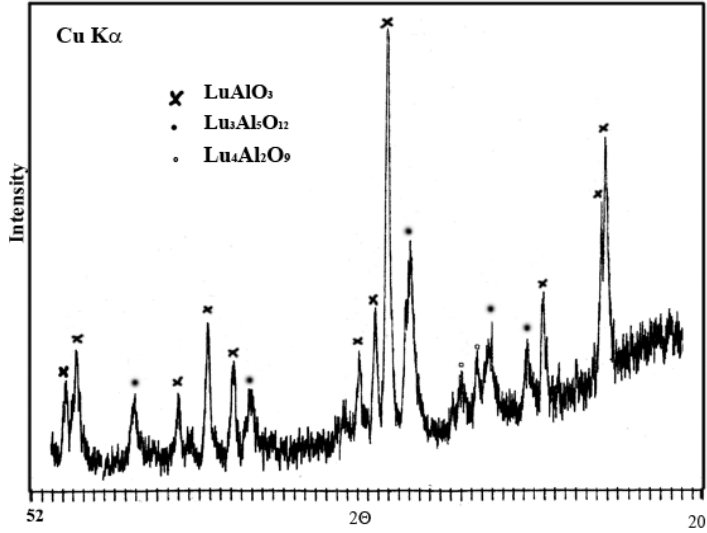
იზრდება. სურ. 23 და სურ. 24 მოყვანილი რენტგენული დიფრაქტოგრამები ადასტურებენ ლუტეციუმის ალუმინატების შესაძლო ფაზურ გარდაქმნებს. აქვეა ნაჩვენები ლუტეციუმის ალუმინატის ახალი კუბური სტრუქტურაც (სურ.21 (1)).



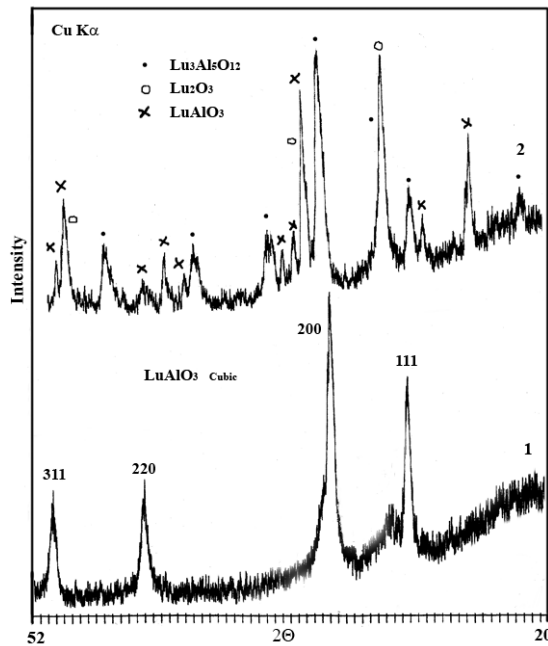
სურ. 21. LuAG ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა სინთეზირებული სხვადასხვა ტემპერატურებზე: 1- 350°C; 2- 650°C; 3- 900°C.



სურ. 22. LuAG ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა: 1- ორფაზა და 2- ერთფაზა



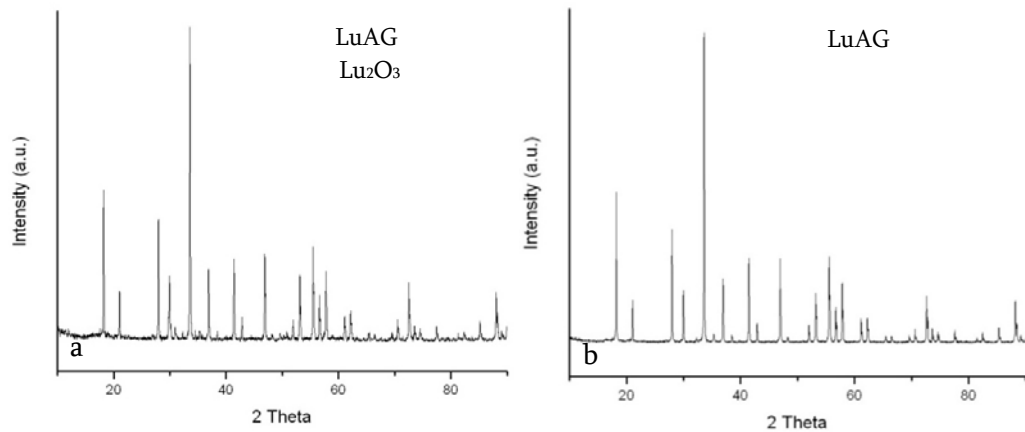
სურ. 23. LuAP ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა.



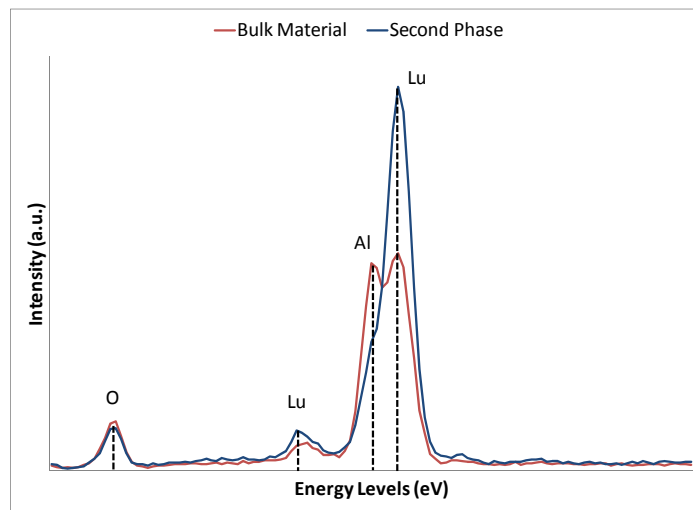
სურ. 24. LuAP ალუმინატის ფხვნილის დიფრაქტოგრამა 1- კუბური სტრუქტურა; 2- მრავალ ფაზური სტრუქტურა.

გამოკვლევები გვიჩვენებს, რომ მყარფაზოვანი სინთეზით მიღებული ლუტეციუმის ალუმინატი LuAG ზოგჯერ ფორმირდება არაერთფაზოვანი შენაერთის სახით. ამას ადასტურებს რენტგენოდიფრაქციული (სურ. 25) და მიკრო რენტგენოსპექტრალური ანალიზი (სურ. 26). დადგინდა რომ, მეორე ფაზა მდიდარი იყო

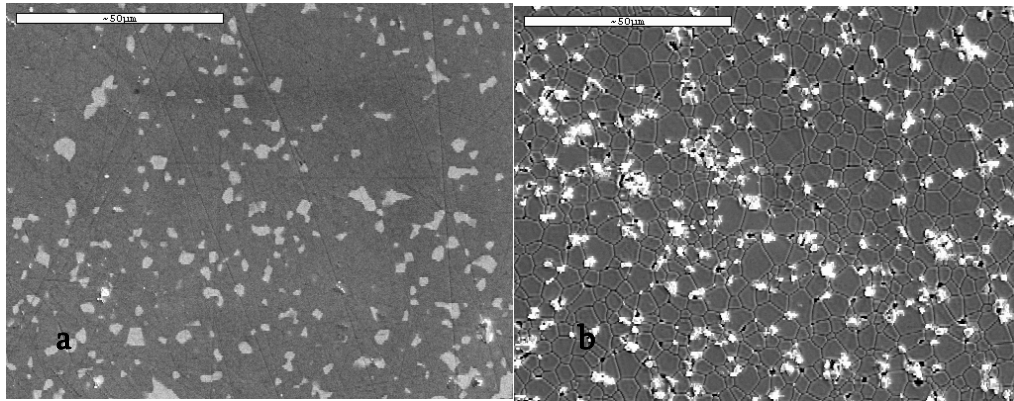
ლუტეციუმით. გაიზომა ზედმეტი ლუტეციუმის ოქსიდის მოცულობითი რაოდენობა და საწყის ფხვნილში დამატებულ იქნა შესაბამისი რაოდენობის ალუმინის ოქსიდი. შედეგად შესაძლებელი გახდა მონოფაზური ლუტეციუმის ალუმინატის მიღება (სურ.25(2)). შეცხოვრილი ნიმუშის მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპით შესწავლისას, ლუტეციუმის ოქსიდის ფაზა ჩნდება ღია ფერის ლაქების სახით. ნიმუშის გამოწვის შედეგად ადგილი აქვს ამ ფაზის ამოცვენას და წარმოიქმნა მცირე ზომის ფორები (სურ. 27). აღსანიშნავია ისიც, რომ მიუხედავად ზედმეტი ლუტეციუმის ფაზის არსებობისა კერამიკა გამოწვის შემდეგ მაინც გამჭვირვალე იყო (სურ. 28).



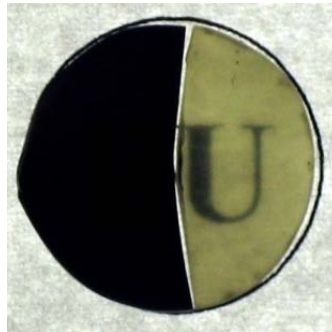
სურ. 25. 1800°Cზე მიღებული LuAG ფხვნილის დიფრაქტოგრამა: a- ორფაზა, b- მონოფაზური.



სურ. 26. 1800°C-ზე მიღებული LuAG ფხვნილის რენტგენის მიკროანალიზატორული დიაგრამა



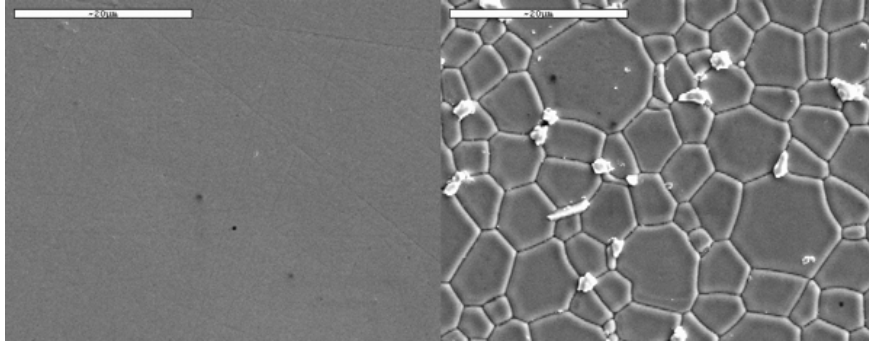
სურ. 27. ცხლად დაწნეხილი ორფაზა LuAG კერამიკის მასკანირებელი ელექტრონული სურათები a- გამოწვამდე, b- გამოწვის შემდეგ 1300°Cზე 15 სთ.



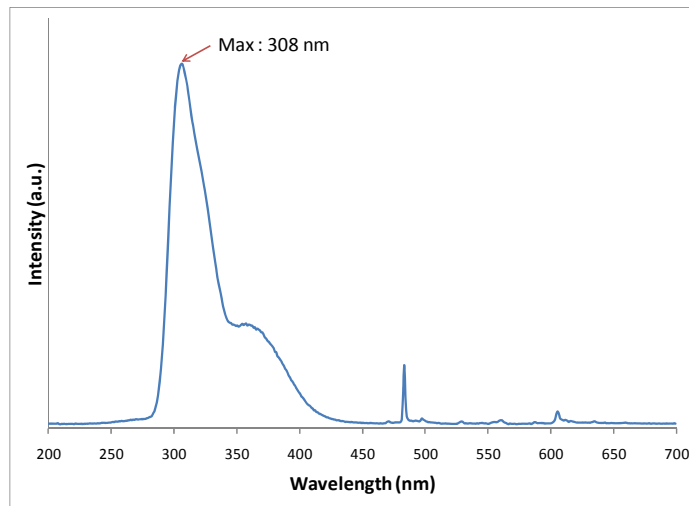
სურ. 28. ცხლად დაწნეხილი LuAG კერამიკის ფოტოსურათი: მუქი ნახევარი - გამოწვის გარეშე; მოყითალო გამჭვირვალე ნახევარი - გამოწვის შემდგომ.

ცხლად დაწნეხვის შემდეგ მიღებული კერამიკა შავი ფერის იყო მასში ნახშირბადის შეღწევის გამო. გამოწვის შემდეგ კერამიკა მივიღეთ ოდნავ მოყვითალო ფერის, საკმაოდ კარგი გამჭვირვალობით. კერამიკა არ იყო ნანოსტრუქტურის და მისი მარცვლების ზომები დაახლოებით 3–10 მიკრონის ფარგლებში მერყეობდა (სურ. 29). ამ შემთხვევაში გამჭვირვალობის განმსაზღვრელი იყო შეცხოების რეჟიმების ზუსტი დაცვით ფორმირებული კუბური სტრუქტურა, მარცვალთა სრულყოფილი საზღვრებით.

ემისიურმა კვლევებმა დაადასტურა 5d – 4f გადასვლის არსებობა. ემისიის პიკი ფიქსირდება მაქსიმუმით 308ნმ ტალღის სიგრძეზე, რაც დამახასიათებელია პრაზეოდიმისათვის 3+ ვალენტობისას (სურ. 30).



სურ. 29. მასკანირებული ელექტრონული სურათები ცხლად დაწნეხილი და პოლირებული მონოფაზური LuAG კერამიკისა.

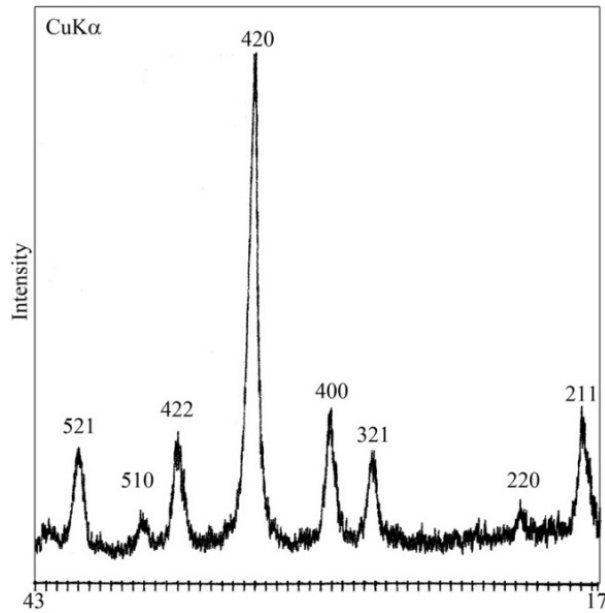


სურ. 30. კათოდოლუმინესცენციური სპექტრი 20კვ ძაბვაზე.

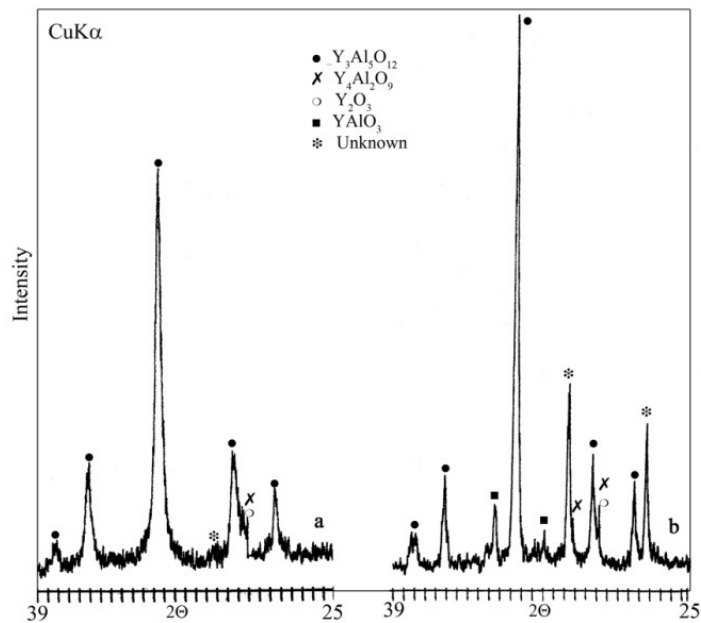
### 3.1.4. იტრიუმის ალუმინატი YAG

რენტგენოდიფრაქციული პროფილის ანალიზის მიხედვით YAG ფხვნილის (სურ. 31) მარცვლის დაახლოებითი ზომა 205მ იყო.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, ძალზედ მნიშვნელოვანია საწყისი ფხვნილის ფაზური სისუფთავე. თუკი საწყისი ფხვნილი არაერთფაზოვანია, მაშინ ცხადია მიღებული შეცხოვრილი ნიმუშიც იქნება არაერთგვაროვანი სტრუქტურის. სურ. 32-ზე ნაჩვენებია ასეთი ფხვნილით შეცხოვრილი ნიმუშისა და თავად ფხვნილის რენტგენული დიფრაქტოგრამები. ჭარბი იტრიუმის ოქსიდის შემცველი YAG ფხვნილში ჩვენ შეგვიძლია დავაფიქსიროთ ფორმირებული 5 სხვადასხვა სტრუქტურა.



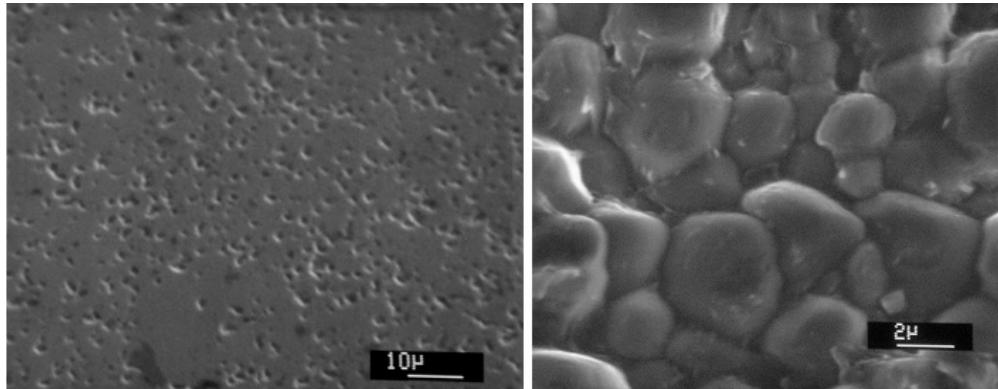
სურ. 31. YAG ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



სურ. 32. YAG: a-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ჭარბი ნანოფხვნილი და b-შეცხოვლი ნიმუში

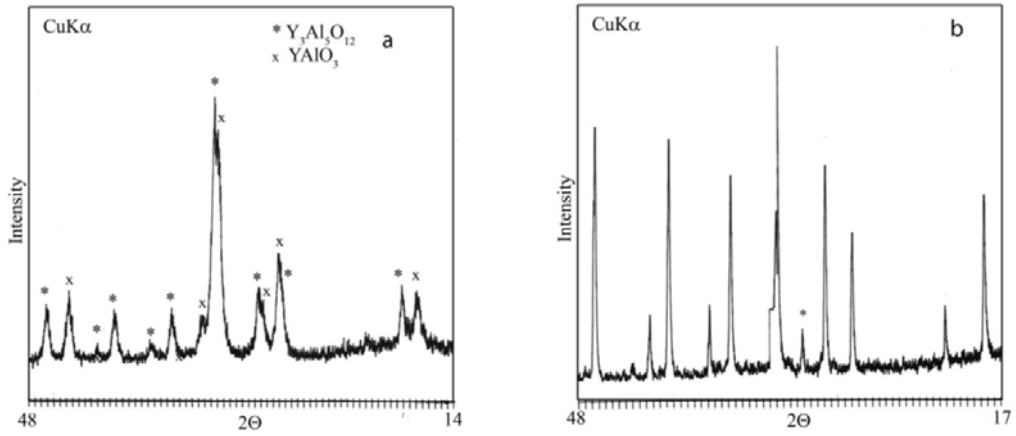
SPS მეთოდით სუფთა საწყისი ნანოფხვნილით მიღებული მასალა გამოიყურება როგორც შეცხოვლი და ნახევრად გამჭვირვალე კერამიკა. ნიმუშის მემ გამოკვლევებმა ნათლად დაგვანახა შეცხოვის შედეგად დარჩენილი ფორიანობა, რაც ხელს უშლის ნიმუშის სრულ გამჭვირვალეობას (სურ. 33). ერთერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი ფაქტორი ფორიანობის

აღმოსაფხვრელად არის დაწნეხვა-შეცხოვის წნევა. ჩვენი კვლევები ცხადყოფს რომ 13 მპა არა საკმარისი წნევაა, რათა შეცხოვა მოხდეს სრულად. შეცხოვის დროის მიხედვით მარცვლების ზომები შესაძლოა გაიზარდოს 4 მკმ-მდეც.

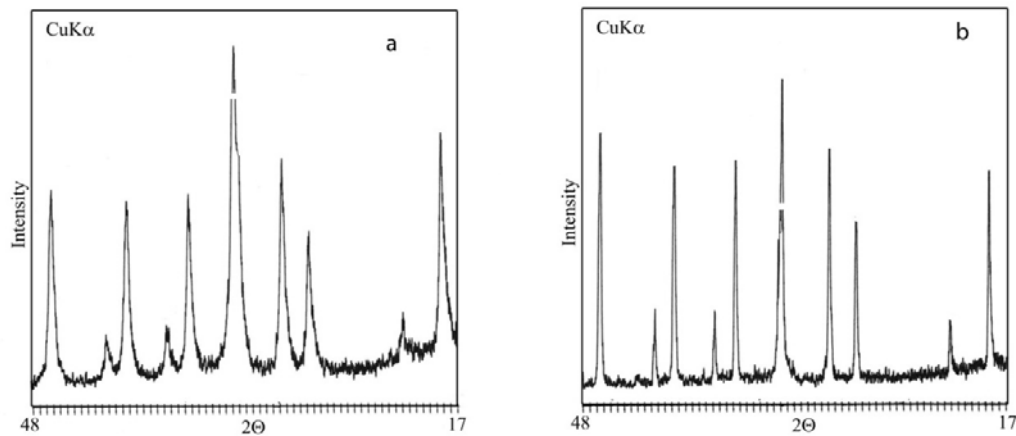


სურ. 33. YAG კერამიკული სცინტილატორის მემ სურათები კომპაქტირებული SPS მეთოდით 13 მპა ქვეშ

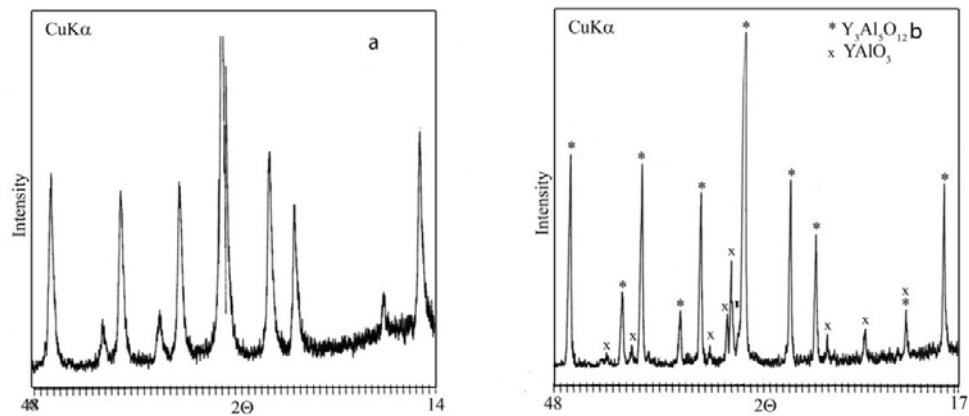
სხვადასხვა ტიპის YAG ნანოფხვნილის შეცხოვა წარმოებდა SPS დანადგარის გამოყენებით. სრული სიმკვრივის მისაღწევად ექსპერიმენტები ტარდებოდა სხვადასხვა რეჟიმებზე. ნიმუშის შეცხოვის პროცესზე ზეგავლენას ახდენს სამი ძირითადი სიდიდე, ესენია: დენი, რაც განაპირობებს შეცხოვის ტემპერატურას; წნევა და დრო. ამ პარამეტრების ვარირებით შესაძლებელია საუკეთესო რეჟიმების პოვნა, რომელზეც მიიღება სრულად შეცხოვბილი და ნანოკრისტალური ნიმუშები. სურ.34-ზე ნაჩვენებია შემთხვევა, როდესაც ორფაზიანი ფხვნილის სტრუქტურა ლუტეციუმის ალუმინატისა (a), SPS შეცხოვის შედეგად შეიძლება გადავიდეს ერთფაზიანში, თუმცა ზოგჯერ შესაძლებელია შემორჩეს მცირეოდენი მინარევიც (b). სურ.35-ზე კი ნაჩვენებია შემთხვევა იტრიუმის ალუმინატის ერთფაზიანი ნანოფხვნილიდან ასევე ერთფაზიანი შეცხოვბილი ნიმუშის მიღება, SPS მეთოდის გამოყენებით. სურ. 36-ზე კი ჩანს, რომ ასევე შესაძლებელია იტრიუმის ალუმინატის ერთფაზიანი ნანოფხვნილიდან (a), SPS მეთოდის გამოყენებით, მივიღოთ ძირითად ფაზასთან ერთად დამატებითი ფაზაც (b).



სურ. 34. a- ორფაზა YAG ნანოფხვილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვრილი ნიმუშის რენტგენოგრამა სადაც ასევე შეინიშნება მცირედი პიკი  $2\theta=31,5$  კუთხეზე.



სურ. 35. a- სუფთა YAG ნანოფხვილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვრილი ნიმუშის იდეალურად სუფთა სტრუქტურის რენტგენოგრამა.

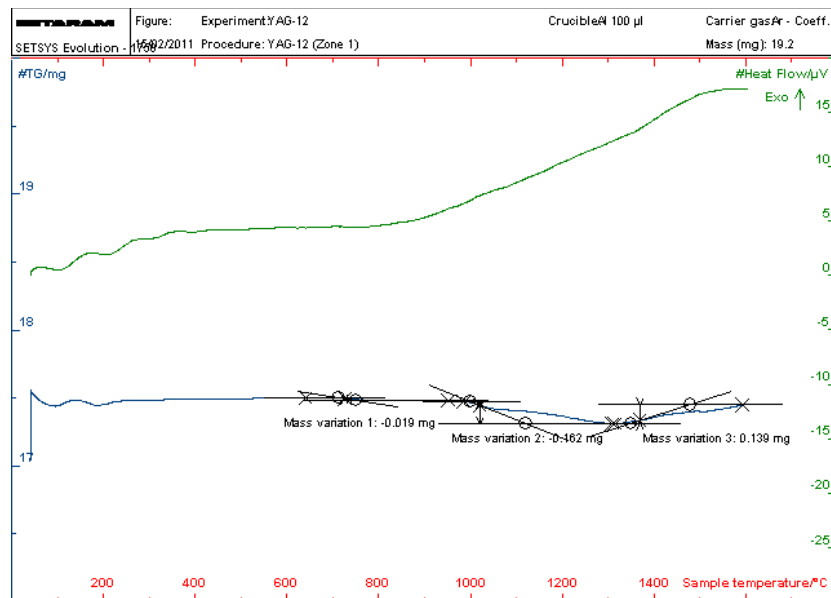


სურ. 36. a- YAG ნანოფხვილის რენტგენოგრამა. b- SPS შეცხოვრილი ნიმუშის რენტგენოგრამა, რომელშიც შეცხოვის შემდგომ ჩამოყალიბდა მეორე ორთორომბული სტრუქტურა.



გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ საბოლოო შედეგი დამოკიდებულია საწყისი ფხვნილის ფაზურ სისუფთავეზე. შესაძლებელია რენტგენულ დიფრაქტოგრამაზე ფხვნილი ჩანდეს როგორც ერთფაზიანი, მაგრამ სინამდვილეში ის იყოს მრავალფაზიანი. დამატებითი ფაზები შესაძლებელია არ გამოჩნდეს ამორფულობის გამო. ამიტომაც შეცხოვილ ნიმუშებში უკვე იჩენს თავს დაკრისტალებული დამატებითი ფაზები.

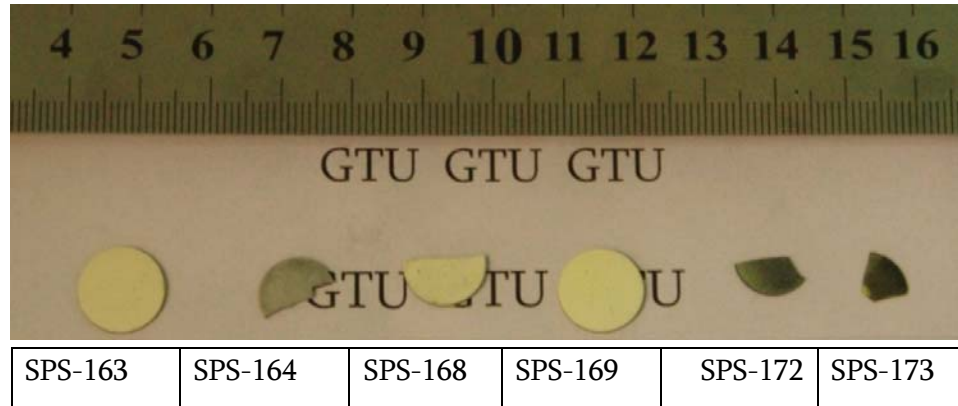
SPS შეცხოვის შედეგად გრაფიტის წნეხ-ყალიბიდან ნიმუშებში შესული ნახშირბადის მოცილება ხორციელდება დამატებითი გამოწვით. კვლევებმა აჩვენა, რომ მეტად ფორიანი ნიმუშებისათვის 1200°C-ზე გამოწვა 1 საათის დაყოვნებით საკმარისია ნახშირბადის მოსაცილებლად, ხოლო მეტად შეცხოვილი და ნაკლებ ფორიანი ნიმუშებისათვის გამოწვის ეს რეჟიმები არ აღმოჩნდა საკმარისი და საჭიროა ხანგრძლივი გამოწვები. სურ. 37-ზე ნაჩვენებია იტრიუმის ალუმინატის ფხვნილის TG, და DTA მრუდები. სურ.38-ზე კი SPS დანადგარზე შეცხოვილი იტრიუმის ალუმინატის ნიმუშები.



სურ. 37 იტრიუმის ალუმინატის ფხვნილის TG, და DTA მრუდები.

ცხრილ 5-ში წარმოდგენილია SPS დანადგარზე შეცხოვილი იტრიუმის ალუმინატის მიღების რეჟიმები და მახასიათებლები. ჩანს, რომ

პრობლემატურია ნანოფხვნილებიდან, ასევე ნანოკრისტალური, შეცხოვნილი ნიმუშების მიღება SPS მეთოდის გამოყენებით.



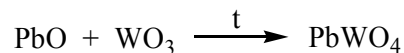
სურ. 38. SPS დანადგარზე შეცხოვნილი იტრიუმის ალუმინატის ნიმუშები.

ცხრილი 5 SPS დანადგარზე შეცხოვნილი იტრიუმის ალუმინატის მიღების რეჟიმები და მახასიათებლები.

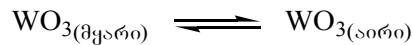
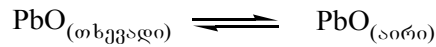
ნიმუშის№	SPS ძაბვა (V)	დაყოვნების დრო (წთ)	წნევა MPa	სიმკვრივე (გრ/სმ <sup>3</sup> )	ფორიანობა (%)	მარცვლოვნება (μ)
SPS-163	7.5	5	20	4,24	6,9	0,2-0,5
SPS-164	7.5	4	35	4,33	5,02	0,4
SPS-168	6	13	20	3,91	14,25	0,5
SPS-169	6,7	9	30	3,81	16,49	0,4
SPS-172	8	12	20	4,50	1,32	0,5
SPS-173	8	12	10	4.42	3.08	0,6

### 3.1.5. ვოლფრამატები

გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ მაღალტემპერატურული მყარფაზური რეაქციებით შეუძლებელია მაღალდისპერსული ტყვიის ვოლფრამატების მიღება. დადგენილია, რომ რეაქცია ტყვიისა (II) და ვოლფრამის (VI) ოქსიდებს შორის მიმდინარეობს 800°C-ზე:



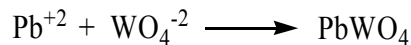
ტყვიის (II) ვოლფრამატის ამ მეთოდით სინთეზისას მიიღება გარკვეული ზომის მონოკრისტალები. სინთეზის მაღალტემპერატურული მეთოდის ერთერთ ძირითად ნაკლს წარმოადგენს PbO და WO<sub>3</sub> შორის სტექიომეტრული თანაფარდობის დიდი სიზუსტის დაცვა, რადგან ეს კომპონენტები მაღალ ტემპერატურაზე საკმაოდ აქროლადია. 800°C ზემოთ ადგილი აქვს PbO და WO<sub>3</sub> გარკვეულ წილად აირად ფაზაში გადასვლას:



ამ პროცესის გამო მიღებული PbWO<sub>4</sub>-ის კრისტალები შეიცავს დეფექტებს, რომლებიც გარკვეულ სირთულეებს იწვევენ მათ საფუძველზე დამზადებული ხელსაწყოების ექსპლუატაციისას.

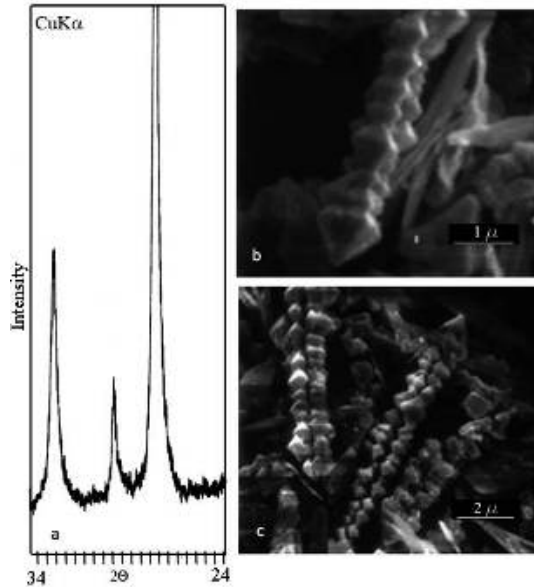
ერთერთი მეთოდი, რომლითაც შეიძლება აცილებული იქნას მაღალტემპერატურაზე კომპონენტების არათანაბარი აქროლების შედეგად გამოწვეული სტექიომეტრული დარღვევა, წარმოადგენს სინთეზის დაბალ ტემპერატურაზე ჩატარება, თხევად არეში ქიმიური რეაგენტების გამოყენებით (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>•5H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>OH, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O და სხვა), ზოლ-გელ მეთოდისა და თანდალექვის მეთოდების კომბინაციით (მოდულიზირებული ზოლ-გელ მეთოდი).

ოთახის ტემპერატურაზე ტყვიისა და ვოლფრამის წყალხსნარებში ჩვეულებრივი იონმიმოცვლითი რეაქციით შესაძლებელია PbWO<sub>4</sub>-ის მიღება:



იგივე რეაქციაში ამონიუმის ვოლფრამატის გამოყენება არ იძლევა სასურველ ფაზას (PbWO<sub>4</sub>), რადგან წარმოქმნილ მყარ ფაზაში დარღვეულია ტყვიასა და ვოლფრამს შორის სტექიომეტრული თანაფარდობა. ამ პროცესის შედეგად მიღებული ფხვნილების ნაწილაკების ზომა დიდია (>40 მკმ), ასოცირებული ნაწილაკების ზომა დენდრიტულია (სურ. 39. b,c). ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული ფხვნილები სრულად არის დაკრისტალებული (სურ. 39.a). ამრიგად, წყალხსნარებში რეაქციის

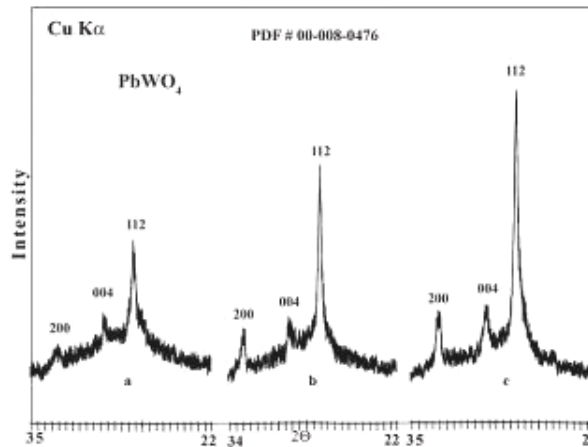
ჩატარება ნებისმიერი განზავებისას არ იძლევა სასურველ შედეგს, რადგან  $PbWO_4$  წარმოიქმნება დიდი ზომის ნაწილაკების სახით, რომლებიც ამავე დროს წარმოადგენენ სრულყოფილ მონოკრისტალებს.



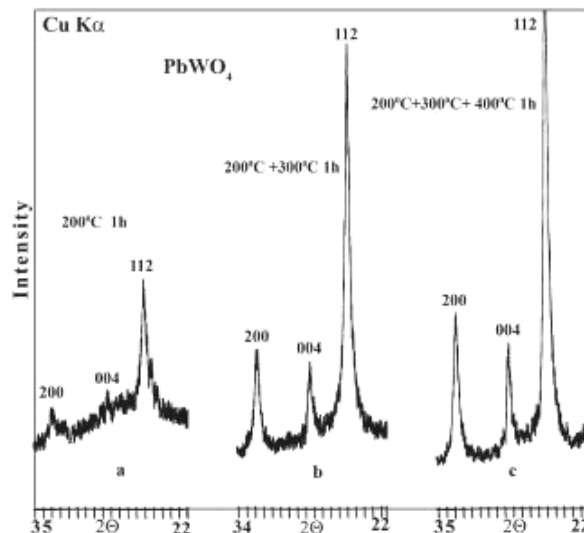
სურ. 39. ტყვიის ვოლფრამატის მსხვილმარცვლოვანი ფხვნილი:  
 a - რენტგენოდიფრაქციული სურათი, b,c-ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები.

აღნიშნული პრობლემის გადაწყვეტა მოხერხდა მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდით. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების გაანალიზების შედეგად გამოთქმული იქნა მოსაზრება, რომ ტყვიის ვოლფრამატი მიგველო რენტგენამორფულ მდგომარეობაში. ამორფულობის მისაღწევად რეაქციები ტარდებოდა პოლარული გამხსნელების, წყლისა და სტაბილიზატორების გამოყენებით ერთიდა იგივე ტემპარატურებზე  $70^{\circ}C$  (სურ. 40). სტაბილიზატორებად გამოყენებულია პოლიეთილენგლიკოლი ( $M=8000$ ), პოლიეთილენოქსიდი ( $M=6500$ ), პოლივინილის სპირტი ( $M=20000$ ), პოლივინილპიროლიდოლი ( $M=9000$ ). როგორც ცხრილი 1-შია მოცემული წარმოქმნილი ფაზის კრისტალურობა ან ამორფულობა დამოკიდებულია გამხსნელთა სისტემისა და საწყისი რეაგენტების თანაფარდობაზე. ხსნარში კონცენტრაციის გაზრდისას წარმოიქმნება კრისტალური  $PWO$ , მაშინ როდესაც

კონცენტრაციის შემცირებით ძირითადად მიიღება ამორფული ფხვნილები, რომლებიც  $>200^{\circ}\text{C}$  გახურებისას კრისტალდებიან (სურ. 41 a,b,c).

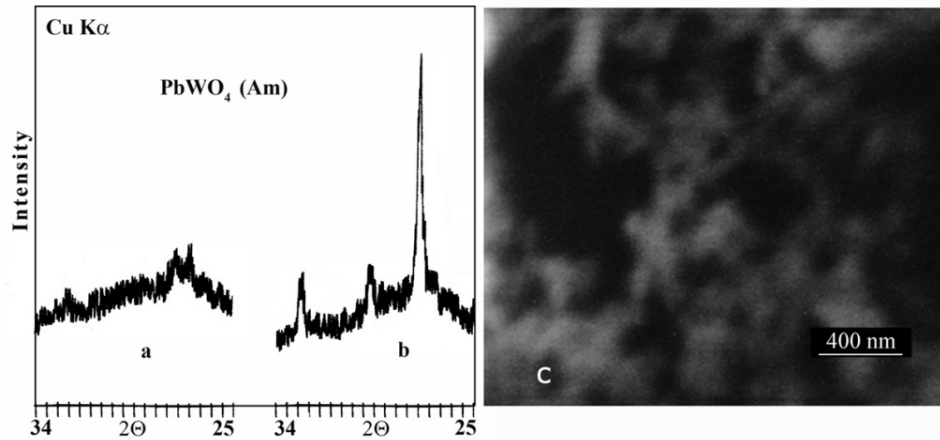


სურ. 40. სხვადასხვა რეაგენტების გამოყენებით მიღებული ტყვიის ვოლფრამატის რენტგენოდიფრაქციული სურათები ერთიდაიგივე ტემპარატურებზე ( $70^{\circ}\text{C}$ ): a - ცხრილი1, #4; b - ცხრილი1, #6; c - ცხრილი1, #12



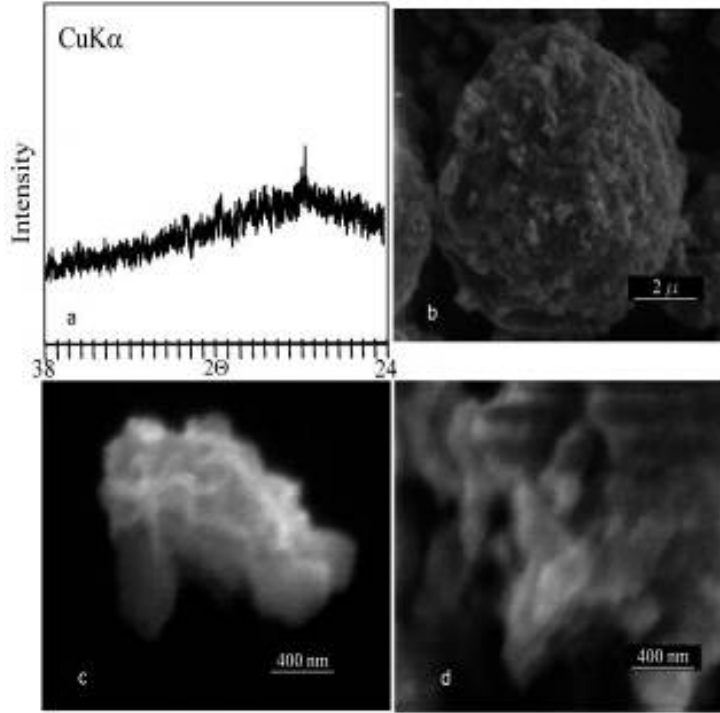
სურ. 41. ნანოკრისტალური ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილის (ცხრილი 1, #11) დისპერსიულობის ცვლილება გახურებით.

სურ.42-ზე ნაჩვენებია ტყვიის ვოლფრამატის რენტგენოამორფული ფხვნილის დიფრაქტოგრამა (a) და მისი ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია (c). აქვე მოცემულია რენტგენოამორფული ფხვნილის  $200^{\circ}\text{C}$ -ზე დაკრისტალების შედეგად მიღებული ნანოკრისტალური ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (b).

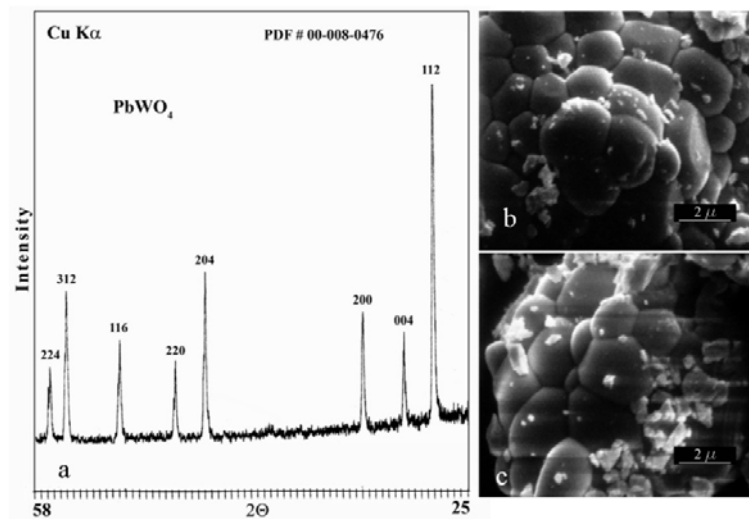


სურ. 42. ტყვიის ვოლფრამატის ნანოკრისტალური ფხვნილი (ცხრილი 1, #5):  
 a- რენტგენომორფული PWO-Am, b-რენტგენოდიფრაქციული სურათი გამომწვარი ნანო  
 PWO ფხვნილის, c-ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია.

სურ. 43-ზე მოცემულია ტყვიის ვოლფრამატის რენტგენომორფული ფხვნილის დიფრაქტოგრამა (a) და ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები (b,c,d). სურ. 44-ზე ნაჩვენებია პოლიკრისტალური PWO ფხვნილის დიფრაქტოგრამა (a) და ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები (b,c). ამორფული ტყვიის (II) ვოლფრამატის დაკრისტალებით მიიღება სრულყოფილი კრისტალები, რომლებიც ამორფული ან ნახევრად დაკრისტალებული ფხვნილებისაგან განსხვავებით შევიწროებული დიფრაქციული რეფლექსებით ხასიათდებიან. მიღებული ნაწილაკები სფეროიდული ფორმისაა. ექსპერიმენტული მონაცემებით დადგენილია, რომ გამხსნელთა სისტემაში წყლის შემცველობის გაზრდით იზრდება კრისტალური PWO-ს წარმოქმნის ალბათობა, რაც დაკავშირებულია საწყისი რეაგენტების დისოციაციასთან და იონმიმოცვლითი რეაქციის წარმართვასთან, როგორც ეს მხოლოდ წყალხსნარებში ხდება. ორგანულ გამხსნელებში PWO-ს სინთეზისას გარკვეულ შემთხვევებში ადგილი აქვს საბოლოო პროდუქტში ნახშირბადის შემცველობის გაზრდას, ამიტომ ყოველი სინთეზის შემდეგ მიღებული ფხვნილები საჭიროებს ვაკუუმირებას ( $10^{-2} \div 10^{-3}$  მმ. Hg. სვ., 1 სთ,  $150^{\circ}\text{C}$ ) ან გახურებას ჟანგბადის ნაკადში  $250^{\circ}\text{C}$ -ზე.



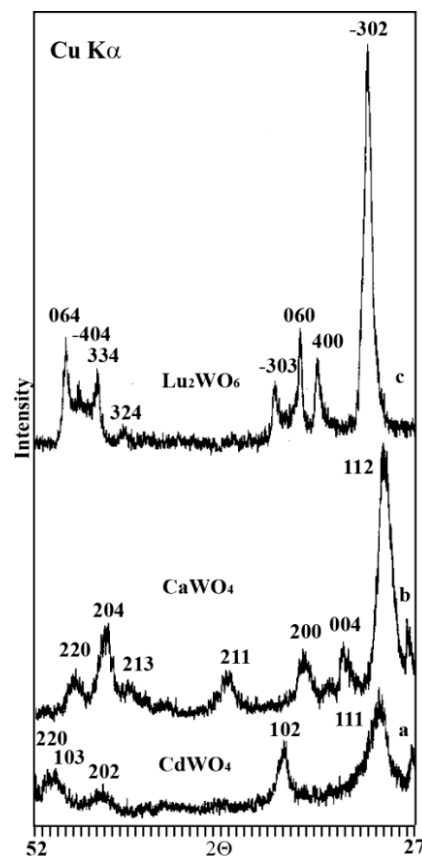
სურ. 43. რენტგენამორფული ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილი (ცხრილი 1, #3):  
 a-რენტგენოდიფრაქციული სურათი, b,c,d - ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები.



სურ. 44. ტყვიის ვოლფრამატის პოლიკრისტალური ფხვნილი (ცხრილი 1, #1):  
 a-რენტგენოდიფრაქციული სურათი, b,c,-ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები.

შემუშავებული ტექნოლოგია გამოყენებული იყო სხვადასხვა მეტალთა ვოლფრამატების მისაღებად. სურ. 45-ზე მოცემულია რენტგენოდიფრაქციული მიკროფოტოგრაფიები კადმიუმის  $CdWO_4(a)$ ,

კალციუმის  $\text{CaWO}_4$ (b) და ლუტეციუმის  $\text{Lu}_2\text{WO}_6$ (c) ნანოფხვნილებისა. დიფრაქციული მაქსიმუმების გაფართოება მიუთითებს მიღებული ფხვნილის ნანოკრისტალურობაზე. აღსანიშნავია რომ კადმიუმის ვოლფრამატი  $\text{CdWO}_4$  არსებობს ტეტრაგონალური და მონოკლინური სტრუქტურით. დაბალტემპერატურებზე ყალიბდება ტეტრაგონალური სტრუქტურული მოდიფიკაცია (ICDD, PDF # 00-001-0488) ხოლო მაღალტემპერატურებზე კადმიუმის ვოლფრამატი ყალიბდება როგორც მონოკლინური სტრუქტურა (ICDD, PDF # 01-089-7628).

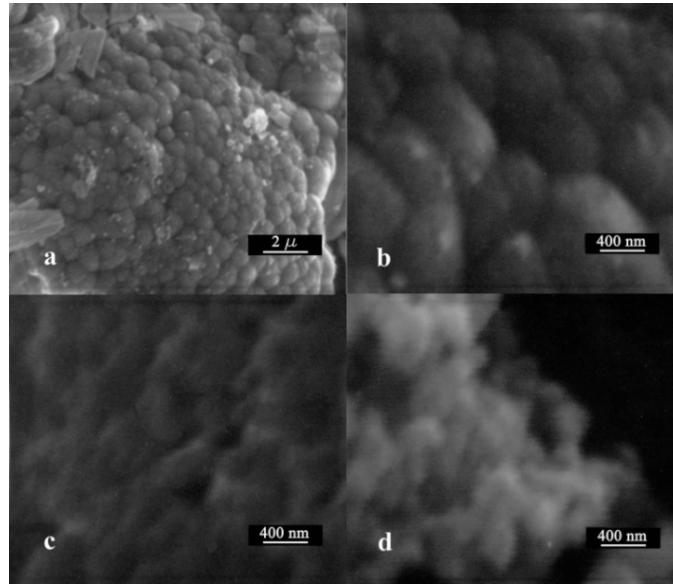


სურ. 45. ვოლფრამატის ფხვნილების დიფრაქტოგრამები: a- $\text{CdWO}_4$ , b- $\text{CaWO}_4$  და c- $\text{Lu}_2\text{WO}_6$

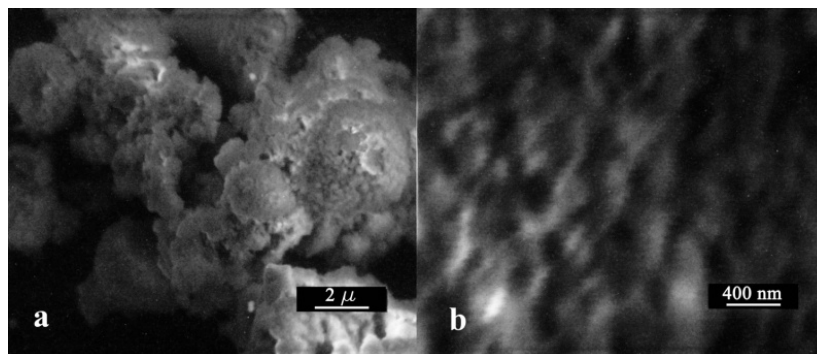
კალციუმისა და კადმიუმის ნანოფხვნილის მემ სურათები მოცემულია სურ. 46 და სურ. 47-ზე. სურ. 48-ზე მოცემულია თუთიის ვოლფრამატის რენტგენოდიფრაქციული სურათები. სურათიდან ჩანს, რომ მიღებული ფხვნილი არის მკვეთრად აგლომერირებული, რომელიც თავისთავად შედგება ნანოკრისტალური მარცვლებისაგან. აღსანიშნავია



ასევე, რომ ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული თუთიის ვოლფრამატი ამორფულია რენტგენული სხივების მიმართ (სურ. 48 a), ხოლო 500°C-ზე თერმული დამუშავების შემდგომ ფხვნილი ფორმირდება ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში (სურ. 48 b).

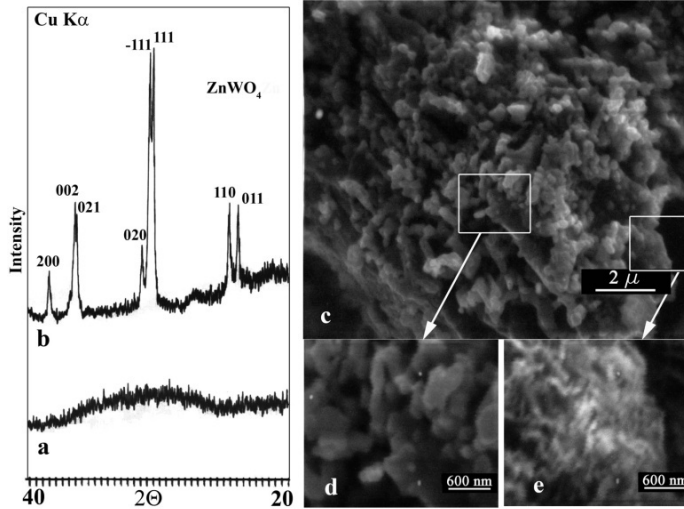


სურ. 46.  $\text{CaWO}_4$  ნანოკრისტალური ფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე.



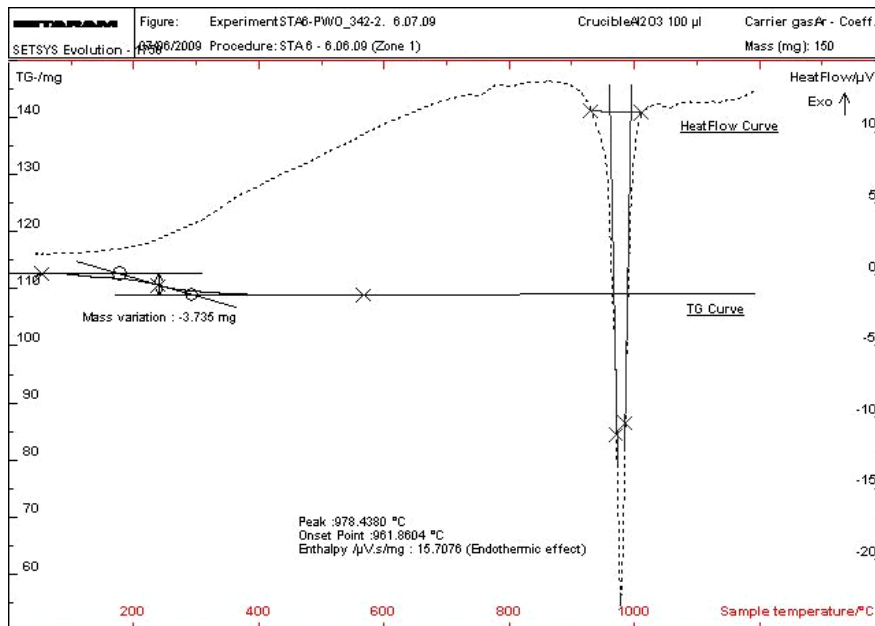
სურ. 47.  $\text{CdWO}_4$  ნანოკრისტალური ფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე.

ტყვიის ვოლფრამატის თერმული ანალიზი ცხადყოფს რომ, ფხვნილი შეიცავს მცირე რაოდენობის ორგანულ მინარევებს, რომლებიც მარტივად სცილდება დაბალტემპერატურული გახურებით (სურ. 49.). მასის 2,5%-იანი ცვლილება დაფიქსირდა 300°C-ზე, ხოლო ამ ტემპერატურის შემდგომ მასა



სურ. 48. ZnWO<sub>4</sub> ნანოფხვნილის; a- რენტგენოდიფრაქცია ოთახის ტემპერატურაზე სინთეზის შემდეგ; b- 500°C გამოწვის შემდეგ; c,d,e- მემ მიკროფოტოგრაფიები სხვადასხვა გადიდებაზე

რჩება უცვლელი. ენდოთერმული ეფექტები დაფიქსირდა 978°C-ზე, რაც დნობის პროცესზე მიუთითებს. აღნიშნული ტემპერატურა 115°C-ით უფრო დაბალია ჩვეულებრივ ტყვიის ვოლფრამატის დნობის ტემპერატურაზე (1123°C). ეს აიხსნება ფხვნილის ნანოკრისტალურობით, რომელიც უზრუნველყოფს დნობას უფრო დაბალ ტემპერატურებზე.



სურ. 49. PWO ნანოფხვნილის TG და DTA მრუდები

## 3.2. სალი მასალები

### 3.2.1. ტიტანის კარბიდი TiC

TiCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O და გუანიდინის, ამინოგუანიდინის და პიპერიდინის ქლორიდების წყალხსნარების ურთიერთქმედებით მორეაგირე ნივთიერებათა 1:2, 1:3 და 1:4 თანაფარდობისას მიიღება მსგავსი შედგენილობის პროდუქტები, რომლებიც თვისობრივად შეიცავენ ამინებს, ქლორს და ტიტანს. შესაბამისად იგივე პროდუქტები მიიღება აგრეთვე HCl-ით შემჟავებული ხსნარებიდანაც. აღნიშნული ნაერთების იდენტურობას ამტკიცებს რენტგენოგრაფიული ანალიზი. ამავე მეთოდით დადგენილია ორფაზა სისტემის წარმოქმნა, რომელთაგან ერთი ორგანული მარილია, ხოლო მეორე ჩვენთვის ხელმისაწვდომ ლიტერატურაში უცნობი ტიტან-შემცველი ნაერთი. ტიტანის არსებობა დასტურდება გახურებით მიღებული ნაშთის (TiO<sub>2</sub>) საფუძველზე და აგრეთვე ფლუორესცენციული ანალიზით.

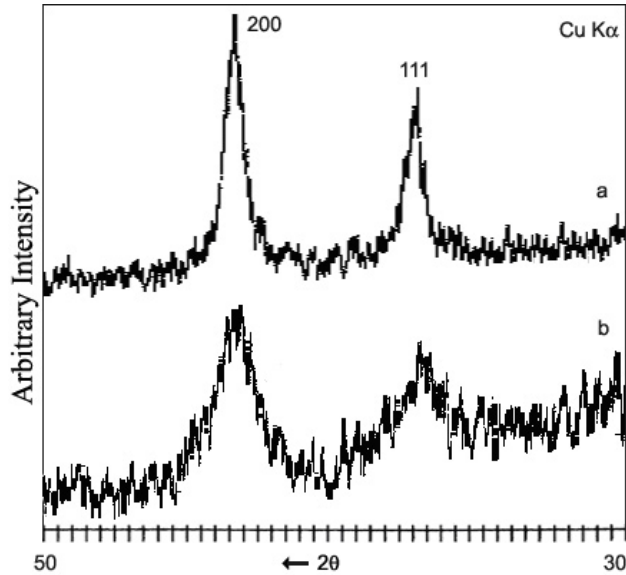
ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევები შესაძლებლობას გვაძლევს წარმოვადგინოთ სავარაუდო ზოგადი სტრუქტურული ფორმულაც (AmH)<sub>4</sub>[Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]Cl<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (სადაც AmH- გუანიდინის, ამინოგუანიდინის და პიპერიდინის კათიონებია, x+y=6, n=0,2,5), ე.ი. მოცემულ პირობებში [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> იონიდან წყლის სრული გამოძევება და [TiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ანიონის წარმოქმნა ვერ ხერხდება.

ცხადია, რომ მიღებული ნაერთების თერმოქიმიური სინთეზით Ti-O ბმის აპრიორი არსებობის გამო ტიტანის კარბიდის მიღებაც შეუძლებელია.

ამის გამო დასახული მიზნის მისაღწევად [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> -ის ნაცვლად აუცილებელია უწყლო TiCl<sub>3</sub>-ის გამოყენება. ლიტერატურიდან ცნობილია უწყლო TiCl<sub>3</sub>-ის მრავალფეროვანი ამინოშემცველი უჟანგბადო ნაერთები. მიღებულია ტიტანის(III) ჰეტეროლიგანდური ნაერთები ეთანოლის არეში, რომლებიც შეიცავენ ჰომოფტალის მჟავასა (H<sub>2</sub>A) და ქინოლინს, ამინოპირიდინს, პიკოლინს (Q). მათი შედგენილობა ასე გამოისახება K[Ti(A<sub>2</sub>)Q<sub>2</sub>]. არაწყალხსნარებიდან სინთეზირებულია ტიტანის (III)

კომპლექსები პირიდინთან და ტეტრაეთილამინთან  $(C_5H_5N)_3TiBr_6$ ,  $(C_5H_5N)_3TiCl_4Br_2$ ,  $(C_2H_5N)_3TiCl_4 \cdot 2CH_3CN$  და სხვა. დიეთილამონიუმის ჰიდროქლორიდის და  $TiCl_3$ -ის შეღებობით გამოყოფილია  $[(C_2H_5)_2NH_2]_3TiCl_6$  და  $[(C_2H_5)_2NH_2]_3Ti_2Cl_9$  შემადგენლობის ნაერთები.

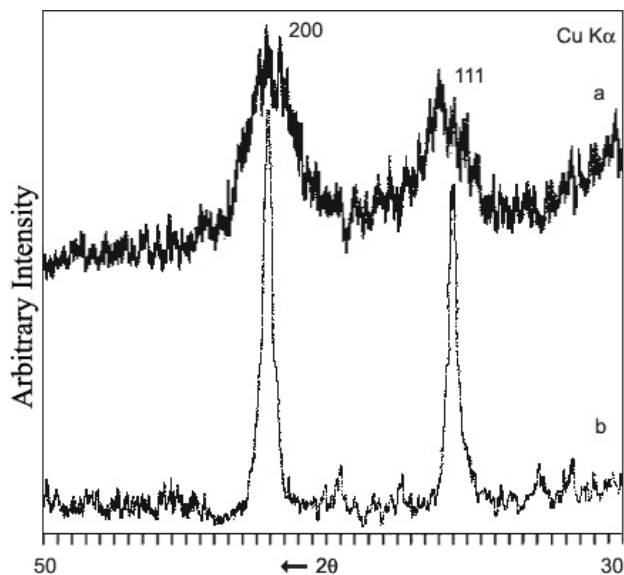
როგორც ზემოთ ავლიწნეთ, ნანოკრისტალური კარბიდების მისაღებად საჭიროა, ქიმიური სინთეზით მივიღოთ შესაბამისი კომპლექსური ნაერთები, ხოლო შემდგომი თერმოსინთეზით კი თვით ნანოკრისტალური კარბიდები. სურ.50 ნაჩვენებია რენტგენული დიფრაქციები ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდისა, რომლებიც სინთეზირებული იქნა ტემპერატურაზე  $Ti(CH_2)_6N_4Cl_3$  და  $TiCl_3 \cdot C_6H_6$  კომპლექსური ნაერთების გამოყენებით. თვით ეს ნაერთები კი შესაბამისად ტიტანის ქლორიდისა უროტროპინთან  $(CH_2)_6N_4$  და ბენზოლთან  $C_6H_6$  ურთიერთქმედების შედეგად იქნა სინთეზირებული. დიფრაქციული პიკების გაგანიერება მიუთითებს მათ აშკარა ნანოკრისტალურობაზე.



სურ.50 რენტგენოდიფრაქციული სურათი ტიტანის კარბიდისა სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთებიდან: a-  $Ti(CH_2)_6N_4Cl_3$ , b-  $TiCl_3 \cdot C_6H_6$ .

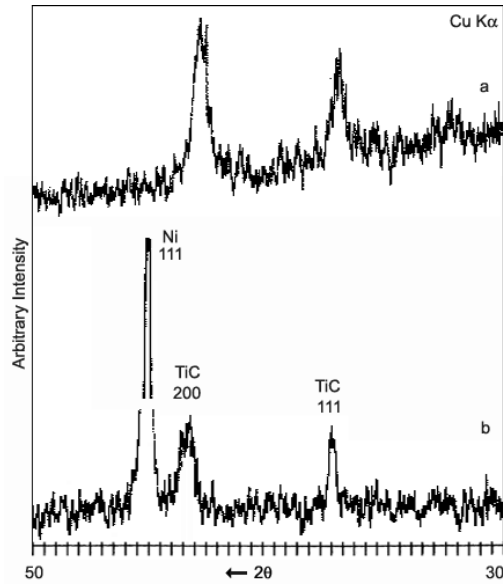
ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდი სინთეზირებული იქნა აგრეთვე ტიტანის ჰიდრიდისა  $TiH_2$  და იოდოფორმის  $CHI_3$

ურთიერთქმედებით (სურ.51a). სინთეზირებული ნანოფხვნილის შეცხოებას 1450°C ტემპურატურაზე თან სდევს კრისტალიტების ზომების ზრდა, თუმცა ისინი მაინც ნანოზომების რჩებიან (სურ.51).



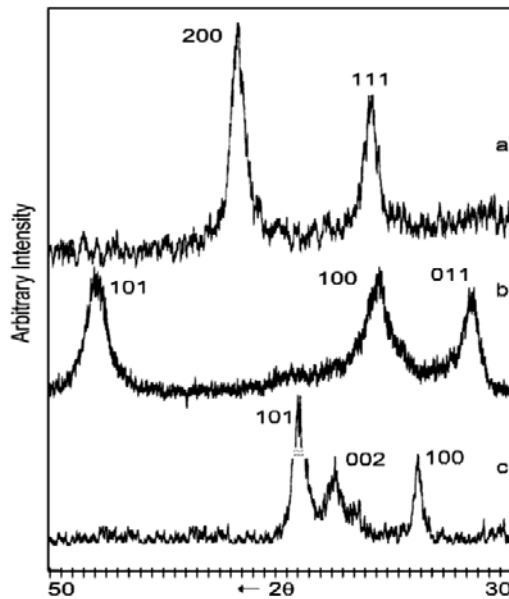
სურ.51 . რენტგენოდიფრაქციული სურათი ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდისა სინთეზირებული: a-TiH<sub>2</sub> და CH<sub>3</sub>ნაერთებიდან, b-შემდგომი შეცხოება 1450°C .

როგორც ადრე ავლინმნეთ TiCl<sub>3</sub> 15% წყალხსნარიდან ტიტანის კარბიდის მიღების მცდელობა წარუმატებელი აღმოჩნდა Ti-O ბმების თავიდანვე არსებობის გამო Ti(OH)<sub>2</sub>·Cl<sub>3</sub> აკვავომპლექსის სახით. უწყლო ტიტანის ქლორიდმა კი მოგვცა ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდი. ამიტომ დადებითი შედეგი იყო მოსალოდნელი ამონიუმის ჰექსაფტორტიტანატის - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>] გამოყენების შემთხვევაში. მისი გუანიდინის ჰიდროქლორიდთან ურთიერთქმედება თერმოსინთეზის შემდეგ წარმოქმნის ნანოკრისტალურ ტიტანის კარბიდს (სურ.52a). მართალია ჰექსაფტორტიტანატის უროტროპინთან ნარევის თერმოქიმიური სინთეზი არ იძლევა ტიტანის კარბიდს, მაგრამ ნარევეზე ნიკელის ქლორიდის დამატება იძლევა საშუალებას ტიტანის კარბიდის წარმოქმნის გზით სალი შენადნობის მიღებისა (სურ.52b).



სურ.52. რენტგენოდიფრაქტოგრამები  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  გამოყენებით სინთეზირებული ნანოფხენილებისა: a- TiC და b- TiC-Ni.

შესაბამისი ნანოკრისტალური კარბიდები იქნა მიღებული ანილინის  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  მოქმედებით ტიტანის ტეტრაქლორიდთან  $\text{TiCl}_4$  (სურ.53a), ვოლფრამის ჰექსაქლორიდთან  $\text{WCl}_6$  (სურ.53b) და მოლიბდენის პენტაქლორიდთან  $\text{MoCl}_5$  (სურ.53c). რთული კარბიდების მიღება შესაძლებელია თუ ერთდროულად გამოვიყენებთ ტიტანის, ვოლფრამისა და მოლიბდენის ქლორიდებს.



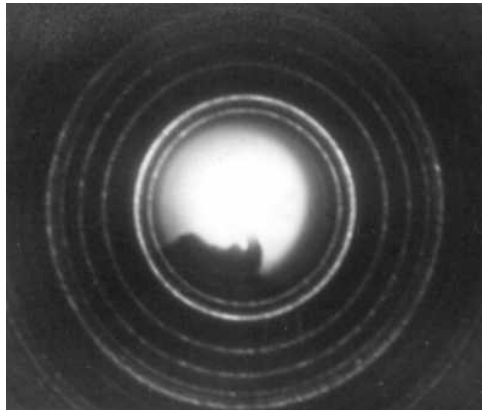
სურ.53. რენტგენოდიფრაქტოგრამები ანილინის გამოყენებით სინთეზირებული ნანოკარბიდებისა: a- TiC, b- WC, c-  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

### 3.2.2. მოლიბდენის კარბიდი Mo<sub>2</sub>C

მოლიბდენის კარბიდის მისაღებად, ეკონომიური თვალსაზრისით, ყველაზე ხელსაყრელია მოლიბდენის ჟანგის MoO<sub>3</sub> გამოყენება. ნახშირბად წარმომქმნელად კი ორგანული ნაერთები გლუკოზა და სახამებელი. მაგრამ გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ მოლიბდენის კარბიდის მისაღებად MoO<sub>3</sub> და ჟანგბადოვანი ორგანული ნაერთების გამოყენება სასურველ შედეგს ვერ იძლევა. დაბალტემპერატურული პიროლიზი ჰაერზე ძირითადად მხოლოდ მოლიბდენის ოქსიდებს იძლევა. შედარებით მაღალტემპერატურული პიროლიზი წყალბადის არეში კი ძირითადად მოლიბდენს და მინარევების სახით მის ოქსიდებს გვაძლევს. სრულყოფილი მოლიბდენის კარბიდის - α-Mo<sub>2</sub>C მიღება შესაძლებელია პოლიმერული მასალებისა და მოლიბდენის პენტაქლორიდის გამოყენებით. მიღებული კარბიდი კრისტალურად მართალია სრულყოფილია, მაგრამ როგორც ჩანს მას თან სდევს ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადი ამორფული სახით. ეს გარემოება სწორედ მიზეზი დისპერსიული ფხვნილის ფორმირების გაძნელებისა. ფხვნილის წყალბადის არეში ხანგრძლივი მოწვა არ იძლევა ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადისგან განთავისუფლების საშუალებას. ამიტომ საჭიროა მოლიბდენის კარბიდის ფორმირების მომენტში არ იყოს ზედმეტი ნახშირბადი სარეაქციო მასაში. ერთ-ერთ ასეთ გზას, ამ პრობლემის გადაწყვეტისა, წარმოადგენს MoCl<sub>5</sub> გამხსნელად ისეთი ორგანული ნაერთების გამოყენება, რომელიც ამოშრობის შემდეგ დატოვებს ნახშირბადის ზუსტად იმ რაოდენობას, რომელიც საკმარისია მხოლოდ კარბიდის წარმოქმნისათვის. მეორე შესაძლებელ გზას წარმოადგენს მოლიბდენის პენტაქლორიდის გამხსნელად ისეთი ნაერთის გამოყენება რომელიც აორთქლებისას დაუშლელად დატოვებს სარეაქციო არეს. ცხადია ასეთ შემთხვევაში საჭიროება იქმნება ცალკე იქნეს შეყვანილი დამატებით ნახშირბადის წარმომქმნელი ნაერთი ხსნარის სახით. ამ მიზნით შესაძლებელია გამოყენებული იქნას სხვადასხვა ორგანული გამხსნელები:

ეთილაცეტატი, ბენზოლი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი, დიქლორეთანი, დიმეთილფორმამიდი და სხვა.

ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე მიგველო მოლიბდენის კარბიდის ნანოკრისტალური ფხვნილები (სურ. 54). ელექტრონოგრაფიაზე დიფრაქციული მაქსიმუმების გაფართოება აშკარად მიუთითებს სინთეზირებული ფხვნილების ნანოკრისტალურობაზე.



სურ. 54 ნანოკრისტალური  $\text{Mo}_2\text{C}$  ელექტრონოგრაფიული სურათი.

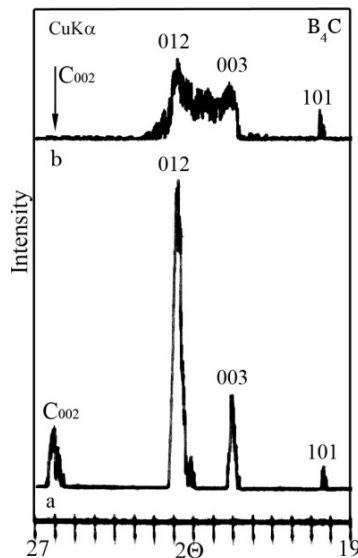
როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული ნანოკრისტალური მოლიბდენის კარბიდი მიღებულია მოლიბდენის პენტაქლორიდისა და ანილინის ურთიერთქმედებით (სურ.53c).

### 3.2.3. ბორის კარბიდი - $\text{B}_4\text{C}$

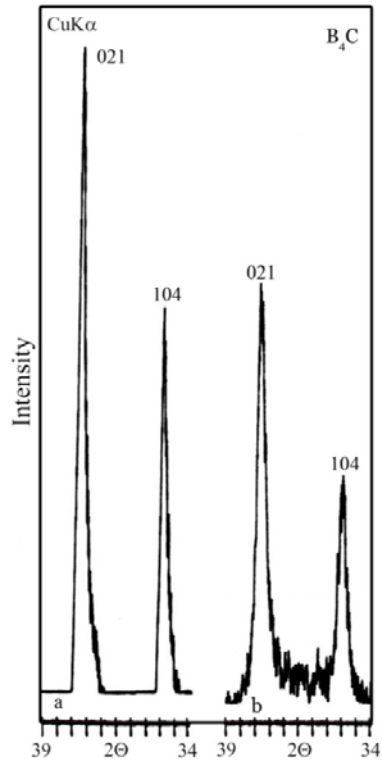
ბორის კარბიდის მიღება სტანდარტული ტექნოლოგიით საკმაოდ პრობლემატურია. იგი მოითხოვს მაღალ ტემპერატურებს და დამუშავების ხანგრძლივ და შრომატევად პროცედურებს. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის ფხვნილი ჩვენს მიერ მიღებული იყო SPS მეთოდის გამოყენებით. საწყის კომპონენტებად აღებული იყო ამორფული ბორის ფხვნილი და მური. სინთეზირების ტემპერატურა შეადგენდა  $1600^\circ\text{C}$ , ხოლო დრო კი 10



წუთს. იმისათვის, რომ არ მომხდარიყო მიღებული კარბიდის გამკვრივება და შესაძლებელი ყოფილიყო მისი ადვილად დაქუცმაცება ფხვნილის სახით, გამოყენებული იყო მინიმალური წნევა. დიფრაქციული პიკების გაგანიერება მიუთითებს ფხვნილის ნანოკრისტალურობაზე. სტანდარტული ტექნოლოგიით ბორის კარბიდის მიღებისას მას გარკვეული რაოდენობის თავისუფალი ნახშირბადი მისდევს (სურ. 55a) და მისი მოცილება დამატებითი სპეციალური ტექნოლოგიით ხორციელდება. ჩვენს მიერ მიღებული ბორის კარბიდი კი თავისუფალ ნახშირბადს არ შეიცავს (სურ. 55b). ბორის კარბიდის მასიური ნიმუშების სინთეზირებისათვის საწყის კომპონენტებად გამოიყენებოდა აგრეთვე ამორფული ბორი და მური. ამ შემთხვევაში სინთეზირების ტემპერატურა 1700°C შეადგენდა, დრო კი 5-10 წთ. გამოყენებული წნევა კი 20 მპა შეადგენდა. სურ. 56 a-ზე ნაჩვენებია სტანდარტული ტექნოლოგიით მიღებული შეცხოვნილი ბორის კარბიდის რენტგენოდიფრაქტოგრამა, ხოლო სურ. 56 b-ზე კი შემუშავებული ტექნოლოგიით მიღებული ნანოკრისტალური ბორის კარბიდისა. აღსანიშნავია, რომ სტანდარტული ტექნოლოგიით ბორის კარბიდის შეცხოვისათვის 1900°C ტემპერატურაა საჭირო, დრო კი რამოდენიმე საათი.

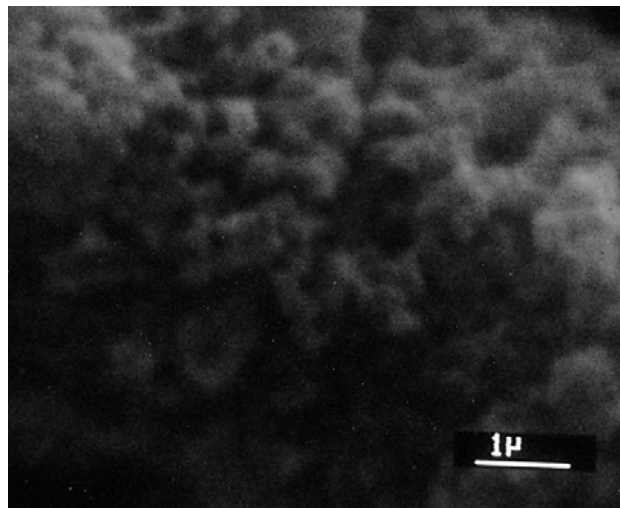


სურ. 55. ბორის კარბიდის ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a-სტანდარტული, b-ნანოკრისტალური.



სურ. 56. შეცხოვნილი ბორის კარბიდის რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a-სტანდარტული, b-ნანოკრისტალური.

სურ. 57-ზე ნაჩვენებია შემუშავებული ტექნოლოგიით მიღებული ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის B<sub>4</sub>C ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია.



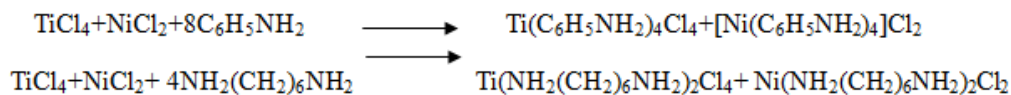
სურ. 57. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის B<sub>4</sub>C მემ მიკროფოტოგრაფია.

### 3.2.4. სალი შენადნობები

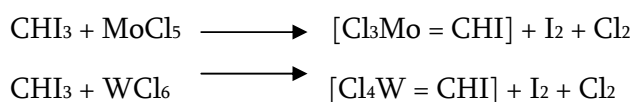
ერთერთი მეთოდი კარბიდების მიღებისა იყო კარბოცენური პოლიმერების (ზოგადი ფორმულა  $(-CH_2-CRH-)_n$ ) გამოყენება. შესაბამის ნახშირწყალბადოვან გამხსნელში გახსნილ პოლიმერს ემატებოდა სალი შენადნობის სალი კომპონენტის შესაბამისი ნაერთი. მაგალითად, ტიტანის კარბიდისათვის  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ , ხოლო ვოლფრამის კარბიდისათვის  $WCl_6$ , მოლიბდენის კარბიდისათვის კი  $MoCl_5$ . შემდგომ შემაკავშირებლისათვის ემატებოდა  $NiCl_2$  თუ ნიკელი იყო საჭირო,  $FeCl_3$  თუ რკინა იყო საჭირო, ან კობალტის შემთხვევაში  $CoCl_2$ . ასევე წარმატებული აღმოჩნდა მხოლოდ გამხსნელის გამოყენებაც. ვინაიდან ორგანული გამხსნელები, შეიცავენ რა ნახშირბადს საკმაო რაოდენობით, იძლეოდა საშუალებას სრულყოფილი კარბიდის წარმოქმნისა. ხსნარში  $NiCl_2$ ,  $FeCl_3$  ან  $CoCl_2$  დამატება შემდგომი გამოწვით უკვე ნანოკრისტალურ სალი შენადნობის ფხვნილს იძლევა. ნანოკრისტალური ფხვნილები მიღებული იქნა აგრეთვე აცეტილენ შემცველი ნახშირწყალბადების (ფენილაცეტილენი, მეთილაცეტილენი, პენტინ-1, გექსინ-1) გამოყენებით. ცხადია აქაც სალი შენადნობის ფხვნილის მისაღებად საჭირო იყო სარეაქციო არეში, დამატებით ხსნარში,  $NiCl_2$ ,  $FeCl_3$  ან  $CoCl_2$  შეყვანა და ამოშრობის შემდეგ მიღებული მასის დაბალტემპერატურული პიროლიზი. ტიტანის და ნიკელის ქლორიდების შესაბამისად ბენზოლთან და უროტროპინთან ურთიერთქმედებით ჩვენს მიერ მიღებული კომპლექსური ნაერთების პიროლიზი  $800^\circ C$  ტემპერატურაზე იძლევა საშუალებას  $TiC-Ni$  სისტემის სალი შენადნობების ნანო ფხვნილების წარმოქმნისა.



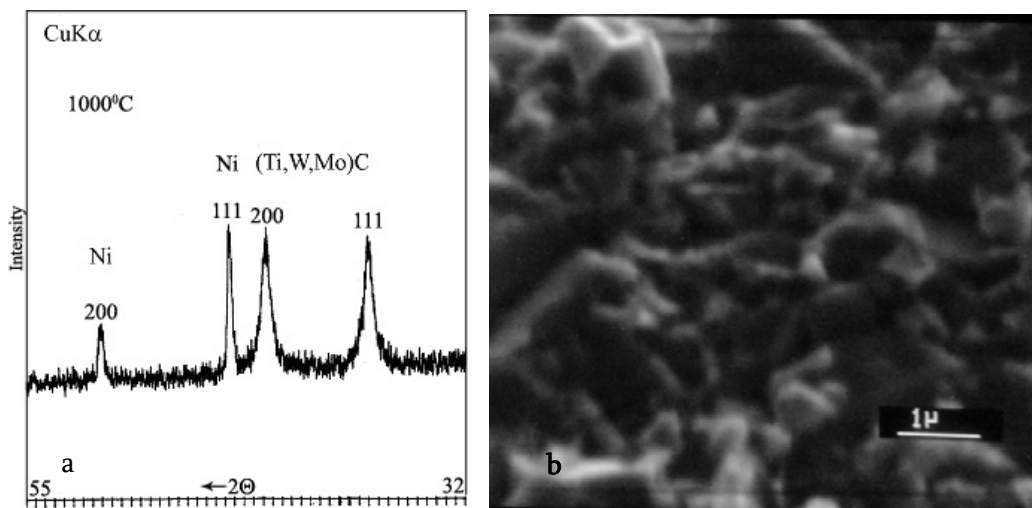
ასევე ჩვენს მიერ მიღებულია ნანოკრისტალური ფხვნილები ტიტანის ტეტრაქლორიდის, ნიკელის ქლორიდისა და ამინების ურთიერთქმედებით.



ჩვენს მიერ მიღებული იყო მეტალოორგანული ნაერთები იოდოფორმის ურთიერთქმედებით მოლიბდენის პენტაქლორიდთან და ვოლფრამის ჰექსაქლორიდთან 100-110°C ტემპერატურაზე. ცხადია სარეაქციო არეში ნიკელის, რკინის ან კობალტის ქლორიდის დამატება შესაძლებლობას გვაძლევს მივიღოთ კაზმი სალი შენადნობების ნანოფხვნილების.



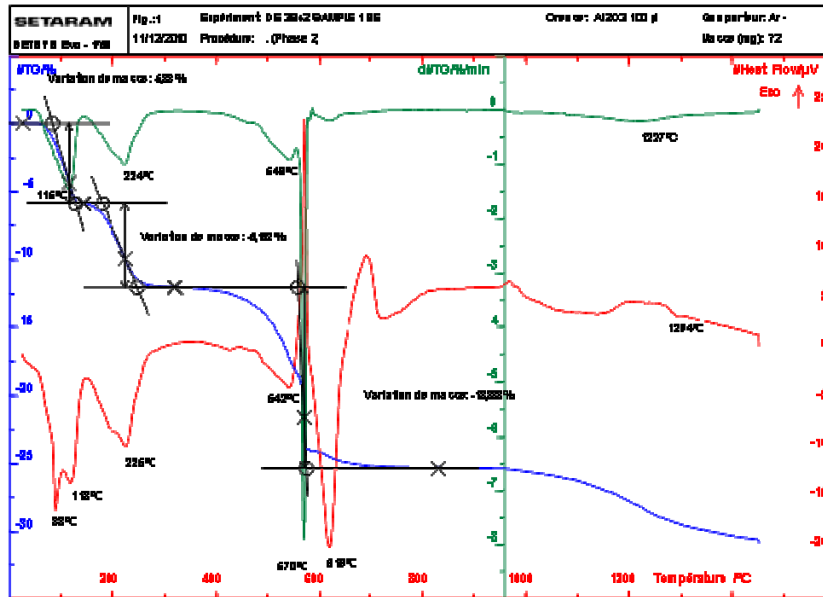
რენტგენოდიფრაქციული კვლევა მიღებული ნანოფხვნილებისა ადასტურებს, რომ რეალურად არის შესაძლებელი, სალი შენადნობის კომპონენტთა ჩვენს მიერ ქიმიურად სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთების თერმოსინთეზით, სალი შენადნობების ნანოკრისტალური ფხვნილების წარმოქმნა. კომპლექსური ნაერთების ქიმიური სინთეზი შესაძლებელია არა მარტო ხსნარების გამოყენებით არამედ შესაბამისი ნაერთების ნალღობების გამოყენებითაც. ერთერთ საინტერესო შემადგენლობას წარმოადგენს  $\text{TiH}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{WO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{C}$  (მური) ნარევი. მისი თერმოსინთეზი იძლევა (Ti,W,Mo)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნანოფხვნილს (სურ.58). დიფრაქტოგრამა გვიჩვენებს, რომ წარმოქმნილი ფხვნილი ორფაზიანია. ერთი ფაზა ტიტან-მოლიბდენ-ვოლფრამის რთული კარბიდია, ხოლო მეორე ფაზა კი ნიკელს წარმოადგენს. დიფრაქციული მაქსიმუმების გაგანიერება და ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია აშკარად მიუთითებს ფხვნილის ნანოკრისტალურობაზე.



სურ.58. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე (Ti,W,Mo)C-Ni ნანოკრისტალური სალი შენადნობი: a- ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა, b- მემ მიკროფოტოგრაფია.

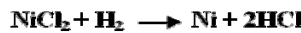
ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობის კაზმის თერმული ანალიზის დროს ხდებოდა მასის ცვლილების და მიმდინარე სითბური ეფექტების დაფიქსირება. სურ.59-ზე ნაჩვენებია  $TiH_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$  და C (მური) თერმოსინთეზის პროცესი რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება (Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილი. მასის შემცირება შესაბამის მრუდზე შეესაბამება პროცესის დროს HCl,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CxHy$ ,  $CO_2$ , CO ტიპის გაზების გამოყოფას. მასის ცვლილების გრაფიკიდან ჩანს, რომ  $300^{\circ}C$  -მდე იკარგება მასის 12%, ხოლო  $800^{\circ}C$  -მდე გახურებისას მასის 25%. გახურება  $1400^{\circ}C$  იწვევს მასის 33% -ის დაკარგვას. მრუდზე ასახული ენდოთერმული პროცესები შეესაბამება ადსორბირებული და კრისტალური წყლის მოცილებას, ასევე მიმდინარე ქიმიური რეაქციების შედეგად სხვადასხვა გაზების გამოყოფას. მიმდინარე პროცესები ქვემოთ მოყვანილი რეაქციებით შეიძლება გამოიხატოს.



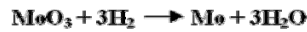
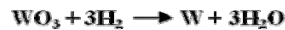


სურ.59. მასის ცვლილების (TG), მისი წარმოებულის (DTG) და სითბური ნაკადის (DSC) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (Ti,Mo,W)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნაწილობრივი სინთეზის დროს.

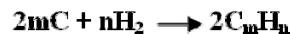
300°C მერე იწყება ტიტანის ჰიდრიდის დაშლა ტიტანისა და წყალბადის გამოყოფით. გამოყოფილი წყალბადი ურთიერთქმედებს ნიკელის ქლორიდთან აღადგენს მას და გამოყოფს ქლორწყალბადს.



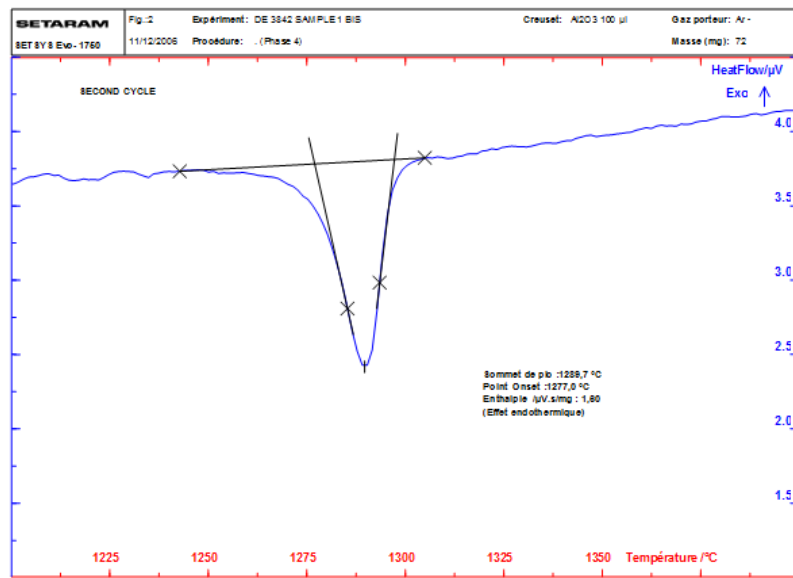
წარმოქმნილი წყალბადი და ქლორწყალბადი ურთიერთქმედებენ ვოლფრამისა და მოლიბდენის ჟანგებთან და აღადგენენ მათ.



გამოყოფილი ქლორწყალბადი გარდა ამისა იწვევს მეტალებისა და ჟანგებულების ქლორირებას და წარმოქმნება შესაბამისი ქლორიდები და ოქსიქლორიდები:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{WCl}_x$ ,  $\text{WO}_x\text{Cl}_y$ ,  $\text{MoCl}_x$  და  $\text{MoO}_x\text{Cl}_y$ . გამოყოფილი წყალბადი ნახშირბადთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის ნახშირწყალბადებს:

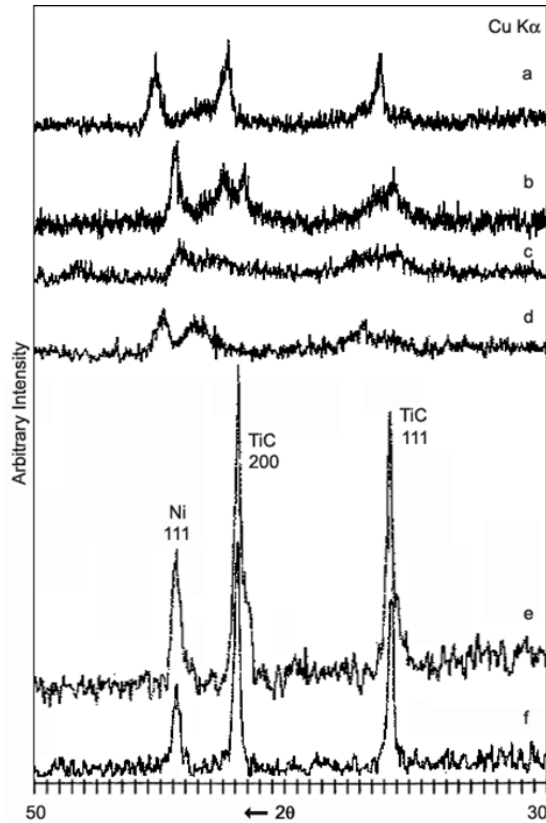


წარმოქმნილი ნახშირწყალბადები კი იწვევენ აქტიურ კარბიდიზაციას რთული კარბიდის (Ti,W,Mo)C წარმოქმნით. ამასთან ერთად წარმოიქმნება თავისუფალი ნიკელიც. 967°C –ზე მიმდინარე ეგზოთერმული ეფექტი მიუთითებს ქიმიურ რეაქციაზე და მყარფაზოვან ფაზურ გარდაქმნაზე. ქიმიური რეაქციების დასრულებაზე მიუთითებს წარმოქმნილი მასის ანალიზატორში წარმოებული მეორე ციკლი (სურ.60). აქ მხოლოდ ერთი პიკი შეინიშნება 1290°C ტემპერატურაზე, რაც მიუთითებს მხოლოდ მყარფაზოვან ფაზურ გარდაქმნაზე.



სურ.60. სითბური ნაკადის (DSC) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (Ti,Mo,W)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნანოფხვილის სინთეზირების დროს, მეორე ციკლი.

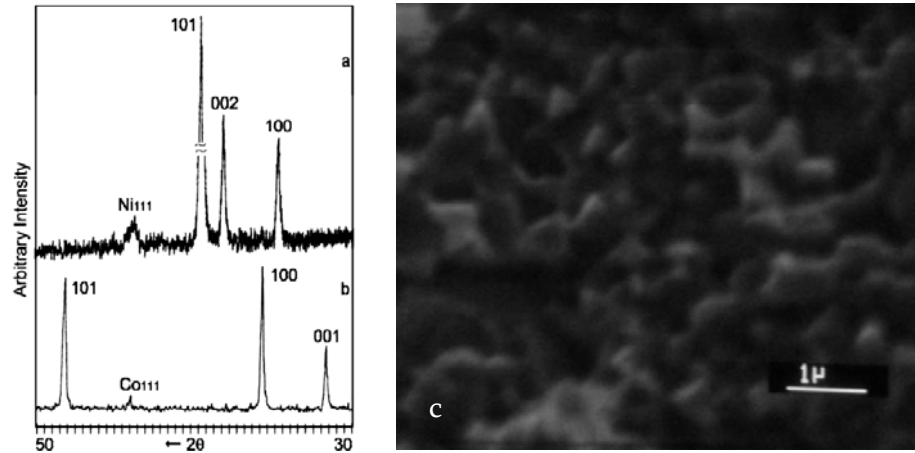
ტიტანის ჰიდრიდის ურთიერთქმედება უროტროპინთან არ წარმოქმნის შესაბამის კარბიდს, თუმცა ნიკელის, მოლიბდენის და ვოლფრამის ქლორიდების დამატების შემთხვევაში კარბიდწარმოქმნა უკვე არის შესაძლებელი და მიიღება შესაბამისი ტიპის სალი შენადნობების ნანოფხვილები (სურ. 61). როგორც ადრე იყო აღნიშნული, TiC-Ni ტიპის სალი შენადნობების ნანოფხვილების მიღება შესაძლებელია ამონიუმის ჰექსაფტორტიტანატის  $-(NH_4)_2[TiF_6]$  გამოყენებით (სურ.52b). კარბიდ წარმოქმნელად დამატებული იყო შესაბამისად გუანიდინის ჰიდროქლორიდი და უროტროპინი.



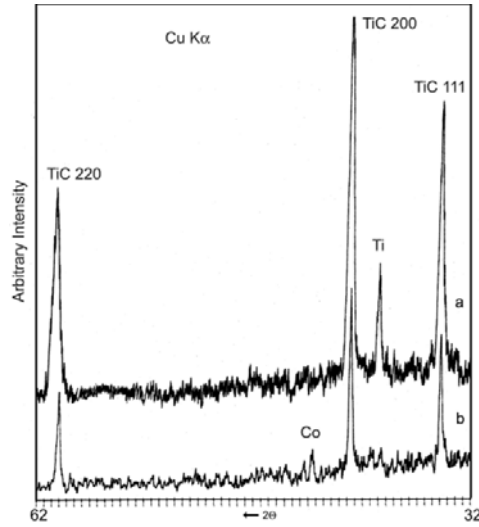
სურ. 61. ტიტანის ჰიდრიდის და უროტროპინის ურთიერთქმედებით მიღებული სხვადასხვა ტიპის სალი შენადნობების რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a- TiC-Ni, b- TiC-Ni-Mo, c- TiC-Ni-W, d- TiC-Ni-Mo-W; e- TiC-Ni-Mo-W –შეცხოვბილი 1450<sup>o</sup>C, f- იგივე, მხოლოდ მიღებული სუფთა ტიტანის გამოყენებით.

თავის დროზე ჩვენ შევძელით შესაბამისი კარბიდების მიღება ანილინის  $C_6H_5NH_2$  ურთიერთქმედებით ტიტანის ტერაქლორიდან  $TiCl_4$ , ვოლფრამის ჰექსაქლორიდთან  $WCl_6$  და მოლიბდენის პენტაქლორიდთან  $MoCl_5$ . სარეაქციო არეში ნიკელის და კობალტის ქლორიდების დამატებამ საშუალება მოგვცა მიგველო შესაბამისი სალი შენადნობები WC-Co და  $Mo_2C-Ni$  ნანოფხვნილები (სურ.62). შესადარებლად სურ. 63-ზე მოყვანილია ამერიკის კონექტიკუტის უნუვერსიტეტში მიღებული TiC და კორეის მანქანათმშენებლობისა და მასალების ინსტიტუტში მიღებული TiC-Co ტიპის სალი შენადნობის ნანოფხვნილების რენტგენოდიფრაქტოგრამები. სურ. 64-ზე კი ტიტანის კარბიდის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია.

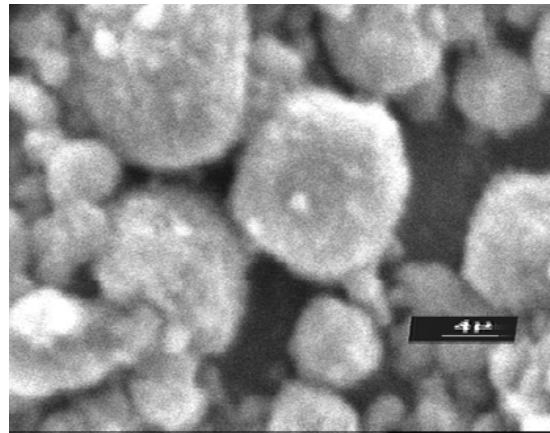




სურ.62 რენტგენოდიფრაქტოგრამები ანილინის გამოყენებით მიღებული ნანოკრისტალური ფხვნილებისა a- Mo<sub>2</sub>C-Ni, b- WC-Co, c- WC-Co მემ მიკროფოტოგრაფია.

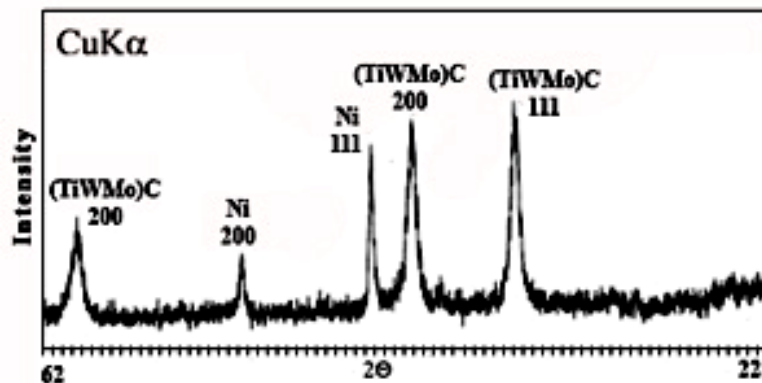


სურ. 63 ნანოფხვნილების რენტგენული დიფრაქტოგრამები: a- TiC UCon, USA და b- TiC-Co KIMM, Korea.



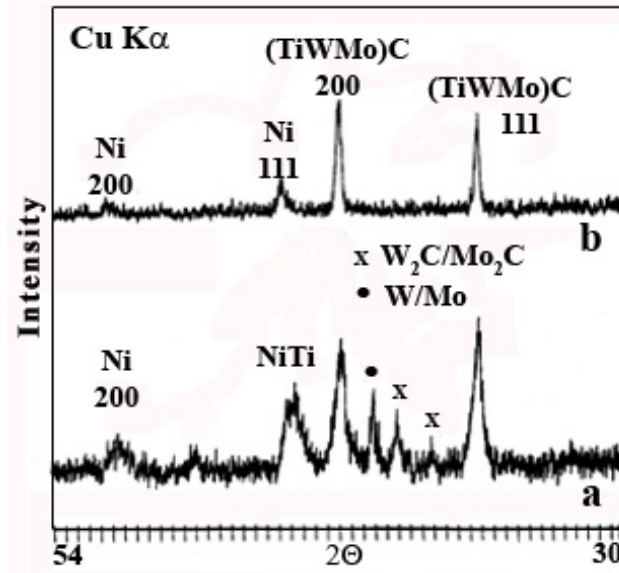
სურ. 64 TiC (UCon, USA) ნანოფხვნილის მემ მიკროფოტოგრაფია.

ნანოკრისტალურ ტიტანის კარბიდს ღებულობენ  $TiO_2$  და ნახშირბადის ერთობლივი ინტენსიური დაფქვით და შემდგომი აღდგენით წყალბადის არეში. როგორც დიფრაქტოგრამიდან ჩანს ტიტანის კარბიდის ნანოფხვნილი შეიცავს თავისუფალ ტიტანს მინარევის სახით. ამის თავიდან ასაცილებლად სარეაქციო არეში შეყავთ ზედმეტი ნახშირბადი, რომელსაც კარბიდიზაციის მერე დამატებითი ოპერაციების საშუალებით აცილებენ.  $TiC-Co$  შენადნობის ნანოფხვნილს ღებულობენ ტიტან-კობალტის ნაერთის ხსნარიდან. გამომშრალ ოქსიდურ ნარევს აღდგენენ ნახშირბადით წყალბადის ნაკადში. სურ. 65-ზე ნაჩვენებია რენტგენოდიფრაქტოგრამა მექანო-ქიმიური მეთოდით სინთეზირებული სალი შენადნობის ნანოფხვნილისა. ბურთულოვანი წისქვილის სარეაქციო არეში მოთავსებული იყო სუფთა მეტალები და მური შესაბამისი თანაფარდობით  $Ti:W:Mo:C= X:Y:Z:Q$ . სინთეზირების პროცესის დასრულებისათვის საჭირო იყო რამოდენიმე ათეული საათი.

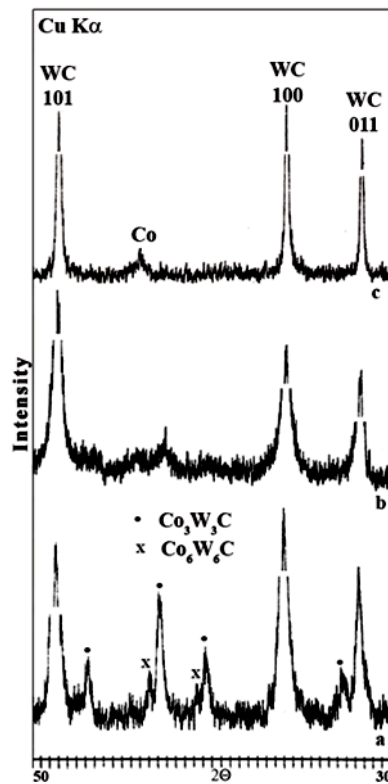


სურ. 65. რენტგენოდიფრაქტოგრამა მექანო-ქიმიური სინთეზით მიღებული  $(Ti,Mo,W)C-Ni$  ტიპის სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილისა.

ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილების მიღებისათვის საჭიროა ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმების დაცვა, წინააღმდეგ შემთხვევაში ადგილი აქვს დამატებითი ფაზების წარმოქმნას, რასაც შენადნობთა მახასიათებლების გაუარესებასთან მივყავართ. საილუსტრაციოდ სურ.66 და სურ.67 მოყვანილია რენტგენული დიფრაქტოგრამები.



სურ.66. რენტგენოდიფრაქტოგრამები (Ti,Mo,W)C-Ni სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილებისა: a- დარღვეული და b- ნორმალური სტრუქტურით.



სურ.67 რენტგენოდიფრაქტოგრამები WC-C სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილებისა: a,b- დარღვეული და c- ნორმალური სტრუქტურით.

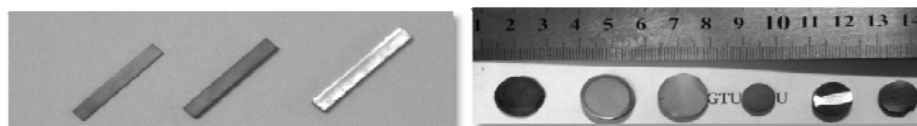
მიღებული ნანოფხვნილები შეიცავენ გარკვეული რაოდენობით თავისუფალ ნახშირბადს. ხარისხოვანი ნანოფხვნილების მისაღებად

საჭიროა მისი კონტროლი. ვიცით რა კარბიდულ მასაში ნახშირბადის რაოდენობა, თუ კი განვსაზღვრავთ ფხვნილში ნახშირბადის საერთო რაოდენობას, გვეცოდინება ჭარბი ნახშირბადის რაოდენობა. ანალიზის მეთოდი მდგომარეობდა ფხვნილის დაწვაში ჟანგბადის არეში და წვის შედეგად გამოყოფილი CO<sub>2</sub> –ის რაოდენობის განსაზღვრაში.

ცხრილი 6-ში ნაჩვენებია სტანდარტული და ნანოტექნოლოგიით მიღებული ზოგიერთი სალი შენადნობის მახასიათებლები. ნანოტექნოლოგიის გამოყენებით ფიზიკო-ქიმიური თვისებები უმჯობესდება ~15-20%-ით. ტექნოლოგიის შემდგომი დახვეწით ამ შედეგის გაუმჯობესებაც შესაძლებელია. სურ. 68-ზე ნაჩვენებია სხვადასხვა ფორმის სალი შენადნობები.

**ცხრილი 6 ზოგიერთი სალი შენადნობების ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლები**

სალი შენადნობის თვისებები	H20	H20 Nano	T20M8	T20 Nano	T20W8	T20W8 Nano	T20H	T20H Nano	BK-6	BK-6 Nano
სიმკვრივე გრ/სმ <sup>3</sup>	5,5	5,55	5,75	5,80	5,9	6	5,85	5,9	15	15
ფორიანობა %	0,30	0,25	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
სისაღე HRA	89	90	90	92	91,5	92,5	91,5	93	90	92
სიმტკიცის ზღვარი ღუნვაზე კგ/მმ <sup>2</sup>	120	135	135	150	155	170	160	180	150	170
ცხელი სისაღე Hკგ/მმ <sup>2</sup>										
20°C	1450	1540	1550	1680	1650	1720	1760	1800	1550	1670
200°C	1150		1135		1380		1550			
400°C	940		1075		1150		1400			
600°C	770		925		1080		1130			
800°C	470		670		750		780			
1000°C	165		380		480		470			
1200°C	80		190		290		280			
კუთრი ელექტრო წინააღობა მკომ*სმ	120	125	110	115	125	130	90	100	23,4	25



**სურ. 68. შეცხოვილი სალი შენადნობები**

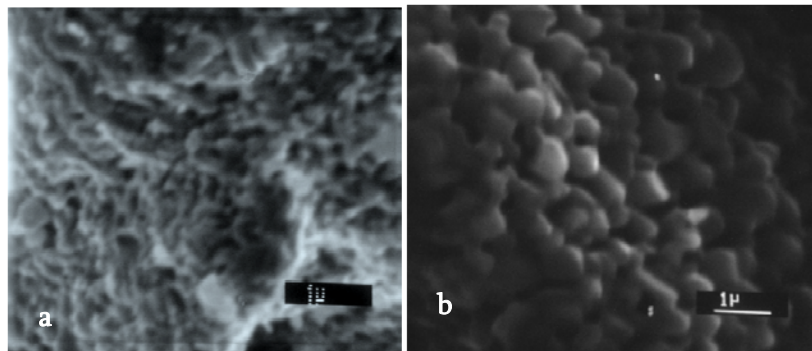
### 3.2.5. საჯავშნე მასალები

შეცხოვნილი იქნა ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალები ბორის ნიტრიდისა და ბორის კარბიდის გამოყენებით. საწყისი კომპონენტების წინასწარ შერჩევის შემდეგ ხდებოდა ფხვნილის მოთავსება გრაფიტის წნეხ-ყალიბში. წინასწარი დაწნეხვის მერე მიმდინარეობდა სინთეზი SPS დანადგარზე სხვადასხვა რეჟიმების გამოყენებით.

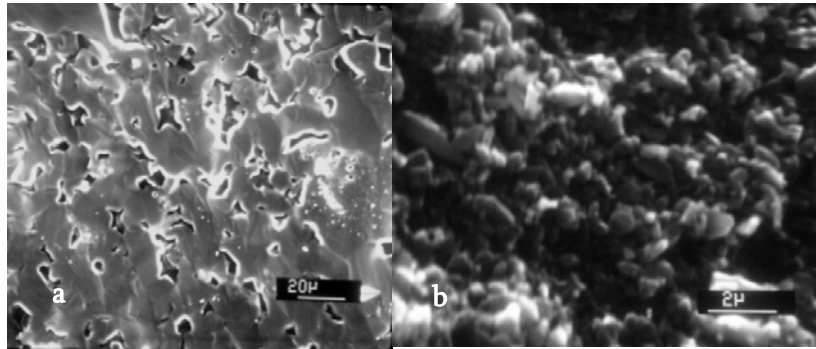
მიღებულ იქნა შემდეგი ტიპის სისტემები:

- $6B+Ti+C \rightarrow B_4C+TiB_2$
- $2BN+3Ti \rightarrow TiB_2+2TiN$
- $B_4C+3Ti \rightarrow 2TiB_2+TiC$
- $Ti+2C+Si \rightarrow TiC+SiC$
- $2BN+B_4C+6Ti \rightarrow 3TiB_2+2TiN+TiC$

სურ. 69 -ზე ნაჩვენებია ბორის ნიტრიდისა და ტიტანის ურთიერთქმედებით მიღებული კომპოზიციური მასალის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები. ხოლო სურ. 70 კი ნაჩვენებია სტანდარტული და SPS მეთოდით შეცხოვნილი ბორის კარბიდის მემ მიკროფოტოგრაფიები. ნათლად ჩანს SPS მეთოდით შეცხოვნილი ნიმუშის უპირატესობა სტრუქტურული თვალსაზრისით, რაც ცხადია მასალის თვისებებზეც იქონიებს გავლენას.

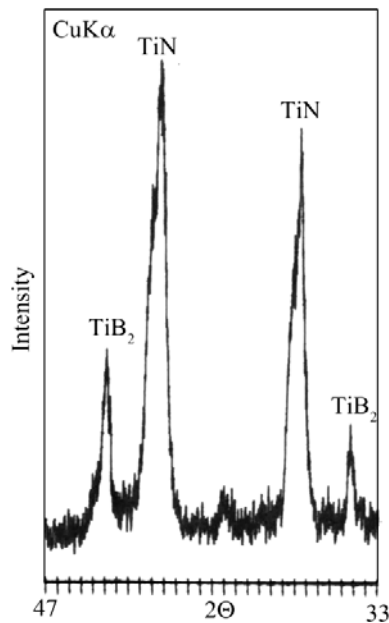


სურ. 69. SPS მეთოდით მიღებული BN-Ti მეტალოკერამიკის მემ სურათები: a-SPS სინთეზი 3წთ განმავლობაში, b- SPS სინთეზი 5წთ განმავლობაში.

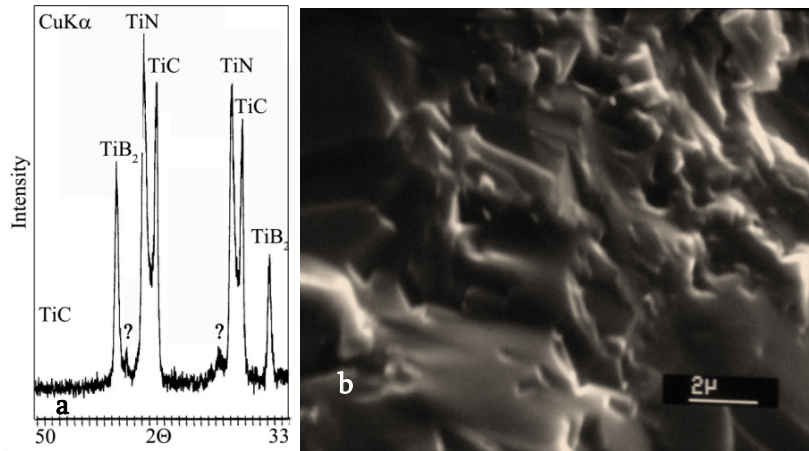


სურ. 70.  $B_4C$  საჯავშნე მასალის მემ სურათები მიღებული: a- სტანდარტული და b-SPS მეთოდით

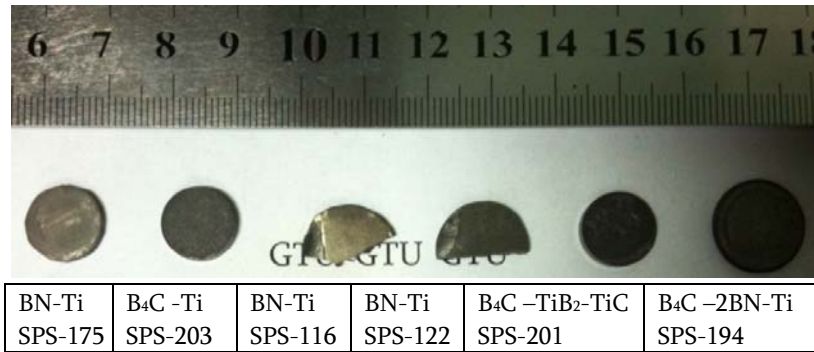
სურ. 71 ნათლად ჩანს, რომ თუკი მოხდება შესაბამისი რეჟიმების სწორად შერჩევა, შესაძლებელია მივიღოთ ნანოკრისტალური და სრულად შეცხოვრილი ნიმუშები. სურ. 72-ზე ნაჩვენებია  $B_4C$ -BN-Ti სისტემის სინთეზი SPS მეთოდის გამოყენებით. საბოლოო პროდუქტი წარმოადგენს ტიტანის დიბორიდის, ტიტანის კარბიდისა და ტიტანის ნიტრიდის ერთობლიობას. ჩვენს მიერ სინთეზირებული სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების ნიმუშების ფოტოსურათები ნაჩვენებია სურ. 73.



სურ. 71. SPS მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური BN-Ti კომპოზიტის რენტგენოგრამა

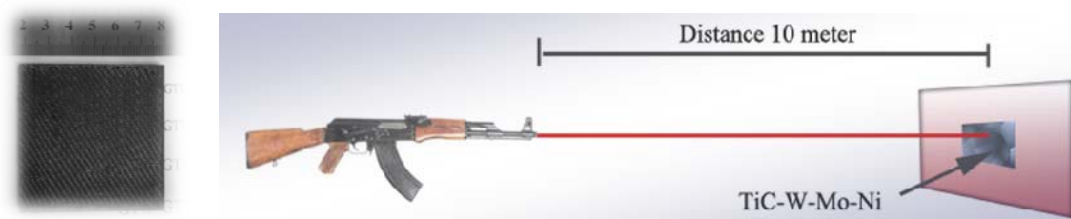


სურ. 72. SPS მეთოდით მიღებული  $B_4C$ -BN-Ti კომპოზიტის: a-რენტგენოგრამა, b-მემ სურათი.



სურ. 73. SPS მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური კომპოზიტების ნიმუშები

გამოცდის წინასწარმა ბალისტიკურმა შედეგებმა აჩვენა, რომ TiC-W-Mo-Ni ფილა აღმოჩნდა მედეგი 10მ დისტანციიდან ნასროლი ჯავშანგამტანი ტყვიისადმი (სურ. 74).



სურ. 74. TiC-W-Mo-Ni ფილის ბალისტიკური გამოცდა

ბალისტიკური ტესტირებისას გამოყენებული მასალები და პარამეტრები:

- ფილის ზომები-100x100mm;
- ფილის ფრაგმენტების ზომები- 50x50mm; წონა- 50-100g.
- ფილა წარმოადგენს ჯავშნისა და ბალისტიკური ნაჭრის (კველარი, დენიმა, თვარინი) პაკეტს; პაკეტის წონა წარმოადგენს 0,6 – 0,8 kg;
  - გასროლა განხორციელდა AKM- ტიპის კალაშნიკოვის ავტომატური ცეცხლსასროლი იარაღიდან;
  - ტყვია B3-32 7,62x39 (armor-piercing incendiary)
  - ტყვიის მასა - 7,98±0,1;
  - ტყვიის სიჩქარე - 730±10 m/წმ.
  - გასროლის სტანდარტული მეთოდი, 10 მეტრის დისტანციით .



## დასკვნა

1. შემუშავებულია კომპოზიციური მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღების ახალი ტექნოლოგია დაფუძნებული მოდიფიცირებულ ზოლ-გელ მეთოდზე;
2. შექმნილია კომპოზიციური მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილებიდან მასიური ნამზადების მისაღები ახალი მოწყობილობა დაფუძნებული ნაპერწკლოვან პლაზმურ სინთეზის (SPS) მეთოდზე;
3. SPS მოწყობილობის საშუალებით მიღებულია ნანოკრისტალური სტანდარტული - WC-Co, TiC-Ni, TiC-Ni-Mo, TiC-Ni-W და ახალი მცირევოლფრამიანი- TiC-Ni-Mo-W ტიპის ნანოკრისტალური სალი შენადნობები;
4. მიღებულია WC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, B<sub>4</sub>C ნანოკრისტალური ფხვნილები და მასიური ნიმუშები ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით;
5. SPS მოწყობილობის საშუალებით მიღებულია სცინტილატორები: სილიკატები - Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (LSO), Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (LPS), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (YSO), Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce (YPS) ალუმინატები - LuAlO<sub>3</sub>:Ce (LuAP), Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (LuAG), YAlO<sub>3</sub>:Ce (YAP), Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (YAG), ვოლფრამატები - CaWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub> და ZnWO<sub>4</sub>.
6. SPS მოწყობილობის საშუალებით მიღებულია საჯავშნე მასალები: B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, TiC-SiC, TiB<sub>2</sub>-TiN, TiB<sub>2</sub>-TiC, TiB<sub>2</sub>-TiN-TiC.

## გამოყენებული ლიტერატურა

- 1 . ჯიშიაშვილი, დ. ნანოტექნოლოგიის შესავალი.თბილისი, საქართველო: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2007, pp 3-22.
2. Lyshevski, S. E. Nano and microelectromechanical systems : fundamentals of nano and microengineering. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2001.
3. Yang, P. The Chemistry of Nanostructured Materials. Berkeley, California, USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2003, pp 2-10.
- 4 . Sojourn, A. Nanomaterials. Madras: Indian Institute of Technology, Madras Chennai India, 2006, p 46.
- 5 . C.N.R. Rao, A. M. a. A. K. C. Nanomaterials Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, pp 1-35.
- 6 . Ramesh, K. T. Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009, p-142
7. Yury Gogotsi. Nanomaterials handbook . New York: Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
8. Guozhong Cao. NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS Synthesis, Properties & Applications. London, Imperial College Press. 2004.
- 9 . E. Mutlugun, I. M. Soganci, and H. V. Demir. Nanocrystal hybridized scintillators for enhanced detection and imaging on Si platforms in UV. *Optics express*, 2007, 15, 3, 1128-1134.
- 10 . M. Reza Mozafari. NANOMATERIALS AND NANOSYSTEMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS. The Netherlands; © Springer, 2007.
- 11 . J. T. Lue. Physical Properties of Nanomaterials. USA; American Scientific Publishers. 2007
- 12 . P. Lecoq. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Verlag Berlin Heidelber; Springer 2006.
13. C. Melcher. Scintillation crystals for PET. *The Journal of Nuclear Medicine* . 41, 6, 200, 1051-1055.
14. C. Gang, J. Jacqueline. Transparent BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> glass-ceramic scintillators. *Physics of Medical Imaging*. 6142, 2006, 994-1001.
- 15 . M. Nikl. Scintillation detectors for x-rays. *Meas. Sci. Technol.* 2006, 17, 37-54.
- 16 . J.Y.P. Ko, L. Armelao, T.-K. Sham. XANES and XEOL Studies of Eu-doped CaWO<sub>4</sub> Nanopowders in Silica Synthesized by Sol-gel Method. *Chemical and Materials Science*. 2008, 30-31

- 
- 17 . M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski, J. Pawelke, C. L. Melcher. YSO, LSO, GSO, and LGSO: A study of energy resolution and non-proportionality. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2000, 47, 1319-1323.
  - 18 . H. Loudyia, Y. Guyota, J.-C. Gâcona, C. Pédrinia and M.-F. Joubert. Understanding the scintillation efficiency of cerium-doped LSO, LYSO, YSO and LPS crystals from microwave study of photoconductivity and trapping. *Optical Materials.* 2007, Volume 30, 1, 26-29.
  - 19 . L. Bo, S. Chaoshu. Development of medical scintillator. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47, 13, 1057-1063.
  20. J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, Y. Yajima. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20, 2395-2405.
  - 21 C.L. Melcher J.S. Schweitzer “A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate”, *Nucl. Instr. Meth. A* 314 (1992) 212-4; United States Patents #4,958,080; 5,025,151;5,660,627
  22. M. Cherry; G. Case, C. Welch. Lanthanum Halide Scintillators and Optical Fiber Readout for X-Ray Astronomy and National Security Applications . *ASTROPARTICLE, PARTICLE AND SPACE PHYSICS, DETECTORS AND MEDICAL PHYSICS APPLICATIONS*, 2006, 917-921
  23. K. S. Shah, J. Glodo, M. Klugerman, W. W. Moses, S. E. Derenzo, and M. J. Weber. LaBr<sub>3</sub>:Ce Scintillators for Gamma Ray Spectroscopy. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2003, 50, 6, 2410-2413.
  24. A. Wagner, W.P. Tan, K. Chalut, R.J. Charity, B. Davin, Y. Larochellec, M.D. Lennek, T.X. Liu, X.D. Liu, W.G. Lynch, A.M. Ramos, R. Shomin, L.G. Sobotka, R.T. de Souza, M.B. Tsang, G. Verde, H.S. Xu. Energy resolution and energy-light response of CsI(Tl) scintillators for charged particle detection.
  - 25 . S. D. Han, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, D. Kumarb, J. Park. Combustion synthesis and luminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-doped LnAlO<sub>3</sub> (Ln =Y and Gd) phosphors. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 127, 272–275
  26. T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta;; Evaluation of Properties of YAG (Ce) Ceramic Scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2005, 52, 5,1836-1841
  27. D. J. Wisniewski, L. A. Boatner, J. S. Neal, G. E. Jellison, J. O. Ramey, A. North, M. Wisniewska, A. E. Payzant, J. Y. Howe, A. Lempicki, C. Brecher, and J. Glodo. Development of novel polocrystalline ceramic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, 55, 1501-1508
  28. C.L. Melcher “Perspectives on the future development of new scintillators”, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*, 2005, 537, 6-14;

- 
29. M. Harada \*, M. Goto. Synthesis of Y–Al–O compounds by a polymer complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408–412 1193–119.
  30. X. Li, J.-G. Li, Z. Xiu, D. Huo, and X. Sun. Transparent Nd:YAG ceramics fabricated using nanosized  $\alpha$ -alumina and yttria powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92,1, 241-244.
  31. S. Kochawattana, A. Stevenson, S-H.Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V.K. Castillo, G. J. Quarles, and G.L. Messing. Sintering and Grain Growth in SiO<sub>2</sub> Doped Nd:YAG. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008, 28, 1527-1534.
  32. Hua Gong & Dingyuan Tang & Hui Huang & Jan Ma. Fabrication of yttrium aluminum garnet transparent ceramics from yttria nanopowders synthesized by carbonate precipitation. *J Electroceram*, 2009 , 23, 89–93.
  33. R. Boulesteix , A. Maître, J.-F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabinovitch. Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics. *Optical Materials*, 2009, 31, 5, 711-715.
  34. E. Caponetti, S. Enzo, B. Lasio, M. L. Saladino. Co-precipitation synthesis of neodymium-doped yttrium aluminium oxides nanopowders: Quantitative phase investigation as a function of joint isothermal treatment conditions and neodymium content. *Optical Materials*, 2007, 29, 1240–1243
  35. X. Guodong , Z. Shengming, Z. Junji, W. Sumei, L. Yanmei, X. Jun. Sol-gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu<sup>3+</sup> phosphors. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283, 257–262 .
  36. Chen D Y, Jordan E H, Renfro M W and Gell M. Dy:YAG phosphor coating using the solution precursor plasma spray process. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, 268–71.
  37. M. Shirpour, M.A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO<sub>3</sub> structure. *Ceramics International*, 2007, 33, 1427–1433
  38. M. Harada, A. Ue, M. Inoue, X. Guo, K. Sakurai. SYNTHESIS OF YAP:CE PHOSPHOR THROUGH A COMPLEX POLYMERIZING REACTION. *Scripta mater.* 2001, 44, 2243–2246.
  39. J. Song, . Li, J. Song and L. Zhang. Preparation of High-density YAG/ZrB<sub>2</sub> Multi-phase Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Journal of Ceramic Processing Research.* 2007, 8, 356-358.
  40. M. Suarez, A. Fernandez, J. L.Menendez, R. Torrecillas. Transparent Yttrium Aluminium Garnet Obtained by Spark Plasma Sintering of Lyophilized Gels. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 1155-1160.
  41. A.G. Petrosyana,, V.F. Popovab, V.V. Gusarovb, G.O. Shirinyana, C. Pedrinic, P. Lecoq. The Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: Relationships for equilibrium-phase and supercooled states. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293 ,74–77

- 
42. J. Song, J. Li, J. Song and L. Zhang. Scintillation characteristics of Pr-doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single crystals. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2007, 8, 5, 356-358.
  43. H. Li, X. Liu, L. Huang. Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method. *Optical Materials*, 2007, 29, 1138-1142.
  44. D. Uhlich, P. Huppertz, D.U. Wiecher, T. Justel. Preparation and characterization of nanoscale lutetium aluminium garnet (LuAG) powders doped by  $\text{Eu}^{3+}$ . *Optical Materials*, 2007, 29, 1505-1509.
  45. Y. Liao, D. Jiang, J. Shi. Transparent lutetium aluminum garnet sintered from carbonate coprecipitated powders. *Materials Letters*, 2005, 59, 3724 - 3727.
  46. J.Kuntz, J.Roberts, M. Hougha, N.Cherepy. Multiple synthesis routes to transparent ceramic lutetium aluminum garnet. *Scripta Materialia*, 2007, 57, 960-963.
  47. E. Zycha, A. Zycha, J. Zhang, S. Wang. New fabrication procedure of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  and its structural and spectroscopic characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 451, 286-289
  48. C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Enzo, M. Bazzoni, A. Speghini, M. Bettinelli. Structural investigations and luminescence properties of nanocrystalline europium-doped yttrium silicates prepared by a sol-gel technique. *Optical Materials*. 2007, 29, 585-592.
  49. X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao. Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis. *Materials Research Bulletin*. 2007, 42, 1440-1449.
  50. M.D. Dramicanin, B. Viana, Z. Andri, V. Djokovi, A.S. Luyt. Synthesis of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$  nanoparticles from a hydrothermally prepared silica sol. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464,1-2, 357-360.
  51. J.A. Gonzalez-Ortega, E.M. Tejada, N. Perea, G.A. Hirata, E.J. Bosze, J. McKittrick. White light emission from rare earth activated yttrium silicate nanocrystalline powders and thin films. *Optical Materials*, 2005, 27, 1221-1227.
  52. P. Marsh, J. Silver, A. Vecht, A. Newport. Cathodoluminescence studies of yttrium silicate:cerium phosphors synthesised by a sol-gel process. *Journal of Luminescence*, 2002, 97, 229-236
  53. Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, and V. E. Semenov, "High-temperature Microwave Processing of Materials," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, (2001), R55-R75.
  54. V. Mamedov, "Spark Plasma Sintering as Advanced PM Sintering Methods," *Powder Metallurgy*, 2002, 45, 4, 323-328.
  55. C.L.Melcher. U.S. Patent No 4958080, 1990 and 5025151, 1991.

- 
56. C.L.Melcher, J.S. Schweitzer. *IEEE Transactions on nuclear sciences*, 1992, 39, 4, p.p. 502-505.
  57. C.L.Melcher . *J. Nucl. Med.* 2000, v.41, p.p. 1051-1055.
  58. C.Mansuy, C.Dujardian, F.Leroux, R.Mahiou. J-M. Nedelec. *Chem. Mat.*, 2003, 15, 17, 3242-3249.
  59. N.Jalabadze, R.Chedia, C.Sarin, M. Jonhsonn, A.Mikeladze, E.Miminosvili. Proc. JSTC 3<sup>th</sup> Korea Workshop on Material Science, Changwon, Republic of Korea. 27 July, 2004, p.p.109-117.
  60. N.Jalabadze, R.Chedia, C.Sarin, M. Jonhsonn, A.Mikeladze, E.Miminosvili. Proc. 4<sup>th</sup> Inter.Conf. on Inorg. Mat., Antwerp, Belgium, 19-21 Sept, 2004, p.372.
  61. C.D. Brandle, A.J.Valentino, G.W.Berkstresser. *J. Crystal Growth*. 1986, 79, p.308-315.
  62. L.Pidol, A.Kahn-Harari, B.Viana, B.Gerrand, P.Dorenbos. J.T.M. de Haas, C.W.E. van Eijk, E.Virey. *J. Phys: Condens. Matter*, 2003, v.15, p.p. 2091-2102.
  63. L.Pidol, B.Viana, A.Kahn-Harari, B.Gerrand, P. .Dorenbos, C.W.E van Eijk. *J/Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2005, A 534, p.p. 256-260.
  64. M. Alba, R. Alvero, Al.Becerro, M.A.Castro, A.Munorpaer, J.M.Trillo. *J.Phys. Chem.* 1996, 100(50), p.p.19559-19567.
  65. R.Chedia, N.Jalabadze, N.Kobaladze, A.Kiriakidi, A.Dolidze. *Proc. Georg. Acad. Sci., Chem.ser.*, 2005, 31(3-4), p.p. 253-258.
  66. Wang, Yimin Glodo, Jarek Rhodes, William H. van Loef, Edgar Brecher, Charles Nguyen, Long Baldoni, Gary McClish, Mickel Shah, Kanai S. Optical ceramic scintillator for gamma-ray detection. *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2008. NSS '08. IEEE*. 2008, 1227 – 1231
  - 67 . A. Lempicki, C. Brecher, H. Lingertat, S.R. Miller, J. Glodo,V.K. Sarin. Aceramic version of the LSO scintillator. . *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, 55, 1148-1151
  - 68 . S. E. Derenzo, W. W. Moses, J. L. Cahoon, and R. C. C. Perera, PROSPECTS FOR NEW INORGANIC SCINTILLATORS. *IEEE Trans. Nucl. Sci*, 1990, 37, 203–208
  - 69 . Shang, H.; Wang, Y.; Milbrath, B.; Bliss, M.; Cao, G. “Doping effects in nanostructured cadmium tungstate scintillation films” , *Journal of Luminescence*, vol. 121, issue 2, 2006, pp. 527-534
  - 70 . William M. Yen, Shigeo Shionoya ,Hajime Yamamoto; “PRACTICAL APPLICATIONS OF PHOSPHORS”, CRC Press, 2007 Taylor & Francis Group.

- 
71. Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian; "Synthesis of CaWO<sub>4</sub> nanoparticles by a molten salt method"; *Materials Letters* 60 (2006), p. 291 – 293
  72. E.N. Galashov, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev. "Growing of ZnWO<sub>4</sub> single crystals from melt by the low thermal gradient" Program of The Tenth International Conference on Inorganic Scintillators and their applications; 2009, p 112
  73. Q. Zhang, S. Lewis. Weak bonding of carbon atoms at corner sites in titanium-carbide nanocrystals. *Chemical Physics Letters* 2003, 372, 836–841.
  74. Feng Xin, Bai Yu-Jun, Lu Bo, Wang Cheng-Guo, Liu Yu-Xian, Li Li. Easy synthesis of TiC nanocrystallite. *Journal of Crystal Growth* 2004, 264, 316–320.
  75. D. Cao, B. Feng, W. Meng, L. Rehn, P. Baldo, M. Khonsari. Friction and wear characteristics of ceramic nanocomposite coatings: Titanium carbide/amorphous hydrocarbon. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 2001, 79, 329–331.
  76. A. Agrawal, J. Cizeron and V. L. Colvin. In-Situ High Temperature TEM Observations of the Formation of Nanocrystalline TiC From Nanocrystalline Anatase (TiO<sub>2</sub>). *Microscopy and Microanalysis*, 1998, 4, 3, 269–277.
  77. Yu. Ryabkov, P. Istomin and N. Chezhina. Structural design and properties of layered Nanocomposite Titanium Carbide-Silicide Materials. *Mater. Phys. Mech.* 2001, 3, 101–107.
  78. B. Cochevin, V. Gauthier, M. F. Beaufort, D. Vrel, J. P. Bonnet and S. Dubois. Nanocrystalline TiC Combustion-Synthesized from Nanostructured Reactants and TiC Diluent. *INTERNATIONAL JOURNAL OF SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS*. 2005, 14, 2, 87–98.
  79. Y. Choi, V.T. Em, B. S. Seong and C. H. Lee. Neutron Diffraction Analysis of Tubular Titanium Carbide Formed by Self-Propagating High Temperature Synthesis. *Proceedings of the International Symposium on Research Reactor and Neutron Science – In Commemoration of the 10th Anniversary of HANARO - Daejeon, Korea, April 2005.*
  80. D. Lee, S. Alexandrovskii and B. Kim. Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide. *Materials Letters*; 2004, 58, 1471–1475.
  81. D. Sarkar, M. Chu, S. Cho, Y.I. Kim and B. Basu. Synthesis and Morphological Analysis of Titanium Carbide Nanopowder. *Journal of American Ceramic Society*, 2009, 92, 12, 2877–2882.
  82. Y. Zheng, S. Wang, Y. Yan, N. Zhao and X. Chen. Microstructure evolution and phase transformation during spark plasma sintering of Ti(C,N)-based

- 
- cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 306–311.
83. S. Park , Y. Kang, H. Kwon, S. Kang. Synthesis of (Ti,M1,M2)(CN)–Ni nanocrystalline powders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2006, 24, 115–121.
  84. N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, S. Patapis, M. Maryniak and S. Karkas. Electrical conductivity of TiC and (Ti,W)C ceramic samples. *Rev.Adv.Mater.Sci.* 2004, 1, 8, 49-52.
  85. B. Kumar and B. Basu. Fretting Wear Properties of TiCN-Ni Cermets: Influence of Load and Secondary Carbide Addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39, 3, 539-550.
  86. L. Kollo, J. Pirso, M. Viljus, S. Letunoviš, J. Kübarsepp. TiC-Ni cermets alloyed with Mo and W – the effect of micron- to Nanosized initial powders. XXX
  87. Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, X. Song, C. Jiang. Effect of Mo<sub>2</sub>C on the microstructure and properties of WC–TiC–Ni cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, 26, 6, 601-605.
  88. Y.Li, N. Li, X. Zhang, C. Rong. Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)–Co cermets. . *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 33–40.
  89. H. Kim, D. Kim, K. Woo, I. Ko, I. Shon. Consolidation of binderless WC–TiC by high frequency induction heating sintering. . *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 48–54.
  90. Y. Zheng , S. Wang , Y. Yan , N. Zhao and X. Chen. Microstructure evolution and phase transformation during spark plasma sintering of Ti(C,N)-based cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 306–311.
  91. O. Lichtenberger, E. Pippel , J. Woltersdorf ,R. Riedel. Formation of nanocrystalline titanium carbonitride by pyrolysis of poly(titanylcarbodiimide). *Materials Chemistry and Physics* 2003, 81, 195–201.
  92. V. Sivokha, Yu. Mironov, V. Ruday, and S. Kulkov. Structure and Properties of TiC–TiNi Composites Alloyed with Iron. *TECHNICAL PHYSICS* 2004, 49, 52-56.
  93. X. Zhang, N. Liu. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of nano-TiN modified TiC-based cermets with different binders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* , 2008, 26, 6, 575-582.



- 
94. J. Jung and S. Kang. Synthesis of ultra fine TiC<sub>1-X</sub> and Ti(CN) powders via planetary milling. *Powder Metallurgy* 2004 , 47, 1, 93-98.
  95. D. Wexler, A. Calka, A. Mosbah. Ti-TiN hardmetals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball milling of Ti in ammonia. *Journal of Alloys and Compounds* , 2000, 309 , 201-207.
  96. Q. Dong, Q. Tang, W. Li. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites fabricated by combustion synthesis followed by hot pressing. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 475, 68-75.
  97. J. Gump, M. Zeles, A. Weimer. L. Synthesis of Powders for Titanium Carbide/Nickel Aluminate Cermets. *Heavy Vehicle Propulsion Materials*,
  98. Z. Weifang, Z. Xinghong, W. Jianli, H. Changqing. Effect of Fe on the phases and microstructure of TiC-Fe cermets by combustion synthesis/quasi-isostatic pressing. *Materials Science & Engineering: A* ,2004, 381, 92-97.
  99. J. glei Zhu, J. Huang, H. Wang, Sh. Zhang, H. Zhang, X. Zhao. Microstructure and properties of TiC-Fe<sub>36</sub>Ni cermet coatings by reactive plasma spraying using sucrose as carbonaceous precursor. *Applied Surface Science* ,2008, 254, 20, 6687-6692 .
  100. Л. Тот Карбиды и нитриды переходных металлов. М., Мир, 1974 – 294
  101. Ф.А. Шанк Структура двойных сплавов. Мю, Металлургия, 1973– 760
  102. И.С. Куликов термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск, Металлургия, 1983 – 320 .
  103. Р. Киффер, П. Шварцкопф Твердые сплавы. М., Изд- Цвет. и черн. металлургии, 1957 – 664.
  104. О.М. барабаш, Ю.Н. Коваль Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев, Наукова думка, 1986 – 599.
  105. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976 – 560.
  106. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх А.В. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. Киев, Наукова думка, 1985 – 296.
  107. J. P. Hare, W. K. Hsu, H. W. Kroto, A. Lappas, K. Prassides, M. Terrones and D. R. M. Walton, Nanoscale Encapsulation of Molybdenum Carbide in Carbon Clusters *Chem. Mater.* 1996, 8, 6-8.
  108. S.T. Oyama, P. Delporte, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux Tentative Structure of Molybdenum Oxycarbide. *Chem. Lett.* 1997, 1949.
  109. K Kenneth S. Suslick, Gareth J. Price Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999, 29, 295-326.
  110. Hakan W. Hugosson, Olle Eriksson, Lars Nordstrom, Ulf Jansson, Lars Fast, Anna Delin, John M. Wills, Borje Johansson Theory of phase stabilities and

- 
- bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide. *J. Appl. Phys.*, Vol 86, No. 7, 1 October 1999, 3758-3767.
111. Косоколова Т.Я. Карбиды -М.: Металлургия, 1968 - 298.
  112. Islam M.S., Islam M.Q., Hassain T. *J. Sci. and Ind. Res.* 1990, 33. p.205
  113. Fowles G.W., Russ B.J. *J. Chem. Soc.* 1967, A.-p.517
  114. Crouch P.C., Fowles G. W.A., Walton R.A. *J. Chem. Soc.* 1969, A.-.972
  115. Locci, R. Orru, G. Cao, Z. Munir. Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC–TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering A.* 2006, 434, 23-29.
  116. D. Dudina, D. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S. Cytron, A. Mukherjee. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. *Materials science*, 2008, 43, 3569-3576.
  117. W. Zhoua, B. Meib and J. Zhu. Rapid reactive synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC-TiB<sub>2</sub> composites by spark plasma sintering. *Journal of Ceramic Processing Research.* 2009, 10, 102-104.
  118. B. Kiebeck, H. Kubsch. Nanocrystalline composite materials obtained by high energy ball milling and HIP. *Proc of the 1996 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials Washington, D.C.* 1996, 89-96
  119. J. Kim, Y. Kwon, O. Lomovsky, M. Korchagin, V. Mali, D. Dudina. A synthetic route for metal–ceramic interpenetrating phase composites. *Materials Letters* , 2006, 60, 3723–3726
  120. M. Eriksson, D. Salamona, M. Nygren and Z. Shena. Spark plasma sintering and deformation of Ti–TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering: A.*, 2008, 475, 101-104
  121. T. Venkateswaran , B. Basu, G.B. Raju, Doh-Yeon Kim, “Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2006, pp 2431–2440;
  122. N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel. THE EFFECT OF Fe ADDITION ON THE DENSIFICATION OF B<sub>4</sub>C POWDER BY SPARK PLASMA SINTERING. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007, 46, 11-12.
  123. M. Tokita. The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of Functionally Graded Materials. *Advances in Science and Technology*, 2010, 63, 322-331
  124. M. Tokita, N. Tamari, T. Takeuchi, Y. Makino, Consolidation behavior and Mechanical Properties of SiC with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consolidation by SPS. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2009, 56, 788-795.

- 
125. M. Tokita, M. Kawahara, K. Mizuuchi, Y. Makino. Characterization of Zirconia(3Y)/SUS410L Functionally-Graded Material Fabricated by SPS Processing. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2009, 56, 383-388.
  126. S. Wang, L. Chen, and T. Hirai. Densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder using spark plasma sintering. *J. Mater. Res.*, 2000, 15, 4, 982-987
  127. Z. shen, M. Jonhsson, Z. Zhao, and M. Nygren. Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society.*, 2002, 85, 1921-27.
  128. D. Salamon, Z. Shen. Pressure-less spark plasma sintering of alumina. *Materials Science and Engineering* 2008, 475, 105-107.
  129. W. Park, W. Jo, D. Kim and J. Lee. Enhanced densification of pure SnO<sub>2</sub> by spark plasma sintering. *Journal of materials science* 2005, 40, 3825-3827.
  130. J. Noh, H Jung, J. Lee, J. Kim, K. Hong. Microwave dielectric properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared using spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 2937-2940
  131. Y. Lee, J. Lee, S. Hong, D. Kim. Preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> ceramics by spark plasma sintering. *Materials Research Bulletin* 2003, 38, 925-930.
  132. M. Eriksson, D. Salamon, M. Nygren and Z. Shen. Spark plasma sintering and deformation of Ti-TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering: A.*, 2008, 475, 101-104
  133. K. Kim, J. Chae, J. Park, D. Kim, K. Shima and B. Lee. Methanol washing effects on spark plasma sintering behavior and mechanical properties of B<sub>4</sub>C ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2007, 8, 238-242
  134. A. Locci, R. Orru, G. Cao, Z. Munir. Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering A.* 2006, 434, 23-29.
  135. J. Kim, Y. Kwon, O. Lomovsky, M. Korchagin, V. Mali, D. Dudina. A synthetic route for metal-ceramic interpenetrating phase composites. *Materials Letters*, 2006, 60, 3723-3726
  136. N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel. THE EFFECT OF Fe ADDITION ON THE DENSIFICATION OF B<sub>4</sub>C POWDER BY SPARK PLASMA SINTERING. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007, 46, 11-12.
  137. D. Dudina, D. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S. Cytron, A. Mukherjee. In situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. *Materials science*, 2008, 43, 3569-3576.
  138. G. Bernard-Granger, C. Guizard. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses

- 
- about the mechanism(s) controlling densification. *Acta Materialia*, 2007, 55, 3493–3504
139. X. Wan, A. Hu, M. Li, C. Chang, D. Mao. Performances of CaSiO<sub>3</sub> ceramic sintered by Spark plasma sintering. *materials characterization* 2008, 59, 256-260.
140. M. Nygren, Z. Shen. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 2003, 5, 125–131.
141. R. Chaima, M. Kalina, J. Shen,. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 3331–3337.
142. M. Suarez, A. Fernandez, J. L.Menendez, R. Torrecillas. Transparent Yttrium Aluminium Garnet Obtained by Spark Plasma Sintering of Lyophilized Gels. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 1155-1160.
143. R. Chaim. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 443, 25–32
144. B.Kim\*, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida. Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, 29, 323-327.
145. J. Song, . Li, J. Song and L. Zhang. Preparation of High-density YAG/ZrB<sub>2</sub> Multi-phase Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2007, 8, 356-358.
146. Y. Xiong, Z. Fu , H. Wang, Y. Wang, J. Zhang, Q. Zhang. Microstructure and properties of translucent Mg–sialon ceramics prepared by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 488, 12, 475–481
147. K. Morita, B. Kim, K. Hiraga and H. Yoshida. Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal by spark plasma sintering processing. *Scripta Materialia* 2008, 58, 1114–1117.
148. Z. Fu, J. Liu, H. Wang, D. He and Q. Zhang. Spark plasma sintering of aluminium nitride transparent ceramics. *Materials Science and Technology*, 2004, 20, 1097-1100
149. S. Huang, O. Van der Biest, L. Li, J. Vleugels. Properties of NbC–Co cermets obtained by spark plasma sintering. *Materials Letters* 2007, 61, 574–577.
150. J. Yang, Z. Wen, Z. Gu, D. Yan. Ionic conductivity and microstructure of solid electrolyte La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> prepared by spark-plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 3315–3321.
151. B. Malic, A. Bencan, T. Rojac and M. Kosec. Lead-free Piezoelectrics Based on Alkaline Niobates: Synthesis, Sintering and Microstructure. *Acta Chimica Slovenica*, 2008, 55, 719-726.

- 
152. C. Yang, S. Jin, B. Liang, G. Liua, L. Duan, S. Jia. Synthesis of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by spark plasma sintering of mechanically milled 3Ti/xAl/2C powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472, 79-83.
  153. E. Otterstein, G. Karapetyan, R. Nicula, M. Stir, C. Schick, E. Burkel. Sol-gel synthesis and characterization of fine-grained ceramics in the alumina-titania system. *Thermochimica Acta*, 2008, 468, 10-14.
  154. S. Huang, O. Van der Biest, L. Li, J. Vleugels. Properties of NbC-Co cermets obtained by spark plasma sintering. *Materials Letters* 2007, 61, 574-577
  155. A. Zhou, C. Wang, Y. Huang. A possible mechanism on synthesis of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering* 2003, 352, 333-339.
  156. H. Han, M. Nagata, N. Uekawa, K. Kakegawa. University of California Postprints. Eutectic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub> composite consolidated by combined rapid quenching and spark plasma sintering technique. *British Ceramic Transactions* 2004, 103, 219-222.
  157. Y. Zhao, M. Taya, Y. Kang, A. Kawasaki. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy. *Acta Materialia* 2005, 53, 337-343.
  158. G. Bernard-Granger, C. Guizard. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification. *Acta Materialia*, 2007, 55, 3493-3504
  159. R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, G. Cao. Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composites. *Materials Letters*, 2008, 62, 432-435.
  160. D. Jiang, D. M. Hulbert, J. D. Kuntz, U. Anselmi-Tamburini, A. K. Mukherjee. Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics. *Materials Science and Engineering*, 2007, 463, 89-93.
  161. X. Zhang, L. Xu, S. Du, C. Liu, J. Han, W. Han. Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 241-245.
  162. K. Kanamori, T. Kineri, R. Fukuda, K. Nishio, M. Hashimoto and H. Mae. Spark Plasma Sintering of Sol-Gel Derived Amorphous ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Nanopowder. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92, 32-35.
  163. V. Trombini, E. M. J. A. Pallone, Z. A. Munir, R. Tomasi. Spark plasma sintering (SPS) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. *Ceramica*, 2007, 53, 62-67.
  164. J. Jiawen, C. Aimin, Y. Bangchao, Z. Yikang. Electrical property of 8-mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering. *Engineering & Material Science*, 2004, 47, 569-576.
  165. M. Wolff, G. Falk, R. Clasen, G. Link, S. Takayama, M. Thumm.. Densification behavior of zirconia ceramics sintered using high-frequency

- 
- microwaves. *Synthesis and Processing of Nanostructured Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, 27, 373-380.
166. M. Trunec, K. Macaa and Z. Shen. Warm pressing of zirconia nanoparticles by the spark plasma sintering technique. *Scripta Materialia*, 2008, 59, 23-26.
167. K. Vanmeensel, K.Y. Sastry, J. Hennicke, G. Anné, D. Jiang, A. Laptev, J. Vleugels, and O. Van der Biest. Microstructure and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> Nanocomposites. *Solid State Phenomena*, 2005, 106, 153-160
168. U. Ansellni—Tamburini, J .E. Garay, Z. A. Munir. Fast low temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Sciptra Materialia*, 2006, 54, 823-828.
169. T. Hungri, J. Galy and A. Castro. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials. *Advanced Engineering Materilas*, 2009, 11, 615-631.
170. C. Recknagel, N. Reinfried, P. Ho¨ hn, W. Schnelle, H. Rosner, Yu. Grin, A. Leithe-Jasper. Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, 8, 357-363.
171. F. Bernard, S. Le Gallet, N. Spinassou, S. Paris, E. Gaffet, J. N. Woolman, and Z.A. Munir. Dense Nanostructured Materials Obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis Starting from Mechanically Activated Powder Mixtures. *Science of Sintering*, 2004, 36, 155-164.
172. J.R. Groza, A. Zavaliangos. Nanostructured bulk solids by field activated sintering. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003, 5, 24-33.
173. O. Vasykiv, H. Borodianska, Y. Sakka. Nanoreactor engineering and SPS densification of multimetal oxide ceramic nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 919-927.
174. M. Nygren, Z. Shen. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 2003, 5, 125-131.
175. T. Hungria, M. Alguero, and A. Castro. Grain Growth Control in NaNbO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Ceramics by Mechanosynthesis and Spark Plasma Sintering. *Journal of Amreican Ceramic Society* . 2007, 90, 2122-2127.
176. F. Monteverde. Ultra-high temperature HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 428, 197-205.

- 
177. J. Yang, Z. Wen, Z. Gu, D. Yan. Ionic conductivity and microstructure of solid electrolyte  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  prepared by spark-plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 3315–3321
  178. J. Jiang, L. Chen \*, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang. Thermoelectric properties of textured p-type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  fabricated by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 2005, 52, 347–351.
  179. H. Han, M. Nagata, N. Uekawa, K. Kakegawa. University of California Postprints. Eutectic  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$  composite consolidated by combined rapid quenching and spark plasma sintering technique. *British Ceramic Transactions* 2004, 103, 219-222.
  180. S. Lee, S. Yoo, Y. Kim, N. Hwang, and D. Kim. Preparation of Dense  $\text{MgB}_2$  Bulk Superconductors by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 2003, 86, 1800-1802.
  181. Krishanu Biswas, Amartya Mukhopadhyay, Bikramjit Basua and Kamanio Chattopadhyay, “Densification and microstructure development in spark plasma sintered WC–6 wt%  $\text{ZrO}_2$  nanocomposites”, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 6, Jun 2007, pp. 1491-1501;
  182. Devesh Tiwari, Bikramjit Basu, Koushik Biswas “Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering”, *Ceramics International*, 35, 2009, pp 699-708;
  183. J. R. Groza, A. Zavaliangos, “Sintering activation by external electrical field”, *Materials Science and Engineering A287*, 2000, pp. 171–177;
  184. F. Bernard, S. Le Gallet, N. Spinassou, S. Paris, E. Gaffet, J. N. Woolman, and Z.A. Munir. Dense Nanostructured Materials Obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis Starting from Mechanically Activated Powder Mixtures. *Science of Sintering*, 2004, 36, 155-164.
  185. J. Zhang, A. Zavaliangos, M. Kraemer and J. Groza. Numerical Simulation of the Temperature Field in Electric Current Aided Sintering. *Proceedings of the TMS Fall Meeting*, 2002, 299-309.
  186. B. Kim\*, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida. Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, 29, 323-327.