საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

მზია ტეტელოშვილი

ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის ჰალკოგენიდებისა და პნიქტიდების თხელი ფირების მიღება და ფიზიკური თვისებები

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა "საინჟინრო ფიზიკა" შიფრი 0404

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი თბილისი, 0175, საქართველო ივლისი, 2015 წელი

საავტორო უფლება © 2015 წელი, მზია ტეტელოშვილი თბილისი 2015 წელი სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი

ხელმძღვანელი: პროფ. ზაურ ჯაბუა

000 0 00	
რეცენზენტები:	

ას ""	·	, საათზე	C
ნივერსი	ტეტის		
ფაკ	ულტეტის	სადისერტაციო	საბჭოს
, Sg	უდიტორია		
კოსტავა	ს 77.		
	ას "' ნივერსი ფაკ , აყ კოსტავა	ას "" ნივერსიტეტის ფაკულტეტის , აუდიტორია კოსტავას 77.	ას "" საათზგ ნივერსიტეტის, საათზგ ფაკულტეტის სადისერტაციო , აუდიტორია კოსტავას 77.

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

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი პროფ. თინათინ კაიშაური

#### საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

#### 2015

ავტორი: მზია ტეტელოშვილი

დასახელება "ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის ჰალკოგენიდებისა და პნიქტიდების თხელი ფირების მიღება და ფიზიკური თვისებები"

ფაკულტეტი : ინფორმატიკისა და მართვის სისტემები

ხარისხი: დოქტორი

ორი სხდომა ჩატარდა:

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემოთმოყვანილი 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 ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიკურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას. ნაშრომი ეძღვნება ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის (იმე) სულფიდების, სელენიდის და ბისმუტიდების თხელი ფირების მიღებას, ლეგირებას, ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლას. ნაშრომი შედგება შესავლის, ოთხი თავის და დასკვნებისაგან.

პირველ თავში კრიტიკულადაა მიმოხილული სამეცნიერო ლიტერატურა იმე-ს ჰალკოგენიდების და პნიქტიდების შესახებ. კერმოდ, მოყვანილია იმე-ს ჩვენთვის საინტერესო სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების შემადგენლობა-ტემპერატურა მდგომარეობის დიაგრამები, ამ მასალების მოცულობითი და თხელფიროვანი ოზიექტეზის ელექტროფიზიკური, ოპტიკური, მექანიკური თვისებები, ასევე მონაცემები სტრუქტურის შესახებ. სამეცნიერო ლიტერატურის კრისტალური მიმოხილვიდან ჩანს, რომ იმე-ს ჰალკოგენიდები და პნიქტიდები მნიშვნელოვან ინტერესს როგორც წარმოადგენენ მათი პრაქტიკაში გამოყენების, ასევე მყარი ტანის მრავალი პრობლემური საკითხის ახლებურად გააზრების მიზნით. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ მასალების მოცულობითი ობიექტების ტექნოლოგია და თვისებები შედარებით კარგად არის შესწავლილი, რასაც ვერ ვიტყვით თხელფიროვანი ობიექტების განსაკუთრებულ შესახებ, რომლებიც ინტერესს წარმოადგენენ მიკროელექტრონიკისათვის. უნდა აღვნიშნოთ, რომ აქვე ხშირად თხელფიროვანი მასალების თვისებები მნიშვნელოვნად განსხვავდება მოცულობითი ობიექტების თვისებებისაგან და, ამდენდ, ისინი დამატებით ინტერესს იწვევენ.

ცნობილია, რომ იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ მაღალი კუთრი ელექტროწინაღობა და, ამდენად, საინტერესოა მათთვის ისეთი რომლებიც, მალეგირებელი ელემენტების შერჩევა, ერთის მხრივ, შეამცირებენ კუთრ წინაღობას და, მეორეს მხრივ, პერსპექტიულს გახდიან მათ სხვადასხვა მიკროელექტრონულ ხელსაწყოებში გამოყენების მიზნით. ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს, რომ იმე-ს ზოგიერთი ერთნახევრიანი სულფიდის ლეგირების ტექნოლოგია დამუშავებულია, მაგრამ ლეგირებულ ფირებს ახასიათებთ დაბალი მდგრადობა გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ. ამიტომ აქტუალურია ისეთი მალეგირებებლი ელემენტების შერჩევა, რომლებიც უზრუნველყოფენ მდგრადობას აღნიშნული გახურებაგაცივების ციკლის მიმართ.

ბოლო ხანებში დიდი ყურადღება ექცევა ელექტრონიკისათვის პერსპექტიული მასალების მექანიკური თვისებების შესწავლას, თუმცა სამეცნიერო ლიტერატურაში ასეთი მონაცემები თითქმის არ არსებობს.

ნაშრომის მეორე თავში მოკლედ აღწერილია თხელი ფირების მისაღები თანამედროვე ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების გასაზომი მოწყობილობები და გაზომვის მეთოდიკა. განსაკუთრებული ყურადღება აქვს დათმობილი თხელი ფირების მიღებას ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. დეტალურადაა განხილული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მიღების ისეთი ფართოდ გავრცელებული სახესხვაობები, როგორებიცაა: ფირების მიღება კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და სინთეზირებული მასალის დისკრეტული წინასწარ აორთქლების მეთოდები. ამავე თავში მოყვანილია ფუძეშრეებისადმი წაყენებული მოთხოვნები და მათი გაწმენდის მეთოდიკა; ფირების სისქის გაზომვის მეთოდები; ფირების რენტგენოდიფრაქციული, ელექტრონოგრაფიული, ქიმიური შემადგენლობის, ელექტროფიზიკური თვისებების კვლევის მეთოდიკეზი; ოპტიკური სპექტრეზის გამოსაკვლევი დანადგარების, ფოტოელექტრული ლეგირებული ფირეზის თვისეზეზის შესასწავლი მოწყობილობებისა და გაზომვის მეთოდიკის აღწერა.

მესამე თავი მთლიანად დათმობილი აქვს ვაკუუმურ-თერმული მეთოდით ფირების მომზადების აორთქლების სხვადასხვა ზოგად დებულებებს და საკუთრივ ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმების შერჩევას. კერძოდ, მოყვანილია წინასწარ სინთეზირებული მასალის აორთქლებით თულიუმის ერთნახევრიანი დისკრეტული და ლანთანის ბისმუტიდების კომპონენტების ორი მონოსულფიდის და დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმები. აქვე მოცემულია თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიური კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან რეჟიმები და წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდებით.

ამავე თავში მოყვანილია მომზადებული ფირების რენტგენოდიფრაქციული, ელექტრონოგრაფიული, რენტგენული მიკროზონდური კვლევის შედეგები. დეტალურადაა განხილული ფირების მიღეზის ტექნოლოგიური რეჟიმების გავლენა ფაზურ ქიმიურ და შემადგენლობაზე, კრისტალური მესრის სრულყოფაზე. აქვე მოყვანილია თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის სტაბილური მალეგირებელი ელემენტის შერჩევის საკითხები და სილიციუმის ატომებით ლეგირების ტექნოლოგია.

მეოთხე თავი ეხება მომზადებული ფირების ფიზიკური თვისებების კვლევასა და მიღებული შედეგების განხილვას. კერმოდ, მოყვანილია თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის სილიციუმით ლეგირებული ფირების ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებები. ნაჩვენებია, რომ სილიციუმით ლეგირებული ფირების მდგრადობა გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ გაცილებით მაღალია, ვიდრე ტყვიით ლეგირებული ფირების მდგრადობა.

შესწავლილია თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მახასიათებელი მარცვლის ზომების დამოკიდებულება ფუძეშრის ტემპერატურისაგან, კერძოდ, დადგენილია, რომ მარცვლის ზომები მცირდება ფუძეშრის ტემპერატურის შემცირებით და პირიქით. გარდა ამისა, ნაჩვენებია, რომ მესრის პარამეტრი მცირდება მახასიათებელი ელემენტის მარცვლის ზომების შემცირებით. ასევე დადგენილია, რომ TmS-ის მახასიათებელი მარცვლის ზომების შემცირებით წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტი მცირდება, ხოლო ჰოლის მუდმივა იზრდება.

ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილია თულიუმის მონოსელენიდის ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების ელექტროგამტარობისა და ჰოლის ძვრადობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე. ნაჩვენებია, რომ გარკვეულ ფარგლებში ფირის სისქის გაზრდით ელექტროგამტარობა ჯერ იზრდება, ხოლო შემდეგ აღწევს მუდმივ მნიშვნელობას და არ იცვლება. ანალოგიური სურათი დაიმზირება მუხტის გადამტანების - ელექტრონებისთვისაც. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ეს გამოწვეულია ზომითი ეფექტებით.

ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა შუალედში 0,5-4 ევ შესწავლილია თულიუმის მონოსელენიდის ფირების შთანთქმის სპექტრი. ნაჩვენებია, რომ შთანთქმის სპექტრი შეიცავს ენერგიით ერთმანეთისაგან განსხვავებულ ოთხ ზოლს. ჩატარებულია მიღებული შედეგების ანალიზი.

La₄Bi₃, La₅Bi₃, LaBi და LaBi₂ მომზადებულ ფირებზე 95 – 500K ტემპერატურულ დიაპაზონში გაზომილია კუთრი წინაღობისა და თერმო-ემд-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე - თერმო ემმ, კუთრი წინაღობა და ჰოლის მუდმივა. ერთზონიანი მიახლოებით გაანგარიშებულია მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია და ძვრადობა. ჰოლის მუდმივასა და თერმო-ემд-ს ნიშნის მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ყველა მომზადებული ფირი ელექტრონული გამტარობისაა.

სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია სილიციუმის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი თულიუმის მონოსელენიდის და მონოსულფიდისა და ლანთანის მონობისმუტიდის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ ერთსა და იმავე ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების სიმტკიცე იზრდება მიმდევრობით: TmSe - TmS - LaBi, სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ხოლო სიმტკიცე მიმდევრობით: სილიციუმი - სიტალი - ლეიკოსაფირონი. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ასეთი დამოკიდებულება განპირობებულია ფირებისა და სითბური ფუძეშრის მასალეზის გაფართოეზის კოეფიციენტების განსხვავებით.

თულიუმის მონოსელენიდის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების სიმტკიცე უფრო მაღალია, ვიდრე კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების სიმტკიცე.

ნაშრომის ბოლოს მოყვანილია მირითადი დასკვნები და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა.

### Abstract

The paper deals with reception of thin films of some the rare earth elements (REE) sulfides, selenides and bismutides, alloying and study their optical, electrophysical and mechanical properties. The work consists of an introduction, four chapters and conclusions.

In the first chapter is a critical review of the scientific literature about halkogenides and pniktides of REE. In particular, we are interested in some of the REE of sulfides, bismutides and selenides composition-temperature conditions diagrams, this volume materials and thin film objects electrophysical, optical, mechanical properties, as well as data on the crystal structure. Review of the scientific literature shows that REE halcogenides and pnictides a significant interest as their application in practice, as well as for understanding in a new way of many problems of solid state.

It should be noted that the technology and features of that materials volumetric objects are relatively well studied, what we can not tell about thin film objects, which are of particular interest for the microelectronics. It should be noted that often properties of thin film materials significantly different from properties of volumetric objects, so that they cause additional interest.

Known that REE's sesquisulfides have high resistivity and thus, it is interesting the selection of dopant elements, which are, on the one hand, reduce the resistivity, and, on the other hand, make them promising for use in microelectronic devices with different purposes. Review of the literature shows that technology of doping of some REE's sesquisulfides developed, but doped films characterized by low stability to heating-cooling cycles. Therefore, also are actual selection of dopant elements that ensure the sustainability of mentioned heatingcooling cycles.

Recently, much attention is paid to study the mechanical properties of the materials of the electronics for the future, but there is almost no such data in the literature.

The second chapter briefly describes of thin films acceptable modern technological, controlling and measurement equipment of physical properties and measurement methods. Special attention is given to the preparaition of thin films by vacuum-thermal evaporation. Detailed descriptions of vacuum thermal evaporation method for tape making widespread varieties, such as of the tape obtained from two independent sources of components and pre-synthesized material discrete evaporation methods. This chapter provides requirements from substrates and their clearing methods; measurement methods of film thickness; research methods X-ray diffraction, elektronographycal, chemical composition, electrophysical properties; discribtion of equipment for research optical spectra, measurement methods and instrumentation for study of photoeleqtric properties of the doped film.

The third chapter is dedicated to preparation of the films by different method of vacuum-thermal evaporation, and own, to selection of the tape making technological modes. In particular, is given the technological modes of preparation of thin films of thulium sesqui- and monosulfide by discrete evaporation of presynthesized material and of lanthanum bismutides films by vacuum-thermal evaporation from two independent sources. It is also presented the technological modes of obtain of thulium monoselenides thin films by vacuum-thermal evaporation from two independent sources of components and by discrete vacuum-thermal evaporation of pre-synthesized materials.

In the same chapter are presented results of research of the phase composition and structural perfection of the preparation films by X-ray and electron diffraction techniques. Their elemental composition was determined by electron probe X-ray microanalysis. Influence of technological parameters of preparation of films on a phase and chemical composition, on perfection of a crystal lattice is in details investigated. Also are given questions of selection of the stable alloying impurity and method of an alloying of sesquisulfide of thulium.

The fourth chapter deals to research the physical properties of obtained films and discussion the results of research, in particular, some of electrophysical and photoelectric properties of thulium sesquisulfide films doped by silica. It is shown that the stability of silica doped films for heating-cooling cycles much higher than the stability of lead-doped films.

Have been staded the influence of characteristics grain size on the substrate temperature of thin films of thulium monosulfide, in particular, it is established that the grain size reduced by reducing the substrate temperature, and vice versa. In addition, it is shown that the lattice parameter is reduced by reducing the characteristic element grain size. It is also determined that the temperature coefficient of resistance of films is reduced by reducing the size of grain and the Hall constant increases.

On the room temperature are measured thickness dependence of electrical conductivity and the Hall mobility of thulium monoselenide films obtained by us. It is shown that within certain limits the electrical conductivity is increased by increasing the thickness of the film, and then reaches a constant value and does not change. A similar picture observed for charge carriers - elektrons. It is suggested that this is due to size effects.

At room temperature in 0.5-4 eV energy interval of photons are studied the absorption spectrum of thulium monoselenide films. It is shown that the absorption spectrum contains four different lines of energy. The analysis of the received results is carried out.

The resistivity, Hall coefficient, and thermoelectric power of the  $La_5Bi_3$ ,  $La_4Bi_3$ ,  $LaBi_2$  films were measured as functions of temperature in the range 95–500K, and also the Hall constant at the room temperature. By one-zonal approach are calculated concentration of carriers of a charge and their mobility. On a sign of a constant of the Hall and thermoelectric power it is possible to conclude that the prepared films have electronic conductivity.

By full rubbing method is studied the relative mechanical strength of thulium monosulpide and monoselenide, and lanthanum monobismutide thin

films prepareded on the substrate of silica, glass-ceramic, sapphire. It is shown that the strength of the films obtained on the same substrate is grow in order: TmSe -TmS - LaBi, while the mechanical durability of the films prepared on various substrate - in sequence: silicon - glass-ceramic – sapphire. It is suggested that such attitude is due by contrast the thermal expansion coefficients between of the substrate material and the film.

On example of thulium monoselenide films it is shown, that the hardness of films obtained by discrete evaporation method of pre-synthesized material is higher than of films obtained by evaporation from two independent sources.

At the end of the work are presented the main findings and a list of cited references.

## შინაარსი

შესავალი	. 18
თავი I	. 27
ლიტერატურის მიმოხილვა	. 27
1.1 ზოგიერთი იმე–გოგირდი, იმე–სელენი და იმე–ბისმუტი მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები	27
1.1.1. ზოგიერთი იმე-გოგირდი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები	28
1.1.2. ზოგიერთი იმე-სელენი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები	30
1.1.3 იმე-ბისმუტის მდგომარეობის დიაგრამა	32
1.2. იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების მოცულობითი კრისტალების და ფირების მიღება	35
1.3. თულიუმის სულფიდების, სელენიდებისა და ლანთანის ბისმუტიდე კრისტალური სტრუქტურა	ბის 40
1.4. იშვიათმიწა ელემენტების ჰალკოგენიდებისა და ბისმუტიდების ქიმიური თვისებები	43
1.5. იშვიათმიწა ელემენტების ჰალკოგენიდებისა და ბისმუტიდების ფიზიკური და ოპტიკური თვისებები	44
1.6. I თავის დასკვნები. სადისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები	54
თავი II	56
ფირების მიღების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების გასაზომი დანადგარები და გაზომვის მეთოდიკა	56
2.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მოსამზადებელი დანადგარები	56
2.2 ფუძეშრის გაწმენდა	. 65
2.3. ფირების სისქის კონტროლი	. 68
2.4 ფირების რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევ მეთოდები	ის 69
2.5 ქიმიური შემადგენლობის კვლევის მეთოდიკა	. 71
2.6 ელექტროფიზიკური კვლევის მეთოდები	. 72
2.7 თერმო ელექტრო მამოძრავებელი ძალის გაზომვა	74
2.8 ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდიკა	. 76
თავი III	. 83

იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია, კრისტალური სტრუქტურა, ფაზური და ქიმიური ანალიზი83	3
<ul> <li>3.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით თხელი ფირების მიღების</li> <li>მეთოდები და ტექნოლოგიური თავისებურებანი</li></ul>	3
3.2. თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირების მიღება94	1
3.3. თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირების მალეგირებელი მინარევის შერჩევა და ლეგირების მეთოდები96	5
3.4. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება 110	)
3.5. თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების მიღება	5
3.6. ლანთანის ბისმუტთან შენაერთების ფირების მიღება	)
3.7. ელექტრო-საკონტაქტო მოედნების დაფენის ტექნოლოგია	l
3.8. III თავის დასკვნები	<u>)</u>
თავი IV	1
სილიციუმით ლეგირებული θ-Tm2S3-ის თხელი ფირების ფოტოელექტრული და ელექტროფიზიკური თვისებები. TmS, TmSe და LaBi ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებები134	1
4.1 სილიციუმით ლეგირებული θ-Tm2S3-ის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებები134	1
4.2. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები139	)
4.3. თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებები141	L
4.4. ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები	7
4.5. თულიუმის ერთნახევრიანი და მონოსულფიდების, თულიუმის მონოსელენდის, ლანთანის ბისმუტიდების ფარდობითი მექანიკური სიმ ზაიიი	2
4.6  IV msools as leave $155$	Ś
$10.11 000300 000030000 \dots 15$	2
$(\psi_{0}\psi_{3}\psi_{0}\psi_{0})$	, ,
გათოყენებული ლიტეოატუოა16:	)

# ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1
თულიუმის სულფიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [18]
ცხრილი 2
თულიუმის სელენიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [18]
ცხრილი 3
ლანთანის ბისმუტიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [16]
ცხრილი 4
იმე-ს ზოგიერთი ერთნახევრიანი სულფიდის ფიზიკური თვისებები [46] . 50
ცხრილი 5
იმე-ს მონობისმუტიდების ფიზიკური თვისებები [16]
ცხრილი 6
იმე-ს ბისმუტიდების მაგნიტური პარამეტრები 90-473K ტემპერატურულ შუალედში [57]53
ცხრილი 7
ზოგიერთი ელემენტის ორთქლის წნევის მნიშვნელობები [63]
ცხრილი 8
არეკვლის კოეფიციენტის γ მნიშვნელობები  იშვიათმიწა ელემენტებისა და სილიციუმისათვის
ცხრილი 9
ზოგიერთი მასალის აორთქლების სიჩქარის დამოკიდებულება მოწყობილობის სიმძლავრისაგან109
ცხრილი 10
თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების სილიციუმით ლეგირების ექსპერიმენტალური შედეგები110
ცხრილი 11
La5Bi3, La4Bi3, LaBi LaBi, LaBi2 ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრები ოთახის ტემპერატურაზე149
ცხრილი 12
TmSe, TmS და LaBi-ის სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე151 ცხრილი 13
სითბური გაფართოების კოეფიციენტები153
ცხრილი 14
სხვადასხვა მეთოდით ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი TmSe-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე154

## ნახაზების ნუსხა

ნახ. 1. Yb-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა2	29
ნახ. 2. Dy-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	29
ნახ. 3. Nd-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	30
ნახ. 4. La-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	31
ნახ. 5. Pr-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	31
ნახ. 6. Er-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	32
ნახ. 7. Ce-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	33
ნახ. 8. Cd-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	33
ნახ. 9. Dy-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	34
ნახ. 10. La-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	35
ნახ. 11. TbS ფირის კუთრი წინაღობის (1), ჰოლის მუდმივას (2) და თერმო- ემმ-ს (3) ტემპერატურაზე დამოკიდებულება4	45
ნახ. 12. შთანთქმის კოეფიციენტის დამოკიდებულება ფოტონების ენერგიისაგან4	46
ნახ. 13. Gd2S3 ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე5	53
ნახ. 14. თხელი ფირების მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა5	57
ნახ. 15. კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ– თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები კამერის I სექტორის სქემა5	չ 58
ნახ. 16. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით_ომური კონტაქტების შესაქმნელი დანადგარის ვაკუუმური კამერის II სექტორის სქემა5	59
ნახ. 17. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ომური კონტაქტების შესაქმნელი დანადგარის ვაკუუმური კამერა5	59
ნახ. 18. ფუძეშრის გამახურებლის სქემა	50
ნახ. 19. ჯოულის გამახურებლის კონსტრუქციის სქემა	51
ნახ. 20. ელექტრონ-სხივური ამაორთქლებლის სქემატური გამოსახულება:6	62
ნახ. 21. УВН-2У მოწყობილობის კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ–თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარის ვაკუუმური კამერის შიგა მოწყობილობა	63
ნახ. 22. წინასწარსინთეზირებული მასალიდან დისკრეტული ვაკუუმურ– თერმული აორთქლებით ფირის მიღების დანადგარის სქემა	54

ნახ. 23. დისკრეტული აორთქლების მეთოდით ქიმიური შენაერთის ფირის მისაღები ВУП-5 მარკის დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა . 64
ნახ. 24. კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა
ნახ. 25. თერმო ემძ-ს გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა
ნახ. 26. КСВУ-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემაიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიიი
ნახ. 27. КСВИ კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა 77
ნახ. 28. ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი დანადგარის ოპტიკური სქემა78
ნახ. 29. ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი მოწყობილობის ელექტროგამზომი ნაწილის ბლოკ-სქემა სქემა
ნახ. 30. მ-Tm2S3-ის ფირები95
ნახ. 31. θ-Tm2S3-ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა
ნახ. 32. მ-Tm2S3-ის ფირის ზედაპირზე თულიუმის (ა) და გოგირდის (ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში
ნახ. 34. სილიციუმის ელექტრონების ნაკადით ასაორთქლებელი დანადგარის სქემა
ნახ. 35. სილიციუმის ელექტრონების ნაკადით ასაორთქლებელი დანადგარის კამერის მოწყობილობა104
ნახ. 36. TmS-ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა
ნახ. 37. ტულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირები
ნახ. 38. TmS ფირის ზედაპირზე თულიუმის (ა) და გოგირდის (ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში
ნახ. 39. მეორადი_ელექტრონებით სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით_მიღებული TmS-ის თხელი ფირის ზედაპირის სურათი
ნახ. 40. ნაწილაკების რაოდენობის განაწილება ზომების მიხედვით TmS ფირში113
ნახ. 41. TmS ფირის მახასიათებელი ელემენტების ზომის დამოკიდებულება ფუძეშრის ტემპერატურისაგან
ნახ. 42. TmS ფირის მესრის მუდმივას დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე114
ნახ. 43. TmS ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა ჰაერზე 6თვის დაყოვნების შემდეგ116
ნახ. 44. ლეიკოსაფირონზე დისკრეტული? ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით დაფენილი TmSe-ის თხელი ფირი

პახ. 45. კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ- თერმული აორთქლებით მიღებული ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა 119
ნახ. 46. წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ- თერმული აორთქლებით მიღებული ფირის
რენტგენოდიფრაქტოგრამა119
ნახ. 47. La2Bi მრავალფაზა ფირი121
ნახ. 48. La5Bi3-ის სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი თხელი ფირი
ნახ. 49. La5Bi3 თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა
ნახ. 50. La4Bi3 თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა126
ნახ. 51. ნახ.49. მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილი La4Bi3-ის თხელი ფირი
ნახ. 52. LaBi-ის თხელი ფირის სურათი127
ნახ. 53. LaBi თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა
ნახ. 54. ნახ.52 La (ა) და Bi (ბ) განაწილება LaBi ფირის ზედაპირზე რენტგენის მეორად სხივებში128
ნახ. 55. LaBi ფირის ჰაერზე დაყოვნების შემდეგ გადაღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამა129
ნახ. 56. LaBi-ის თხელი ფირი129
ნახ. 58. ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი LaBi <b>2</b> -ის თხელი ფირი
პახ. 59. სილიციუმით ლეგირებული ტულიუმის ერთნახევრიანი აულფიდის ფირის  კუთრი წინაღობის ლოგარითმის დამოკიდებულება მებრუნებულ ტემპერატურაზე135
პახ. 60. დიფერენციალური თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე
ნახ. 61. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება 95К-ზე136
პახ. 62. ფოტოგამტარებლობის სპეტრალური დამოკიდებულება 300 K -ზე137
ნახ. 63. ფოტო ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება 95 К-ზე138
ნახ. 64. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ხომებზე TmS ფირებში139
პახ.65. ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე ГmS ფირებში

ნახ. 66. ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში140
ნახ. 67. ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში140
ნახ. 68. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე TmSe-ის თხელ ფირებში141
ნახ. 69. ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ფირის სისქეზე142
ნახ. 70. კუთრი ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე TmSe-ის თხელ ფირებში142
ნახ. 71. TmSe-ის თხელი ფირის შთანთქმის სპექტრი145
ნახ. 72. Sm <sup>+2</sup> -ის ენერგეტიკული დონეების სქემა სამარიუმის მონოჰალკოგენიდებში146
ნახ. 73. LaBi ფირი საკონტაქტო მოედნებით147
ნახ. 74. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე • - LaBi, ∘ - LaBi₂, × - La₄Bi₃ Δ - La₅Bi₃148
ნახ. 75. თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე • - LaBi, ∘ - LaBi <sub>2</sub> , × - La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , ∆ - La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> 148
ნახ. 76. სრული გახეხვის მეთოდით ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესასწავლი დანადგარის სქემა150
ნახ. 77. სრული გახეხვის მეთოდით ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესასწავლი დანადგარი151
ნახ. 78. TmSe, TmS და LaBi სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე152
ნახ. 79. ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე სხვადასხვა მეთდით დაფენილი TmSe ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე154

## მადლიერება

უღრმეს მადლობას ვუხდი სადისერტაციო ნაშრომის ხელმძღვანელს პროფ. ზ. ჯაბუას საკვლევი თემის დასმის, სამუშაოს ჩატარების მიმართ ყოველდღიური ინტერესისა და მიღებული შედეგების დამუშავებასა და გაფორმებაში გაწეული წვლილისათვის. პროფ. ა. გიგინეიშვილს ელექტროფიზიკური და ოპტიკური კვლევის შედეგების დამუშავებაში გაწეული დახმარებისათვის. უფროს მეცნიერ თანამშრომლებს ს.კოლოკოლცევს და ლ. გერასიმოვას ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებების კვლევაში გაწეული დახმარებისათვის.

## შესავალი

თანამედროვე ტექნიკა თავისი განვითარებისას სულ უფრო და უფრო მეტ მოთხოვნებს უყენებს მასალებს, რომლებსაც უნდა გააჩნდეთ ფიზიკური, ტექნოლოგიური და ექსპლოატაციური თვისებების ფართო კომპლექსი. ასეთ ობიექტებს მიეკუთვნება იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) შენაერთები, რომელთა შესწავლა და გამოყენება ამჟამად მთელ მსოფლიოში აღმავლობას განიცდის. ეს უპირველეს ყოვლისა გამოწვეულია ქიმიური ტექნოლოგიის პროგრესით, ვინაიდან, მისი მეშვეობით შესაძლებელი გახდა საკმაოდ მაღალი სისუფთავის იმე-ს მიღება, ასევე მათი როგორც შენაერთების ტექნოლოგიის დამუშავება.

უკანასკნელ ხანებში განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა იმე-ს (შენაერთები პერიოდული VI ჰალკოგენიდების სისტემის ჯგუფის ელემენტებთან: O, S, Se, Te...) და პნიქტიდების (შენაერთები პერიოდული ჯგუფის ელემენტებთან: Sb, Bi, As...) შესწავლას. ამ სისტემის V ფუძეზე შექმნილია წნევისა მაგნიტური შენაერთების და ველის გადამწოდები, თერმოელექტრული გარდამქმნელები, მახსოვრობის ელემენტები, სელექციური ამრეკლავი ზედაპირები, შუქდიოდები და მრავალი სხვა ხელსაწყოები. იმე-ს შენაერთები ფართოდ გამოიყენებიან ქიმიური კატალიზატორების, მუდმივი მაგნიტების, ელექტროქიმიური აკუმულატორების დასამზადებლად. აღსანიშნავია, რომ უკანასკნელი 20 წლის განმავლობაში იმე-ს მოხმარება 5-ჯერ გაიზარდა და 2014 წლისათვის შეადგინა წელიწადში 180 000 ტონა. იმე-ს შენაერთების გამოყენების პერსპექტიულობას ასევე ზრდის ის გარემოება, რომ ისინი, როგორც წესი, მნელდნობადი მასალებია და, შესაბამისად, მათ ფუბეზე შექმნილ ხელსაწყოებს შეუძლიათ მუშაობა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში. იმე-ს შენაერთების თვისებების უნიკალურობის ერთ-ერთი მიზეზია იმე-ს ატომების ელექტრონული გარსის აგებულების თავისებურება [1]. კერძოდ, მათ გააჩნიათ შეუვსებელი 4f შიდა გარსი, რომელიც თანდათან ივსება ცერიუმიდან ლუტეციუმამდე გადასვლისას. ამასთან, ადგილი აქვს გარსის არსებით ლოკალიზაციას, რაც დაკავშირებულია 4f დონეების განლაგებით ატომის სიღრმეში და მათი ეკრანირებით გარეშე აღგზნებისაგან გარე შრეზე განლაგებული  $5p^{6}6s^{2}$  ელექტრონებით. შენაერთის წარმოქმნისას 4f შრეები ერთმანეთს არ გადაფარავენ, ვინაიდან, მათი რადიუსები ძალიან მცირეა - ~0,04 ნმ, რაც ატომებს შორის მანძილის მხოლოდ 0,1 ნაწილს შეადგენს, არამედ ქმნიან ~ $10^{28}$   $3^{-3}$  კონცენტრაციის ლოკალიზებულ დონეებს და ჩვეულებრივ, ატომური დონეების მსგავსად იქცევიან. იმის და მიხედვით, თუ სად განლაგდებიან 4f დონეები, შენაერთები შეიძლება იყვნენ ლითონები, ნახევარგამტარები ან დიელექტრიკები. კერძოდ, შენაერთები წარმოადგენენ ლითონებს, თუ 4f დონე განთავსდა სავალენტო ზონაში, ნახევარგამტარებს - თუ ეს დონეები განლაგდა აკრძალულ ზონაში.

როგორც პრაქტიკული გამოყენების, ასევე მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი პრობლემური საკითხის სრულყოფილად გააზრების მიზნით საინტერესო მასალათა ჯგუფს მიეკუთვნება იმე-ს მონო- და ერთნახევრიანი სულფიდები. სამარიუმის მონოსულფიდის ფუძეზე უკვე შექმნილია [2]. პარამეტრების მქონე ტენზოგადამწოდი რაც შეეხება მაღალი ერთნახევრიან სულფიდებს, მათ გააჩნიათ აკრძალული ზონის დიდი სიგანე და, შესაბამისად, წარმოადგენენ საინტერესო მასალებს სპექტრის უბანში მომუშავე ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების ხილულ შესაქმნელად. გარდა ამისა, მათი ლეგირეზით შესაძლებელია ფოტომგრძნობიარე სტრუქტურების მიღება [3].

იმე-ს ნაკლებად შესწავლილ შენაერთებს მიეკუთვნება სულფიდები, სელენიდები და ბისმუტიდები, რომლებიც ძნელდნობად მასალათა კლასს მიეკუთვნებიან და, ასევე, შეიძლება პერსპექტიული მასალები იყვნენ მიკროელექტრონიკისათვის.

ცნობილია, რომ ამა თუ იმ შენაერთის თვისებების სრულყოფილი შესწავლა და პრაქტიკული მიზნებისათვის გამოყენება დიდადაა დაკავშირებული მოცემული შენაერთის მომზადების ტექნოლოგიის

სრულყოფაზე. ეს განსაკუთრებით ეხება თხელ ფირებს, რომლებიც ფართოდ გამოიყენებიან მიკროელექტრონიკაში. გარდა ამისა, თხელი ფირები თავისთავად წარმოადგენენ გარკვეულ ინტერესს, ვინაიდან, როდესაც მათი სისქე თანაზომადი ხდება არა მარტო ისეთი კინეტიკური პარამეტრების როგორიცაა მუხტის გადამტანების თავისუფალი განარბენის სიგრძე ან ტრაექტორიის რადიუსი მაგნიტურ ველში, არამედ ისეთი პარამეტრის, როგორიცაა მუხტის გადამტანების დე-ბროილის ტალღის სიგრძე, ელექტრონების კინეტიკურ თვისებებში შეიძლება თავი იჩინოს კვანტურმა ზომითმა ეფექტებმაც [4].

ყოველივე ზემოთ მოყვანილის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ იმე-ს სულფიდების, სელენიდების და ბისმუტიდების კრისტალურად სრულყოფილი, სტექიომეტრიული შემადგენლობის თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე და მათი ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლა აქტუალურ სამეცნიერო და პრაქტიკულ ამოცანას წარმოადგენს.

<u>წინამდებარე სამუშაოს ბირითად მიზანს</u> წარმოადგენდა იმე-ს ზოგიერთი სულფიდის, სელენიდისა და ბისმუტიდის თხელი ფირების მიღებისა და ლეგირების ტექნოლოგიის დამუშავება. მომზადებული ფირების მთელი რიგი მირითადი პარამეტრების დადგენა, რისთვისაც დისერტაციაში დასმული და გადაწყვეტილია შემდეგი ამოცანები:

თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის, მონოსულფიდის,
 მონოსელენიდის და ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების
 მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე.

 ფირების ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალური მესრის სრულყოფის შესწავლა ტექნოლოგიური რეჟიმების პარამეტრებისაგან დამოკიდებულებით.

თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების
 სტაბილური ელექტროფიზიკური თვისებების განმაპირობებელი
 მალეგირებელი ელემენტის და ლეგირების მეთოდიკის შერჩევა.

ლეგირებული ფირების ელექტრული და ფოტოელექტრული თვისებების შესწავლა.

4) თულიუმის მონოსულფიდის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე დამოკიდებულების და მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური თვისებების მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე დამოკიდებულების შესწავლა.

 თულიუმის მონოსელენიდის ელექტროფიზიკური პარამეტრების დამოკიდებულების შესწავლა ფირების სისქეზე.

ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური
 პარამეტრების ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლა.

#### <u>ნაშრომის მეცნიერული სიახლე:</u>

1) პირველად დამუშავებულია  $\mathrm{Tm}_2\mathrm{S}_3$  და  $\mathrm{Tm}\mathrm{S}$  თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით, TmSe თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წინასწარსინთეზირებული მასალის წყაროდან და დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდებით, La $_4$ Bi $_3$ , La $_5$ Bi $_3$ , LaBi და LaBi<sub>2</sub> თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით.

გამოკვლეულია ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმების
 პარამეტრების გავლენა კრისტალური მესრის სრულყოფაზე, ფაზურ და
 ქიმიურ შემადგენლობაზე.

3) დამუშავებულია თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ლეგირების ტექნოლოგია სილიციუმის ატომებით და გამოკვლეულია ლეგირებული ფირების ელექტრული და ფოტოელექტრული თვისებები.

3) შესწავლილია თულიუმის მონოსულფიდის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე და მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური თვისებების მახასიათებელი ნაწილაკების

ზომებზე დამოკიდებულება.

4) შესწავლილია თულიუმის მონოსელენიდის ელექტროფიზიკური პარამეტრების დამოკიდებულება ფირების სისქეზე. ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა 0,5-4 ევ უბანში შესწავლილია TmSe-ის ფირების შთანთქმის სპექტრი.

5) შესწავლილია ლანთანის ტრი-, ტეტრა-, მონო- და დიბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

6) სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) დაფენილი თულიუმის მონოსელენიდის, მონოსულფიდის და მონობისმუტიდის შესწავლილია ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ასევე კომპონენტების დამოუკიდებელი წყაროდან წინასწარ ორი და სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული თულიუმის მონოსელენიდის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება: სადისერტაციო ნაშრომში დამუშავებული იმე-ს სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების ერთფაზა სრულყოფილი კრისტალური თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია სხვადასხვა ფუძეშრეზე შედარებით მარტივი ვაკუუმურაორთქლების მეთოდით შეიძლება გამოყენებულ იქნას თერმული შესაბამისი ელექტრონული ხელსაწყოების დასამზადებლად.

მომზადებული ფირების ელექტრული, გალვანომაგნიტური და თერმოელექტრული თვისებების ტემპერატურული და ოპტიკური პარამეტრების სპექტრალური დამოკიდებულების შესწავლის შედეგები ხელს შეუწყობს იმე-ს შენაერთებში მიმდინარე ფიზიკური პროცესების კანონზომიერებისა და ბუნების შესახებ არსებული წარმოდგენების უფრო ღრმად გააზრებას, ხოლო მრავალი პირველად მიღებული ექსპერიმენტული შედეგი შეიძლება გამოყენებულ იქნას საცნობარო მასალად შესაბამისი

დარგის ცნობარებში.

თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის სილიციუმის ატომებით ლეგირებული ფირები პერსპექტიული მასალებია ფოტომგრმნობიარე სტრუქტურების შესაქმნელად.

#### დაცვაზე გამოგვაქვს შემდეგი ძირითადი შედეგები:

1)  $Tm_2S_3$  და TmS თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით, TmSe თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდებით,  $La_4Bi_3$ ,  $La_5Bi_3$ , LaBi და  $LaBi_2$  თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით. ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმების პარამეტრების გავლენის შესწავლის შედეგები ფირების ფაზურ და ქიმიურ შემადგენლობაზე, კრისტალური მესრის სრულყოფაზე.

2) თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირის სტაბილური ელექტროფიზიკური თვისებების განმაპირობებელი მალეგირებელი ელემენტის შერჩევა, ლეგირების მეთოდიკის დამუშავება და ლეგირებული მასალების ელექტრული და ფოტოელექტრული თვისებები.

3) თულიუმის მონოსულფიდის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე და მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური თვისებების მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე დამოკიდებულების შესწავლის შედეგები.

4) თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების დამოკიდებულება ფირების სისქეზე. ფირების შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება.

ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური
 პარამეტრების ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

 თულიუმის მონოსულფიდის, მონოსელენიდის და ლანთანის მონობისმუტიდის თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.

<u>ნაშრომის აპრობაცია</u>. სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები მოხსენებული და განხილული იყო: საერთაშორისო კონფერენციაზე "ნანოსენსორული სისტემები და ნანომასალები" (თბილისი, 2013წ.), სტუდენტთა 81-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია (თბილისი, 2013წ.), საერთაშორისო კონფერენციაზე "ბირთვული რადიაციული ნანოსენსორები და ნანოსენსორული სისტემები" (თბილისი, 2014 წ.), მესამე საერთაშორისო კონფერენცია "ნანოტექნოლოგიები" (თბილისი, 2014 წ.), სტუდენტთა 83-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია (თბილისი, 2015წ.)

<u>პუბლიკაციები</u>: სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 9 სამეცნიერო ნაშრომში, რომელთა ნუსხაც მოყვანილია ავტორეფერატის ბოლოში.

<u>ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა</u>. დისერტაცია შედგება შესავალის, ოთხი თავის, დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან. ნაშრომის საერთო მოცულობა შეადგენს 169 გვერდს, მათ შორის 155 ნაბეჭდი გვერდი, 79 ილუსტრაცია, 14 ცხრილი და 109 დასახელების ციტირებული ლიტერატურა.

პირველ თავში მოცემულია სადისერტაციო ნაშრომის თემატიკასთან დაკავშირებული იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების შემადგენლობა-ტემპერატურა მდგომარეობის დიაგრამები, მონაცემები ამ მასალების მოცულობითი და თხელფიროვანი ობიექტების ტექნოლოგიის, ელექტროფიზიკური, ოპტიკური, მექანიკური თვისებებისა და კრისტალური სტრუქტურის შესახებ. სამეცნიერო ლიტერატურის მომოხილვის საფუძველზე ჩამოყალიბებულია ნაშრომის მიზანი და ამოცანები.

მეორე თავი დათმობილი აქვს ფირების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი, ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებების შესასწავლი

დანადგარებისა და გაზომვის მეთოდიკის აღწერას: კერმოდ, დეტალურადაა გადმოცემული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარების, ელექტროფიზიკური, ფოტოელექტრული და ოპტიკური პარამეტრების, ფირების სისქის გასაზომი მოწყობილობების კონსტრუქცია; ფირების რენტგენოგრაფიული, ელექტრონოგრაფიული, რენტგენული მიკროანალიზის კვლევის მეთოდები; ფუმეშრეებისადმი წაყენებული მოთხოვნები და მათი გაწმენდის მეთოდიკა.

მესამე თავი შედგება ორი ნაწილისაგან: პირველი ნაწილი დათმობილი აქვს ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდით ფირების მიღების პროცესების თეორიას და განხილულია ისეთი საკითხები, როგორებიცაა ნივთიერების აორთქლება, ფირის განაწილება ფუძეშრეზე, ფირების წარმოქმნის კინეტიკა და სტრუქტურა, სხვადასხვა პარამეტრის გავლენა კრიტიკულადაა ფირების სტრუქტურაზე. შეფასებული ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით შენაერთის ფირების მიღეზის სახესხვაობები. თავის მეორე ნაწილი ეხება თულიუმის ერთნახევრიანი და მონო სულფიდების, მონოსელენიდების და ლანთანის ბისმუტიდების ფაზური ფირების მიღების ტექნოლოგიის აღწერას, თხელი შემადგენლობისა და კრისტალური სტრუქტურის შესწავლას. ფუძეშრის გავლენას მონოსულფიდის ტემპერატურის თულიუმის ფირების მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე და ამ უკანასკნელის გავლენას მესრის მუდმივას სიდიდეზე. აქვე მოყვანილია  $\mathrm{Tm_2S_3}$  - ის ფირების მალეგირებელი ელემენტების შერჩევის შედეგები და ლეგირების ტექნოლოგია.

მეოთხე თავი ეხება სილიციუმით ლეგირებული თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებების შესწავლას, ასევე თულიუმის მონოსულფიდის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების გავლენის დადგენას ელექტრფიზიკურ პარამეტრებზე. ამავე თავში მოცემულია თულიუმის მონოსელენიდის ფირების სისქის ელექტროფიზიკურ პარამეტრებზე გავლენის, შთანთქმის

კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულების, ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების ტემპერატურაზე დამოკიდებულების კვლევის შედეგები. თავის ბოლო ნაწილში მოყვანილია მომზადებული ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გაზომვის შედეგები.

სადისერტაციო ნაშრომში ჩატარებული სამეცნიერო კვლევის შედეგები განზოგადებულია დასკვნით ნაწილში. ნაშრომის ბოლოს მოყვანილია ციტირებული ლიტერატურა.

#### თავი I

## ლიტერატურის მიმოხილვა

ჰალკოგენიდებისა იმე-ს პნიქტიდების ტექნოლოგიასა და და ფიზიკური თვისებების კვლევას ამჟამად განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა და, შესაბამისად, დიდია ამ საკითხებისადმი მიძღვნილი სამეცნიერო ნაშრომების რაოდენობა. ამდენად, ამ თავში ძირითადად მიმოვიხილავთ ნაშრომებს, რომლებიც ეხება მოცემულ სადისერტაციო ნაშრომში <u>60</u> საკვლევად შერჩეულ მასალებს - იმე-ს სულფიდებს, სელენიდებსა და ბისმუტიდებს, როგორც მოცულობითი, ისე თხელფიროვანი ობიექტების სახით. თხელფიროვანი მასალები ბოლო პერიოდში მკვლევართა გაზრდილი ინტერესის საგანს წარმოადგენს, რაც რამდენიმე ფაქტორითაა იშვიათად განპირობებული: თხელი ფირების თვისებები არცთუ განსხვავდება მოცულობითი კრისტალების თვისებებისგან და მათი შედარება გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენს მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი პრობლემური საკითხის გადასაჭრელად და, მეორეც, თხელ ფირებში შეიმჩნევა ე.წ.ზომითი ეფექტები, როდესაც ფიზიკური თვისებები დამოკიდებულია ფირის სისქეზე, რაც საინტერესოა როგორც პრაქტიკული გამოყენების კუთხით, ასევე თეორიული თვალსაზრისით.

# 1.1 ზოგიერთი იმე–გოგირდი, იმე–სელენი და იმე–ბისმუტი მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები

თანაფარდობებს შემადგენლობას, ტემპერატურასა და წნევას (ან მოცულობას) შორის წონასწორულ სისტემებში ამყარეზს ფაზური წონასწორობის თეორია. ამ თანაფარდობების თვალსაჩინოდ გამოსახატავად რომლებიც იყენეზენ მდგომარეობის დიაგრამებს, ანუ დიაგრამებს, ახასიათებენ შემადგენლობა-თვისება კავშირს. ყველაზე ხშირად გამოიყენება შემადგენლობა-დნობის ტემპერატურა დიაგრამეზი,

რომლებსაც სხვანაირად უწოდებენ დნობის ან T-X დიაგრამებს. ეს დიაგრამები თვალსაჩინოდ გვამლევს წარმოდგენას, თუ რა კავშირი არსებობს კომპონენტების შემადგენლობასა და წარმოქმნილი შენაერთების გარკვეულ ტემპერატურებზე არსებობის შესახებ. ასეთი დიაგრამები საშუალებას გვამლევენ სწორად შევარჩიოთ როგორც მოცულობითი, ისე თხელფიროვანი ობიექტების ტექნოლოგიური პარამეტრები.

# 1.1.1. ზოგიერთი იმე-გოგირდი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები

შენაერთებს შორის ამჟამად იმე-ს პერსპექტიულ მასალებად რომლებსაც გააჩნიათ ითვლებიან სულფიდები, როგორც ნახევარგამტარული, ისე ლითონური გამტარებლობის ტიპი. უნდა სულფიდების შევნიშნოთ, რომ ექსპერიმენტალურად იმე-ს შემადგენლობისაგან დამოკიდებულება სუსტადაა შესწავლილი, რაც, უპირველეს ყოვლისა, გამოწვეულია იმ გარემოებით, რომ არ არსებობს დამაჯერებელი მონაცემები სხვადასხვა მეთოდით სინთეზირებული სულფიდების ფაზურ და ქიმიურ შემადგენლობაზე.

იმის გამო, რომ იმე-ს გააჩნია დნობის მაღალი ტემპერატურა, გამნელებულია მათი სულფიდების ტემპერატურა-შემადგენლობა მდგომარეობის დიაგრამების აგება, ამიტომ დღემდე აგებული არ არის ყველა იმე-გოგირდი მდგომარეობის დიაგრამა.

მეტნაკლებად შესწავლილია შემდეგი მდგომარეობის დიაგრამები: Yb-S, Dy-S, Nd-S [5]. Yb-S სისტემაში გამოვლენილია ოთხი შენაერთის არსებობა: YbS, Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, და Yb<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (ნახ.1), რომელთაგან მხოლოდ ორი YbS და Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>დნება კონგრუენტულად შესაბამისად 2130ºC და 1809ºC-ზე.

Dy-S სისტემაში დაფიქსირებულია სამი შენაერთის არსებობა: DyS,  $Dy_5S_7$  და  $Dy_2S_3$ , რომლებიც კონგრუენტულად დნებიან შესაბამისად 2300°C, 1870°C, 1680°C-ზე (ნახ.2).



ნახ. 1. Yb-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა



ნახ. 2. Dy-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Nd-S სისტემაში იდენტიფიცირებულია ხუთი შენაერთი: NdS, Nd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Nd<sub>5</sub>S<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> და NdS<sub>2</sub> მათგან NdS დნება კონგრუენტულად 2440ºC-ზე (ნახ.3).



ნახ. 3. Nd-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Tm-S სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არ არის. თულიუმის გოგირდთან ურთიერთქმედებისას აღმოჩენილია შემდეგი ფაზები: TmS, Tm<sub>5</sub>S<sub>7</sub>, Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (δ-,  $\gamma$ - და  $\theta$ - ფორმები), პოლისულფიდები. თულიუმის მონოსულფიდი არსებობს TmS - TmS<sub>0,75</sub> კონცენტრაციის ინტერვალში, მაგრამ თულიუმის მაღალი აქროლადობის გამო, ლითონით მდიდარ მხარეს, ჰომოგენურობის არის საზღვრისა და მესრის პარამეტრის დადგენა ვერ მოხერხდა.

# 1.1.2. ზოგიერთი იმე-სელენი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები

იმე-სელენი სისტემაში აგებულია La-Se, Pr-Se და Er-Se მდგომარეობის დიაგრამები.

La-Se სისტემაში [6, 7] (ნახ.4) დაფიქსირებულია ექვსი ფაზა: LaSe, La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> და La<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>, რომელთაგან ორი LaSe და La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> დნება კონგრუენტულად შესაბამისად 1950ºC და 1800ºC-ზე.



ნახ. 4. La-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Pr-Se სისტემაში [6,8,9] (ნახ.5) ასევე არსებობს ექვსი ფაზა: PrSe,  $\Pr_5Se_6$ ,  $\Pr_{3-x}Se_4$ ,  $\Pr_4Se_{7\pm x}$ ,  $\PrSe_{1,8-x}$  და  $\Pr_3Se_{7\pm xx}$ . ამ სისტემაში მხოლოდ ერთი PrSe ფაზა დნება კონგრუენტულად 2100ºC-ზე.



ნახ. 5. Pr-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Er-Se სისტემაში [10] (ნახ.6) დადგენილია ოთხი ფაზის არსებობა: ErSe, Er $_2$ Se $_3$ , Er $_3$ Se $_4$  და ErSe $_2$ , რომელთაგან სამი ErSe, Er $_3$ Se $_4$  და Er $_2$ Se $_3$ , დნება კონგრუენტულად შესაბამისად 1600°C, 1250°C და 1240°C-ზე.



ნახ. 6. Er-Se სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

როგორც Tm-S, ასევე Tm-Se-ის მდგომარეობის დიაგრამა აგებული არ არის. ცნობილია მხოლოდ, რომ ამ უკანასკნელ სისტემაში არსებობენ შემდეგი შენაერთები: TmSe, Tm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

## 1.1.3 იმე-ბისმუტის მდგომარეობის დიაგრამა

ამ სისტემაში აგებულია Ce-Bi, La-Bi, და ნაწილობრივ Gd-Bi და Dy-Bi მდგომარეობის დიაგრამები.

Ce-Bi სისტემაში [11] თერმული და მიკროსკოპული ანალიზით დადგენილია ოთხი შენაერთის არსებობა, რომელთაგან სამი მიიღება პერიტექტიკული რეაქციებით: CeBi<sub>2</sub>-910ºC-ზე, CeBi - 1525ºC, Ce<sub>2</sub>Bi - 1400ºC, მხოლოდ ერთი შენაერთი Ce<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> კონგრუენტულად დნება 1630ºC-ზე.

Gd-Bi [12] სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ნაწილობრივაა შესწავლილი (ნახ.8). სისტემის ამ ნაწილში აღმოჩენილია სამი შენაერთი: Gd<sub>2</sub>Bi, Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> და GdBi. შენაერთი GdBi კონგრუენტულად დნება 2000<sup>°</sup>C-ზე, Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> და Gd<sub>2</sub>Bi იშლებიან შესაბამისად 1529<sup>°</sup>C და 1275<sup>°</sup>C. შენაერთი Gd<sub>2</sub>Bi 980<sup>°</sup>C-ზე 13 ატ% ბისმუტთან ქმნის ევტექტიკას.



ნახ. 7. Ce-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა



ნახ. 8. Cd-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

შენაერთი GdBi სინთეზირებულ იქნა [13] ნაშრომში. ის კრისტალდება NaCl-ის ტიპის კუბურ მესერში, მესრის მუდმივათი a = 6,316Å.

Tb-Bi სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არ არის. ცნობილია, რომ არსებობს მხოლოდ ორი შენაერთი - TbBi და Tb<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> [14, 15]

TbBi კრისტალდება NaCl ტიპის მესერში, პარამეტრით a = 6.280Å [14]. Tb<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> გააჩნია ანტი-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 9.321Å.

Dy-Bi სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილია ნაწილობრივ (ნახ 9). [12] ნაშრომში 0-50 ატ% Bi შუალედში წარმოიქმნება ორი შენაერთი Dy<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> და DyBi. პირველი შენაერთი წარმოიქმნება პერიტექტიკული რეაქციით 1515°C -ზე, ხოლო მეორე კონგრუენტულად დნება 2050°C-ზე. DyBi კრისტალდება წახნაგცენტრირებულ NaCl ტიპის მესერში პარამეტრით a = 6.251Å [13].



ნახ. 9. Dy-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Ho-Bi მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არ არის. [13] ნაშრომის მიხედვით სისტემაში არსებობს მხოლოდ ერთი შენაერთი HoBi. მას გააჩნია NaCl ტიპის მესერი, მუდმივათი a = 6. 228Å.

Er-Bi სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არაა. სისტემაში სინთეზირებულია მხოლოდ ერთი შენაერთი, რომელიც კრისტალდება NaCl ტიპის მესერში, პარამეტრით a = 6.202Å [13].

Tm-Bi მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არ არის. [13] მიხედვით თულიუმი ბისმუტთან ქმნის ერთ შენაერთს NaCl ტიპის სტრუქტურით, პარამეტრით a = 6.192Å.

ლანთანი - ბისმუტი სისტემა ყველაზე კარგადაა შესწავლილი [16] (ნახ. 10).

ლანთან-ბისმუტ სისტემაში წარმოიქმნება ხუთი ინტერმეტალური ნაერთი: La<sub>2</sub>Bi La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub>, რომელთაგან მხოლოდ ერთი La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> დნება კონგრუენტულად 1670°C-ზე, დანარჩენები კი მიიღება პერიტექტიკული რეაქციებით, შემდეგ ტემპერატურებზე: La<sub>2</sub>Bi - 1252°C-ზე, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> - 1350°C-ზე, LaBi - 1615°C-ზე, LaBi<sub>2</sub> - 932°C-ზე.



ნახ. 10. La-Bi სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

La-Bi სისტემაში არსებობს La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> შენაერთის მაღალტემპერატურული მდგრადია 1570-1670K-ზე ფაზა, რომელიც მაღალ ტემპერატურულ ინტერვალში. მას გააჩნია  $Mn_5S_3$  ტიპის ჰექსაგონალური მესერი პარამეტრებით a = 9.61 Å და c = 6.69 Å.  $La_4Bi_3$  გააჩნიათ ანტი- $Th_3P_4$  ტიპის კუბური მესერი, პარამეტრით a = 9.77Å [16]. ლანთანის მონობისმუტიდების მოცულობით კრისტალებს ასევე სუფრის მარილის ტიპის კუბური მესერი აქვთ, მესრის პარამეტრით a = 6.57Å [16]. LaBi<sub>2</sub>-ს გააჩნია რომბული მესერი პარამეტრებით a = 6.176 Å, b = 6.058 Å, c = 17.89 Å [16].

# 1.2. იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების მოცულობითი კრისტალების და ფირების მიღება

შევეხოთ სულფიდების, მოკლედ იმე-ს სელენიდებისა და ბისმუტიდების თხელფიროვანი კრისტალური მოცულობითი და ობიექტების მიღების ტექნოლოგიას. როგორც ცნობილია, საერთაშორისო კომისიის ნომენკლატურული [17] რეკომენდაციით, ჰალკოგენიდებს მიეკუთვნებიან შენაერთები ჟანგბადთან, გოგირდთან, სელენთან, ტელურთან, ხოლო ბისმუტიდებს მიეკუთვნება შენაერთები ბისმუტთან.

არსებობს იმე-ს ჰალკოგენიდების სინთეზის ორი მეთოდი:

 პირდაპირი სინთეზის მეთოდი, როდესაც საწყის კომპონენტებად გამოიყენება იმე და ჰალკოგენი;

არაპირდაპირი სინთეზის მეთოდი. ამ შემთხვევაში საშუალედო
 პროდუქტად გამოიყენება იმე-ს სხვადასხვა შენაერთები, რომელთა
 გარდაქმნაც ხორციელდება ქიმიური რეაქციებით.

შევნიშნოთ, რომ ეს კლასიფიკაცია გარკვეულწილად პირობითია.

ზოგადად, იმე-ს მოცულობითი შენაერთების სინთეზი გამოირჩევა სპეციფიკურობით, ვინაიდან, ჯერ ერთი, იმე-ს გააჩნია დნობის მაღალი ტემპერატურა და, მეორეც, მაღალ ტემპერატურებზე ის ავლენს შესამჩნევ ქიმიურ აქტივობას, რაც რეაგენტების დაჟანგვის მიზეზი ხდება. ამიტომ სინთეზის პირდაპირი მეთოდის გამოყენება საკმაოდ შეზღუდულია და უპირატესობა ენიჭება არაპირდაპირ მეთოდს, რომელიც გაცილებით უფრო პროდუქტიულია.

იმე-ს შენაერთების სინთეზისას განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება კონტეინერის მასალას, რომელშიც პროცესი ტარდება. პრაქტიკაში ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება ისეთი მასალები, როგორიც არის: კვარცი, გრაფიტი, მოლიბდენი, ვოლფრამი და სხვა. კონტეინერის მასალამ, თუ ის სათანადოდ სუფთა არ არის, შესაძლებელია გამოიწვიოს სინთეზირებული მასალის გაჭუჭყიანება სხვადასხვა არაკონტროლირებადი მინარევებით და უპირველეს ყოვლისა, ჟანგბადით. გრაფიტის კონტეინერი იწვევს მასალის მუშაობისას კარბიდიზაციას. იმე-სთან გასათვალისწინებელია ის გარემოებაც, რომ ოთახის ტემპერატურაზეც კი იმე-ს ატომები რეაქციაში შედიან ჟანგბადთან და წყლის ორთქლთან, ამდენად, საჭირო ხდება სინთეზის პროცესის ჩატარება მაღალი ვაკუუმის პირობებში. [18] აღწერილია იმე-ს მონოსულფიდების მიღება პირდაპირი სინთეზის მეთოდით, რომელიც ორ ეტაპად ტარდება. პირველ ეტაპზე 325K-ზე იმე შედის რეაქციაში გოგირდთან, მეორე ეტაპზე კი ხდება მიღებული
1325-1725К-ზე გამოწვა ინერტული აირის დაწნეხილი მასალის ამავე ნაშრომში ერთნახევრიანი სულფიდები ატმოსფეროში. იმე-ს მიღებულ იქნა ასევე პირდაპირი სინთეზის მეთოდით. ამ დროს 950-1325K ტემპერატურულ ინტერვალში იმე-ს ფხვნილი, რომელიც შერეული იყო იქნა გახურებული გოგირდთან, საფეხურებრივად და გამომწვარი რამოდენიმე ათეული საათის განმავლობაში. არაპირდაპირი სინთეზის მეთოდი ასევე წარმატებით გამოიყენება სელენიდების მისაღებად.

რაც შეეხება იმე-ს სულფიდების თხელი ფირების მიღებას, ის საკმაოდ კარგადაა დამუშავებული. [19] ნაშრომში დამუშავებულია იტერბიუმის, თულიუმის და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით სხვადასხვა ფუმეშრეზე: სიტალი, ლეიკოსაფირონი, მონოკრისტალური სილიციუმი.

[20] ნაშრომში კი აღწერილია იტერბიუმის და დისპროზიუმის მონოსულფიდების თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია ასევე კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით კვარცის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის ფუმეშრეზე.

[21] ნაშრომში დაბალტემპერატურული სინთეზის მეთოდით მომზადებულ იქნა GdS ფირები. [22] ნაშრომში კი მიღებულია სხვადასხვა შემადგენლობის იმე-ს სულფიდები როგორც თხელი ფირების, ასევე მოცულობითი კრისტალების სახით.

ბოლო ხანებში იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები სინთეზირებულ იქნა რთული შემადგენლობის აზოტშემცველი შენაერთების თერმული დაშლით. [23] ნაშრომში აღწერილია ლანთანისა და გადოლინიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების ფირების მიღების მეთოდიკა NH<sub>4</sub>SCN შენაერთის დაშლით. ასევე ერთნახევრიანი სულფიდების ფირები [24] ნაშრომში მომზადებულ იქნა ლანთანის ქლორიდსა და CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> შორის ქიმიური რეაქციით. ხოლო [25] ნაშრომში თერბიუმისა და ჰოლმიუმის

ერთნახევრიანი სულფიდები - მათი ოქსიდების სულფიდიზაციით CS<sub>2</sub> აირის გამოყენებით.

უკანასკნელ პერიოდში დამუშვებულ იქნა იმე-ს სულფიდების ფხვნილების მიღების ტექნოლოგია. [26] ნაშრომში La, Pr, Nd და Sm ერთნახევრიანი სულფიდების ფხვნილები მიღებულ იქნა მათი ოქსიდების ფხვნილებიდან CS<sub>2</sub> ურთიერთქმედებით. [27] ნაშრომში  $\gamma$ - მოდიფიკაციის Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> და Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> სულფიდები მომზადებულ იქნა შესაბამისად Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> და Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ფხვნილების ურთიერთქმედებით Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub> და შემდგომი შედნობით. Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> და Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [28] ნაშრომში მიღებულ იქნა თერბიუმისა და ჰოლმიუმის ოქსისულფიდების რეაქციით CS<sub>2</sub> აირთან.

სამეცნიერო ლიტერატურაში მონაცემები იმე-ს სელენიდების თხელი ფირების მიღების შესახებ არ არსებობს. მოყვანილია მხოლოდ ამ შენაერთების მოცულობითი კრისტალების ტექნოლოგიის მონაცემები.

TmSe პირველად მიღებულ იქნა კომპონენტების პირდაპირი ურთიერთქმედებით [14, 15, 29], ხოლო Tm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> და Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> შემადგენლობის სელენიდები სინთეზირებულ იქნა ორსაფეხურიანი პროცესით. სათანადო შემადგენლობის შიხტას წინასწარ ახურებდნენ 1100°C-მდე და შემდეგ აწარმოებდნენ მაჰომოგენიზირებელ გამოწვას 1450°C-ზე [30].  $\gamma$ - Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-ის მაღალტემპერატურული მოდიფიკაცია მომზადებული იქნა კომპონენტების უშუალო ურთიერთქმედებით მაღალი წნევისა (70 კბარ) და ტემპერატურის (1800°C) პირობებში [31].

[18] მოცემულია LaSe, PrSe, ErSe მიღების ტექნოლოგია. პროცესი ჩატარებულ იქნა ორ ეტაპად. სინთეზის პირველ ეტაპზე იმე რეაქციაში შედიოდა სელენის ორთქლთან ტემპერატურებზე, რომელიც არ აღემატებოდა 600°C, მეორე ეტაპზე ჩატარებულ იქნა მიღებული ნიმუშების ჯერ იზოთერმული გამოწვა 1500-2000°C-ზე არგონის ატმოსფეროში, ხოლო შემდეგ ხდებოდა ამპულიდან ჰაერის ამოტუმბვა და წყალბადით შევსება, რის შემდეგაც ამპულას აყოვნებდნენ 600°C-ზე რამდენიმე საათის განმავლობაში.

ამავე ნაშრომში აღწერილია პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სელენიდის მიღების ტექნოლოგია, რომელსაც საფუძვლად უდევს პრაზეოდიუმისა და სელენის შესაბამისი თანაფარდობის ფხვნილების თანდათანობით გახურება 950-100ºC-მდე და შემდეგ მაჰომოგენიზირებელი გამოწვა ამ ტემპერატურაზე 70-80 საათის განმავლობაში.

[32] ნაშრომში აღწერილია იმე-ს ერთნახევრიანი სელენიდების მიღების ტექნოლოგია დისელენიდების დისოციაციით ვაკუუმში.

იმე-ს ბისმუტიდები მიიღება კომპონენტების შედნობით შემდგომი მაჰომოგენიზირებელი გამოწვით და ასევე ამპულური მეთოდით [16]. 5:3 შემადგენლობის ბისმუტიდების მიღება კომპონენტების ხდებოდა შედნობით არგონის ატმოსფეროში ტანტალის ტიგელში [33, 34]. მიღებული მასალის ჰომოგენიზაციისათვის აწარმოებდნენ მის გადადნობას სამჯერ [34]. რაც შეეხება 4:3 შემადგენლობის შენაერთის მიღებას, ჯერ საჭირო თანაფარდობის მასალებს წნეხავდნენ, ხოლო შემდეგ ახურებდნენ 400-500°C ტემპერატურამდე ტანტალის ტიგელებში. შემდგომი გახურება სწარმოებდა ეგზოთერმული რეაქციის ხარჯზე, რომლის დროსაც ტემპერატურა აღწევდა 2000-2200ºC-ს. მონობისმუტიდებისათვის დადგენილ იქნა რეაქციის დაწყების ტემპერატურა და აღმოჩნდა, რომ შენაერთის წარმოქმნა ხასიათდება ძალიან ძლიერი ეგზოეფექტით [35, 36]. მონობისმუტიდებს იღებდნენ ამპულაში ელემენტებისაგან [37, 38] 800°C ტემპერატურაზე 80 საათის განმავლობაში.

მსუბუქი იმე-ს დიბისმუტიდების სინთეზი სწარმოებდა შესაბამისი ელემენტებისაგან გახურებით 700-750ºC ტემპერატურაზე 216 საათის განმავლობაში [39].

იმე-ს ბისმუტიდებიდან დამუშავებულია მხოლოდ სამარიუმისა და თულიუმის მონობისმუტიდების ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით [19]. ყველა მიღებულ ფირს გააჩნდა სუფრის მარილის ტიპის კუბური მესერი. ფირების სისქე შეადგენდა 0.5-1.3 მკმ-ს.

# 1.3. თულიუმის სულფიდების, სელენიდებისა და ლანთანის ბისმუტიდების კრისტალური სტრუქტურა

იმე-ს სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების კრისტალური სტრუქტურა საკმაოდ კარგად არის შესწავლილი. გარდა იმისა, რომ იმე-ს შენაერთების კრისტალური სტრუქტურის კვლევა წარმოადგენს დამოუკიდებელ სამეცნიერო ინტერესს, ის საშუალებას გვაძლევს სრულყოფილად იქნას შესწავლილი შესაბამისი შენაერთების ფიზიკური თვისებები.

თულიუმის გოგირდთან, სელენთან და ლანთანის ბისმუტთან შენაერთების შესახებ კრისტალოგრაფიული მონაცემები მოყვანილია ქვემოთ ცხრილებში 1-3.

როგორც ცხრილ 1-დან ჩანს, TmS გააჩნია NaCl ტიპის კუბური მესერი, Tm<sub>5</sub>S<sub>7</sub> შენაერთს - Y<sub>5</sub>S<sub>7</sub> ტიპის მესერი. რაც შეეხება Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ის კრისტალდება სამ მოდიფიკაციაში: δ,  $\gamma$  და θ, რომელთაგან δ შეესაბამება მონოკლინურ სინგონიას,  $\gamma$  და θ - კუბურს, შესაბამისად Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> და Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სტრუქტურული ტიპით. შენაერთს TmS<sub>2</sub> გააჩნია ორი სინგონია: ტეტრაგონალური და კუბური.

თულიუმი სელენთან ქმნის სამ შენაერთს (ცხრილი 2). TmSe გააჩნია NaCl ტიპის კუბური მესერი, Tm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> - რომბოედრული მესერი, ხოლო Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> კრისტალდება ორ მოდიფიკაციაში γ და ξ, რომლებიც შეესაბამება კუბურ და რომბოედრულ სინგონიას.

ცხრილ 3-ში მოყვანილია ლანთანის ბისმუტიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები. ლანთანი ბისმუტთან ქმნის შემდეგ ხუთ შენაერთს: La<sub>2</sub>Bi, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub>.

La<sub>2</sub>Bi, კრისტალდება რომბულ სინგონიაში, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - კუბურში. La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> გააჩნია ჰექსაგონალური მესერი, LaBi – NaCl ტიპის კუბური მესერი. LaBi<sub>2</sub> კრისტალური მესერი რომბული სინგონიისაა.

ცხრილი 1

თულიუმის სულფიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [18]

ുഷയമറന്നറ	სინგონია	სივრცითი ჯგუფი	სტრუქ- ტოროლი	მესრის მუდმივა, Å				სიმკვრივე, გ/სმ³	
०७९७०७९			ტიპი	a	b	с	β	პიკნომეტრული	რენტგენული
TmS	კუბური	Fm3m	NaCl	5,417	-	-	-	-	-
Tm <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	მონოკლინური	C2/m	$Y_5S_7$	12,628	3,361	11,642	104,820	-	-
$\delta - \mathrm{Tm}_2 S_3$	მონოკლინური	P2 <sub>1</sub> /m	$\delta - Ho_2S_3$	17,363	3,960	10,039	98,790	-	-
$\gamma - Tm_2S_3$	კუბური	1 <del>4</del> 3 <i>d</i>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	8,225	-			-	-
$\theta - \mathrm{Tm}_2 S_3$	კუბური	Ia3	$Tl_2O_3$	12,51	-			-	-
	ტეტრაგონალური	-	YS <sub>2</sub>	7,610	-	7,784	-	6,4	6,87
									6,58
TmS <sub>2</sub>									(TmS <sub>1,7</sub> )
	კუბური	-	LaS <sub>2</sub>	7,745	-	-	-	5,7	6,72
									6,43
									(TmS <sub>1,7</sub> )

		სივ-	სტრუქ-	მესრის პ	Å	ρ <sub>რენტგ</sub> ,	
სელე- ნიდები	სინგონია	რცული ჯგუფი	ტურული ტიპი	a	Ъ	с	გ⁄სმ³
TmSe	კუბური	Fm3m	NaCl	5,640	_	_	_
Tm <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	რომბოედრ.		CaHo <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	6,89	(α= =33º38')	_	7,57
γ- Tm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	კუბური	I43d	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	8,5992±0,0007	-	-	_
ξ- Tm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	რომბოედრ.	Fddd	Se <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	11,31	8,06	24,06	6,98

თულიუმის სელენიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [18]

ცხრილი 3

ლანთანის ბისმუტიდების კრისტალოქიმიური მონაცემები [16]

შინაირთი	ໄທດ້າງຫລັດງ	სტრუქტუ-	მესრი	ს მუდმ	ივა, Å	სიმკვრივე, გ/სმ³		
0,00,000	000000000	რული ტიპი	a	b	с	პიკნომეტ- რული	რენტგე- ნული	
La <sub>2</sub> Bi	რომბული	La <sub>2</sub> Sb	4,58	16,67	4,31	-	8,07	
La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	კუბური	ანტი-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	9,77	-	-	-	8,41	
La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	ჰექსაგ.	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	9,591	-	6,709	-	8,19	
LaBi	კუბური	NaCl	6,57	_	-	-	8,11	
LaBi <sub>2</sub>	რომბ.	LaBi <sub>2</sub>	6,176	6,058	17,89	_	9,771	

## 1.4. იშვიათმიწა ელემენტების ჰალკოგენიდებისა და ბისმუტიდების ქიმიური თვისებები

იმე-ს ჰალკოგენიდების ქიმიური თვისებების შესახებ მონაცემები მცირერიცხოვანია. ეს საკითხი მეტნაკლებად გაშუქებულია [40]. დადგენილია, რომ მშრალ ჰაერზე ოთახის ტემპერატურის პირობებში იმე-ს სულფიდები და სელენიდები მდგრადია. ტენიან ჰაერზე ადგილი აქვს ზოგიერთი მათგანის ჰიდროლიზს. სულფიდების დაჟანგვა ჰაერზე და ჟანგბადის ატმოსფეროში იწყება 200-300°C-ზე გოგირდოვანი აირისა და იმე-ს ძირითადი სულფიდების წარმოქმნით. სელენიდები თავიანთი ქიმიური თვისებებით ახლოსაა სულფიდების თვისებებთან, თუმცა ჰაერის ჟანგბადით უფრო სწრაფად იჟანგებიან, ვინაიდან Se<sup>2-</sup> იონის რადიუსი მეტია, ვიდრე S<sup>2-</sup> იონის რადიუსი.  $Ln_2S_3$ ,  $Ce_2S_3$  და  $Sm_2S_3$  მდგრადია ჰაერზე მაღალ ტემპერატურებზეც კი, განსაკუთრებით  $\mathrm{Ln}_2\mathrm{S}_3$ , რომელიც არ იცვლება 100-1250ºC-მდე.

900ºC ტემპერატურაზე Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ჰაერზე გადადის CeO<sub>2</sub> ოქსიდში, დანარჩენი პოლისელენიდები იძლევიან სელენატისა და სელენიტის ნარევს.

წყლის ზემოქმედებით იმე-ს სულფიდები და სელენიდები გარდაიქმნებიან წყალში მნელად ხსნად ჰიდროქსიდებად, ამიტომ მათი მიღება წყალხსნარიდან შეუძლებელია. ჰალკოგენიდები ადვილად იშლებიან მინერალური და ორგანული მჟავებით. არადამჟანგავი მჟავების მოქმედებით ადგილი აქვს სელენწყალბადის, სელენის ან გოგირდისა და გოგირდწყალბადის გამოყოფას.

კონცენტრირებული მჟავები მთლიანად შლიან სულფიდებსა და სელენიდებს. ასე მაგალითად, სელენიდების აზოტმჟავაში გახსნისას გამოიყოფა ელემენტარული სელენი, რომელიც იჟანგება სელენიტურ მჟავამდე.

იმე-ს სულფიდები და სელენიდები იშლებიან დამჟანგველების გავლენითაც. ასე მაგალითად, KMn<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> სულფიდებს შლიან და

ჟანგავენ მათ ელემენტარულ გოგირდამდე. კონცენტრირებული ტუტეები ბრომიან წყალში დუღილისას ჰალკოგენიდებს ჟანგავენ ოქსისულფიდების და ოქსიდების ნარევამდე, ხოლო 30%-იანი წყალბადის ზეჟანგი - იმე-ს ჰალკოგენიდებს ჟანგავს ოქსიდებამდე.

ნახშირორჟანგი Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub>-თან ურთიერთქმედებს 700ºC-ზე ზემოთ და ამ დროს მიიღება იმე-ს და გოგირდის ოქსიდები.

დადგენილია, რომ მონოსულფიდები და მონოსელენიდები მდგრადნი არიან ჰაერზე, არ იხსნებიან წყალსა და ტუტე გამხსნელებში. ლანთანის მონოსულფიდის მარილმჟავაში გახსნისას გამოიყოფა გოგირდწყალბადი და წყალბადი, თანაფარდობით 2:1. ანალოგიურ რეაქციას აქვს ადგილი სელენიდების მარილმჟავაში გახსნის დროსაც. კონცენტირებულ აზოტმჟავაში მონოსულფიდები და მონოსელენიდები იშლებიან გოგირდისა და სელენის გამოყოფით.

რაც შეეხება იმე-ს ბისმუტთან შენაერთების ქიმიურ თვისებებს, მონაცემები მათ შესახებ სამეცნიერო ლიტერატურაში არ მოიპოვება. ერთადერთი, ცნობილია, რომ ისინი ხასიათდებიან ატმოსფერულ ჰაერზე გაცილებით ნაკლები მდგრადობით, ვიდრე ჰალკოგენიდები [18].

# 1.5. იშვიათმიწა ელემენტების ჰალკოგენიდებისა და ბისმუტიდების ფიზიკური და ოპტიკური თვისებები

იმე-ს ჰალკოგენიდებიდან ყველაზე მეტად შესწავლილია სულფიდების, კერძოდ მონოსულფიდების ფიზიკური თვისეზეზი. განსაკუთრებით წარმატებები მიღწეული სამარიუმის იდიდ იქნა მონოსულფიდის კვლევასა და მის საფუძველზე ხელსაწყოს შექმნაში. SmS-ში სამარიუმის იონი ავლენს რომელიც ცვლად ველენტობას, განაპირობებს ამ მასალის უნიკალურ ელექტრულ, ოპტიკურ და მექანიკურ თვისებებს. SmS წარმოადგენს ტენზომგრმნობიარე მასალას, რომელიც თავისი პარამეტრებით გაცილებით აღემატება მასალებს, რომლებიც ადრე აჩქარება, გამოიყენებოდნენ მექანიკური სიდიდეების (წნევა, ძალა,

გადაადგილება და სხვა) ტენზორეზისტორული გადამწოდებისათვის [41]. [20] შესწავლილია იტერბიუმისა და დისპროზოუმის მონოსულფიდების თხელი ფირების შთანთქმისა და არეკვლის სპექტრები. დაგენილია ზონური სტრუქტურის პარამეტრები. [42] შესწავლილია ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებები. ნაჩვენებია, რომ ჰოლის ეფექტის მიხედვით ფირები ელექტრონული გამტარობისაა, ხოლო თერმოემძ-ს მიხედვით ხვრელური გამტარობის (ნახ. 11).



ნახ. 11. TbS ფირის კუთრი წინაღობის (1), ჰოლის მუდმივას (2) და თერმო-ემმ-ს (3) ტემპერატურაზე დამოკიდებულება

ახსნილია ამ განსხვავების მიზეზი. გაზომილია TbS ფირების არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები, ჩატარებულია მათი ანალიზი. ნახ.12-ზე მოყვანილია შთანთქმის სპექტრის გრაფიკული ანალიზი. გაკეთებულია დასკვნა, რომ სპექტრების თავისებურება განპირობებულია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებით.



ნახ. 12. შთანთქმის კოეფიციენტის დამოკიდებულება ფოტონების ენერგიისაგან

GdS ნაშრომში გამოკვლეულია სითზოგამტარობა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში 25-525K. დადგენილია, რომ სითბოგამტარობაში ძირითად როლს თამაშობენ განივი ფონონები. [43] ნაჩვენებია, რომ სილიციუმის და ინდიუმის მონოფოსფიდების ფუძეშრეზე იმპულსური ლაზერული სხივით დაფენილ ლანთანის მონოსულფიდებს გააჩნიათ მაღალი ემისიური თვისებები. [44] ნაშრომში შესწავლილია ლანთანის, პრაზეოდიუმის, ნეოდიუმის გადოლინიუმის და მონოსულფიდების სითბოტევადობა, სიმკვრივე და ელექტროგამტარობა. გოგირდის რომ აღნიშნული მასალეზის დადგენილია, ქვემესერში არსებობენ ვაკანსიები, რომლებიც არსებით გავლენას ახდენენ მასალების ფიზიკურ თვისებებზე.

მრავალრიცხოვანი კვლევებით დადგენილია, რომ იმე-ს მონოჰალკოგენიდები თავიანთი ელექტრული თვისებებით შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად [45]. პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება შენაერთები, რომლბსაც გააჩნიათ გამტარებლობის ლითონური ხასიათი. მათში იმე-ს ატომები სამჯერად დამუხტულია, ხოლო გამტარებლობის ზონა შექმნილია  $f \rightarrow d$ dელექტრონებით, რომლებიც ალბათ დაკავშირებულია გადასვლებთან. ამ გადასვლების ალბათობა მცირდება f- ელექტრონების

რაოდენობის გაზრდით 0-დან 7-მდე. ამ დროს მცირდება მუხტის თავისუფალი გადამტანების კონცენტრაცია, რაც იწვევს ელექტროწინაღობის ზრდას ლანთანიდან ევროპიმუსაკენ. მეორე ჯგუფს ნახევარგამტარული შენაერთები მიეკუთვნება (სამარიუმის მონოსულფიდი). მესამე ჯგუფის წარმომადგენლებია დიელექტრიკები და იტერბიუმის მონოსულფიდები), (ევროპიუმისა რომლეზშიც იმე ორვალნტიანია. დიელექტრიკული ხასიათის გამოვლენა ზოგიერთ მონოსულფიდში (ErS და YbS) აიხსნება 5d- და 6s- ზოლების გადაფარვით და აკრძალული ზონის სიგანის მაღალი მნიშვნელობით. რაც შეეხება იმე-ს ერთნახევრიან ჰალკოგენიდებს, მათ გააჩნიათ მაღალი კუთრი ისინი წარმოადგენენ ელექტროწინაღობა. დაბალ ტემპერატურებზე დიელექტრიკებს, ოთახის ტემპერატურაზე გააჩნიათ 1010 ომი სმ კუთრი წინაღობა [46-48]. ზოგჯერ ამ შენაერთებში შეიმჩნევა კუთრი წინაღობის დაბალი მნიშვნელობებიც, რაც სავარაუდოდ, გამოწვეული უნდა იყოს შემადგენლობის სტექიომეტრიულიდან იმე-ს გადახრით, მეტი შემცველობის მხარეს, ან მასალაში არაკონტროლირებადი მინარევების არსებობით.

[19] შესწავლილია DyS დიფერენციალური თერმოემმ-ს საკმაოდ ფართო ტემპერატურაზე დამოკიდებულება ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურულ ინტერვალში (100-300 K) თერმოემმ-ს ნიშანი უარყოფითია ფარდობა  $lpha/\mathrm{T}$  (სადაც lpha თერმოემმ-ს წარმოადგენს, ხოლო T და აბსოლუტური ტემპერატურაა) პრაქტიკულად უცვლელია, რაც იმაზე მიუთითეზს, რომ მოცემული მასალა ძლიერ გადაგვარებული ნახევარგამტარია.

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური თვისებები საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი [19, 50]. [51, 19] მიხედვით სამარიუმის ერთნახევრიანი სულფიდი წარმოადგენს არაპირდაპირ ფართოზონიან ნახევარგამტარს 2.17 ევ ტოლი აკრმალული ზონის ენერგიით. ამავე ნაშრომის მიხედვით ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის აკრმალული

ზონის ენერგია ტოლია 2.9 ევ. [50] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ იტერბიუმისა თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების შთანთქმის და კიდეები განპირობებულია ელექტრონების არაპირადაპირი ზონათაშორისი გადასვლებით და შეფასებული აკრძალული ზონის სიგანეები შესაბამისად შეადგენენ 2.04 ევ და 1.2 ევ, რაც შეეხება დისპროზიუმის ერთნახევრიან სულფიდს, ის ხასიათდება ექსპონენციალური შთანთქმის კიდით და ენერგია 2.96 03 შეესაბამება ელექტრონების პირდაპირ დაშვებულ ზონათაშორის [52] ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის არეკვლის სპექტრი 22 ევ-მდე, ნაჩვენებია, რომ არეკვლის კოეფიციენტი იზრდება ფოტონების ენერგიის გაზრდით და მაქსიმუმს აღწევს 3,5-7 ევ უბანში. ზოგადად უნდა აღინიშნოს, რომ იმე-ს ჰალკოგენიდებიდან სულფიდები შედარებით კარგადაა შესწავლილი, რასაც ვერ ვიტყვით სელენიდების შესახებ. ერთადერთი, შეიძლება ითქვას, რომ მეტნაკლებად შესწავლილია სამარიუმის მონოსელენიდის შთანთქმის სპექტრი ფოტონების ენერგიათა უბანში 0,5-3,9 ევ [53] და დადგენილია შთანთქმის კიდის ენერგეტიკული მდგომარეობა.

ერთნახევრიანი იმე-ს სულფიდების თერმული მდგრადობა შესწავლილია აორთქლებისა და თერმული დისოციაციის სიჩქარეების გაზომვით. დადგენილია, რომ მათი უმრავლესობა 2000ºC-მდე გახურებისას თითქმის არ განიცდის დისოციაციას [40]. ნაჩვენებია, რომ იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ვაკუუმში გახურებისას 1,5-2 საათის განმავლობაში 950-1000⁰С ტემპერატურულ ინტერვალში წონის შემცირება არ 0,1%-b, ზედაპირის აღემატება რაც დაკავშირებულია მიერ ადვილად ადსორბირებული ტენის და აქროლადი მინარევების აორთქლებასთან. დნობის ტემპერატურამდე გახურებისას აორთქლების სიჩქარე სწრაფად იზრდება, ასევე იზრდება  $La_2S_3 - ob$  მოლეკულების დისოციაციის სიჩქარე. მნიშვნელოვან დისოციაციას განიცდიან ისეთი შენაერთები, როგორებიცაა Dy $_2S_3$  და  $Er_2S_3$ , რომლებიც 1500 $^\circ$ C-ზე 2 საათის განმავლობაში გარდაიქმნებიან 3:4 შემადგენლობის შენაერთებად.

ერთნახევრიანი სულფიდების დისოციაციის გაზრდა იმე-ს რიგითი ნომრის ზრდასთან ერთად, როგორც ჩანს, გამოწვეულია იმე-სა და გოგირდს შორის იონური კავშირის შესუსტებით, რაც დაკავშირებულია ატომების სავალენტო ელექტრონების ურთიერთქმედების გაზრდასთან საკუთარ ატომბირთვებთან.

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები (ისევე როგორც მონოსულფიდები), მნელდნობადი მასალებია, დნობის ტემპერატურით 2000-2500°C და ისინიც ხასიათდებიან თერმული მდგრადობით. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ერთნახევრიანი სულფიდების დნობის ტემპერატურები სხვადასხვა ავტორებთან სხვადასხვაა, რისი მიზეზიც შეიძლება იყოს დნობის ტემპერატურის გაზომვის მეთოდიკის არასრულყოფილება.

შესწავლილი საკმაოდ კარგადაა ერთნახევრიანი სულფიდების მაგნიტური თვისებები [40]. მაგნიტური ამთვისებლობის მნიშვნელობა საკმაოდ არის შესაბამისი იმე-ს იონის ახლოს მაგნიტურ ამთვისებლობასთან. ასე მაგალითად, გადოლინიუმის ატომის ეფექტური მაგნიტური მომენტი Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ში ტოლია 8,08, ხოლო გადოლინიუმის იონის -7,94. კანონზომიერება შეიმჩნევა ერთნახევრიანი ასეთივე სელენიდებისთვისაც. იმე-ს ყველა ერთნახევრიანი სულფიდი ძლიერი პარამაგნეტიკებია.

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ზოგიერთი ფიზიკური პარამეტრი მოყვანილია ცხრილში 4.

სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს, რომ იმე-ს ჰალკოგენიდებიდან სულფიდებისათვის ოპტიკური თვისებები შედარებით კარგადაა შესწავლილი, რასაც ვერ ვიტყვით სელენიდების შესახებ. ერთადერთი რაც შეიძლება ითქვას, ისაა, რომ მეტნაკლებად შესწავლილია სამარიუმის მონოსელენიდის შთანთქმის სპექტრი ფოტონების ენერგიათა უბანში 0,5-3,9 ევ [53] და დადგენილია შთანთქმის კიდის ენერგეტიკული მდგომარეობა. ასევე ძალიან ცოტაა მონაცემები იმე-ს სელენიდების ფიზიკური თვისებების შესახებ. [54] გამოკვლეულია

TmSe თერმო-ემმ მაღალი წნევის პირობებში (24 გპა). დადგენილია, რომ 19 გპა ნაკლებ წნევებზე თულიუმის ატომი ავლენს ცვლად ვალენტობას. [14]-ში შესწავლილია თულიუმის მონოსელენიდის მაგნიტური თვისებები 49-473 K ტემპერატურულ ინტერვალში. ნაჩვენებია, რომ მაგნიტური ამთვისებლობა  $\chi_A \cdot 10^6 = 18180$  სმ<sup>3</sup>/მოლი, ეფექტური მაგნიტური მომენტი  $\mu_{08} = 6,89\mu_B$ .

ცხრილი 4

სულ- ფიდი	წარმოქმნის სითბო, კკალ/მოლი	დნობის ტემპერატურა, ⁰C	კუთრი წინაღობა, ომი∙სმ, 20⁰C	ატომ- ური მაგნი- ტური ამთვისებლობა, ა ∙ 10 <sup>6</sup> , 20⁰C	სით- ბური გაფარ- თოების კოეფ., 10 <sup>6</sup> /გრად	აკრძა- ლული ზონის სიგანე, ევ
$La_2S_3$	351	2150	· 10 <sup>10</sup>	30,3	9,9	2,66
Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300,5	1890	· 10 <sup>10</sup>	2194	10,45	2,24
Pr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	277,3	2050	$\cdot  10^{10}$	4640	12,09	2,20
Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	281,8	2010	1,6 · 10 <sup>10</sup>	5650	12,9	2,12
Sm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	66,4	1780	$7 \cdot 10^{7}$	1690	11,8	2,48
Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	66,3	1900	· 10 <sup>10</sup>	27750	11,4	2,96
Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	1885	· 10 <sup>10</sup>	47600	-	-
Yb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	_	1630	_	38600	_	-

იმე-ს ზოგიერთი ერთნახევრიანი სულფიდის ფიზიკური თვისებები [46]

იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ მაღალი კუთრი წინაღობა, რაც ზღუდავს მათ გამოყენებას პარაქტიკული მიზნებისათვის, ამიტომ დამუშავებულ იქნა მათი თხელი ლეგირების ტექნოლოგია და გამოკვლეულ იქნა ელექტროფიზიკური პარამეტრები. [3, 55, 56] ჩატარებულ იქნა Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> და Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> და Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ლეგირება ტყვიისა და კადმიუმის ატომებით. ნაჩვენები იქნა, რომ ლეგირება იწვევს საწყისი მაღალი კუთრი წინაღობის შემცირებას 3-9 რიგით და ლეგირებულ ფირებს

80-500K ტემპერატურის შუალედში გააჩნიათ ელექტრონული გაუჩნდათ გამტარებლობა. ამისა, ფირებს გარდა მაღალი ფოტომგრძნობიარობა თხევადი აზოტის ტემპერატურიდან ოთახის ტემპერატურამდე, რაც პერსპექტიულს ხდის ამ მასალების გამოყენებას ფოტომგრმნობიარე სტრუქტურების შესაქმნელად. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ლეგირებული ფირები ხასიათდებოდნენ დაბალი მდგრადობით გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ. ასე მაგალითად, 300-500K ტემპერატურულ შუალედში ფირების რამდენჯერმე (10-12) გახურებაგაცივების ციკლის შემდეგ ადგილი ჰქონდა ფირის მაღალი საწყისი აღდგენას, რაც ალბათ დაკავშირებულია მალეგირებელი წინაღობის ატომების გამოსვლით კრისტალური მესრიდან. მოყვანილი ფაქტი ცხადია ზღუდავს ფირების გამოყენებას შესაბამის ხელსაწყოებში და, ამდენად, აქტუალურია ისეთი მალეგირებელი ელემენტების შერჩევა, რომლებიც უზრუნველყოფენ ფირების მაღალ მგრძნობიარობას და, ამასთან ერთად, მდგრადობას გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ.

უკანასკნელ ხანებში, როგორც ცნობილია, ძალიან ინტენსიურად მიმდინარეობს ნანოობიექტების ტექნოლოგიისა და, შესაბამისად, მათი ელექტროფიზიკური, ოპტიკური, მექანიკური თვისებების შესწავლა მათი შემადგენელი ნაწილაკების ზომისაგან დამოკიდებულებით. ეს საკითხები იშვიათმიწა ელემენტების ჰალკოგენიდებში თითქმის არ არის შესწავლილი, ან შესწავლის საწყის სტადიაშია.

იმე-ს ბისმუტიდების ფიზიკურ თვისებების შესახებ მონაცემები ძალიან მწირია. მეტნაკლებად არსებობს ცნობები იმე-ს მონობიმუტიდების შესახებ (ცხრილი 5).

ცხრილ 6 -ში მოყვანილია იმე-ს ბისმუტიდების მაგნიტური პარამეტრები.

სხვა თვისებებთან ერთად განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს მასალის მექანიკური თვისებებიც. ეს გასაკუთრებით ეხებათ თხელ ფიროვან ობიექტებს, ვინაიდან ფირის სისქის სიმცირე ხშირად განაპირობებს მათი

#### ცხრილი 5

იმე-ს მონობისმუტიდების ფიზიკური თვისებები [16]

შენაერთი	დნობის ტემპერატურა, ⁰C	წარმოქმნის სითბო, კკალ/გ-ატ	სითბო- გამტარობა, ვტ/∂∙K	სითბური გაფართოების კოეფიციენტი, α•10 <sup>6</sup> , გრად <sup>-1</sup>	დებაის ტემპე- რატუ- რა,K	მიკრო- სისალე, კგ/მმ²	კუთრი წინაღობა, მკომი•სმ	თერმო- ემ <b>д,</b> მკვ/გრად	ჰოლის მუდმივა, 10⁴, სმ³/კ
LaBi	1810	26.5	_	11.9	152	99	-	-	-
CeBi	1730	27.4	-	16.2	131	100	193	-9.5	-12.4
PrBi	1710	23.9	-	12.4	151	103	107	-7.0	-8.5
NdBi	1900	26.6	-	12.9	150	106	83	-11	-
SmBi	1570	_	-	13.0	147	98	_	_	-
GdBi	1770	22.7	42	14.0	144	-	130	-2	-25.9
TbBi	1920	-	39	10.9	162	-	110	-3.5	-24.0
DyBi	1900	22.3	36	-	_	-	95	-4	-20.1
HoBi	1910	_	28	13.9	143	-	89	-4.5	-18.0
ErBi	1760	-	21	14.5	139	-	80	-6.0	-18.2

ბისმუტიდი	მაგნიტური ამთვისებლობა, χ <sub>A</sub> · 10 <sup>6</sup> სმ³/მოლი	მაგნიტური მომენტი, µ <sub>ეფ</sub>	კიურის პარამაგნიტური ტემპერატურა, T <sub>c</sub> , K
CeBi	2874	$2.4~\mu_B$	10
CeBi <sub>2</sub>	2273	2.25 μ <sub>B</sub>	19
GdBi	24038	<b>8,2</b> μ <sub>B</sub>	51,4
DyBi	44053	10.8μ <sub>B</sub>	30
Er-Bi	37514	9.4μ <sub>B</sub>	64
Tm-Bi	2500	7.63µ <sub>B</sub>	12

იმე-ს ბისმუტიდების მაგნიტური პარამეტრები 90-473K ტემპერატურულ შუალედში [57]

მექანიკური თვისებების მკვეთრ განსხვავებას მოცულობითი კრისტალებისაგან. [19, 58] შესწავლილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი იმე-ს სულფიდების და ანთიმონიდების ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე ე.წ. სრული გახეხვის მეთოდით. [58] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ ფუძეშრის მასალა და ფირების მიღების მეთოდიკა შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე (ნახ.13).



ნახ. 13.  $Gd_2S_3$  ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე (ყვითელი - კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული  $Gd_2S_2$ - ის ფირი. წითელი წინასწარსინთეზირებული მასალით დისკრეტული აორთქლების მეთოდით მიღებული  $Gd_2S_2$ - ის ფირი, ფუმეშრეები 1- სილიციუმი, 2 - სიტალი, 3 - საფირონი)

### 1.6. I თავის დასკვნები. სადისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები

დისერტაციის პირველ თავში მოყვანილი სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვის საფუძველზე შეიძლება შემდეგი დასკვნების გაკეთება:

 იმე-ს ჰალკოგენიდებსა და პნიქტიდებს გააჩნიათ მრავალი უნიკალური თვისება, რომელიც ძირითადად გამოწვეულია იმე-ს ატომების ელექტრონული გარსის აგებულების თავისებურებით, რაც ამ მასალებს საინტერესოს ხდის, როგორც პრაქტიკული გამოყენების, ასევე მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი საკითხის ახლებურად გააზრების მიზნით.

2) იმე-ს ჰალკოგენიდებისა და პნიქტიდების ერთფაზა, კრისტალურად სრულყოფილი სტექიომეტრიული ნიმუშების მიღება, მირითადად დნობის მაღალი ტემპერატურების გამო, წარმოადგენს ტექნოლოგიურად რთულ ამოცანას, რომელიც სრულად დაძლეული არ არის, ეს კი განაპირობებს აღნიშნული მასალების ფიზიკური თვისებების შესწავლის თანამედროვე დონეს.

3) თანამედროვე ელექტრონულ ტექნიკაში ფართო გამოყენება აქვს თხელფიროვან ობიექტებს და, ამდენად, აქტუალურია თხელი ფირების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუმეშრეზე, მით უმეტეს, რომ თხელ ფირებში შესამლებელია ისეთი ეფექტების არსებობა, რომლებსაც ადგილი არა აქვს მოცულობით ობიექტებში.

4) მწირია მონაცემები სხვადასხვა ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენის შესახებ ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და სტრუქტურაზე, ასევე ფუძეშრის მასალის გავლენის შესახებ ფირების ხარისხსა და ფიზიკურ თვისებებზე.

5) იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ მაღალი კუთრი წინაღობა, რაც მნიშვნელოვნად ზღუდავს მათ გამოყენებას სხვადასხვა ხელსაწყოების შესაქმნელად, ამდენად, აქტუალურია მათი მალეგირებელი ელემენტების და ლეგირების პროცესის შერჩევა, რომელიც უზრუნველყოფს

დაბალ წინაღობას, სათანადო ელექტროფიზიკურ პარამეტრებს და მათ მაღალ სტაბილურობას გაშე ზემოქმედების მიმართ.

6) იმე-ს ჰალკოგენიდებისა და პნიქტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებები არასაკმარისად არის შესწავლილი, ამდენად, ამ შენაერთების ფიზიკური თვისებების შესწავლა აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

ზემოთ მოყვანილი დასკვნები განსაზღვრავენ წინამდებარე სამუშაოს ხასიათს, რომლის მიზანი და ამოცანები შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოყალიბდეს:

 Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით. ფირების ლეგირება მაღალი სტაბილური თვისებების მქონე სრუქტურების მიღების თვასაზრისით.

2) TmS, TmSe, La<sub>5</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub> თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე. ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენის შესწავლა ამ ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და სტრუქტურაზე, ფუძეშრის მასალის გავლენის დადგენა მიღებული ფირების კრისტალურობაზე, სტექიომეტრიასა და ფაზურ შემადგენლობაზე.

 პ) სილიციუმის ატომებით ლეგირებული Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> თხელი ფირების ელექტრული და ფოტოელექტრული თვისებების შესწავლა.

4) TmS, TmSe, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub> თხელი ფირების ელექტრული, თერმოელექტრული, გალვანომაგნიტური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლა, მომზადებულ ფირებში ზომითი ეფექტების კვლევა.

#### თავი II

## ფირების მიღების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების გასაზომი დანადგარები და გაზომვის მეთოდიკა

წინამდებარე თავში მოკლედ აღწერილია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების სხვადასხვა მეთოდებით თხელი ფირების მისაღეზი დანადგარების კონსტრუქცია, რომლებიც საშუალებას იძლევიან შექმნილ იქნას იმე-ს და მათი შენაერთების აორთქლებისათვის საჭირო მაღალი ტემპერატურები და უზრუნველყოფილ იქნას აორთქლებული მასალის სტაბილური ნაკადი, რაც, თავის მხრივ, უზრუნველყოფს ფუძეშრეზე ერთგვაროვანი კრისტალური ფირის ფორმირებას. ამავე თავში მოცემულია მომზადებული ფირების ქიმიური შემადგენლობის და მათი ხარისხის მაკონტროლირებელი აპარატურის აღწერა, ელექტოფიზიკური, ოპტიკური და მექანიკური პარამეტრების გასაზომი ხელსაწყოების სქემები, ფუმეშრის შერჩევისა და გაწმენდის მეთოდიკა.

## 2.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მოსამზადებელი დანადგარები

ამჟამად დამუშავებულია თხელი ფირების სხვადასხვა ფუძეშრეზე მიღების მრავალი მეთოდი: ელექტროქიმიური გამოლექვა, თხევადფაზური და აირფაზური ეპიტაქსია, პლაზმური და კათოდური გაფრქვევა, ვაკუუმურ-თერმული აორთქლება. ამ მეთოდებიდან საკმაოდ ფართო გავრცელება ჰპოვა ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდმა, ვინაიდან, როგორც პრაქტიკამ აჩვენა, ის წარმოადგენს უნივერსალურ და შედარებით მარტივ მეთოდს, რომლის საშუალებითაც შესამლებელია თითქმის ნებისმიერი ქიმიური ელემენტისა და შენაერთის ფირების მომზადება. ჩვენს ნაშრომში სწორედ აღნიშნული მეთოდი იქნა გამოყენებული. ფირების დაფენას ვაწარმოებდით ВУП-5, УВН-2У, УВН-75РЗ მარკის მოდერნიზებულ დანადგარებზე. ამ დანადგარების ძირითადი ნაწილებია: ვაკუუმური კამერა, ვაკუუმური ტუმბოები და ელექტრული ნაწილი.

ნახ. 14-ზე მოცემულია ვაკუუმური სისტემის სქემა.



ნახ. 14. თხელი ფირების მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა: ლნიზა ილრი მანომი ზრი ეკია ალომორი აკმირაა 2 ჩამაი ზია 4 თილოზი

1-იონიზაციური მანომეტრი, 2- ვაკუუმური კამერა; 3-ჩამკეტი; 4-დიფუზიური ტუმბო; 5,7-თერმოწყვილური მანომეტრები; 6,10-სარქველები; 8- წინასწარი გაიშვიათების მექანიკური ტუმბო; 9-თხევადაზოტიანი ჩამჭერი.

უშუალიდ დაფენის პროცესის დაწყების წინ ვაკუუმურ კამერაში წინასწარი გაიშვიათების ტუმბოთი (8) იქმნება  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$  მმ ვწყ. სვ ტოლი ვაკუუმი, ხოლო შემდეგ დიფუზიური ტუმბოთი (4) მიიღწევა საბოლოო ვაკუუმი  $\sim 10^{-6}$ მმ. ვწყ. სვ დიფუზიურ ტუმბოსა და ვაკუუმურ კამერას შორის განთავსებულია დაბალტემპერატურული თხევადაზოტიანი ჩამჭერი (9), რომლის დანიშნულებაა შეზღუდოს დიფუზიური ტუმბოდან ზეთის ორთქლის ნაკადის შეღწევა დაფენის კამერაში. დიფუზიური ტუმბოდან ძირითადი არხის გადაკეტვა და გახსნა ხორციელდება (3) ჩამკეტით, ხოლო წინასწარი გაიშვიათების ტუმბოსა და კამერის - (6) ჩამკეტით. კამერაში დაფენის პროცესის დასრულების შემდეგ ჰაერის ხდება შეშვება (10)ვენტილით. წნევის გაზომვა (5, 7) ხდება მარკის მანომეტრებით. УВН-2У УBH-75P3 თერმოწყვილური და დანადგარების ვაკუუმურ კამერაში შექმნილია ორი სექტორი. I სექტორში ხდება ფირების მიღება კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით, ხოლო II-ში მომზადებულ ფირებზე თერმული აორთქლეზით მიიღება ომური საკონტაქტო მოედნები, რომლებიც აუცილებელია ელექტროფიზკური პარამეტრების გასაზომად. ნახ. 15-ზე მოყვანილია პირველი სექტორის სქემა. კამერის ზედა ნაწილში ფუძეშრის გამახურებელი ღუმელი (2), რომელზეც განთავსებულია მაგრდება ფუძეშრეები (6) საჭირო კონფიგურაციის ნიღბით. კამერის ქვედა ნაწილში განთავსებულია იმე-ს, გოგირდის, სელენის, ბისმუტის ცილინდრული ამაორთქლებლები (4). ფუძეშრეების და ამაორთქლებლების (3)ტემპერატურები იზომება თერმოწყვილებით. ფუძეშრეების გამახურებელსა და მასალების ამაორთქლებლებს შორის განთავსებულია (5) საფარი, რომელიც ღიაა მხოლოდ ფირის დაფენის პროცესში.



ნახ. 15. კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ–თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები კამერის I სექტორის სქემა: 1– ვაკუუმური კამერა; 2– ფუძეშრის სამაგრი-გამახურებელი; 3– თერმოწყვილები; 4–კომპონენტების ამაორთქლებლები; 5– საფარი; 6 - ფუძეშრეები

ნახ. 16-ზე მოყვანილია საკონტაქტო მოედნების დასაფენი სექტორის სქემა. ამ სექტორშიც ზედა ნაწილში განთავსებულია ფუძეშრეზე დაფენილი ფირის გამახურებელი (2), რომელზედაც მაგრდება ფუძეშრეზე დაფენილი ფირი საჭირო კონფიგურაციის ნიღბით. სექტორის ქვედა ნაწილში განთავსებულია კალათისებური სპირალური მნელდნობადი მასალისაგან დამზადებული ამაორთქლებლები, რომელთაგან ერთში იყრება ქრომის ნატეხები, ხოლო მეორეში სპილენძის. (3) თერმოწყვილით იზომება ფუძეშრის ტემპერატურა.



ნახ. 16. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ომური კონტაქტების შესაქმნელი დანადგარის ვაკუუმური კამერის II სექტორის სქემა: 1 – ვაკუუმური კამერა, 2 – ფუძეშრის სამაგრი-გამახურებელი; 3 – თერმოწყვილები, 4 – ამაორთქლებლები, 5 – ფუძეშრეები.

ნახ.17-ზე მოცემულია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით

ომური კონტაქტების შესაქმნელი დანადგარის ვაკუუმური კამერის ფოტო.



ნახ. 17. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ომური კონტაქტების შესაქმნელი დანადგარის ვაკუუმური კამერა

I და II სექტორი ერთმანეთისაგან იზოლირებულია ტიხარით, რომელიც იცავს სექტორებს ურთიერთგაჭუჭყიანებისგან. კამერის დეტალები დამზადებულია ისეთი მასალებისაგან, როგორიც არის

ტანტალი, გრაფიტი, ვოლფრამი, მოლიზდენი, უჟანგავი ფოლადი, გახურებისას არ ორთქლდებიან და არ შედიან რომლებიც ქიმიურ რეაქციაში დაფენის პროცესში კამერაში არსებულ აორთქლებულ მასალასთან.

ნახ. 18-ზე მოყვანილია ფუძეშრის გამახურებლის სქემა.



ნახ. 18. ფუძეშრის გამახურებლის სქემა:

1-უჟანგავი ფოლადის კორპუსი; 2-კერამიკის სამაგრი; 3-გამახურებელი სპირალი; 4-კვარცის მილი; 5-ეკრანი; 6-თბური ეკრანი; 7-ფუძეშრის სამაგრი; 8-ტრაფარეტი; 9-ფუძეშრეები; 10-კერამიკული მილი; 11-თერმოწყვილი; 12-მომჭერი

გამახურებელს (1) გააჩნია მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმა და დამზადებულია უჟანგავი ფოლადისაგან. გახურება ხორციელდება ვოლფრამის (3) სპირალით, რომელიც გაყრილია (2) კვარცის მილში. გამახურებლის კორპუსი სითზური დანაკარგებისაგან დაცულია მოლიბდენის (5, 6) ეკრანებით. ფუძეშრეების სამაგრი (7) გამზადებულია უჟანგავი ფოლადისაგან და მასზე ფუძეშრეები ფიქსირდება ბერილიუმიანი ვოლფრამის გამახურებელ სპირალებს ბრინჯაოს ტრაფარეტით (8). ელექტრული კვება მიეწოდება (10) მიმყვანებით. ფუძეშრის ტემპერატურის გამზომი თერმოწყვილის (11) "ცხელი" კვანძი ღუმელის კორპუსთან მჭიდროდ მიჭერილია სპეციალური ხრახნიანი სამაგრით. აღწერილი კონსტრუქციის ღუმელი საშუალებას იძლევა ფუძეშრის ტემპერატურა დარეგულირდეს ±5K სიზუსტით.

ნახ.19-ზე გამოსახულია იმე-ს, გოგირდის, სელენის და ბისმუტის ცილინდრული ამაორთქლებლის სქემა.



ნახ. 19. ჯოულის გამახურებლის კონსტრუქციის სქემა. 1-სამაგრი რგოლი; 2-კერამიკის მილი; 3-გრაფიტის ცილინდრი; 4, 5, 6 -ტანტალის თბური ეკრანები; 7,13-ბუდე ცილინდრული ტიგელისათვის; 8-ცილინდრული ტიგელი; 9-ვოლფრამის მავთული; 10-სამაგრები; 11-ქრომელ -ალუმელის თერმოწყვილი; 12-სამაგრი.

ამაორთქლებლის კორპუსი (3) დამზადებულია მაღალი სისუფთავის გრაფიტისაგან, რომლის ზედა ნახვრეტში (7) საჭიროების მიხედვით განთავსებულია მოლიბდენის ან კვარცის ცილინდრული ტიგელი (8). ქვედა (13)ორარხიან გაყრილი ნახვრეტში ჩასმულია ალუმინის მილში თერმოწყვილი (11) ისე, რომ თერმოწყვილის "ცხელი" კვანძი უშუალოდ მჭიდროდ ეხება ტიგელის ფსკერს. გრაფიტის კორპუსს გააჩნია 6 ცალი გამჭოლი ნახვრეტი, რომლებშიც ჩასმულია კვარცის მილები ვოლფრამის სპირალებით. სპირალში გამავალი დენით მიიღწევა სათანდო ტემპერატურა. ცილინდრული კორპუსი გარშემორტყმულია ტანტალის კილიტისაგან დამზადებული ასევე ცილინდრული ეკრანებით (4, 5, 6), რომელთა მიზანია სითბური დანაკარგების მინიმუმამდე შემცირება და ორი ამაორთქლებლის გამოყენების შემთხვევაში ურთიერთზეგავლენის შემცირება. აღწერილი ამაორთქლებელი მრავალჯერადი გამოყენებისაა და ამასთან კარგად უძლებს გახურება-გაცივების ციკლს, ერთად, უზრუნველყოფს ტემპერატურის მაღალ სტაბილურობას.

ნახ. 20-ზე მოცემულია ელექტრონულ-სხივური ამაორთქლებლის სქემა. სქემაზე მოყვანილი კონსტრუქცია, ჯოულის ამაორთქლებლისაგან (ნახ. 19) შესაძლებლობას იძლევა განსხვავებით მიღწეულ იქნას აორთქლეზის რაც უფრო მაღალი ტემპერატურები, აუცილებელია ზოგიერთი ძნელადაქროლადი იმე-ს ასაორთქლებლად.

ელექტრონულ-სხივური ამაორთქლებლის მოქმედების პრინციპი დამყარებულია ასაორთქლებელმასალიანი ტიგელის (10) ბომბარდირებით კათოდიდან (15) ამოფრქვეული ელექტრონებით. ტემპერატურის გაზომვა ხდება ან პლატინა-პლატინა-როდიუმის თერმოწყვილით, რომელიც გაყრილია (11) ალუნდის ორარხიან მილში, ან პირომეტრით.



ნახ. 20. ელექტრონ-სხივური ამაორთქლებლის სქემატური გამოსახულება: 1-საყრდენი; 2-სამაგრი; 3-კერამიკული ფირფიტები; 4-სპირალის დასამაგრებელი ჭრილი; 5-სარჭი; 6-კერამიკული იზოლატორები; 7-სამაგრი; 8, 9-მაიზოლირებელი კერამიკული მილი; 10-ტიგელი; 11-კერამიკული მილი; 12-თერმოწყვილი; 13-ეკრანი; 14-სამაგრი ჭანჭიკები; 15-სპირალი; 16-სპირალების სამაგრები; 17-ცენტრალური კერამიკული მილის სამაგრი

ამაორთქლებლის კორპუსი ორი ნაწილისაგან შედგება. ზედა (1) დამზადებულია უჟანგავი ფოლადისაგან და გააჩნია საფეხურები თბოიზოლატორების დასამაგრებლად. ქვედა ნაწილი (2) კი - ტიტანისაგან კონსტრუქციის წონის შემცირების მიზნით და აქვს (7) ხრახნი სამაგრთან დასაკავშირებლად. მუშაობის პროცესში ანოდსა და კათოდს შორის ძაბვა ათას რამდენიმე ასეულიდან ვოლტამდე იზრდება. (13)ეკრანის იქნას დანიშნულებაა თავიდან აცილებული ტექნოლოგიური სამუშაო მოწყობილობისა და კამერის მეორადი ელექტრონებით ბომბარდირებისას ნარჩენი აირების აღგზნებისა და იონიზაციის პროცესი.

ნახ.21-ზე მოყვანილია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარის კამერის შიგა მოწყობილობის სურათი.



ნახ. 21. УВН-2У მოწყობილობის კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ–თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარის ვაკუუმური კამერის შიგა მოწყობილობა

შენაერთების ფირეზის მომზადეზის ერთ-ერთი ფართოდ გავრცელებული მეთოდია წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის ფხვნილის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლება. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: წინასწარ სინთეზირებულ საჭირო შემადგენლობის მასალას დაფშვნიან წვრილმარცვლოვან ფხვნილად, ჩაყრიან მას სპეციალურ მოწყობილობა - ვიბრომკვებავში და გარკვეული სიჩქარით მიაწვდიან წინასწარ საჭირო ტემპერატურამდე გახურებულ ნავისებურ ამაორთქლებელს, საიდანაც მასალის ორთქლი ხვდება ასევე სათანადო ტემპერატურამდე გახურებულ ფუმეშრეზე და კონდენსირდება მასზე. ამ მეთოდის გამოყენება განსაკუთრებით ეფექტურია ისეთი შენაერთების ფირების მისაღებად, რომლებიც ტიგელში გახურებისას იშლებიან ფრაქციებად. ნახ.22-ზე მოყვანილია ამ მეთოდის სქემა.



ნახ. 22. წინასწარსინთეზირებული მასალიდან დისკრეტული ვაკუუმურ– თერმული აორთქლებით ფირის მისაღები დანადგარის სქემა: 1 - ფუძეშრე; 2 - ამაორთქლებელი; 3 - ტრანსპორტიორი; 4 - ვიბრო მკვებავი

დისკრეტული აორთქლების მეთოდით ფირების მიღება ხდებოდა ВУП-5 მარკის დანადგარზე, რომლის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა ნაჩვენებია ნახ.23-ზე.



ნახ. 23. დისკრეტული აორთქლების მეთოდით ქიმიური შენაერთის ფირის მისაღები ВУП-5 მარკის დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა

მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების (კუთრი ელექტროწინაღობა, ჰოლის მუდმივა, თერმო-ემმ) გასაზომად მათზე ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდით ვქმნიდით ორფენიან კონტაქტებს. პირველ ფენას წარმოადგენდა ქრომი, ხოლო მეორეს სპილენძი. ქრომის ფენის დანიშნულებაა ადგეზიის გაუმჯობესება ფირსა სპილენძის ფენას შორის. სპილენძის ფენას კი ადვილად მიერჩილება გაზომვისათვის საჭირო მიმყვანი გამტარები.

#### 2.2 ფუძეშრის გაწმენდა

ფუძეშრეზე დაფენილი ფირის თვისებები მნიშველოვნადაა დამოკიდებული ფუძეშრის მასალის თვისებებზე და, ამდენად, მათ წაეყენებათ მთელი რიგი მოთხოვნები, რომელთაგან უმთავრესია: ფირის მიმართ ქიმიური ინერტულობა; მაღალი თერმული მასალის და ფირის მასალის სითბური გაფართოების მეაქანიკური მდგრადობა; კოეფიციენტთან სიახლოვე; ფირის მასალასთან მაღალი ადგეზია; ზედაპირის მაღალი სიგლუვე; ზედაპირის გაწმენდის სიადვილე.

ჩამოთვლილ მოთხოვნებს კარგად პასუხობენ ისეთი მასალები, როგორებიცაა: ლეიკოსაფირონი, სიტალი, სილიციუმი. სიტალი წარმოადგენს მინაკრისტალურ მასალას, რომელიც მიიღება მინების მოცულობითი კრისტალიზაციით და შედგება სხვადასხვა კრისტალური ფაზებისაგან. სიტალს გააჩნია დაბალი სიმკვრივე, მაღალი მექანიკური სიმტკიცე, მაღალი თერმული მდგრადობა. საფირონი ალუმინის ოქსიდია  $(Al_2O_3)$ , თუ ის მინარევებს არ შეიცავს, მას ლეიკოსაფირონი ეწოდება და წარმოადგენს თეთრი ფერის სინათლისთვის გამჭვირვალე მასალას. საფირონს გააჩნია მაღალი დნობის ტემპერატურა - 2400ºC და სიტალის მსგავსად - მაღალი მექანიკური სიმტკიცე. სილიციუმი ხასიათდება მაღალი დნობის ტემპერატურით 1415°C, თუმცა მისი მექანიკური სიმტკიცე ჩამოუვარდება სიტალისა და ლეიკოსაფირონის სიმტკიცეს. ფუძეშრედ ჩვენ ვიყენებდით (100) ორიენტაციის მონოკრისტალურ სილიციუმს.

ყველა გამოყენებულ ფუძეშრეს გააჩნდა მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმა ზომებით 15 x 8 x 0,5 მმ, ამასთან ზედაპირის უსწორმასწორობის ზომა არ აღემატებოდა 0,01 მმ-ს.

ფუძეშრეზე დაფენილი ფირის თვისებები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული მის გაჭუჭყიანებაზე, რომელთა უმნიშვნელო რაოდენობასაც კი შეუძლია მკვეთრად შეცვალოს ფირის სტრუქტურა და თვისებები. ჭუჭყი შეიძლება შედიოდეს ასაორთქლებული მასალის შემადგენლობაში, ამიტომ ვაკუუმში აორთქლების მეთოდით ფირების დაფენისას საჭიროა გამოყენებულ იქნას რაც შეიძლება სუფთა მასალები.

ჭუჭყის სხვა წყარო შეიძლება იყოს ამაორთქლებელი, რომელიც ფირის დაფენისას გარკვეული დოზით შეიძლება თვითონაც აორთქლდეს და მოხვდეს ფუძეშრე. ასეთი დაჭუჭყიანების შესაძლებლობა იზრდება ისეთი მასალებისათვის, რომელთაც გააჩნიათ აორთქლების მაღალი ტემპერატურა, ასევე, ისეთი მასალებისათვის, რომლებიც ამაორთქლებლის მასალასთან ქმნიან შენადნობებს.

არანაკლებ მნიშვნელოვანია ე.წ. "აირადი" გამაჭუჭყიანებლები, რომლებიც წარმოადგენენ ფირში მისი წარმოქმნის დროს მოხვედრილ აირის ნაწილაკებს. აირადი გაჭუჭყიანების ხარისხი, პირველ რიგში, დამოკიდებულია ნარჩენი აირების წნევაზე და ფირის დაფენის სიჩქარეზე. გარდა ამისა, გაჭუჭყიანების ხარისხი დამოკიდებულია ნარჩენი აირის მოლეკულების მიზიდვის ხარისხზე ფუძეშრესთან და მათი დესორბციის ალბათობაზე, რომელიც ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდით იზრდება.

განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მივაქციოთ ფუძეშრის ზედაპირის სისუფთავეს, ფუძეშრის გაჭუჭყიანებას ყველაზე ხშირად იწვევს: ჰაერიდან გამოლექილი ნაწილაკები, თითის ანაბეჭდი, ზეთის კვალი, ფუძეშრის დამზადებისა და შეფუთვისას დარჩენილი ბოჭკოები, წყლის ორთქლი და ა.შ. როგორც ვხედავთ, არსებობს გაჭუჭყიანების მრავალი მიზეზი, შესაბამისად, დამუშავებულია ფუძეშრის გასუფთავების სხვადასხვა მეთოდი: ქიმიური გაწმენდა, გახურება ვაკუუმში, ფუძეშრის

დამუშავება მღვივარი განმუხტვით, ფუძეშრის ზედაპირის ელექტრონებით ბომბარდირება, ულტრაბგერითი გაწმენდა და ა. შ. ხშირად, გაწმენდის ეფექტურობის მისაღწევად, ერთდროულად გამოიყენება ამ მეთოდების ზოგიერთი კომბინაცია.

ქიმიური მეთოდით გაწმენდა სწარმოებს მჟავებისა და ტუტეების წყალხსნარების გამოყენებით. მჟავებით გაწმენდა განსაკუთრებით ეფექტურია ფუძეშრის ზედაპირზე ცხიმებისა და სხადასხვა ჟანგეულის არსებობისას, მჟავებს ისინი გადაჰყავთ წყალში ხსნად ნაერთებში.

საკმაოდ კარგ ეფექტს იძლევა ფუძეშრის გახურება მაღალი ვაკუუმისა და ტემპერატურის პირობებში. ამ დროს მინარევების უმრავლესობა წყვეტს კავშირს ფუძეშრის ატომებთან და შორდება მას.

ჩვენს მიერ ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ კარგ შედეგს იძლევა ფუძეშრის დამუშავება ჯერ ტუტეებით, ხოლო შედმეგ მჟავების ხსნარით, კერძოდ, ფუძეშრეს ჯერ ვათავსებდით 20% NaOH-ის ხსნარში რამოდენიმე წუთის განმავლობაში, შემდეგ ვრეცხავდით დისტილირებული წყლით და ვათავსებდით 30%HCl + 60 HNO<sub>3</sub> + 10% H<sub>2</sub>0 ხსნარში ასევე რამოდენიმე წუთით და შემდეგ ვრეცხავდით დისტილირებული წყლით. მარილმაჟვასა და აზოტმჟავას კონცენტრაცია საკმაოდ მაღალი იყო - 99,8%. გარეცხვის შემდეგ ფუძეშრეები გადაგვქონდა ვაკუუმურ კამერაში, სადაც ვაწარმოებდით მათ გამოწვას დაახლოებით 1 საათის განმავლობაში 800- $1000^{\circ}$ C ტემპერატურაზე მაღალი ~ $10^{-6}$  მმ.ვწყ.სვ ვაკუუმის პირობებში. ზოგჯერ უშუალოდ დაფენის პროცესის წინ ვახდენდით ფუძეშრის ზედაპირის ბომბარდირებას ელექტრონების ნაკადით, თუმცა ამ მეთოდის დროს ზოგჯერ შეიმჩნეოდა ზედაპირის გაჭუჭყიანება გამოყენების ზედაპირიდან ამოფრქვეული ვოლფრამის კათოდის ვოლფრამის ორჟანგით. ცდებმა აჩვენეს, რომ აღწერილი მეთოდით გაწმენდილ ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ადგეზია საკმაოდ მაღალია, ხოლო ფირები კრისტალურად სრულყოფილია.

#### 2.3. ფირების სისქის კონტროლი

არსებობს ფირების სისქისა და დაფენის სიჩქარის კონტროლის მრავალი მეთოდი: რეზისტიული, ტევადური, იონიზაციური, სიხშირული, ოპტიკური და სხვა [59].

ფირების სისქის რეზისტიულ მეთოდს საფუძვლად უდევს წინაღობის სიდიდის კონტროლი ე.წ. "მოწმეზე". "მოწმე" წარმოადგენს მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის კონსტრუქციას, რომელზედაც განთავსებულია საკონტაქტო მოედნები. ფირის დაფენის კონტროლი ხდება მისი წინაღობის გაზომვით. როდესაც დაფენილი ფირის წინაღობა გაუტოლდება "მოწმის" წინასწარ დასახულ წინაღობას, დაფენის პროცესი წყდება.

არსი მდგომარეობს ტევადური მეთოდის სპეციალური კონდენსატორის ტევადობის გაზომვაში, რომლის დიელექტრიკსაც დაფენილი წარმოადგენს ფირი ამდენად, შესაძლებელია და, გაკონტროლდეს მხოლოდ დაფენილი დიელექტრიკული ფირის სისქე და დაფენის სიჩქარე.

იონიზაციური მეთოდის რეალიზაციისას იზომება დასაფენი მასალის ორთქლის იონური დენის სიდიდე. მეთოდის არსებითი ნაკლია აპარატურის სირთულე და დაგრადუირების აუცილებლობა ყველა დასაფენი მასალისათვის ცალ-ცალკე. მეთოდის დადებით მხარედ უნდა ჩაითვალოს მაღალი სიზუსტე.

სიხშირული მეთოდი დამყარებულია პიეზოელექტრული კვარცული ვიბრატორის რეზონანსული სიხშირის წანაცვლების გაზომვაში, რომელიც გამოწვეულია კვარცის ფირფიტის მასის გაზრდით მასზე ფირის დაფენისას. ეს მეთოდი გამოირჩევა უნივერსალობით, ვინაიდან, გამოსადეგია თითქმის ნებისმიერი შემადგენლობის ფირის სისქის გასაზომად.

პრაქტიკაში ფართო გამოყენება ჰპოვა სისქის გაზომვის ოპტიკურმა მეთოდებმა. ისინი დამყარებულია სინათლის პოლარიზაციის, ინტერფერენციის, არეკლისა და გატარების მოვლენებზე.

მოცემულ ნაშრომში ფირების სისქის კონტროლი ხდებოდა მეთოდით,

რომელიც ემყარება ფუძეშრიდან და ფირიდან არეკლილი სხივების ინტერფერენციას და ცნობილია ლინნიკის მეთოდის სახელწოდებით (ხელსაწყო МИИ-4). ფირის სისქის გაზომვა ხდება ფუძეშრესა და ფირს შორის არსებული მკვეთრი საფეხურების გამოყენებით (ამ საფეხურების არ არსებობისას მას ხელოვნურად ქმნიან, ფირის ნაწილის მოშორებით ფუძეშრიდან, მაგალითად, მექანიკურად).

როგორც წესი, გაზომვისას იყენებენ თეთრი ფერის სინათლეს. ამ შემთხვევაში ფირის სისქე იანგარიშება ფორმულით:

$$d = 0,27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n \qquad (2.1)$$

სადაც d - ფირის სისქეა, მკმ; N<sub>1</sub> და N<sub>2</sub> - ანათვლებია, რომლებიც აიღება ზოლებს შორის ინტერვალის გაზომვისას; N<sub>3</sub> და N<sub>4</sub> - ანათვლებია, რომლებიც აიღება ზოლის გადაღუნვის სიდიდის გაზომვისას; n - ზოლებს შორის იტერვალების რაოდენობაა.

როგორც პრაქტიკა აჩვენებს, დაფენის სპეციფიკიდან გამომდინარე, ფირის სისქე მთელს ფართობზე ერთნაირი არ არის, ამიტომ სისქეს ვზომავდით ფირის კიდეებასა და შუა ნაწილში და ვანგარიშობდით საშუალო მნიშვნელობას.

## 2.4 ფირების რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდები

ახალი შენაერთების, მათ შორის თხელი ფირების, მიღებისას განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალურობის ცოდნას.

ქიმიური ნაერთების ფაზური ანალიზის მრავალ მეთოდს შორისაა ფიზიკო-ქიმიური, ელექტროფიზიკური, ოპტიკური, დიფრაქციული და სხვა მეთოდები. დიფრაქციულ მეთოდებს მიეკუთვნებიან: რენტგენული, ელექტრონო - და ნეიტრონოგრაფიული მეთოდები.

რენტგენოდიფრაქციული მეთოდი გამოირჩევა სიმარტივით. ის არ

საჭიროებს ნიმუშის მომზადების რთულ პროცედურებს და მიღებული შედეგიც საკმაოდ ზუსტია. წინამდებარე ნაშრომში მომზადებული ფირების ფაზური ანალიზი ჩატარებულ იქნა რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით, რომელთა არსი და შესაბამისი მოწყობილობები მოკლედ განხილულია ქვემოთ.

რენტგენოდიფრაქტოგრამების გადაღება ხდებოდა ДРОН -1 მარკის მოწყობილობაზე ნიკელის ფილტრიან CuK $\alpha$  მონოქრომატულ გამოსხივებაზე, უწყვეტი გადაღების რეჟიმში 1 გრად/წთ სიჩქარით. მესრის პარამეტრის მაღალი სიზუსტით დასადგენად გადაღების სიჩქარე შეიძლება შევამციროთ 0,25 გრად/წთ-მდე. დიფრაქტოგრამების ჩაწერისას იმპულსების დიაპაზონი იცვლებოდა 200-500 იმპ/წმ შუალედში, ანოდური დენი იყო I = 22 მა, ამაჩქარებელი ძაბვა - U = 45 კვ, დიაფრაგმების სიდიდე კოლიმატორისა და მრიცხველისათვის - შესაბამისად 0,5 მმ და 0,4 მმ. ფირები მაგრდებოდა ГП - 5 მარკის სამაგრზე., რომელიც ფირს აბრუნებს ზედაპირის ნორმალის პარალელურად.

მიღებული ფირების ფაზური შემადგენლობის დასადგენად ექსპერიმენტალურად მიღებულ რენტგენოდიფრაქტოგრამებზე არსებულ არეკვლის მაქსიმუმებს ვადარებდით მოცემული შემადგენლობის ნაერთის არეკვლის მაქსიმუმებს, რომლებსაც ვიღებდით ASTM (American sosiety for Testing Materials) კატალოგიდან ან სამეცნიერო ლიტერატურიდან. დაფენილი ფირის კრისტალური მესრის პარამეტრის გამოთვლა ხდებოდა ექსპერიმენტით მიღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამების მეშვეობით.

როგორც ცნობილია, რენტგენის სხივები ღრმად აღწევს ნიმუშში, ამიტომ შესაძლებელია რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე დაფიქსირდეს ფუძეშრის მასალის შესაბამისი მაქსიმუმები. რენტგენოდიფრაქციულ მეთოდს ავსებს ელექტრონოგრაფიული ანალიზი. ამ დროს რენტგენის სხივებს ანაცვლებს ელექტრონების ნაკადი. ელექტრონოგრაფიაში გამოყენებული ძაბვებისათვის 20-100 კვ ელექტრონების ტალღის სიგრძე 1÷2 რიგით ნაკლებია რენტგენის ტალღის სიგრძეზე ან კრისტალში

სიბრტყეთაშორის მანძილზე და შეადგენს 0,03-0,08Å. ეს განაპირობებს ანალიზის მეტ სიზუსტეს. ელექტრონოგრამა ელექტრონული დიფრაქციის სურათი ფირზე შეიძლება მიღებულ იქნას როგორც "არეკვლაზე", ისე "განჭოლვაზე" გადაღებისას. ჩვენს სამუშაოში გამოყენებული ფუძეშრეების ბუნებიდან გამომდინარე, ელექტრონოგრამების გადაღება ხდებოდა არეკვლაზე VЭMB100 K- მარკის ელექტრონულ მიკროსკოპზე, ამაჩქარებელი dაბვის მნიშვნელობა იყო 75-100 კვ. ელექტრონოგრამის გადაღება ხდებოდა პირველადი კონის დაცემის წერტილის მიმართ ნიმუშის  $\pm$  0,5 მმ-ით წანაცვლებისას და ნიმუშის ზედაპირის ნორმალის მიმართ  $\pm 180^{0}$ დახრისას. რაც აუცილებელი პირობაა დიფრაქციის უფრო ხელსაყრელი პირობების მოსაძებნად და შესაძლო ტექსტურის აღმოსაჩენად.

#### 2.5 ქიმიური შემადგენლობის კვლევის მეთოდიკა

რადგანაც მცირე რაოდენობის ნივთიერების შემცველი ობიექტების ქიმიური შემადგენლობის დადგენა საკმაოდ რთულია, დამუშავებულია შემადგენლობის განსაზღვრის არაერთი მეთოდი. მათ შორისაა: მიკროქიმიური, მასსპექტრომეტრული, რენტგენული მიკროზონდური და ა.შ.

ეს უკანასკნელი მეთოდი, მისი შედარებით სიმარტივის გამო, ფართოდ გამოიყენება პრაქტიკაში. შევნიშნოთ, რომ რენტგენული მიკროზონდული ანალიზით (რმა) განისაზღვრება ფირის მთელ სისქეში ინტეგრალური ქიმიური შემადგენლობა.

რმპ-ს დადებით მხარედ ითვლება: მაღალი ლოკალური მგრძნობიარობა 10<sup>-13</sup> - 10<sup>-15</sup> გ; შემადგენლობის განსაზღვრის მაღალი სიზუსტე; ნიმუშის მთლიანობის დაურღვევლობა.

რმა-თი ანალიზისას ადგილი აქვს საკვლევი ობიექტის კონით ბომბარდირებას ~1 მკმ დიამეტრის მქონე ელექტრონების (მიკროზონდი), ელექტრონების ენერგია 10-30 კევ-ის ტოლია და ბომბარდირებისას მოცემული ადგილი აქვს ელემენტისათვის მახასიათებელ გამოსხივებას. ფირის შემადგენლობაში შემავალი ქიმიური

ელემენტების იდენტიფიკაცია და კონცენრტაციის დადგენა ხდება რენტგენული სპექტრის შესაბამისი ხაზების ტალღის სიგრძისა და ინტენსივობის გაზომვით.

მომზადებული ფირების ქიმიური შემადგენლობის დადგენა ხდებოდა "CAMEBAX-MICROBEAM" დანადგარზე, რომელიც გარდა ქიმიური შემადგენლობის შესწავლისა, საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას ფირის ზედაპირის გამოსახულება რენტგენის სხივებში. რენტგენის სხივებში მიღებული გამოსახულების მიხედვით შეგვიძლია ვიმსჯელოთ ფირის კომპონენტების განაწილების სითანაბრეზე.

### 2.6 ელექტროფიზიკური კვლევის მეთოდები

წინამდებარე ნაშრომში ფირების კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლა ხდებოდა დანადგარზე, რომლის ბლოკ-სქემა ნაჩვენებია ნახ. 24-ზე.

დანადგარი შედგება სამი ნაწილისაგან: 1) საკვლევი ფირის ელექტრული კვებისა და გაზომვის სისტემა; 2) ნიმუშის ტემპერატურის გამზომ-მარეგულირებელი სისტემა; 3)მაგნიტური ველის უზრუნველყოფის სისტემა.

პირველ სისტემას განეკუთვნება კვების (1), მართვისა (2) და გამზომი (3) ბლოკები. კვების ბლოკით ხდება გასაზომ ფირზე სტაბილური დენის მიწოდება. მართვის ბლოკით კი გასაზომ ფირში გამავალი დენის მიმართულების შეცვლა, მისი რეგულირება და მიწოდება გამზომ ხელსაწყოზე.

ტემპერატურის გამზომ - მარეგულირებელი სისტემის შემადგენელი ნაწილებია: ნიმუშის გამახურებელი (10), გამახურებლის კვების წყარო (5), რომელიც იმართება ტემპერატურის მაღალი სიზუსტის რეგულატორით (6), რომელიც სპილენძ–კონსტანტანის თერმოწყვილით (9) იღებს ტემპერატურის შესახებ ინფორმაციას, საიდანაც მიღებული ინფორმაცია ვიზუალურად აისახება პოტენციომეტრზე (7).

მაგნიტური უზრუნველყოფის სისტემა მოიცავს საკუთრივ ელექტრო


ნახ. 24. კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა:

1 - ნიმუშის კვების ბლოკი: 2 - მართვის ბლოკი; 3 - გამზომი ბლოკი;
4 - ელექტრომაგნიტის კვების ბლოკი; 5 - გამახურებლის კვების ბლოკი;
6 - ტემპერატურის რეგულატორი; 7- პოტენციომეტრი; 8 - ელექტრომაგნიტი;
9 - თერმოწყვილი; 10 - გამახურებელი

მაგნიტს (8) და ასევე მისი კვებისა და რეგულირების ბლოკს. მაგნიტური ველის მაქსიმალური დამაბულობაა 20 კერსტედი.

გამოსაკვლევი ნიმუში წინასწარ მაგრდება მინის კრიოსტატში სპეციალყრ სამაგრზე. გაზომვის წინ ხდება კრიოსტატის ამოტუმბვა 10<sup>-4</sup> მმ. ვწყ. სვ-მდე, შემდეგ უკანასკნელი თავსდება მაგნიტის პოლუსების ცენტრალურ უბნებს შორის.

კუთრი წინაღობის გაზომვისას საკვლევ ფირში გამავალი დენის სიდიდე I და წინაღობა R განისაზღვრებოდა ნიმუშთან მიმდევრობით მიერთებული დატვირთვის ეტალონურ წინაღობაზე, რომლის სიდიდეა (r) U მაბვის ვარდნის გაზომვით. ცხადია, ომის კანონის თანახმად, ფირში გამავალი დენი I = U/r, მაბვა U<sub>R</sub>= E – U, სადაც E სტაბილიზირებული კვების წყაროს მაბვაა. მარტივი მათემატიკური გამოთვლები გვიჩვენებს, რომ R = (E - U)r/U. თუ გავითვალისწინებთ რომ ეტალონური წინაღობის სიდიდე გაცილებით ნაკლებია ფირის წინაღობაზე r << R, ამიტომ U << E და შესაბამისად R = Er/U.

გასაზომი სიდიდეების რიცხვით მნიშვნელობების გათვალისწინებით, ეს უკანასკნელი შეიძლება ასე ჩავწეროთ:

$$R_{\partial_{0} \partial_{0} \partial_{0}} = (E_{0} r_{3 \partial_{0}} / U_{\partial_{3}}) \cdot 10^{-6} \qquad (2.2)$$

არსებობს ჰოლის მუდმივას გაზომვის მრავალი მეთოდი. მათგან ყველაზე მარტივია მუდმივი მაგნიტისა და მუდმივი დენის გამოყენების მეთოდი. ამ დროს ელექტრული და მაგნიტური ველების სხვადასხვა მიმართულების შემთხვევაში ჰოლის მაბვის U<sub>3</sub> გაზომვის გზით გამოირიცხება ჰოლის ეფექტის თანმხლები ყველა მოვლენის ელექტრომამომრავებელი მალა, გარდა თერმომაგნიტურისა.

ჰოლის ძაბვა გამოითვლება ფორმულით:

$$E_{\rm m} = \frac{1}{\rm en} \frac{\rm IH}{\rm bd} \, 3 \tag{2.3}$$

სადაც b და d შესაბამისად ფირის სიგანე და სისქეა; e ელექტრონის მუხტია, n - მუხტის მატარებელთა კონცენტრაცია, I - ნიმუშში გამავალი დენი, H - მაგნიტური ველის სიდიდე. სიდიდეს 1/en ეწოდება ჰოლის კოეფიციენტი და აღინიშნება R<sub>3</sub>.

$$R_{3} = C \frac{1}{en} \upsilon \partial^{3}/3 \qquad (2.4)$$

სადაც C კოეფიციენტია, რომელსაც ჰოლ-ფაქტორი ეწოდება და მრავალი ნახევარგამტარისა და ლითონისათვის ის ერთის ტოლია. აღწერილი სისტემა საშუალებას იძლევა გაზომვები ჩატარდეს თხევადი აზოტის ტემპერატურიდან 800K-მდე. კუთრი წინაღობის გაზომვის ცდომილება შეადგენდა ±3-4%, ხოლო ჰოლის მუდმივასი ±8-10%.

### 2.7 თერმო ელექტრო მამოძრავებელი ძალის გაზომვა

დანადგარის ბლოკ-სქემა, რომელზედაც ხდებოდა თერმო ელექტრო მამოძრავებელი ძალის (თერმო ემმ) გაზომვა მოყვანილია ნახ.25-ზე. გასაზომი ფირი მაგრდება სპილენძისაგან დამზადებულ დამჭერზე, რომელზეც ურთიერთსაპირისპირო მხარეს დამონტაჟებულია ორი ცალი ჯოულის გამახურებელი. ნიმუშის დამჭერის ერთი ბოლო ჩაშვებულია თხევად აზოტიან დიუარის ჭურჭელში. თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლისას ნიმუშის ბოლოებს შორის იქმნებოდა 8-10K ტემპერატურული გრადიენტი. ნიმუშის "ცხელი" და "ცივი" ბოლოების ტემპერატურების გაზომვა ხდებოდა (6,8) დიფერენციალური თერმოწყვილებით, რომლებიც მიერთებული იყო (9,10) ვოლტმეტრთან. ტემპერატურების მაღალი სიზუსტით რეგულირებისა და სტაბილიზაციის მიზნით თერმოწყვილებში წარმოქმნილი ემმ მიეწოდებოდა მაღალი სიზუსტის ტემპერატურის რეგულატორებს (BPT) (4,5). საკვლევ ნიმუშში აღმრული თერმო ემმ მიეწოდებოდა ციფრულ ვოლტმეტრს (11), ან საჭიროების შემთხვევაში ჯერ ელექტრომეტრულ გამაძლიერებელს (7) შემდეგ ან ციფრულ ვოლტმეტრს (11), ანდა პოტენციომეტრს (12). ნიმუშის "ცხელი" და "ცივი" ბოლოების ტემპერატურები გამოითვლებოდა



ნახ. 25. თერმო ემმ-ს გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა. 1 - ნიმუშის დამჭერი; 2, 3 - გამახურებლები; 4, 5 -ტემპერატურის რეგულატორები BRT - 2; 6, 8 - თერმოწყვილები; 7 - ელექტრომეტრული გამამლიერებელი; 9, 10, 11 - უნივერსალური ვოლტმეტრი B7-21; 12 - პოტენციომეტრი P 363

მაგრადუირებელი ცხრილების მეშვეობით. თუ ნიმუში "დაბალომიანი" (0,1 მგომი-მდე) იყო თერმო ემმ-ს ვზომავდით B 7-21 ვოლტმეტრით (11). "მაღალომიანი" ფირების თერმო ემმ-ს გასაზომად ვიყენებდით ელექტრომეტრულ გამამლიერებელს, რომლის შესასვლელი წრედის წინაღობის შერჩევა ხდებოდა თანაფარდობით  $R/r > 10^{-2}$ . ამ ფორმულაში R დატვირთვის წინაღობაა, ხოლო r - ნიმუშის.

დიფერენციალური თერმო ემმ-ს კოეფიციენტის მნიშვნელობას ( $\alpha$ ) ვანგარიშობდით ფორმულით  $\alpha = \epsilon/\Delta T$ , სადაც ε გაზომილი თერმო ემმ-ს სიდიდეა, ხოლო  $\Delta T$  ფირის "ცხელ" და "ცივ" ბოლოებს შორის ტემპერატურების სხვაობა. აღნიშნული მეთოდიკის გაზომვის ცდომილება შეადგენს  $\pm 3 - 4$  %.

## 2.8 ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდიკა

თხელი ფირების ოპტიკური პარამეტრების კვლევა, ელექტროფიზიკური პარამეტრების კვლევასთან ერთად, საშუალებას იძლევა შესწავლილ იქნას მათში მიმდინარე ფიზიკური პროცესები, მით უმეტეს, რომ, როგორც ცნობილია, კვლევის ოპტიკური მეთოდები განსაკუთრებით ეფექტურია თხელფიროვანი ობიექტებისათვის.

წინამდებარე ნაშრომში ოპტიკური სპექტრები შესწავლილ იქნა მოდერნიზირებული უნივერსალური КСВУ-2(1-6 ევ) სპექტრალურგამომთვლელი კომპლექსისა და ინფრაწითელი КСВИ (0,05-1,5 ევ) სპექტრალურ-გამომთვლელი კომპლექსის [50] საშუალებით.





ნახ. 26. KCBY-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა: 1 – გამოსხივების წყარო; 2 – სარკული კონდენსორი; 3 – ხვრელი; 4 – მონოქრომატორი; 5 – მონოქრომატორი; 6 – კიუვეტური განყოფილება; 7 – ფოტოელექტრული გამმართველის შესასვლელი ხვრელი; 8 – მუდმივი დენის გამაძლიერებელი; 9 – თვითჩამწერი; 10 – ციფრული ვოლტმეტრი; 11 – კომუტაციის ბლოკი; 12 – ეგმ; 13 – საბეჭდი მანქანა; 14 – ბიჯური ძრავი; 15, 16, 17 - სკანირების მართვის მოწყობილობა.

სინათლე გამოსხივების წყაროდან (1) კონდენსორის (2) დახმარებით ფოკუსირდება (4) მონოქრომატორის (3) ხვრელზე. მონოქრომატორის გამოსასვლელი ხვრელი გამოყოფს გამოსხივების გარკვეულ სპექტრალურ ინტერვალს, რომელიც ხვდება (6) კიუვეტურ განყოფილებაში, რომელშიც მოთავსებულია საკვლევი ნიმუშები. ამ განყოფილებაში გავლის შემდეგ გამოსხივება ფოკუსირდება ფოტოელექტრონული გამმართველის (7)ფანჯარაში. ელექტრულად გარდაქნილი სიგნალი ძლიერდება მუდმივი დენის გამაძლიერებლით (8) და ხვდება თვითჩამწერზე (9) ან ციფრულ (10). სიგნალი შემდეგ ვოლტმეტრზე ეს გადადის კომუტაციის მოწყობილობაში (11) და ბოლოს ეგმ-ში (12). ბლოკები (15, 16, 17) წარმოადგენენ სკანირების მართვის მოწყობილობას.

КСВИ (ნახ. 27) ძირითადი ელემენტებია: გლობარი (1), სარკე (2), საკვლევი ნიმუში (3), მონოქრომატორი (4), ბოლომეტრი (5), მისი კვების ბლოკი (6), გამაძლიერებელი (7), თვითჩამწერი (8), ვოლტმეტრი (9), კომუტაციის მოწყობილობა (10), სკანირების ძრავის მართვის ბლოკი (11), ძრავი (12), ეგმ (13), საბეჭდი მოწყობილობა (14) და გლობარის კვების ბლოკი (15).



ნახ. 27. КСВИ კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა:

1 – გლობარი; 2 – სარკე; 3 – საკვლევი ნიმუში; 4 – მონოქრომატორი;
 5 – ბოლომეტრი; 6 – ბოლომეტრის კვების ბლოკი; 7 – გამაძლიერებელი;
 8 – თვითჩამწერი; 9 – ციფრული ვოლტმეტრი; 10 – კომუტაციის ბლოკი;
 11 – სკანირების ძრავის მართვის ბლოკი; 12 – ძრავი; 13 – ეგმ; 14 – საბეჭდი მანქანა; 15 – გლობარის კვების ბლოკი.

როგორც ცნობილია, გასაზომ სპექტრებში თავისი წვლილი შეაქვთ ატმოსფეროს შთანთქმის ზოლებს, მათი თავიდან ასაცილებლად ვახდენდით სპექტომეტრის შიგა მოცულობის ამოტუმბვას.

ფოტოგამტარებლობის და ფოტო ემд-ს კვლევებს ვაწარმოებდით დანადგარზე, რომელიც აწყობილი იყო ИКМ-1 მონოქრომატორის ბაზაზე, რომელიც შეიძლება სამ ნაწილად დაიყოს: 1) ოპტიკური; 2) ელექტრული; 3) კრიოგენულ-თერმული.

ოპტიკური სქემის (ნახ. 28) ძირითადი ელემენტებია: ინფრაწითელი სპექტრომეტრი (1), ოპტიკურ-კვანტური გენერატორი (2), სარკეები (3-9), სინათლის მოდულატორი (10), ვარვარების ჰალოგენური ნათურა (13). კონსტრუქცია საშუალებას იძლევა სხივი მივმართოთ სადგარზე (14) (ოთახის ტემპერატურაზე გაზომვებისას), თერმოსტატის სარკმელში (15) (მაღალტემპერატურული გაზომვებისას) ან გარდამქმნელზე (17) (პრიზმების გრადუირებისას). სინქრონული დეტექტორისათვის საყრდენი სიგნალი ფორმირდება ვარვარების ნათურით (18) და ფოტოდიოდით (19), ხოლო მოდულაცია ხორციელდება (10) მწყვეტარით.



ნახ. 28. ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი დანადგარის ოპტიკური სქემა: 1 – ინფრაწითელი სპექტრომეტრი; 2 – ლაზერი ЛГ75; 3,...,9 – სარკეები; 10 – სინათლის მოდულატორები; 11 – ჰალოგენური ნათურა; 12 – გლობარი; 13 – ვერცხლისწყლიანი ნათურა; 14 – სადგარი ოთახის ტემპერატურაზე გაზომვებისათვის; 15 – თერმოსტატი; 16 – კრიოსტატი; 17 – ფოპტოაკუსტიკური გარდამქმნელი; 18 – ვარვარების ნათურა; 19 – ფოტოდიოდი.

რაც შეეხება გამზომი ნაწილის ბლოკს (ნახ. 29), ის შედგება საკვლევი ნიმუშისაგან (1), რომელიც მიერთებულია გამაძლიერებელთან (4) გადამრთველით S2. მეორეს მხრივ, ის მიერთებულია S1 გადამრთველთან. როცა S1 გამორთულია, იზომება ფოტო ემძ, ხოლო როცა ჩართულია ფოტოგამტარობა. ამ დროს ნიმუშს დატვირთვის წინაღობით (2) უერთდება მუდმივი ძაბვა (3). ნიმუშში აღძრული ფოტო ემძ ან ფოტოგამტარობის მაზვა მიეწოდება ჯერ გამაძლიერებელს (5), შემდეგ დეტექტორს (6), რომელზეც (7) დიოდიდან (8) ფაზის მაფორმირებლის გავლით ხვდება სიგნალის საყრდენი ძაზვა. საკვლევი კონტროლი ხორციელდება ოსცილოსკოპით (9), დეტექტირებული სიგნალი S4 გადამრთველით მიეწოდება თვითჩამწერს (11).



ნახ. 29. ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი მოწყობილობის ელექტროგამზომი ნაწილის ბლოკ-სქემა:

1 – შესასწავლი ნიმუში; 2 – დატვირთვის წინაღობა; 3 – მუდმივი ძაბვის წყარო;
 4 – ელექტრომეტრული გამაძლიერებელი; 5 – სელექციური გამაძლიერებელი;
 6 – სინქრონული დეტექტორი; 7 – ფოტო-დიოდი; 8 – მაფორმირებელ – ფაზამაბრუნი; 9 – ელექტრონული ოსცილოსკოპი; 10 – ოპტოაკუსტიკური გარდამქმნელი; 11 – პოტენციომეტრი; 12 – პოტენციომეტრი; 13 – მუდმივი ძაბვის წყარო; 14 – დატვირთვის წინაღობა; შ1, შ2, შ3 – გადამრთველები.

ელექტროწინაღობის გასაზომად ნიმუში S2 გადამრთველით უერთდება მუდმივი ძაბვის წყაროს (13) დატვირთვის წინაღობით (14).

მოკლედ შევეხოთ თანაფარდობებს ოპტიკურ მუდმივებს შორის და მათ კავშირს ელექტრონულ გადასვლებთან. ძირითადი ოპტიკური პარამეტრების დადგენის ყველაზე გავრცელებული მეთოდია ბრტყელ-პარალელურ ნიმუშში სინათლის გამჭვირვალობისა და არეკვლის გაზომვა. თუ დავუშვებთ, რომ გასაზომი ფირის სისქე d გაცილებით მეტია სინათლის ტალღის სიგრძეზე და ინტერფერენციას ადგილი არა აქვს, მაშინ გამჭვირვალობა T და არეკვლა R<sub>1</sub> (როცა სინათლე მართობულად ეცემა ფირის ზედაპირს) შთანთქმის კოეფიციენტთან α და არეკვლის კოეფიციენტთან R დაკავშირებულია ფორმულებით [60]

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$
(2.5)  
$$R_1 = R(1 \pm T e^{-\alpha d})$$
(2.6)

ამ ფორმულებით შეგვიძლია ვიანგარიშოთ R და α გაზომილი T და R<sub>1</sub> მიხედვით.

ცნობილია, რომ კრისტალური მასალის ოპტიკური თვისებები სრულად შეიძლება აღიწეროს კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობით:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_1(\omega)$$
 (2.7)

სადაც ε<sub>1</sub> - ნამდვილი ნაწილია და ის დაკავშირებულია გარდატეხისა და შთანთქმის მაჩვენებლებლებთან თანაფარდობით:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (2.8)$$

ხოლო ε<sub>2</sub> - კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობის წარმოსახვითი ნაწილია

$$\varepsilon_2 = 2nk$$
 (2.9)

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

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

ხოლო შთანთქმის კოეფიციენტი

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

ზონათაშორისი ელექტრონული გადასვლებისას მათ ენერგიაზე და ხასიათზე შეიძლება ვიმსჯელოთ შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირეზე დამოკიდებულების ხასიათის მიხედვით [61] იმ შემთხვევაში, როდესაც შთანთქმა განპირობებულია პირდაპირი ზონათაშორისო გადასვლებით და გამტარებლობისა და სავალენტო ზონა სფერული სიმეტრიისაა, შთანთქმის კოეფიციენტი შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

$$\alpha = \frac{2e^2(2m^*)^{3/2}}{m_0^2c\hbar n} |P_{if}^{\alpha}|^2 \frac{(\hbar\omega - E_d)^{1/2}}{\hbar\omega}$$
(2.12)

სადაც

$$\mathbf{m}^* = \frac{\mathbf{m}_{\mathbf{n}}\mathbf{m}_{\mathbf{p}}}{\mathbf{m}_{\mathbf{n}} + \mathbf{m}_{\mathbf{p}}} \qquad (2.13)$$

დაყვანილი ეფექტური მასაა,  $m_n$  და  $m_p$  ელექტრონების და ხვრელების ეფექტური მასებია შესაბამისად გამტარებლობისა და სავალენტო ზონაში;  $P_{if}^{\alpha}$  – არის i-f მდგომარეობის გადასვლის მატრიცული ელემენტი,  $E_{\phi}$ ენერგეტიკული ღრეჩო ზონების ექსტრემუმებს შორის. იმის გამო, რომ გარდატეხის მაჩვენებელი ზონათშორის გადასვლისას დასაწყისში სუსტად არის დამოკიდებული სიხშირეზე, (2.12) შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

$$\alpha = A_1 \frac{(\hbar \omega - E_d)^{1/2}}{\hbar \omega} \qquad (2.14)$$

სადაც

$$A_{1} = \frac{2e^{2}(2m^{*})^{3/2}}{m_{0}^{2}c\hbar n} |P_{if}^{\alpha}|^{2} = const(\omega)$$
 (2.15)

და მაშინ (2.12)-დან მივიღებთ:

$$(\alpha \hbar \omega)^2 = A_1^2 (\hbar \omega - E_d) \qquad (2.16)$$

თუ მატრიცული ელემენტი P<sub>if</sub><sup>α</sup> = 0, ე.ი. ვერტიკალური ზონათაშორისი გადასვლები აკრძალულია, მაშინ შთანთქმა დაკავშირებული აკრძალულ გადასვლებთან და შთანთქმის კოეფიციენტს პირდაპირი აკრძალული გადასვლებისათვის აქვს სახე

$$\alpha = A_2 \frac{(\hbar\omega - E_d)^{3/2}}{\hbar\omega} \qquad (2.17)$$

სადაც

$$A_2 = \frac{2e^2(2m^*)^{5/2}}{3m_0^2c\hbar^4n}|P_i|^2 \qquad (2.18)$$

ამ შემთხვევაში, ექსპერიმენტალური წერტილები ქმნიან წრფივ უბანს კოორდინატთა სისტემაში (αħω)<sup>2</sup> და ħω, შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ენერგიათა ამ უბანში შთანთქმა დაკავშირებულია პირდაპირ აკრძალულ გადასვლებთან ზონების ექსტრემალურ წერტილებს შორის.

[61] ნაშრომის მიხედვით არაპირდაპირი დაშვებული გადასვლებისას შთანთქმის კოეფიციენტი იანგარიშება ფორმულით

$$\alpha = B \frac{(\hbar \omega - E_i \pm E_i)^2}{e^{E_p/KT} - 1}$$
(2.19)

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

არაპირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლებისათვის სამართლიანია თანაფარდობა:

$$\alpha \sim \left(\hbar\omega - E_{\rm i} \pm E_{\rm p}\right)^3 \qquad (2.20)$$

### თავი III

# იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდების, სელენიდებისა და ბისმუტიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია, კრისტალური სტრუქტურა, ფაზური და ქიმიური ანალიზი

წინამდებარე თავში მოკლედ გახილულია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მომზადების პროცესის თეორია, იმე-ს ზოგიერთი სულფიდის, სელენიდისა და ბისმუტიდის თხელი ფირების ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მომზადების ტენოლოგიური რეჟიმები, მოყვანილია ფირების მომზადების ტექნოლოგიურ რეჟიმებზე ფაზური და ქიმური შემადგენლობის, კრისტალურობისა და სტრუქტურული სრულყოფის დამოკიდებულების შესწავლის შედეგები. თავის ბოლოში მოცემულია თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის მალეგირებელი მინარევის შერჩევის მეთოდი და ლეგირების ტექნოლოგია.

ამავე თავში მოყვანილია მომზადებული ფირების რენტგენოდიფრაქციული, ელექტრონოგრაფიული, რენტგენული მიკროზონდური კვლევის შედეგები.

## 3.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით თხელი ფირების მიღების მეთოდები და ტექნოლოგიური თავისებურებანი

თანამედროვე ელექტრონიკაში ფართო გამოყენება აქვს თხელფიროვან ობიექტებს როგორც აქტიური, ისე პასიური ელემენტების სახით. ყველა ისინი უნდა აკმაყოფილებდნენ გარკვეულ მოთხოვნებს, რომელთაგან უმთავრესია: მაღალი სისუფთავე, კრისტალური მესრის სრულყოფა, ქიმიური შენაერთის ფირის სტექიომეტრიული შემადგენლობა, მაღალი ადგეზია ფუძეშრესთან, მაღალი მექანიკური სიმტკიცე, მდგრადობა ატმოსფერულ ჰაერზე და სხვა. ამჟამად ასეთი ფირების მიღების ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდი, რაც პირველ რიგში განპირობებულია მისი შედარებით სიმარტივით. ეს მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც ელემენტარული მასალების, ასევე ქიმიური შენაერთების და მყარი ხსნარების ფირების მოსამზადებლად. მოცემულ ნაშრომში სწორედ აღნიშნული მეთოდი იქნა გამოყენებული ფირების მოსამზადებლად.

ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდი პირობითად სამ ეტაპად შეიძლება დაიყოს [62]: ა) დასაფენი მასალის აორთქლება; ბ) ორთქლის გადატანა ამაორთქლებლიდან ფუძეშრეზე; გ) აორთქლებული მასალის კონდენსაცია ფუძეშრეზე და საკუთრივ ფირის მიღება. სამივე ეს პროცესი უწყვეტად მიმდინარეობს და ექსპერიმენტატორისაგან მოითხოვს განსაკუთრებულ ყურადღებას. განვიხილოთ მოყვანილი ეტაპები ცალცალკე.

დასაფენი მასალის აორთქლება შეიძლება განხილულ იქნას როგორც მაკროსკოპული, ისე მიკროსკოპული თვალსაზრისით. პირველი მიდგომა დაფუძნებულია თერმოდინამიკაზე და იძლევა აორთქლების სიჩქარის, ასაორთქლებელი მასალისა ამაორთქლებლის და მასალის ურთიერთქმედების, შენაერთის სტაბილურობის რაოდენობრივ მახასიათებლებს და არ ითვალისწინებს ასაორთქლებელი მასალის ნაწილაკების ინდივიდუალურ ბუნებას. მეორე განხილვა დამყარებულია აირების კინეტიკურ თეორიაზე და იძლევა აორთქლების პროცესის ფიზიკურ მოდელს, რომელიც აიწერება ინდივიდუალური ნაწილაკების თვისებებით. სწორედ ამ უკანასკნელმა მოდელმა გახადა შესაძლებელი აორთქლების პროცესის შექმნილიყო შედარებით სრულყოფილი თეორია. ამ თეორიის მიხედვით, მასალის აორთქლების სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია სხვაობისა ორთქლის წონასწორულ P\* წნევასა და ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირზე ჰიდროსტატიკურ P წნევას შორის. აორთქლების მაქსიმალური თეორიული სიჩქარე მიიღწევა მაშინ, როდესაც ზედაპირიდან აორთქლებული მოლეკულების ან ატომების რაოდენობა გაუტოლდება ამავე ზედაპირზე P\* წნევის შესაქმნელად საჭირო

მოლეკულების ან ატომების რაოდენობას. ამ პირობების დაცვისას აორთქლებული ნაწილაკები უკან არ უბრუნდება ამაორთქლებელს [62]. თეორიულად ასეთი განხილვის საფუძველზე ნაჩვენები იქნა, რომ A<sub>e</sub> ფართიდან dt დროში აორთქლებული მოლეკულების dN<sub>e</sub> რიცხვი ტოლია იმ მოლეკულების რიცხვისა, რომლებიც დროის ერთეულში ეჯახებიან ფუძეშრის ზედაპირს P\* წნევის დროს, იმ უკუნაკადის გამოკლებით, რომელიც შეესაბამება ასაორთქლებელი მასალის ჰიდროსტასტიკურ P წნევას აირად ფაზაში:

$$\frac{dN_e}{A_c dt} = (2\pi m kT)^{-1/2} (P^* - P)$$
(3.1)

სადაც: m - მოლეკულის მასაა; k - ბოლცმანის მუდმივა; T - აბსოლუტური ტემპერატურა.

(3.1) განტოლება ატარებს ჰერცის განტოლების სახელს. მასში გარკვეული შესწორება შეიტანა კნუდსენმა, რომელმაც დაუშვა, რომ აორთქლების ზედაპირზე დაჯახებული ატომების ამ ზედაპირში ჩანერგვის ალბათობა ნაკლებია მისგან არეკვლის ალბათობაზე. ამ დაშვების გასათვალისწინებლად მან შემოიტანა აორთქლების კოეფიციენტის ცნება (α<sub>ν</sub>), რომელიც წარმოადგენს აორთქლების რეალური სიჩქარის შეფარდებას თეორიულად შესაძლო სიჩქარესთან. ყოველივე ამის გათვალისწინებით აორთქლების სიჩქარის ფორმულას აქვს შემდეგის სახე:

$$\frac{dN_e}{A_c dt} = \alpha_v (2\pi m kT)^{-1/2} (P^* - P) \quad (3.2)$$

ამ უკანასკნელს ჰერც-კნუდსენის ფორმულა ეწოდება.

პრაქტიკულად მასალის აორთქლება ზედაპირიდან შეიძლება ჩავთვალოთ თავისუფალი ზედაპირიდან აორთქლებად. ამ შემთხვევაში α<sub>v</sub> ერთის ტოლია და აორთქლების სიჩქარე მასის მიხედვით იანგარიშება ფორმულით

$$\Gamma = \frac{\mathrm{dN}_{\mathrm{e}}}{\mathrm{A}_{\mathrm{e}}\mathrm{dt}} \mathrm{m} = \left(\frac{\mathrm{m}}{2\pi\mathrm{kT}}\right)^{1/2} \mathrm{P}^{*} \qquad (3.3)$$

თუ ჩავთვლით, რომ  $P^*=10^{-2}$  მმ ვწყ. სვ, მაშინ  $\Gamma \sim 10^{-2}$  გ/სმ<sup>2</sup>წმ.

ზოგადად ფართის ერთეულიდან დროის ერთეულში აორთქლებული

მოლეკულების რაოდენობა n<sub>0</sub> პირდაპირპროპორციულია ვაკუუმურ კამერაში წნევის და ω სივრცულ კუთხეში განაწილებულია ფუნქციის სახით, რომლის არგუმენტებია მანძილი ამაორთქლებელსა და ფუძეშრეს შორის r<sub>0</sub> და საკუთრივ ω სივრცული კუთხე. იმ მოლეკულების წილი n, რომლებიც მოხვდებიან ფუძეშრეზე, გამოითვლება ფორმულით:

$$n = f(r_0, \omega) + \alpha_c P(2\pi kT)^{-1/2}$$
(3.4)

ამ ფორმულაში α<sub>c</sub> გვიჩვენებს ფუმეშრეზე დაკონდენსირებული მოლეკულების რაოდენობის შეფარდებას ფუშეშრეზე დაჯახებული მოლეკულების რაოდენობასთან და მას აკომოდაციის კოეფიციენტი ეწოდება. ეს უკანასკნელი ფორმულა სამართლიანია მაშინ, როდესაც დაფენის პროცესი მიმდინარეობს მაღალი ვაკუუმის პირობებში. ამ დროს ორთქლის ნაკადი მომრაობს წრფივად.

ე.წ. კნუდსენის იდეალური უჯრედისათვის, რომელსაც გააჩნია იზოთერმული გარსი და ნახვრეტის ზომა უსასრულოდ მცირეა, ამასთან ნახვრეტის კედლებს სისქე არ გააჩნია, აორთქლებული მასალის მასის განაწილება სივრცული კუთხის du სივრცულ კუთხეში გამოითვლება ფორმულით:

$$dM_{e}(\phi) = M_{e} \cos \phi \frac{d\omega}{4\pi}$$
(3.5)

ამ ფორმულიდან ჩანს, რომ ნივთიერების აორთქლება არათანაბარია სხვადასხვა მიმართულებით და მაქსიმუმს აღწევს ასაორთქლებელი ზედაპირის მართობულად. იმ ნივთიერების რაოდენობა, რომელიც დაეფინება ამაორთქლებლის მოპირდაპირედ მდებარე ფუძეშრეს, დამოკიდებულია მათ შორის მანძილზე და დაცემის კუთხეზე და ფართის ერთეულზე დალექილი ნივთიერების მასა გამოითვლება ფორმულით [63]:

$$\frac{\mathrm{d}M_{\mathrm{r}}(\varphi,\theta)}{\mathrm{d}A_{\mathrm{e}}} = \frac{\mathrm{M}\mathrm{e}}{\pi\mathrm{r}^{2}}\cos\varphi\cos\theta \tag{3.6}$$

აორთქლების მოყვანილი სურათი იდეალიზერებული წერტილოვანი წყაროდან მაინცდამაინც დიდ პრაქტიკულ ინტერესს არ წარმოადგენს. პრაქტიკულად გამოყენებული ამაორთქლებლების კონსტრუქციის შერჩევისას საჭიროა მისი მახასიათებლების ზედმიწევნით ცოდნა,

ვინაიდან ისინი არსებით გავლენას ახდენენ ფუძეშრეზე კონდენსირებადი მასალის განაწილებაზე როგორც სისქის, ისე ფართის მიხედვით.

პრაქტიკულად გამოყენებულ ამაორთქლებლებში ადგილი აქვს აორთქლებული მასალის მოლეკულების ურთიერთშეჯახებას და შეჯახებებს ამაორთქლებლის კედელთან, ამიტომ ამჟამად საკმარისად არ არის დამუშავებული ღია ტიპის ტიგელებიდან აორთქლების თეორია. ამდენად, ასეთი ამაორთქლებლების მახასიათებლები შეიძლება დადგენილ იქნას მხოლოდ ექსპერიმენტული კანონზომიერების საფუძველზე.

მიერ მოცემულ ნაშრომში იმე-ს შენაერთების ჩვენს ფირების გამოყენებული ტიგელისა მისაღებად ნავის ფორმის იყო და ამაორთქლებლები. ტიგელის ფორმის ამაორთქლებლებს ფართო გამოყენება აქვთ პრაქტიკაში და ისინი საშუალებას იძლევიან აორთქლებულ იქნას რამდენიმე გრამი ნივთიერება. ამაორთქლებლის შიგნით წნევა ნაკლებია ამაორთქლებლის ტემპერატურის შესაბამის წონასწორულ წნევაზე, რაც განპირობებულია აორთქლების დიდი ფართით. აქედან გამომდინარე, შედარებით მოკლე ტიგელებს არ უნდა ახასიათებდეთ აორთქლების ძლიერად გამოხატული მიმართულება, რასაც მართლაც აქვს ადგილი. ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ აორთქლების კოსინუსოიდალური კანონიდან მცირე გადახრას აქვს ადგილი ფუმის ცენტრში, მაშინ, როცა ეს გადახრა მნიშვნელოვანი ხდება პერიფერიაზე. ტიგელის ცხელი კედლები ასევე განაპირობებენ განაწილების ძირითადი კანონებიდან გადახრას, გარდა ამისა, ისეთი მეორადი ეფექტები, როგორიც არის კედლიდან შეჯახებები, მოლეკულათაშორისო ტიგელის სხვადასხვა ნაწილების ტემპერატურების უთანაბრობა, სითბური ნაკადების არსებობა საშუალებას არ იძლევიან წინასწარ დიდი სიზუსტით მათემეტიკურად აღწერილ იქნას ამდენად, ამაორთქლებლის კონსტრუქციის აორთქლების პროცესი. შერჩევისას ძირითადად სარგებლობენ ემპირიული კანონზომიერებებით. დისკრეტული აორთქლების პროცესის რეალიზაციისას იყენებენ ნავის ფორმის ამაორთქლებელს. ეს პროცესიც საკმაოდ რთული პროცესია ფირის

სისქისა და შემადგენლობის მიხედვით ერთგვაროვანი ფირების მისაღებად. ამდენად, აქაც საჭიროა ემპირიული გზით სათანადო გეომეტრიის მიღწევა. ამჟამად მიღებულია, რომ მაღალი ერთგვაროვნების მქონე ფირების გაზრდა მომზადების ყველაზე ეფექტური საშუალებაა მანძილის ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე. თუმცა უნდა აღვნიშნოთ, რომ ეს პროცესი შემოსაზღვრულია ვაკუუმური კამერის ზომებით და ამაორთქლებლის დაფენის მიერ უზრუნველყოფილი სიჩქარის მნიშვნელობით.

შევეხოთ ფუძეშრეზე ფირების ფორმირების პროცესს, ვინაიდან ეს პროცესი არსებითად განსაზღვრავს ფირების სტრუქტურასა და ფაზურ ერთგვაროვნებას.

აორთქლებული მასალის ორთქლის ნაკადში შემავალი ატომები ფუძეშრესთნ შეჯახებისას კარგავენ ჭარბ ენერგიას და თუ ფუძეშრის ტემპერატურა ძალიან მაღალი არ არის, ხოლო ჭარზი სითბური ენერგიის რელაქსაციის დრო არც ისე მცირეა, ფუძეშრეზე მოხვედრილ ატომებს გააჩნიათ საკმაოდ დიდი დიფუზიური ძვრადობა, რაც არსებითად განსაზღვრავს ფირის წარმოქნის პროცესს. აორთქლებული მასალის ატომები ფუძეშრეზე მოხვედრისას მოძრაობენ მის ზედაპირზე და იქცევიან ორგანზომილებიანი აირების მსგავსად. ასეთი მოძრაობის დროს, ისინი ეჯახებიან სხვა ადსორბირებულ ატომებს და ქმნიან ე.წ. "დუბლეტებს" ორი ატომისაგან შემდგარ ჯგუფებს. "დუბლეტებს" გააჩნიათ უფრო მეტი სიცოცხლის ხანგრძლივობა, ვიდრე ცალკეულ ატომებს და, ამდენად, ასრულებენ კონდენსაციის ცენტრების როლს. თუ აორთქლებული მასალის კონის სიმკვრივე დიდია, აორთქლებული ატომები ჩაიჭირებიან ახლადწარმოქმნილი ნაწილაკებით და წარმოქმნიან კონდესაციის ბირთვებს, რომლებიც თვითონ ჩაიჭერენ ახლად მოსულ ატომებს. ეს იმას ნიშნავს, რომ ორთქლის ნაკადის სიმკვრივის ზრდა იწვევს ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდას. ატომების ზედაპირული მიგრაცია დამტკიცებულია ექსპერიმენტებით და დასაბუთებულია თეორიულადაც.

მეცნიერმა ფრენკელმა თეორიულად დაადგინა კავშირი კონის სიმკვრივესა და ტემპერატურას შორის:

$$V_{3} = Ae^{\frac{u}{kT}}$$
(3,7)

სადაც V<sub>3</sub> ნაკადის კრიტიკული სიმკვრივეა, T - ფუძეშრის ზედაპირის შესაბამისი ტემპერატურა, k - ბოლცმანის მუდმივა, U - ზედაპირზე ადსორბირებული ატომების ბმის ენერგია, A - მუდმივა, რომელიც დამოკიდებულია ნივთიერების გვარობაზე. U სიდიდე ახასიათებს კონდენსაციის პროცესის სიჩქარეს, რაც მეტია U, მით მეტია კონდენსირებადი ნაწილაკების აკომოდაციის კოეფიციენტი.

[64, 65] ნაშრომების ავტორებმა დაასაბუთეს, რომ არსებობს ფუძეშრის ორი კრიტიკული ტემპერატურა  $T_1$  და  $T_2$ . თუ  $T < T_1$ , მაშინ მიიღება ტექსტუირებული ფირები, ხოლო, როდესაც  $T > T_2$  ნივთიერება ფუძეშრეზე არსებობს ორგანზომილებიანი ორთქლის სახით, რომლის კონდენსაცია შეიძლება მოხდეს უშუალოდ ფუძეშრის დეფექტებზე ან მინარევებზე, რომლებიც შეიძლება არსებობდნენ ფუძეშრის ზედაპირზე. ამჟამად არსებობს ფირის კონდენსატის წარმოქმნის სხვადასხვა ერთმანეთისაგან განსხვავებული მოდელი: ჩანასახოვანი, კაპილარული, კინეტიკური განტოლებების მეთოდი და სხვ. [66-75].

ჩვენი ნაშრომის მიზანი იყო იმე-ს ორკომპონენტიანი შენაერთების ფირების მომზადება. ცნობილია, შენაერთების ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მომზადების ოთხი სახესხვაობა:

1) წინასწარსინთეზირებული შენაერთის პირდაპირი აორთქლება;

2) წინასწარსინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული აორთქლება;

 შენაერთის შემადგენელი კომპონენტების რიგ-რიგობით დაფენა ფუძეშრეზე და შემდეგ მიღებული მრავალფენიანი სტრუქტურის გამოწვა შესამაბის ტემპერატურაზე;

 შენაერთის შემადგენელი კომპონენტების ერთდროული აორთქლება ორი დამოუკიდებელი წყაროდან.

პირველი და მეორე მეთოდის განხორციელება, ცხადია, მოითხოვს

საჭირო შემადგენლობის წინასწარსინთეზირებული შენაერთის არსებობას. ეს შენაერთები პირობითად შეიძლება დაიყოს ორ ნაწილად:

 შენაერთები, რომლებიც აორთქლების ტემპერატურამდე გახურებისას იშლებიან შემადგენელ კომპონენტებად;

2) შენაერთები, რომლებიც არ იშლებიან შემადგენელ კომპონენტებად.

პირდაპირი აორთქლების მეთოდით მეორე ტიპის შენაერთების ფირების მიღება საკმაოდ მარტივია, მაშინ, როდესაც პირველი ტიპის შენაერთების ფირების მიღებისას, როგორც აღვნიშნეთ, ადგილი აქვს, დისოციაიას და დაფენის პროცესის შემდეგ საჭირო ხდება დამატებითი თერმული დამუშავება. თუმცა, ხშირად ესეც ვერ უზრუნვეყოფს სტეიქიომეტრიული შემადგენლობის ფირების მიღებას.

წინასწარსინთეზერებული შენაერთის დისკრეტული აორთქლების მეთოდი (ნახ. 21) გამოიყენება მაშინ, როდესაც საჭიროა იმ შენაერთის ფირების მიღება, რომლებიც გახურებისას დისოცირდებიან. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: წინასწარ სინთეზირებული დაფხვილი მასალა თანაბრად მიეწოდება სათანადო ტემპერატურამდე გახურებულ ნავისებურ ამაორთქლებელს, საიდანაც ადგილი აქვს ნავზე მოხვედრილი ნაწილაკების მყისიერ აორთქლებას. ამაორთქლებლის ტემპერატურა ისე უნდა იყოს შერჩეული, რომ ადგილი ჰქონდეს შენაერთის ყველაზე მნელად აორთქლებადი მასალის ორთქლადქცევას. შევნიშნოთ, რომ დისკრეტული აორთქლეზის დროს შესაძლებელია ამაორთქებელზე მოხვედრილი მარცვლეზის ფრაქციონირებას მაინც ჰქონდეს ადგილი, მაგრამ აორთქლებული ნივთიერების მასა იმდენად მცირეა, რომ მიღებულ ფირში არაერთგაროვნება შეიძლება შესამჩნევი იყოს მხოლოდ რამოდენიმე მონოატომური ფენის ფარგლებში. აღწერილი მეთოდის გამოყენებისას არ მოითხოვება ამაორთქლებლისა და აორთქლებული მასალის ორთქლის ნაკადის მკაცრი კონტროლი, როგორც ეს საჭიროა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდის რეალიზაციისას. ძირითადად ფირის შემადგენლობის შესაბამისობას

ასაორთქლებელი მასალის შემადგენლობასთან უზრუნველყოფს ფხვნილის შემადგენელი ნაწილაკების სრული აორთქლება. დისკრეტული აორთქლების ძირითადი პრობლემაა არასრული აორთქლება, რაც შეიძლება დაკავშირებული იყოს ფხვნილის ნაწილაკების გაფანტვასა და ფუძეშრიდან გადახრასთან. ეს ძირითადად გამოწვეულია იმით, რომ ფხვნილის ნაწილაკებისათვის მაღალია ზედაპირის ფართის ფარდობა მოცულობასთან და ორთქლის მყისიერი გამოყოფა, რაც იწვევს ნივთიერების დანაკარგს. ამ დანაკარგის მიზეზი შეიძლება იყოს აორთქლებისას წარმოქმნილი ორთქლის აღმავალი ნაკადი. ეს დანაკარგი მით უფრო მეტი იქნება, რაც მეტია აორთქლების სიჩქარე. მცირე ზომის ნაწილაკების გაფანტვა უფრო მსხვილის, ალბათურია, ვიდრე ამიტომ საჭიროა კალიბრებული დადგენილია, ნაწილაკების გამოყენება. ექსპერიმენტულად რომ აორთქლებული მასალი დანაკარგმა შეიძლება 50%-ს მიაღწიოს [63].

ფირების მომზადების მესამე მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: შენაერთის ფუძეშრეზე რიგ-რიგობით დააფენენ შემადგენელი კომპონენტების ფენებს შემდეგ აწარმოებენ მიღებული თხელ და მრავალფენიანი სტრუქტურის მაჰომოგენიზირებელ გამოწვას სათანადო ამ ტემპერატურაზე. დროს ადგილი აქვს კომპონენტების ურთიერთდიფუზიას. ეს მეთოდი წარმატებულია მაშინ, როდესაც ერთი კომპონენტის დიფუზიის კოეფიციენტი მეორეში მაღალია. პრაქტიკამ აჩვენა, რომ აღნიშნული მეთოდით ერთგვაროვანი ფირების მიღება ძალიან მნელია და მეთოდს მაინცდამაინც დიდი გამოყენება არა აქვს.

ქიმიური შენაერთის თხელი ფირების მისაღებად ეფექტური აღმოჩნდა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდი 20). აღნიშნული რეალიზაცია (ნახ. მეთოდის ხდება შენაერთის შემადგენელი კომპონენტების ერთდროულ აორთქლებასა და კონდენსაციაში ფუძეშრეზე. მეთოდის ძირითადი სიძნელე მდგომარეობს ფირის შემადგენელი კომპონენტების აორთქლების სიჩქარეების მკაცრ კონტროლსა და მათი საჭირო თანაფარდობის ზუსტ დაცვასა და

შენარჩუნებაში. ფუძეშრეზე კონდენსაციის სიჩქარეს, უპირველეს ყოვლისა, განსაზღვრავს აორთქლების ტემპერატურაზე წონასწორული ორთქლის წნევა P\*(T). მცირე ფართის ამაორთქლებლისთვის ფუძეშრეზე წნევის მნიშვნელობა გამოითვლება ფორმულით:

$$P = \frac{ACOS\alpha COS\beta}{\pi R^2} P^*(T)$$
(3.8)

სადაც A - აორთქლების ფართია; α და β - შეასბამისად აორთქლებისა და დაცემის კუთხეები; R - მანძილი ამაორთქლებლიდან ფუძეშრის მოცემულ წერტილამდე.

სამწუხაროდ, კონდენსაციის საჭირო სიჩქარის ზუსტი გათვლის მეთოდიკა არ არსებობს. ამიტომ ის მიიღწევა ემპირიულად.

კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების წარმატებული განხორციელებისათვის პრობლემას წარმოადგენს ამაორთქლებლების ისეთი განლაგების მოძებნა, როდესაც ფუძეშრე ერთნაირადაა ექსპონირებული ფირის შემადგენელი ორივე კომპონენტის ორთქლის მიმართ. აღწერილი მეთოდის სახესხვაობაა ე.წ. გიუნტერის მეთოდი [75]. ეს მეთოდი ეფუძნება იმ ფაქტს, რომ შენაერთის დისოციაციისათვის საჭირო თავისუფალი ენერგია აღემატება შენაერთის შემადგენელი კომპონენტების აორთქლების თავისუფალ ენერგიებს. ეს ფაქტი კი იწვევს იმას, რომ ელემენტების ორთქლის წნევები ნაკლებია შენაერთის ფირის ზედაპირზე და მეტი თვით ელემენტზე. აქედან რეალიზაციისას აქროლადი გამომდინარე, მეთოდის ნაკლებად კომპონენტის  $T_1$  ტემპერატურას აფიქსირებენ იმ დონეზე, რომელიც უზრუნველყოფს ფირის კონდენსაციისა და ზრდის საჭირო სიჩქარეს, ხოლო მეორე შედარებით აქროლადი კომპონენტის T2 ტემპერატურა შეირჩევა ისე, კომპონენტის რომ მისი კონცენტრაცია აჭარბებდეს არააქროლადი კონცენტრაციას. ამასთან, ფუძეშრის ტემპერატურა ისეთი უნდა იყოს, რომ უზრუნველყოს შენაერთისთვის საჭირო აქროლადი კომპონენტის მან გამოლექვა, ხოლო ზედმეტი რაოდენობის აორთქლება. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ფუძეშრის ტემპერატურის რეგულირებით შეიძლება მისი

მნიშვნელობის შერჩევა, აქროლადი კომპონენტი ისეთი როდესაც ფუძეშრეზე კონდენსირდება დოლოძნ მაშინ, ის როდესაც ურთიერთქმედებს მნელად აქროლადთან. ყოველივე ზემოთქმულიდან ჩანს, რომ  $T_1$  და  $T_2$  ტემპერატურები არ წარმოადგენენ კრიტიკულ სიდიდეებს, ისევე, როგორც ფუძეშრის ტემპერატურა შეიძლება გარკვეულ ფარგლებში შეიცვალოს. ამ მეთოდს გააჩნია ერთი ნაკლი, რაც იმაში გამოიხატება, რომ თუ მოცემული ქიმიური შენაერთის გვერდით არსებობენ სხვა შემადგენლობით მასთან ახლოს მყოფი შენაერთები, გამნელებულია ერთფაზა ფირების მიღება.

როგორც ვნახეთ, ყველა განხილულ მეთოდს გააჩნია როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი მხარეები, ამიტომ ცხადია, თითოეული კონკრეტული შენაერთისთვის საჭიროა შერჩეულ იქნას ის მეთოდი, რომელიც ყველაზე მეტად უზრუნველყოფს სათანადო შემადგენლობის სრულყოფილი ფირების მიღებას.

ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდით ფირების მიღეზის ტემპერატურული რეჟიმების შერჩევისათვის აუცილებელია ვიცოდეთ, თუ როგორაა დამოკიდებული კომპონენტების ორთქლის წნევები 7-ში ტემპერატურაზე. ცხრილ მოყვანილია ჩვენთვის საინტერესო ელემენტების ორთქლის წნევების მნიშვნელობები აორთქლების ტემპერატურების სიახლოვეს.

ცხრილი 7

ელემენტ ი	ტემპერატურა (K) ორთქლის წნევებისათვის, მმ.ვწყ.სვ						
	10-3	10-2	10-1	10	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	
Tm	1030	1120	1235	1370	1540	1760	
La	1835	2000	2200	2450	2760	3150	
S	353	382	420	462	519	606	
Se	472	516	570	636	719	826	
Bi	860	945	1050	1170	1350	1570	
Cr	1540	1670	1825	2010	2240	2650	
Cu	1405	1530	1690	1890	2140	2460	

ზოგიერთი ელემენტის ორთქლის წნევის მნიშვნელობები [63]

#### 3.2. თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირების მიღება

თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირები პირველად მიღებულ იქნა [19] ნაშრომში, კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. მიღებული ფირები არ ხასიათდებოდნენ კრისტალური მესრის მაღალი სრულყოფით.

მოცემულ ნაშრომში დამუშავებულ იქნა Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარსინთეზირებული მასალის ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით. ფირის მისაღებად გამოყენებული იყო  $\theta$  - Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – ის მოცულობითი კრისტალები, რომელიც შეძენილი იყო კომპანია Rare Earth Bullion Ltd (Company No:08175229)-სგან, რომელსაც ვფქვავდით წვრილმარცვლოვან დონემდე და შემდეგ ვატარებდით სპეციალურ საცერში გარკვეული - ერთი ზომის მარცვლების მიღების მიზნით. აღნიშნული მეთოდის წარმატებით განხორციელებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ფხვნილის მარცვლის ზომებს, ვინაიდან ოპტიმალურზე ნაკლების ზომების შემთხვევაში ადგილი აქვს მასალის დიდ დანაკარგს, რადგანაც ფხვნილის ნაწილაკები იფანტებიან აორთქლებული მასალის აღმავალი ნაკადით, ხოლო ოპტიმალურზე დიდი ზომის ნაწილაკები ვერ ასწრებენ აორთქლებას. ჩვენს მიერ ექსპერიმენტალურად დადგენილ იქნა, რომ მარცვლის ოპტიმალურ ზომებს შეადგენს ~ 100-130 მკმ. დაფენისას ამაორთქლებლის ტემპერატურა ~ 2800K, შეადგენდა ფუძეშრის ტემპერატურა - 870 - 920K. ამაორთქლებელი ფუძეშრიდან დაშორებული იყო 55 მმ-ით. დაფენის სიჩქარე ტოლი იყო ~90-105 Å/წმ. დაფენა 10<sup>-6</sup> მმ.ვწყ.სვ პირობებში. მიღებული ფირების სისქე სწარმოებდა მერყეობდა 0,6 – 2,5 მკმ ფარგლებში.

ფუძეშრეებად გამოყენებული იყო სიტალი, მონოკრისტალური სილიციუმი და ლეიკოსაფირონი. ნახ.30-ზე მოყვანილია მომზადებული ფირების ფოტო. როგორც ვხედავთ, ფირებს გააჩნიათ მუქი ყვითელი შეფერილობა.



ნახ. 30.  ${\rm Tm}_2{
m S}_3$ -ის ფირეზი (ფუძეშრე სიტალი, ფირის სისქე-1.8 მკმ)

მომზადებულ ფირებზე გადაღებულ იქნა რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ნახ.31), რომლის იდენტიფიკაციამ აჩვენა, რომ ფირებს გააჩნით θფორმის Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> კრისტალური მესერი (კუბური სინგონია, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ტიპის კუბური მესერი, სივრცული ჯგუფი Ia3 (ცხრილი 1).



ნახ. 31. მ-  ${\rm Tm}_2 {
m S}_3$ -ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე სიტალი, ფირის სისქე-1.8 მკმ)

რენტგენოდიფრაქტოგრამის მიხედვით გათვლილი მესრის მუდმივა ტოლია a = 12,44 Å რაც კარგ შესაბამისობაშია [19] ნაშრომის მონაცემებთან. აქვე შევნიშნოთ, რომ მოცემულ ნაშრომში მომზდებული ფირების რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე დიფრაქციული მაქსიმუმები უფრო მაღალი და წვრილია, ვიდრე [19] ნაშრომში კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით მიღებული ფირების დიფრაქციული მაქსიმუმები, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული აორთქლებით მიღებული ფირების კრისტალური მესერი უფრო სრულყოფილია.

მომზადებული ფირების რენტგენული მიკროანალიზის მიხედვით

ისინი შეიცავენ 40,1 ატ% Tm 59,9 ატ% S. რენტგენის მეორად სხივებში გადაღებულ იქნა მიღებული ფირების ზედაპირში Tm და S განაწილების სურათი (ნახ.32), რომლიდანაც ჩანს, რომ კომპონენტების განაწილება ზედაპირზე საკმაოდ ერთგვაროვანია.



ნახ. 32.  $\theta$ - Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის ფირის ზედაპირზე თულიუმის (ა) და გოგირდის (ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში

## 3.3. თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირების მალეგირებელი მინარევის შერჩევა და ლეგირების მეთოდები

იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ დიდი აკრძალული ზონის სიგანე და, შესაბამისად, მაღალი კუთრი წინაღობა -  $\sim 10^{10}$  ომი  $\cdot$  სმ, ამდენად, მათი გამოყენება ელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად შეუძლებლია, ამიტომ საჭიროა ლეგირების პროცესის ჩატარება. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების მალეგირებელი ელემენტის შერჩევისა და ლეგირების პროცესის ჩატარება სათანადოდ დამუშავებული არ არის. მოკლედ შევეხოთ მინარევების ქცევას ისეთი ცნობილი A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> ტიპის შენაერთში, როგორიცაა GaAs, რომელშიც ყველაზე კარგადაა შესწავლილი სხვადასხვა მალეგირეზელი მინარევების ქცევა. ცნობილია, რომ შენაერთებში, რომლებიც შექმნილია იმ ელემენტებისაგან, რომელთა ელექტროუარყოფითობაც ძლიერ განსხვავდება ერთმანეთისაგან, მინარევული ატომები სხვა ერთნაირ პირობებში ჩაენაცვლებიან შენაერთის იმ ატომებს, რომელთათვისაც ელექტროუარყოფითობა მირითად და მინარევულ ატომებს შორის მინიმალურია. იმ შემთხვევაში, როდესაც მინარევს გააჩნია შუალედური ელექტროუარყოფითობა, განმსაზღვრელ როლს თამაშობს გეომეტრიული ფაქტორი, კერძოდ, კოვალენტური რადიუსების განსხვავება მინარევის ატომსა და ძირითად ატომს შორის.

A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> ტიპის შენაერთებში II და VI A ქვეჯგუფის ელემენტები, როგორც წესი, განთავსდებიან მესრის კვანძებში, ამასთან, მეორე ქვეჯგუფის ელემენტები ჩაენაცვლებიან კათიონებს, ხოლო მეექვსე ჯგუფის ელემენტები - ანიონებს. ამასთან ერთად, ვალენტობის წესის თანახმად, მეორე ჯგუფის ელემენტები წარმოადგენენ მარტივ აქცეპტორებს, ხოლო მეექვსე ჯგუფის ელემენტები - მარტივ დონორებს. მაგალითად, თუთია ან კადმიუმი ცვლიან გალიუმის ატომებს და ქმნიან თხელ აქცეპტორულ დონეებს, მაშინ, როდესაც სელენი და ტელური ენაცვლებიან დარიშხანს და შესაბამისად, ქმნიან თხელ დონორულ დონეებს. ამ ჯგუფის ელემენტები  $\mathrm{A}^{\mathrm{III}}\mathrm{B}^{\mathrm{V}}$  ტიპის შენაერთებში, როგორც წესი, წარმოადგენენ მალეგირებელ მინარევებს.  $A^{III}B^V$  ტიპის ნაერთებში განსაკუთრებულ როლს თამაშობს მეექვსე ჯგუფის ელემენტი - ჟანგბადი. ექსპერიმენტულად დადგენილ იქნა, რომ ჟანგბადი გალიუმის არსენიდში ჩაენაცვლება დარიშხანს და წარმოადგენს ღრმა დონორს.

ნახევარგამტარული შენაერთების ლეგირება იმ მინარევებით, რომლებიც ქმნიან თხელ დონორულ და აქცეპტორულ დონეებს, გამოიყენება მუხტის მატარებლების კონცენტრაციის ცვლილებისათვის ფართო დიაპაზონში და, ასევე, გამტარებლობის ტიპის შესაცვლელად. მაგალითად, გალიუმის არსენიდში თუთია შეყავთ დიოდებისა და ტრანზისტორების შესაქმნელად.

მესამე და მეხუთე ჯგუფის ელემენტები განთავსდებიან რა A^{\rm III}{\rm B}^{\rm V} შენაერთის კრისტალური მესრის კვანძებში, წარმოადგენენ ტიპის არააქტიურ მინარევებს. ისინი იზოელექტრონული ელექტრულად მინარევებია: არ მოქმედებენ მუხტის თავისუფალი გადამტანების კონცენრტაციაზე, მაგრამ მოქმედებენ მათ სიცოცხლის ხანგრძლივობაზე, ანუ რეკომბინაციაზე (მაგ., აზოტი, ბისმუტი, ანთიმონი გალიუმის არსენიდში).

ჯგუფის ელემენტები (სპილენძი, ვერცხლი, პირველი ოქრო) ჩაენაცვლებიან რა კათიონებს,  $A^{III}B^V$  ტიპის შენაერთებში, ვალენტობის უნდა წარმოადგენდნენ წესის მიხედვით ორჯერად დამუხტულ შემთხვევაში, ეს აქცეპტორებს. ზოგიერთ დასტურდება ექსპერიმენტალურად, მაგალითად, ასე იქცევა სპილენმის ატომი გალიუმის არსენიდში. სპილენძი გალიუმის არსენიდში შეიძლება განთავსდეს როგორც კვანძებში, ასევე კვანძთა შორის. განთავსდება რა კვანძებში გალიუმის ატომის წაცვლად, ისინი ქმნიან ორ აქცეპტორულ დონეს გალიუმის არსენიდის აკრძალულ ზონაში, ხოლო თუ განთავსდებიან კვანძებს შორის, წარმოადგენენ ერთჯერად დამუხტულ დონორებს. მაგრამ, ვერცხლი და ოქრო გალიუმის არსენიდში ქმნის თითო აქცეპტორულ დონეს. პირველი ქვეჯგუფის ელემენტები A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> ტიპის შენაერთებში განთავსდებიან როგორც კვანძებში, ასევე კვანძთა შორის და ავლენენ სხვადასხვა ელექტრულ აქტივობას. ასე მაგალითად, ლითიუმი გალიუმის არსენიდში განთავსდება როგორც კვანძთა შორის, ისე კვანძებში. თუ ის განთვსდა კვანძებს შორის, ის მარტივი დონორია, ხოლო თუ განთავსდა კვანძებში აქცეპტორი. ამასთან, ნიმუშის გაცივებისას ლეგირების (500K) ტემპერატურიდან ოთახის ტემპერატურამდე ადგილი აქვს კომპენსაციის პროცესს, რომელიც იწვევს მაღალომიანი ხვრელური გამტარობის კრისტალების წარმოქმნას და, შესამაბისად, შეიმჩნევა მხოლოდ ერთი აქცეპტორული დონის წარმოქმნა გალიუმის არსენიდში.

მეექვსე, მეშვიდე და მერვე ჯგუფის გარდამავალი ლითონების ქცევა A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> ტიპის შენაერთებში სათანადოდ შესწავლილი არ არის. ეს ელემენტები მირითადად იქცევიან როგორც ღრმა აქცეპტორები. ექსპერიმენტული მონაცემები ამ მინარევებისათვის ხარისხობრივად ემორჩილებიან ვალენტობის წესს, თუ ისინი განლაგდებიან ლითონის ქვემესრის კვანძებში, მაგალითად, გალიუმის არსენიდში მანგანუმი, კობალტი, ნიკელი, მათ გააჩნიათ +2 ტოლი სტაბილური ვალენტობა. ატომების ამ ატომებით ჩანაცვლებისას წარმოიქმნებიან გალიუმის

ერთჯერად იონიზირებული აქცეპტორები. საინტერესოა, რომ რკინას და ქრომს, რომელთა სტაბილური ვალენტობა +3-ია, შეიძლება გააჩნდეთ +2 ვალენტობაც, და, შესაბამისად, ჩაენაცვლებიან რა გალიუმს მესრის კვანძებში შეიძლება იყვნენ ერთჯერად იონიზირებული აქცეპტორები. ვანადიუმი, რომლის ვალენტობა ჩვეულებრივ +4-ის ტოლია, წარმოადგენს დონორს გალიუმის არსენიდში.

A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> ტიპის შენაერთებში ამფოტერულ მინარევებს წარმოადგენენ ატომები, რომლებსაც გააჩნიათ შეუვსებელი d გარსი და ისინი შეიძლება იყვნენ როგორც დონორები, ისე აქცეპტორები, რაც დამოკიდებულია იმაზე, თუ სად განთავსდებიან ეს ელემენტები.

გალიუმის არსენიდში ამფოტერობას ავლენს ქრომის მინარევი, როგორც მრავალრიცხოვანმა ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, ქრომი განთავსდება გალიუმის კვანძებში.

დადგენილია, რომ გალიუმის არსენიდში დონორული ლითიუმის ძვრადობა მაღალია, ამიტომ მაღალი ტემპერატურიდან ოთახის ტემპერატურამდე გაცივებისას ლითიუმის დადებითი იონები ქმნიან პრეციპიტატებს. ჭარბი ნაკლებადმოძრავი აქცეპტორები ადგილზე რჩებიან და განაპირობებენ p ტიპის გამტარებლობის კომპენსაციას.

ისეთი მინარევი, როგორიც არის კალა, მირითადად განთავსდება კათიონის ქვემესერში და წარმოადგენს მარტივ დონორს. ამასთან, ის უფრო ნაკლებად ავლენს ამფოტერობას, ვიდრე სილიციუმი და გერმანიუმი გალიუმის არსენიდში. გალიუმის არსენიდში კალის მალიან მაღალ კონცენტრაციებზეც კი ის განაპიროებებს n ტიპის გამტარებლობას. ამასთან ერთად, კალა ქმნის ღრმა აქცეპტორულ ზონას აკრმალულ ზონაში და, როგორც ვარაუდობენ, ის ჩაენაცვლება დარიშხანის ატომებს კვანმებში.

ზოგიერთ შემთხვევაში მინარევი განთავსდება რა ანიონის ქვემესერში, ის იქცევა როგორც მარტივი აქცეპტორი, ასეთია მაგალითად ტყვია გალიუმის არსენიდში, რომელიც ქმნის ღრმა აქცეპტორულ დონეს გალიუმის არსენიდის აკრმალულ ზონაში.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ თუ მინარევი ორივე ქვემესერში შედის თითქმის ერთნაირი კონცენტრაციით, მაშინ ამფოტერულ თვისებებს ის ყველაზე მკვეთრად ავლენს. ამასთან, აქცეპტორული და დონორული დონეების თანაფარდობა დამოკიდებულია შემდეგ ფაქტორებზე: კრისტალის შემადგენლობაზე; ამფოტერული მინარევის კონცენრტაციაზე; აქროლადი კომპონენტის ტემპერატურასა და წნევაზე. ასეთი მინარევებია სილიციუმი და გერმანიუმი გალიუმის არსენიდში. თუ სილიციუმი და გერმანიუმი განთავსდა გალიუმის კვანმებში, ისინი მარტივი დონორებია, ხოლო თუ დარიშხანის კვანძებში - მარტივი აქცეპტორები. ამფოტერული მინარევის თვალსაზრისით პრაქტიკული საინტერესო მაგალითია სილიციუმის მინარევი გალიუმის არსენიდში. აღმოჩნდა, რომ გალიუმის არსენიდის ზრდისას ნადნობიდან, სილიციუმი შედის გალიუმის კვანძებში და ქმნის დონორულ დონეს, მაშინ, როდესაც გალიუმის არსენიდის ხსნარიდან ზრდისას, როდესაც დარიშხანის ორთქლის წნევა დაბალია, სილიციუმი განთავსდება დარიშხანის კვანძებში და ქმნის აქცეპტორულ დონეს. ამ თავისებურებების გათვალისწინებამ შესაძლებელი გახადა ერთ ტექნოლოგიურ ციკლში მიღებულიყო p-n გადასასვლელი. ამ გზით მიღებულ სტრუქტურებზე შექმნილ იქნა შუქდიოდები ლუმინესცენციის მაღალი კვანტური გამოსავლიანობით (~ 6 %).

რომ ცნობილია, მაღალი სისუფთავის ნახევარგამტარული შენაერთების მიღება ტექნოლოგიურად უფრო რთულია, ვიდრე ელემენტარული ნახევარგამტარების, მაგალითად, ასე გალიუმის არსენიდის ტექნოლოგიის განხორციელებისას ადგილი აქვს სხვადასხვა ნარჩენი მინარევების შემცველი ნიმუშების მიღებას.

გალიუმის არსენიდში ნარჩენი მინარევების სახით ყოველთვის არსებობს ჟანგბადი. თუ კრისტალში არსებობენ თხელი აქცეპტორები, ჟანგბადმა შეიძლება გამოიწვიოს მათი კომპენსაცია და ამ დროს მიიღება მაღალომიანი ნიმუში ყოველგვარი ლეგირების გარეშე. ცხადია, ჟანგბადის არსებობა გალიუმის არსენიდში დამოკიდებულია მისი გაზდრის და

დამუშავების მეთოდიკაზე.

მთელ რიგ შემთხვევებში გალიუმის არსენიდის ეპიტაქსიური ფენების ლეგირება ზრდას შეიძლება თან სდევდეს არასასურველი ღრმა მინარევებით და, შესამაბისად, საკუთარი დეფექტების გაჩენა. ღრმა მინარევების არსებობამ ნახევარგამტარში შეიძლება გამოიწვიოს მუხტის გადამტანების ჩაჭერა და, შესაბამისად, მათი სიცოცხლის ხანგრძლივობის შემცირება. ეს გავლენას ახდენენ ნახევარგამტარული ეფექტები ხელსაწყოების მრავალ მახასიათებელზე, მაგალითად, გაჟონვის დენებზე, ხმაურზე დიოდებსა და ტრანზისტორებში.

რაც შეეხება იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს, მათი ლეგირება კადმიუმისა და ტყვიის ატომებით ჩატარებულ იქნა [19, 55] ნაშრომებში. კერძოდ, [55] ნაშრომში დამუშავებულ იქნა თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ლეგირება კადმიუმის ატომებით აირადი ფაზიდან და ტყვიის ატომებით - მყარი ფაზიდან. აღმოჩნდა, რომ ლეგირებულ ფირებს გააჩნიათ მაღალი ფოტომგრმნობიარობა, რაც პერსპექტიულს ხდის მათ გამოყენებას ფოტომგრმნობიარე სტრუქტურების შესაქმნელად, თუმცა, მათ აღმოაჩნდათ მნიშვნელოვანი ნაკლი: ლეგირებული ფირების გახურება - გაცივების რამდენიმე (10-12) ციკლის შემდეგ, 80-500 K ტემპერატურულ შუალედში, ადგილი აქვს ფირების საწყისი მაღალი კუთრი წინაღობის აღდგენას და ფოტომგრმნობიარობის დაკარგვას, რაც ალბათ, გამოწვეულია იმით, რომ ასეთი ციკლი იწვევს მალეგირებელი ელემენტების გამოსვლას მესრიდან. ამიტომ დიდ ინტერესს წარმოადგენს ისეთი მალეგირებელი ელემენტის შერჩევა, რომელიც მაღალ ელექტრულ აქტივობასთან ერთად უზრუნველყოფს მიღწეული პარამეტრების სტაბილურობას და მდგრადობას ტემპერატურული ზემოქმედების მიმართ.

მოცემულ ნაშრომში დამუშავებულ იქნა Tm₂S₃ თხელი ფირების ლეგირების მეთოდიკა სილიციუმის ატომებით და შესწავლილ იქნა ელექტროფიზიკური პარამეტრები.

მალეგირებელ ელემენტად ტყვიის ნაცვლად სილიციუმის შერჩევა

განაპირობა იმ გარემოებამ, რომ ორივე ერთი და იგივე - IV ჯგუფის ელემენტებია და, ამდენად, მოსალოდნელია, რომ მათი ელექტრული აქტივობა ერთნაირი იქნება, ხოლო დიფუზიური პროცესები ალბათ სხვადასხვა, ვინაიდან სილიციუმის კოვალენტურ რადიუსი (111 6∂) საკმაოდ (~35%) ნაკლებია ტყვიის კოვალენტური რადიუსზე (0.174 ნმ) და, ამდენად, უნდა ვივარაუდოთ, რომ სილიციუმის ატომების ხსნადობა უფრო ანალოგიურად, იქნება გალიუმის არსენიდის მაღალი რომელშიც ელემენტების ხსნადობა ძირითადად იზრდება გახსნილი ელემენტების კოვალენტური რადიუსების შემცირების მიხედვით (ნახ. 33). თუმცა აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ამა თუ იმ მინარევის ელექტრული და სხვა პროგნოზირება აქტივობების მოითხოვს სპეციალურ ანალიზს. სამწუხაროდ, ამ კითხვებზე ცალსახა პასუხის მიღება შეუძლებელია მინარეული ატომის შესახებ მარტივი წარმოდგენების საფუძველზე, რომელიც ემყარება გეომეტრიულ და ელექტროქიმიურ ფაქტორებს. ამ პრობლემისადმი მიძღვნილია მრავალი წაშრომი [76-80].



ნახ. 33. ელემენტების ხსნადობის დამოკიდებულება კოვალენტურ რადიუსზე გალიუმის არსენიდში [81]

აქვე შევნიშნოთ, რომ სილიციუმის ატომები აკმაყოფილებენ მალეგირებელი ელემენტებისადმი წაყენებულ გეომეტრიულ და ელექტროქიმიურ ფაქტორებს.

იუმ-როზერის გეომეტრიული ფაქტორის თანახმად მინარეული

ატომების კრისტალური მესრის კვანძებში განლაგება (ჩანაცვლების მყარი ხსნარი) შესაძლებელია მაშინ, როდესაც მინარევული ატომების რადიუსებს და მატრიცის ატომების რადიუსებს შორის სხვაობა არ აღემატება 15%. ე.ი. სრულდება პირობა

$$0,85 < \frac{r_{\partial o b}}{r_{o \partial 0}} < 1,15$$
 (3.9)

სადაც r<sub>მინ</sub> მინარეული ატომის რადიუსია, ხოლო r<sub>იმე</sub> – იშვიათმიწა ატომის რადიუსი.

მინარევული ატომების კვანძებს შორის განთავსების (ჩანერგვის მყარი ხსნარი) პირობაა r<sub>მინ</sub> < r<sub>Ln-S</sub> , სადაც r<sub>Ln-S</sub> – მანძილია იმე-ს და გოგირდის უახლოეს ატომებს შორის. Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – ში ეს მანძილი ტოლია 2.83Å [55].

იუმ-როზერის მიერ ასევე გაანალიზებულ იქნა ელექტროქიმიური ფაქტორი. ჩანაცვლების მყარი ხსნარების წარმოქმნის პირობაა მინარევული და მატრიცული ატომების ელექტროქიმიური მსგავსება, სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ ელემენტები ქიმიაში კარგად ცნობილი დამაბულობის რიგში ერთმანეთთან ახლოს უნდა იმყოფებოდნენ. თუ ელემენტები ელექტროქიმიურად არ არიან მსგავსნი, მაშინ ადგილი ექნება ქიმიური ნაერთის წარმოქმნას.

სემენჩენკოს მიერ გაერთიანებულ იქნა ორივე – გეომეტრიული და ელექტროქიმიური ფაქტორი, რის საფუძველზეც მან შემოიტანა ატომის განზოგადოებული მომენტის ცნება J.

$$J = \frac{eZ}{r}$$
(3.10)

სადაც e - ელექტრონის მუხტია; Z - იონის ვალენტობა; r - იონური რადიუსი.

ჩანაცვლების მყარი ხსნარი მიიღება მაშინ, როდესაც მინარეული და მატრიცული ატომების განზოგადოებულ მომენტებს შორის სხვაობა მცირეა.

მოცემულ ნაშრომში წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული

Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ფირების ლეგირებას სილიციუმის ატომებით ვახდენდით მყარი ფაზიდან დიფუზიის მეთოდით, რისთვისაც მომზადებული ფირების ზედაპირზე ელექტრონულ-სხივური აორთქლებით ვაფენდით სილიციუმის ფენას, ხოლო შემდეგ ვახდენდით მიღებული ორფენიანი სტრუქტურის დიფუზიურ გამოწვას.

სილიციუმის ასაორთქლებლად საჭირო გახდა მეორე თავში აღწერილი ელექტრონულ-სხივური აორთქლების მოწყობილობის მოდერნიზაცია, რისთვისაც ჩატარებულ იქნა წინასწარი გათვლები.

ელექტრონულ-სხივური აორთქლების მეთოდით ფირის დაფენის სქემა მოყვანილია ნახ. 34 -ზე, ხოლო დანადგარის ფოტო - ნახ.35-ზე.



ნახ. 34. სილიციუმის ელექტრონების ნაკადით ასაორთქლებელი დანადგარის სქემა: 1 - ელექტრონული ზარბაზანი; 2 - ელექტროსტატიკური ზარბაზანი; 3 ,4 - წყლით გაცივებადი ფუძე; 5 - სილიციუმის წყარო; 6 - სილიციუმის ნადნობი; 7 - ელექტრონული სხივი



ნახ. 35. სილიციუმის ელექტრონების ნაკადით ასაორთქლებელი დანადგარის კამერის მოწყობილობა

400 – 450 მა დენის სიდიდის ელექტრონული სხივი ემიტირდება ელექტრონული ზარბაზნით და აჩქარდება 3 კვ მაბვით. ელექტრული და მაგნიტური ველების მეშვეობით ელექტრონების ნაკადი ფოკუსირდება ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირზე, რომელიც ლოკალურად დნება და აქვს ინტენსიურ აორთქლებას. ამავე დროს ადგილი ასაორთქლებელი მასალა ასრულებს ტიგელის როლს. დნობის ტემპერატურამდე გახურებული აორთქლებული მასალა უშუალოდ არ კონტაქტირებს დანადგარის დეტალებთან და არ ჭუჭყიანდება, რაც წარმოადგენს მოცემული მეთოდის დადეზით მხარეს.

ელექტრონული აორთქლების ნაკლია ის, რომ ფუძეშრე და მასზე მზარდი ფირი განიცდის რენტგენული სხივებითა და დიდი ენერგიის იონებით დასხივებას, რამაც შეიძლება უარყოფითი გავლენა მოახდინოს ფირების ფორმირებასა და საბოლოოდ მათ თვისებებზე.

ელექტრონულ-სხივური აორთქლების პროცესის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ ელექტრონული კონის კონეტიკური ენერგია ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირის ბომბარდირებისას გადადის სითბურ ენერგიაში, რაც განაპირობებს მის გახურებას და აორთქლებას.

იმის გამო, რომ ელექტრონული სხივის ფოკუსირებისას მიიღწევა ენერგიის მაღალი სიმკვრივე, შესაძლებელი ხდება ასაორთქლებელი მასალის გახურება მაღალ ტემპერატურამდე, რაც საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნას მასალის აორთქლების მაღალი სიჩქარე. ეს ფაქტორი მეტად მნიშვნელოვანია იშვიათმიწა ელემენტების ასაორთქლებლადაც.

მასალის ასაორთქლებლად გამოყენებულ ელექტრონულ სხივს გააჩნია გარკვეული პარამეტრები:

 $1.i_0$  - ელექტრონული სხივის დენი, ა;

2.U<sub>ა</sub> - ამაჩქარებელი ძაბვა, ვ;

3.v<sub>b</sub> - მასალის ზედაპირზე ელექტრონული სხივის სკანირების სიჩქარე; 4.W<sub>0</sub> - ელექტრონული სხივის სიმძლავრე, ვტ.

$$W_{0} = i_{0} U_{s} \qquad (3.11)$$

თუ ელექტრონული სხივი ფოკუსირებულია ლაქაში, რომლის დიამეტრია ძ₀, მაშინ სხივის კუთრი სიმძლავრე

$$W_1 = 4i_0 U_0 / \pi d^2$$
 (3.12)

კუთრი სიმძლავრე ესა-ს ერთერთი ძირითადი მახასიათებელია და ის შეიძლება იცვლებოდეს 10³-დან 10<sup>8</sup> ვტ/სმ²-მდე. უწყვეტ რეჟიმში აორთქლებისას გამოყენებული კუთრი სიმძლავრე შეადგენს 10³-10⁵ ვტ/სმ².

ელექტრონული ზარბაზნის სიმძლავრის მიახლოებითი შეფასებისას ელექტრონული აორთქლების პროცესში ელექტრონული სხივის სითბური ბალანსის განტოლება შეიძლება ჩავწეროთ შემდეგნაირად:

$$W_{0} = W_{\partial b} + W_{\text{QB}} + W_{\text{SMB}} + W_{\partial_{0}} \qquad (3.13)$$

სადაც W<sub>0</sub> არის ის ენერგია, რომელსაც ელექტრონული სხივი აწვდის ასაორთქლებელ მასალას, W<sub>8</sub> - ენერგიის დანაკარგი მასალის სითბოგამტარობით, W<sub>დ</sub> - ენერგიის დანახარჯი დნობაზე, W<sub>აორ</sub> - ენერგიის დანახარჯი აორთქლებაზე, W<sub>80</sub> - ენერგია, რომელიც იფანტება მეორადი ელექტრონებით.

ენერგიის ძირითადი დანაკარგი მოდის არეკვლილ ელექტრონებზე, რომელთა რაოდენობაც განისაზღვრება არეკვლის კოეფიციენტით.

არეკვლის კოეფიციენტის ინჟინრული გათვლებისთვის სარგებლობენ ფორმულით

$$\gamma = \frac{m}{\sigma \cdot z^{1/3}} \tag{3.14}$$

სადაც m ატომის მასაა, გ; σ-მუდმივაა, რომელიც მსუბუქი ელემენტებისთვის (z=6-7) შეადგენს 106 · 10<sup>-23</sup>გ; მძიმე ელემენტებისთვის (z=74-92) შეადგენს 15,5 · 10<sup>-23</sup> გ.

ცხრილში 8-ში მოყვანილია ჩვენს მიერ გათვლილი არეკვლის კოეფიციენტის γ მნიშვნელობები იშვიათმიწა ელემენტებისა და სილიციუმისათვის.

როგორც ცხრილიდან ვხედავთ, არეკვლის კოეფიციენტი იმე-სთვის საკმაოდ მაღალია და იცვლება 0,40-დან 0,46-მდე, ხოლო სილიციუმისათვის არეკვლის კოეფიციენტი მნიშვნელოვნად დაბალია და შეადგენს 0,02-ს.

ცხრილი 8

არეკვლის კოეფიციენტის მნიშვნელობები γ იშვიათმიწა ელემენტებისა და სილიციუმისათვის

ელემენტი	ატომური ნომერი, z	მასის ატომური ერთეული, მ.ა.ე.	ატომის მასა, 10 <sup>-24</sup> , გ	არეკვლის კოეფიციენტი, γ
Si	14	28.09	47.75	0.02
La	57	138,91	236,15	0.40
Ce	58	140,12	238,20	0.40
Pr	59	140,91	239,54	0.40
Nd	60	144,24	245,21	0.40
Sm	62	150,35	255,60	0.42
Eu	63	151,96	258,33	0.42
Gd	64	157,25	267,33	0.43
Tb	65	158,92	270,17	0.43
Dy	66	162,5	276,25	0.44
Но	67	164,93	280,38	0.45
Er	68	167,26	284,34	0.45
Tm	69	168,93	287,19	0.45
Yb	70	173,04	294,17	0.46
Lu	71	174,97	297,45	0.46

მასალის ანგარიში აჩვენებს, რომ გასახურებელი ზედაპირის ტემპერატურა მცირდება ელექტრონების ენერგიის გაზრდით, რაც გამოწვეულია სითბოს დიდი რაოდენობის გამოყოფით სხეულის სიღრმეში, მაგალითად, როდესაც  $W_{0}$  =  $10^{6}$  ვტ/სმ<sup>2</sup> ასაორთქლებელი მასალის ცენტრალური ზონის ზედაპირის ტემპერატურა სხვადასხვაა. ტემპერატურის ეს მნიშვნელობები ჩვენთვის საინტერესო სილიციუმისა და ზოგიერთი სხვა მასალისთვის მოცემულია ცხრილ ში.

როგორც ვხედავთ, ელექტრონული სხივის ენერგიის გაზრდით მაქსიმალური ტემპერატურა იწევს მასალის სიღრმეში, მძიმე ლითონებში, მაგ., ვოლფრამში ტემპერატურის ცვლილება მინიმალურია, რაც გამოწვეულია ელექტრონების თავისუფალი განარბენის სიგრძის სიმცირით.

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ელექტრონული სხივის მუდმივი კუთრი ენერგიისას აორთქლების სიჩქარე მცირდება ელექტრონული სხივის ენერგიის გაზრდით რაღაც ზღვრული მნიშვნელობის ზემოთ.

ექსპლოატაციის გამოცდილებამ გვიჩვენა, რომ აღწერილი მეთოდიკით შესაძლებელია საკმაოდ მაღალი სიჩქარით განხორციელდეს ლითონების, ნახევარგამტარების, დიელექტრიკების და შენადნობების აორთქლება. ამასთან, ასაორთქლებელი მასალა შეიძლება იყოს გრანულები, ფხვნილი ან მასიური მასალა, რომელიც თავსდება სპეციალურ ტიგელში. ტიგელის მასალად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ბორის ნიტრიდი BN, ალუმინის ჟანგი Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, მოლიბდენი, ვოლფრამი, ტანტალი, რომელთა გაცივებაც ხდება სპილენძის წყლით გაცივებადი მოწყობილობით.

ასეთი ამაორთქლებლების ეფეტურობა განისაზღვრება ორი კრიტერიუმით: 1) ტიგელიდან მასალის აორთქლების სიჩქარით, გ/წთ; 2) ფუძეშრეზე ფირის დაფენის სიჩქარე, მკმ/წთ.

პირველი კრიტერიუმი საკმაოდ კარგად ახასიათებს მოწყობილობას, ხოლო მეორე - დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე (წნევა კამერაში, მანძილი ამაორთქლებლიდან ფუძეშრეზე, ორთქლის ნაკადის კუთხური განაწილება და ა.შ.).

ფუძეშრის განლაგების სწორად შერჩევისათვის საჭიროა წარმოდგენილი გვქონდეს ორთქლის ნაკადის კუთხური განაწილება, რომელიც დამოკიდებულია ელექტრონების ნაკადის გეომეტრიაზე, ასაორთქლებელი მასალის გვარობაზე და ა.შ.

ცხრილ 9-ში მოყვანილია ზოგიერთი მასალის აორთქლების სიჩქარის დამოკიდებულება მოწყობილობის სიმძლავრისაგან.

ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ მოლიბდენის ტიგელის გამოყენება მნიშვნელოვნად ამცირებს მოწყობილობის სიმძლავრეს და ერთდროულად ზრდის აორთქლების მახასიათებლებს, კერძოდ, აორთქლება ხდება უფრო თანაბარი, მცირდება აორთქლებისას მიკროშხეფების წარმოქმნის ალბათობა.

ნახაზზე გამოსახული ელექტრონულ-სხივური აორთქლების სქემა განხორციელებულ იქნა ლაბორატორიაში არსებულ УВН-2 და УВН-75 Р 3 დანადგარის ვაკუუმური კამერების ბაზაზე.
#### ცხრილი 9

ელემ- ენტი	რიგითი ნომერი	დნობის ტემ-რა, K	აორთქლების ტემ-რა, K	სიმკვრივე, გ/სმ³	არეკვლის კოეფიციენტი, %	აორთქლების სიჩქარე (გ/წთ) აორთქლების სიმძლავრისას		ბის /წთ) ბის ისას
						1 კვტ	2 კვტ	3 კვტ
Si	14	1610	2330	2,332	2	0,1	0,25	0,32
Sm	62	1260	1260	7,536	42	1,1	1,4	2,3
Gd	64	1465	1955	7,895	43	1,2	1,6	2,9
Tm	69	1700	1370	9,318	45	1,2	1,7	3,4

ზოგიერთი მასალის აორთქლების სიჩქარის დამოკიდებულება მოწყობილობის სიმძლავრისაგან

მიღებულ θ – Tm₂S₃ ფირებზე [82]-ში აღწერილი მეთოდიკით ელექტრონულ-სხივური აორთქლებით დავაფინეთ 2.5 – 3.0 მკმ სისქის სილიციუმის ფენა (Kp00 მარკის სილიციუმი, ძირითადი მასალის შემცველობით 99.99%). დაფენის პროცესში კამერაში ვაკუუმი ტოლი იყო  $\sim 10^{-6}$  მმ.ვწყ.სვ, Tm $_2$ S $_3$  ფირის ტემპერატურა დაფენის პროცესში შეადგენდა 450-500 K. სილიციუმის ფენის დაფენის შემდეგ ნიმუშს ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე დაბალი ~25 გრად/სთ სიჩქარით. ამის შემდეგ მასალა გადაგვქონდა კვარცის ამპულაში, რომელშიც ვქმნიდით  $\sim 10^{-5}$ მმ.ვწყ.სვ გაიშვიათებას, ხოლო შემდეგ ამპულას ვავსებდით სპექტრალურად სუფთა არგონით, ვრჩილავდით ამპულას და ვათავსებდით ღუმელში, რომელშიც ვაწარმოებდით ფირის დიფუზიურ გამოწვას ~900 K -ზე 18-25 სთ-ის განმავლობაში. დიფუზიური გამოწვის შემდეგ ფირს ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე ~ 20 გრად/სთ სიჩქარით, ვიღებდით მას ამპულიდან და ალმასის პასტის გამოყენებით ვაწარმოებდით ზედაპირის პოლირებას, მასზე დარჩენილი სილიციუმის ატომების მოსაშორებლად. ლეგირებულ ფირებს გააჩნდათ მოშავო-ყავისფერი შეფერილობა.

ლეგირებული ფირების ძირითადი მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილ 10-ში. როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველა მიღებულ ფირს გააჩნია ელექტრონული ტიპის გამტარებლობა და მათი კუთრი წინაღობა მნიშვნელოვნად - ~10<sup>6</sup>-ჯერ შემცირებულია.

#### ცხრილი 10

თულიუმის	ერთნახევრიანი	სულფიდის	თხელი	ფირების	სილიციუმით
ლეგირების ე	ქსპერიმენტალური	ა შედეგები			

დიფუზიური გამოწვის ტემპერატურა, K	დიფუზიური გამოწვის ხანგრძლივობა, სთ	ფირის სისქე, მკმ	კუთრი წინაღობა ლეგირებამდე, ომი · მ	კუთრი წინაღობა ლეგირების შემდეგ, ომი · მ	ფერი ლეგირების შემდეგ	გამტარობის ტიპი ლეგირების შემდეგ
900	25	1.4	108	100	მოშავო-	n
					ყავისფერი	
"	21	1.7	"	97	"	"
"	22	1.6	"	103	"	"
"	24	1.9	"	102	"	"
"	20	2.0	"	98	"	"

### 3.4. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება

წინამდებარე ნაშრომში დამუშავებულ იქნა TmS თხელი კრისტალური ფირების მიღების ტექნოლოგია წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით სხვადასხვა ფუძეშრეზე: ნადნობი კვარცი, სიტალი, მონოკრისტალური სილიციუმი (111) ორიენტაციის სიბრტყით და ლეიკოსაფირონი [83, 84, 85].

დისკრეტული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღებად მონოსულფიდის გამოყენებული თულიუმის მოცულობითი იყო კრისტალები, რომელიც შევიძინეთ Rare Earth Bullion Ltd (Company No:08175229)-სგან, რომლებსაც ვფხვნიდით წვრილმარცვლოვან დონემდე. ცდებმა აჩვენეს, რომ მარცვლის ოპტიმალური ზომებია 80-90 მკმ. ფირების შეადგენდა  $\sim 10^{-6}$  მმ.ვწყ.სვ, პროცესში ვაკუუმი კამერაში მომზადების ამაორთქლებლის ტემპერატურა ტოლი იყო ~2750 Κ, ფუძეშრის 720-1200K ტემპერატურა სხვადასხვა ექსპერიმენტში იცვლებოდა შუალედში. მანძილი ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე შეადგენდა 70 მმ. დაფენის სიჩქარე შეადგენდა ~68-75 Å/წმ. დაფენილი ფირების სისქე

მერყეობდა 0.9-1.2 მკმ ფარგლებში.

იქნა მომზადებული ფირეზის რენტგენოგადაღებულ 720-910K დიფრაქტოგრამები, რომლებმაც აჩვენეს, რომ ფუძეშრის ტემპერატურებზე წარმოიქმნებიან ერთფაზა პოლიკრისტალური ფირები, მხოლოდ ზოგიერთ შემთხვევაში შეიმჩნეოდა არეკვლის დამატებითი მაქსიმუმები, რომლებიც შეესაბამებოდნენ  $\mathrm{Tm}_2\mathrm{S}_3$  – ის მცირე ოდენობის ფაზებს და, როგორც ჩანს, მათ შემთხვევითი ხასიათი ჰქონდათ. ფუძეშრის ტემპერატურის დიაპაზონში 935-1120 K ფირები ერთფაზა იყო (ნახ. 36),



ნახ. 36. TmS-ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე - ლეკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,1 მკმ, ფუძეშრის ტემპერატურა - 980K)

ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ერთფაზოვნება ირღვეოდა და ფირებში კარგად ჩანდა Tm<sub>5</sub>S<sub>7</sub> ფაზა. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ფუძეშრის ოპტიმალური ტემპერატურაა 935-1120K. ნახ.37-ზე მოყვანილია ნადნობი კვარცის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე 980K ტემპერატურაზე დაფენილი ფირების ფოტოსურათები.



ნახ. 37. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირები (ფუმეშრეები მარცხნიდან მარჯვნივ: კვარცი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი. ფუმეშრის ტემპერატურა - 980K)

როგორც მოყვანილი ფოტოებიდან ჩანს, ყველა ფუძეშრეზე გაზრდილ ფირებს გააჩნიათ ერთგვაროვანი მუქი-ყვითელი შეფერილობა. რენტგენოდიფრაქტოგრამისა და შესამაბისი ელექტრონოგრამის ანალიზმა აჩვენა, რომ მიღებული ფირები ერთფაზაა და მათ გააჩნიათ NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,39 Å, რაც კარგ შესაბამისობაშია TmS-ის მოცულობითი კრისტალის მესრის პარამეტრთან a = 5,417Å [18]

რენტგენული მიკროზონდური ანალიზის მიხედვით ფირები შეიცავდნენ 50,2 ატ% ტულიუმს და 49,8 ატ% გოგირდს და როგორც რენტგენის მეორად სხივებში გადაღებულმა ზედაპირის სურათმა აჩვენა (ნახ. 38), ფირში ელემენტები განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.



ნახ. 38. TmS ფირის ზედაპირზე თულიუმის (ა) და გოგირდის (ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში (ფუძეშრე - ლეკოსაფირონიფირის სისქე - 1,1 მკმ, ფუძეშრის ტემპერატურა - 980 K) მაღალი გარჩევის უნარიანობის მქონე ელექტრონული სკანირებადი მიკროსკოპით გადაღებულ იქნა ფუძეშრის 980K ტემპერატურაზე დაფენილი TmS ზედაპირის სურათი, რომელიც მოყვანილია ნახ. 39-ზე. მიღებული სურათის სტატისტიკურმა დამუშავებამ აჩვენა, რომ ფირის მახასიათებელი ელემენტების ზომები მერყეობს 18 ნმ-დან 57-ნმ-ის

ფარგლებში. მახასიათებელი ელემენტების ~70% ზომები შეადგენს 32 ნმ-ს (ნახ.40). ეს მეტყველებს იმაზე, რომ ჩვენ საქმე გვაქვს ნაწილაკებთან, რომლის ზომებიც 100 ნმ-ზე ნაკლებია, რაც საშუალებას გვაძლევს ვთქვათ, რომ საქმე გვაქვს ნანოობიექტებთან.



ნახ. 39. მეორადი ელექტრონებით სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით მიღებული TmS-ის თხელი ფირის ზედაპირის სურათი (x120 000) (ფუძეშრე - ლეკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,1 მკმ, ფუძეშრის ტემპერატურა - 980K)



ნახ. 40. ნაწილაკების რაოდენობის განაწილება ზომების მიხედვით TmS ფირში (ფუძეშრე - ლეკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,1 მკმ)

ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ მახასიათებელი ელემენტების ზომები სხვა მუდმივი ტექნოლოგიური პარამეტრების შემთხვევაში (ამაორთქლებლის ტემპერატურა, ასაორთქლებელი მასალის შემადგენლობა მანძილი ფხვნილის მარცვლის ზომები, ამაორთქლებლიდან და ფუძეშრემდე) დამოკიდებულია ფუძეშრის ტემპერატურაზე. კერძოდ, ფუძეშრის ტემპერატურის შემცირებით ის მცირდება. ასე მაგალითად, ფუძეშრის 930 K ტემპერატურაზე მახასიათებელი მარცვლის ზომები 18 ნმის ტოლია, ხოლო ფუძეშრის 1115 K ტემპერატურაზე - 48 ნმ-ის (ნახ.41).



ნახ. 41. TmS ფირის მახასიათებელი ელემენტების ზომის დამოკიდებულება ფუმეშრის ტემპერატურისაგან

დაკვირვებებმა აჩვენეს, რომ მომზადებული ფირების მესრის პარამეტრი პირდაპირ კავშირშია ფირების მახასიათებელი ელემენტების მარცვლის ზომებთან. კერძოდ, მახასიათებელი ელემენტის ზომის შემცირებით მესრის პარამეტრი მცირდება, როგორც ეს კარგად ჩანს ნახ.42-დან.



ნახ. 42. TmS ფირის მესრის მუდმივას დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე

ფირის მესრის პარამეტრის შემცირება მახასიათებელი ელემენტების ზომის შემცირებასთან ერთად ალბათ აიხსნება იმ გარემოებით, რომ ზედაპირული დაჭიმულობის ძალები ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის წინ მეტ წნევას აწარმოებენ დიდი ზომის მახასიათებელი ელემენტების ზომებთან შედარებით, რაც ამცირებს მესრის პარამეტრის მნიშვნელობას. რაც შეეხება ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდით ფირის მახასიათებელი ელემენტების ზომების ზრდას ეს გარემოება ცნობილია სამეცნიერო ლიტერატურიდან მაგალითად ისეთი ცნობილი მასალის მაგალითზე, როგორიცაა ვერცხლი [64].

როგორც ზემოთ მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, ფუძერშრის ყველა ტემპერატურაზე დაფენილი ფირის მესრის პარამეტრი ნაკლებია, ვიდრე სამეცნიერო ლიტერატურიდან აღებული შესაბამისი მასალის მოცულობითი კრისტალების მესრის პარამეტრი. ასეთი მოვლენა შეიმჩნევა მაგალითად, კადმიუმისა და იტერბიუმისათვის [86], ვერცხლისათვის [87] და მას ავტორები ხსნიან ზედაპირული წნევის გავლენით განსაკუთრებით ისეთ ფირებში, რომლებიც შეიცავენ მცირე ზომის ნაწილაკებს.

ჰაერზე ცნობილია, რომ იმე-ს შენაერთები დაყოვნებისას ურთიერთქმედებებენ რა ჰაერის შემადგენელ ტენთან და სხვა აირებთან, შედიან მათთან ქიმიურ რეაქციაში, რაც განსაკუთრებით თხელ ფირებში არსებით გავლენას ახდენს მათ სხვადასხვა ფიზიკურ თვისებებზე. ჩვენს მიერ ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა აჩვენა, რომ მომზადებული ფირების ჰაერზე ლაბორატორიის პირობებში (ტენიანობა ~50-70%, ტემპერატურა ~300K) ~6 თვის დაყოვნების შემდეგ TmS-ის ფირების რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე გაჩნდა დამატებითი მაქსიმუმები (ნახ.43), რომლებიც შეესაბამება  $\mathrm{Tm_2O_2S_3}$  ფაზას. ჩატარებულმა ოჟე-სპექტრალურმა ანალიზმა დაადასტურა ეს მონაცემების და აჩვენა, რომ ზედაპირული ფენის სისქე 1 ნმ-მდეა.

მოყვანილი მონაცემები მეტყველებს იმაზე, რომ იმე-ს მონოსულფიდების მდგრადობა ატმოსფერულ ჰაერზე გაცილებით



ნახ. 43. TmS ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა ჰაერზე 6 თვის დაყოვნების შემდეგ (ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი,ფირის სისქე -1,1 მკმ, ფუძეშრის ტემპერატურა - 980K) მაღალია იმე-ს მონოანთიმონიდების მდგრადობაზე. ცნობილია, რომ ამ უკანასკნელი მასალის ფირის დაყოვნება ჰაერზე უკვე რამდენიმე დღის შემდეგ იწვევს მათი შეფერილობის და, შესაბამისად, შემადგენლობის ცვლილებას [88]. მოყვანილი მონაცემები მეტყველებს იმაზე, რომ იმე-ს მონოსულფიდების მდგრადობა ატმოსფერულ ჰაერზე გაცილებით მაღალია იმე-ს მონოანთიმონიდების მდგრადობაზე. ცნობილია, რომ ამ უკანასკნელი მასალის ფირის დაყოვნება ჰაერზე უკვე რამდენიმე დღის შემდეგ იწვევს მათი შეფერილობის და, შესაბამისად, შემადგენლობის ცვლილებას [88].

### 3.5. თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების მიღება

(TmX, Se, თულიუმის მონოჰალკოგენიდები სადაც x=S, Te) წარმოადგენენ სამოდელო ობიექტების ერთ-ერთ ჯგუფს, რომლებზედაც შიგა ხდება იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) და გარე გარსების შესწავლა. TmX ელექტრონების ურთიერთქმედების შემადგენლობის შენაერთები შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც სამარიუმის მონოჰალკოგენიდების SmS ანალოგიური მასალები. თულიუმის მონოსელენიდი წარმოადგენს შენაერთს, რომელშიც იშვიათმიწა ელემენტს გააჩნია ცვლადი ვალენტობა +2.75 [89, 54] და უკანასკნელ ხანებში ინტენსიურად მიმდინარეობს ამ მასალის თვისებების შესწავლა.

წინამდებარე ნაშრომში პირველად დამუშავებულ იქნა TmSe ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით.

კომპონენტების ორი დამოკიდებელი წყაროდან აორთქლების გამოყენეზისას როგორც თულიუმის, სელენის მეთოდის ასევე აორთქლებას ვაწარმოებდით ჯოულის ამაორთქლებლით. დაფენის პროცესში სელენის სწარმოებდა თულიუმისა და აორთქლება 1230К და 630К–ზე. შესაბამისად ამაორთქლებლების დაშორება ფუძეშრიდან შესაბამისად შეადგენდა ~40 და 35 მმ, ამაორთქლებლების ღერძების დახრის კუთხეები ფუძეშრის ნორმალის მიმართ ორივე ამაორთქლებლისათვის დაახლოებით ერთნაირი იყო და შეადგენდა  $\sim 40^{0}$ . ფირის დაფენის სიჩქარე იყო  $\sim 37 \text{\AA}$ /წმ. ფუძეშრის ტემპერატურას 800K-1110K ფარგლებში. მრავალრიცხოვანი ვცლიდით ცდებით დადგინდა, რომ თულიუმის მონოსელენიდის ფირის დაფენისათვის ფუძეშრის ოპტიმალური ტემპერატურაა ~1100 K.

საწყის მასალებად გამოყენებული იყო TyM-1 მარკის Tm, მასში კონტროლირებადი მინარევების შემდეგი შემცველობით: La - 0.03%, Fe -0.01%, Ca - 0.01%, Cu - 0.01% და Er, Yb და Lu ჯამური შემცველობით 0.1%, Ta, Mo ან Nb ჯამური შემცველობით 0.02%) და OCH მარკის სელენი, მირითადი მასალის შემცველობით 99.9999%.

დისკრეტული ვაკუუმურ–თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღებად გამოყენებული იყო წინასწარსინთეზირებული მოცულობითი კრისტალები, რომლებიც ჩვენს მიერ შეძენილ იქნა ჩინური კომპანიისაგან Rare Earth Bullion Ltd (Company No:08175229). მოცულობით კრისტალებს ვფქვავდით წვრილ მარცვლოვან დონემდე. ფხნილის მარცვლების ოპტიმალური ზომაა 85 – 100 მკმ. თუ მარცვლის

მკმ-ზე ნაკლებია, ისინი "ეწებებიან" ერთმანეთს ზომები 85 და ამაორთქლებელზე მიწოდებული ფხვნილის ნაკადი არათანაბარია, ფხვნილი ამასთან, ჭუჭყიანდება ღარი, რომლითაც მიეწოდება ამაორთქლებელს, საბოლოოდ აორთქლების პროცესი არაწონასწორული ხდება. როდესაც ფხვნილის ზომები ოპტიმალურზე მეტია მასალა ვერ გამოც ასწრებს აორთქლებას ამაორთქლებლიდან, რის იცვლება ორთქლის და, შესაბამისად, მიღებული ფირის სტექიომეტრიული შემადგენლობა.

განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ფუძეშრის ტემპერატურას, ცდებით დადგინდა, რომ ის უნდა შეადგენდეს ~620K მხოლოდ ასეთ ტემპრატურაზე გააჩნია ფირს მაღალი ადგეზია 🚽 ფუძეშრესთან. თუ ფუძეშრის ტემპერატურა ოპტიმალურზე ნაკლებია გაძნელებულია ფუძეშრეზე ადსორბირებული ატომების თანაბარი განაწილება და შეიმჩნევა მათ დაჯგუფება სხვადასხვა სისქის "კუნძულებად", ხოლო ოპტიმალურზე მაღალ ტემპერატურებზე ადგილი აქვს გამოლექილი ატომების მოწყვეტას ფუძეშრიდან და აორთქლებას. ამაორთქლებლის ოპტიმალური ტემპერატურაა ~2750K, დაშორება ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე 68 მმ, დაფენის სიჩქარე 70-85Å/წმ.

ნახაზ 44-ზე მოყვანილია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით დაფენილი TmSe-ის ფირის ფოტო.



ნახ. 44. ლეიკოსაფირონზე დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით დაფენილი TmSe-ის თხელი ფირი (ფირის სისქე 0,9მკმ)

მომზადებული ფირების ფაზური შემადგენლობის კონტროლი ხდებოდა რენგენოდიფრაქციული კვლევებით. ნახ. 45–ზე მოყვანილია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან მიღებული ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა, ხოლო ნახ.46-ზე დისკრეტული აორთქლებით მიღებული ფირის.



ნახ. 45. კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით მიღებული ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა



ნახ. 46. წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით მიღებული ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა

მოყვანილი რენტგენოდიფრაქტოგრამების შედარებიდან ჩანს, რომ დისკრეტული აორთქლებით მიღებული ფირების მაქსიმუმები უფრო მაღალია და წვრილი, რაც, ალბათ, მათი უფრო მაღალი კრისტალური სრულყოფითაა გამოწვეული.

### 3.6. ლანთანის ბისმუტთან შენაერთების ფირების მიღება

რომ ტექნიკაში განსაკუთრებულ როლს თამაშობენ ცნობილია, მნელდნობადი შენაერთები, რომლებსაც შეუძლიათ მუშაობა მაღალ მქონე ტემპერატურებზე. ასეთ საინტერესო თვისებების მასალებს მიეკუთვნება იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) ბისმუტიდები [57]. მაგრამ ყველა მათგანი სათანადოდ შესწავლილი არ არის. ასეთი ნაკლებად სხვა გამოკვლეული შენაერთებია ლანთანის ბისმუტიდები. იმე-ს ბისმუტიდებისაგან განსხვავებით, La-Bi მდგომარეობის დიაგრამა საკმაოდ დეტალურადაა აგებული [16]. დადგენილია, რომ ამ სისტემაში არსებობს შემდეგი შენაერთები: La $_2$ Bi La $_5$ Bi $_3$ , La $_4$ Bi $_3$ , LaBi და LaBi $_2$ . მოცემული ნაშრომის მიზანს წარმოადგენდა ამ შენაერთების ფირების მიღება სხვადასხვა ფუძეშრეზე და მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური თვისებების შესწავლა.

თხელი ფირების მიღებას ვაწარმოებდით კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით სხვადასხვა ფუძეშრეზე. ფუძეშრეებად გამოყენებული იყო სიტალის, ლეიკოსაფირონისა და მონოკრისტალური სილიციუმის მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის ფირფიტები ზომებით 15 x 8 x 0.5 მმ. ლანთანის აორთქლებას ვახდენდით ელექტრონულ-სხივური ამაორთქლებლით, ხოლო ბისმუტის – ჯოულის ამაორთქლებლით. საწყის მასალებად მარკის გამოყენებული იყო ЛаЭ-0 ლითონური ლანთანი Fe-ob შემცველობით – 0,02% და Ce, Pr და Nd ჯამური შემცველობით - 0,2% და Bi -0000 მარკის ბისმუტი, ძირითადი მასალი შემცველობით 99.9999%.

ჩვენს მიერ პირველად მიღებულ იქნა La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub> თხელი ფირები სხვადასხვა ფუძეშრეზე: სიტალი, ლეიკოსაფირონი, მონოკრისტალური სილიციუმი. მოცემულ ნაშრომში ვერ მოხერხდა ერთფაზა La<sub>2</sub>Bi ფირების მიღება ვერცერთ გამოყენებულ ფუძეშრეზე, ყველა მომზადებული ნიმუში ორ ან მეტ ფაზას შეიცავდა, როგორც ლითონური ლანთანის, ასევე სხვა ფაზების სახით, როგორც ეს ჩანს

ნახ.47-ზე მოყვანილი რენტგენოდიფრაქტოგრამიდან.



ნახ. 47. La<sub>2</sub>Bi მრავალფაზა ფირი (ფუძეშრე – ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე – 2,3 მკმ)

სამეცნიერო ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ  $La_2Bi$  მოცულობით კრისტალებს გააჩნიათ  $Zr_2Si_2$  ტიპის რომბული მესერი პარამეტრებით a = 4.58 Å, b = 16.67 Å და c = 4.31 Å [16]. დადგენილ იქნა დანარჩენი  $La_5Bi_3$ ,  $La_4Bi_3$ , LaBi და  $LaBi_2$  ერთფაზა კრისტალური ფირების დაფენის ოპტიმალური ტემპერატურული და გეომეტრიული რეჟიმები.

La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> თხელი ფირების მიღება. სამეცნიერო ლიტერატურიდან [16]. ცნობილია, რომ La-Bi სისტემაში არსებობს La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> შენაერთის მაღალ ტემპერატურული ფაზა, რომელიც მდგრადია 1570 – 1650K-ზე მაღალ ტემპერატურულ ინტერვალში. მას გააჩნია Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>ტიპის ჰექსაგონალური მესერი, პარამეტრებით a=9.591Å და c=6.709Å. რაც შეეხება დაბალტემპერატურულ ფაზას, მისი არსებობის შესახებ ლიტერატურაში სხვადასხვა აზრი არსებობს. [90] ნაშრომში გამოთქმულია მოსაზრება, რომ არსებობს La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> დაბალტემპერატურული ფაზა, რომელსაც გააჩნია ანტი- $U_3S_5$  ტიპის რომბული მესერი, ხოლო [91] ნაშრომის მიხედვით  $La_5Bi_3$ შენაერთს დაბალტემპერატურული ფაზა არ გააჩნია.

წინამდებარე ნაშრომში, ჩვენს მიერ მიღებულ იქნა La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> მაღალტემპერატურული ფაზა. დაფენის პროცესში ლანთანის ამაორთქლებლის დაშორება ფუძეშრიდან ტოლი იყო 50 მმ, ხოლო ბისმუტის – 75 მმ, ამაორთქლებლების ღერძების დახრის კუთხეები ფუძეშრის ნორმალის მიმართ შეადგენდა დაახლოებით 40<sup>0</sup> და 57<sup>0</sup>

შესაზამისად ლანთანისა და ბისმუტისათვის. ერთფაზა ნიმუშები მიღებულ იქნა შემდეგ ტემპერატურულ რეჟიმებზე:  $T_{La} = 1895 K$ ,  $T_{Bi}$ =1050K და  $T_{\sigma}$ =1120K. მიღებული ფირების სისქე მერყეობდა 0.8 - 2.1 დიაპაზონში. ფირის ზრდის სიჩქარე 639 ~65 Å/6ð. ტოლი იყო რენტგენული მიკროანალიზის მონაცემებით ფირები შეიცავდნენ 62,4 ატ% La და 37,6 ატ% Bi. ნახ.48-ზე მოყვანილია სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>-ის ფირის ფოტო.



ნახ. 48. La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>-ის სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი თხელი ფირი (ფირის სისქე - 0,9 მკმ)

ნახ.49–ზე მოყვანილია სიტალის ფუძეშრეზე მიღებული თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



ნახ. 49. La $_5$ Bi $_3$  თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე — სიტალი, ფირის სისქე — 1.8 მკმ)

მიღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამის მიხედვით  $La_5Bi_3$  ფირებს გააჩნიათ ჰექსაგონალური მესერი პარამეტრებით a = 9.58 Å და c = 6.70 Å, რაც კარგ შესაბამისობაშია მოცულობითი კრისტალის მესრის პარამეტრებთან [16].

ზემოთ მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ,

რომ ფუძეშრის ტემპერატურებზე იქნა ე.წ. დაბალ მიღებულ "არაწონასწორული" მაღალტემპერატურული ფაზა. სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილია ანალოგიური შემთხვევები. მაგალითად, იქნა ოთახის ტემპერატურაზე მიღებულ ბერილიუმის მაღალტემპერატურული ფაზის შესაბამისი ფირი β-Be, კობალტის მაღალტემპერატურული ფაზის შესაბამისი ფირი - β-Co [92] და ა.შ. თხელ ფირებში შესაძლებელია დაფიქსირდეს ისეთი ფაზებიც, რომლებიც დამახასიათებელი არ არის მასიური კრისტალებისათვის. მაგალითად იმე-ს ფირებში (Gd, Tm, Dy) შეიძლება მიღებულ იქნას წახნაგცენტრირებული სტრუქტურის მესერი ნაცვლად ჰექსაგონალურისა მასიურ კრისტალებში [93]. როგორც სხვადასხვა ლითონებზე ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენეს "უჩვეულო" ფაზის წარმოქმნა თხელ ფირებში უფრო ხშირად დამახასიათებელია ისეთი ელემენტებისათვის, რომლებსაც გააჩნიათ პოლიმორფული გადასვლები ტემპერატურის ან წნევის ცვლილებით. როგორც წესი, ეს ისეთი ლითონებია, რომლებსაც გააჩნიათ შეუვსებელი ელექტრონული გარსები.

თხელ ფირებში "უჩვეულო" ფაზის წარმოქმნის შესაძლო მიზეზი [94] ნაშრომში. ავტორებმა გამოთქვეს პირველად დადგენილ იქნა მოსაზრება, რომ მეტასტაბილური ფაზების გაჩენა თხელ ფირებში დაკავშირებულია ფაზური წონასწორობის პირობების შეცვლასთან. ეს ცვლილება კავშირშია თავისუფალი ენერგიის ცვლილებასთან, რაც განპირობებულია ფირში ზედაპირის დიდი ხვედრითი წილით. ასე მაგალითად, თუ მასიურ კრისტალში ორი შესაძლო მოდიფიკაციიდან მოცემულ პირობებში წონასწორულია I ფაზა, რომელსაც ნაკლები თავისუფალი ენერგია აქვს ვიდრე II-ს, მაშინ მართებულია ტოლობა F1<F2, რაც შეეხება თხელ ფირებს, ეს უტოლობა ზედაპირული ენერგიის გათვალისწინებით შეიძლება პირიქით შეიცვალოს.

$$F_1 + \frac{\sigma_1}{L} > F_2 + \frac{\sigma_2}{L}$$
 (3.15)

შესაბამისად ფირებში, სადაც

$$L < L^* = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{F_1 - F_2}$$
(3.16)

უნდა დაფიქსირდეს II ფაზა. აქ  $F_1$  და  $F_2$  თავისუფალი ენერგიებია შესაბამისად I და II ფაზებისათვის.  $\sigma_1$  და  $\sigma_2$  არის შესაბამისად I და II ფაზების თავისუფალი ზედაპირული ენერგიები. L - ფირის სისქეა. L\* - არის "ფირის კრიტიკული სისქე", რომლის მიღწევისას ნიმუშში უნდა მოხდეს II ფაზიდან I ფაზაში გადასვლა (ამ თვალსაზრისით სისქე თერმოდინამიკური პარამეტრია, როგორიცაა ისეთივე წნევა და ტემპერატურა). ზედაპირული ენერგია განაპირობებს ფაზური გადასვლის დამოკიდებულებას ფაზის ზომაზე ან ფირის სისქეზე. ვთქვათ, I ფაზა არსებობს დაბალ ტემპერატურებზე, ხოლო II მაღალზე. წონასწორობის წერტილში ორი ფაზის თერმოდინამიკური პოტენციალის ტოლობის პირობას ფირებისათვის, ან მცირე ზომის კრისტალისათვის, ჩაწერილს ზედაპირული ენერგიის გათვალისწინებით, შემდეგი სახე აქვს:

$$H_1 - TS_1 + \frac{\sigma_1 A}{V} = H_2 - TS_2 + \frac{\sigma_2 A}{V}$$
 (3.17)

სადაც S და H შესაბამისად ერთეულ მოცულობაში ენტროპია და ენტალპიაა: A - ზედაპირის ფართი; V - მოცულობა.

მასიური კრისტალებისათვის შეიძლება ბოლო წევრები უგულებელვყოთ და ამიტომ

$$H_1 - T_0 S_1 = H_2 - T_0 S_2 \qquad (3.18)$$

ან აქედან

$$S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T_0}$$
 (3.19)

 $\mathrm{H_1}-\mathrm{H_2}=\mathrm{Q}$  და წარმოადგენს გადაასვლის სითბოს. მაშინ გვაქვს

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T_0}$$
 (3.20)

თუ ამ უკანასკნელს ჩავსვამთ (3)-ში, მივიღებთ

$$1 - \frac{T}{T_0} = (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{A}{QV}$$
 (3.21)

ფირისათვის ცნობილია, რომ A/V  $=rac{2}{L}$ , მაშინ საბოლოოდ

$$1 - T/T_0 = \frac{2}{LQ}$$
(3.22)  
so  $T_0 - T = 2(\sigma_1 - \sigma_2) \frac{T_0}{QL}$ (3.23)

ნებისმიერი ფორმის კრისტალისათვის A/V =  $\frac{a_1}{2r}$  (სფეროსა და კუბისათვის  $a_1 = 6, r$  – სფეროს რადიუსი ან კუბის წიბოს სიგრძე), მაშინ

$$T_0 - T = a_1(\sigma_1 - \sigma_2) \frac{T_0}{Q_{2r}}$$
 (3.24)

ფაზური გადასვლის ტემპერატურის ცვლილება შეიძლება არსებითი იყოს. პროცესისათვის  $\sigma_1-\sigma_2pprox 10^2$ დნობის ასე მაგალითად, ერგი/სმ²,  $Q_{\rm s}=3\cdot 10^9$  ერგი/სმ<sup>3</sup>. როცა სისქე L pprox 40Å,  $\Delta {
m T}pprox rac{1}{6}{
m T}_{
m S_0}$  , მაშინ დნობის ტემპერატურა მცირდება ასეული და ათეული გრადუსებით. ნაწილაკების ზრდას თან უნდა ახლდეს ფაზური გადასვლები. ამასთანავე, რთული პოლიმორფიზმის შემთხვევაში მოდიფიკაციის შეცვლა უნდა ხორციელდებოდეს იგივე თანმიმდევრობით, როგორც ეს ხდება ტემპერატურის შემცირების დროს. მაგრამ რეალური პროცესების დროს საკმაოდ ალბათურია გარდაქმნის პროცესის დაყოვნება, რადგანაც გარდაქმნის სიჩქარე განპირობებულია წონასწორული ფაზის ჩანასახების ატომის წარმოქმნის ალბათობითა და დიფუზიური აქტივობით. დროს დაგვიანების ხდება საწყისი ფაზის გარდასახვის ასეთი ეპიტაქსიური აღწარმოება.

ამრიგად, თხელ ფირებში არაწონასწორული ფაზების წარმოქმნის ყველაზე ალბათურ მიზეზს წარმოადგენს ფირების მომზადების საწყის ეტაპზე ნაწილაკების ზომის სიმცირე, რომლებიც წარმოიქმნებიან საწყის სტადიაში, ფირების მიღების რაც განაპირობებს ფაზურ წონასწორობაზე ზედაპირული ენერგიის არსებით გავლენას. ამ მოვლენას შეიძლება ეწოდოს ფაზური ზომითი ეფექტი. მაგრამ იმ შემთხვევაშიც 30, როდესაც ახალი ფაზები არ წარმოიქმნება, კუნძულოვანი ფირების კრისტალური აგებულება შეიძლება აგებულებისაგან, განსხვავდებოდეს მასიური კრისტალის ვინაიდან ფირის მესრის პერიოდები ნაკლები უნდა იყოს მასიური კრისტალის პერიოდეზზე. ამრიგად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ წინამდებარე ნაშრომში La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> მაღალტემპერატურული ფაზის ფორმირება ფუძეშრის ანალოგიურად, დაბალ ტემპერატურაზე ხდება იმ მექანიზმების

რომლებიც ზემოთ აღწერილია ლითონური ფირებისათვის.

 $La_4Bi_3$  თხელი ფირების მიღება. ფირების დაფენისას ლანთანის ამაორთქლებლის დაშორება ფუმეშრიდან ტოლი იყო 54 მმ, ხოლო ბისმუტის - 70 მმ. ამაორთქლებლების ღერმების დახრის კუთხეები ფუმეშრის ნორმალთან ლანთანისათვის ტოლი იყო 38<sup>0</sup>, ბისმუტისათვის -55<sup>0</sup> . დაფენის ტემპერატურული რეჟიმები შეადგენდა:  $T_{La} = 1880$  K,  $T_{Bi} = 1065$  K და  $T_g = 1110$  K. დაფენის საშუალო სიჩქარე ტოლი იყო ~50 Å/წმ. სხვადასხვა ექსპერიმენტში მიღებული ფირების სისქე მერყეობდა 0,6 -1,9 მკმ ფარგლებში. ფირები შეიცავდნენ 57,1 ატ% La-ს და 42,9 ატ% Bi-ს. მიღებული ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა მოყვანილია ნახ. 50 - ზე.



ნახ. 50. La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე - მონოკრისტალური სილიციუმი, ფირის სისქე - 1,8 მკმ)

ნახ.51-ზე მოყვანილია ლეიკოსაფირონზე დაფენილი La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>-ის თხელი ფირის ფოტო.

როგორც ცნობილია, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> მასიურ კრისტალებს გააჩნიათ ანტი-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ტიპის კუბური მესერი, პარამეტრით a=9.77 Å [16]. ჩვენს მიერ ექსპერიმენტულად მიღებული რენტგენოდიფრაქციული მონაცემებით La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> ფირებს ასევე გააჩნიათ ანტი – Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a=9.71 Å, რაც, როგორც ვხედავთ, კარგ შესაბამისობაშია მოცულობითი კრისტალის მონაცემებთან.



ნახ. 51. ნახ.49. მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილი ${
m La_4Bi_3}$ -ის თხელი ფირი

**LaBi ფირების მიღება.** ფირების მიღებისას ლანთანის ამაორთქლებლის ტემპერატურა შეადგენდა  $T_{La}$ =1890 K, ბისმუტის -  $T_{Bi}$ =1060 K და ფუძეშრის -  $T_g$ =1130 K. ლანთანის ამაორთქლებლის ღერძის დახრის კუთხე ფუძეშრის ნორმალის მიმართ ტოლი იყო 45<sup>0,</sup> ხოლო დაშორება - 62მმ. ანალოგიური პარამეტრები ბისმუტის ამაორთქლებლისათვის შესბამისად შეადგენდა 59<sup>0</sup> და 77 მმ-ის. ფირების დაფების სიჩქარე ტოლი იყო ~78 Å/წმ, ხოლო სისქე -0,7-2,2 მკმ. ნახაზ 52-ზე მოყვანილია სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი LaBi-ის სურათი.



ნახ. 52. LaBi-ის თხელი ფირის სურათი (სურათი გადაღებულია ვაკუუმური კამერიდან გამოღებისთანავე)

ნახ.53-ზე მოყვანილია LaBi სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა, რომლის ინდიცირებამ აჩვენა, რომ მესერი. ფირებს გააჩნიათ მარილის სუფრის ტიპის კუბური ამ რენტგენოდიფრაქტოგრამით გათვლილმა მესრის პარამეტრმა შეადგინა a=6,52 Å. ცნობილია, რომ ლანთანის მონობისმუტიდების მოცულობით კრისტალებს ასევე სუფრის მარილის ტიპის კუბური მესერი აქვთ პარამეტრით a=6,57 [16]. როგორც ვხედავთ, ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების მონაცემები კარგ შესაბამისობაშია LaBi მოცულობითი კრისტალის მონაცემებთან.



ნახ. 53. LaBi თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე - სიტალი, ფირის სისქე - 2,0 მკმ)

რენტგენულმა მიკროზონდურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები 50.0 ატ% ლანთანს და 50.0 ატ % ბისმუტს, რაც იმაზე შეიცავენ რომ მიღეზული ფირეზის მეტყელებს, შემადგენლობა ახლოსაა სტექიომეტრიულთან. LaBi მომზადებულ ფირებზე რენტგენის მეორად ზედაპირის სხივებში გადაღებულ იქნა გამოსახულება, რომელიც მოყვანილია ნახ. 54-ზე. როგორც სურათიდან ჩანს, ფირის შემადგენელი კომპონენტები ზედაპირზე განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.



ნახ. 54. ნახ.52 La (ა) და Bi (ბ) განაწილება LaBi ფირის ზედაპირზე რენტგენის მეორად სხივებში

დაკვირვებამ გვიჩვენა, რომ LaBi ფირების ჰაერზე რამოდენიმე ათეული საათით დაყოვნება იწვევს მათი შეფერილობის ცვლილებას, რაც რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე აისახება დამატებითი მაქსიმუმების წარმოქმნით, კერძოდ, ფირში ადგილი აქვს BiLaO<sub>3</sub> ფაზის გაჩენას (ნახ.55).



ნახ. 55. LaBi ფირის ჰაერზე დაყოვნების შემდეგ გადაღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ჰაერზე დაყოვნების ხანგრძლივობა 70 სთ)



ჰაერზე დაყოვნებული ფირების ფოტო მოცემულია ნახ.56-ზე.

ნახ. 56. LaBi-ის თხელი ფირი (სურათი გადაღებულია ჰაერზე 70 სთ დაყოვნების შემდეგ)

 $LaBi_2$  ფირების მიღება.  $LaBi_2$ შენაერთის ქიმიური შემადგენლობიდან გამომდინარე, დაფენის პროცესში საჭიროა კომპონენტების ატომებს შორის 1:2 თანაფარდობის დაცვა. მრავალრიცხოვანმა ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ დაფენის ოპტიმალური ტემპერატურული რეჟიმებია:  $T_{La} = 1880$  K,  $T_{Bi} = 1055$  K და  $T_g = 1125$  K, ხოლო დაფენის ოპტიმალური გეომეტრიული პარამეტრებია: ლანთანისა და ბისმუტის ამაორთქლებლების ღერძების დახრა ფუძეშრის ნორმალის მიმართ, შესაბამისად, 57<sup>0</sup> და 50<sup>0</sup>, ხოლო მათი დაშორება ფუძეშრიდან 73 მმ და 65 მმ. ფირების ზრდის სიჩქარე ტოლი იყო 65 Å/წმ, ფირების სისქე შეადგენდა 0,4-1,5 მკმ-ს.

ნახ.57-ზე ნაჩვენებია LaBi<sub>2</sub> ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა, რომელიც დაფენილ იქნა ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე.



ნახ. 57. LaBi<sub>2</sub> ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,5 მკმ)

ექსპერიმენტული რენტგენოდიფრაქტოგრამების ინდიცირებამ აჩვენა, რომ მომზადებულ ფირს გააჩნია LaBi2 ტიპის რომბული მესერი, მესრის მუდმივების გათვლილი მნიშვნელობებია a = 6.17 Å, ხოლო b = 6.04 Å, c = 17.83 Å, თუ გავითვალისწინებთ, რომ სამეცნიერო ლიტერატურის მონაცემებით  $LaBi_2$  მოცულობით კრისტალებს ასევე გააჩნიათ რომბული მესერი პარამეტრებით a=6.176 Å, b=6.058 Å, c=17.89Å, [16], შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების მახასიათებლები კარგ თანხვედრაშია მოცულობითი კრისტალის მონაცემებთან. რენტგენულმა მიკროზონდურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები შეიცავენ 33,2 ატ% ლანთანს და 66.8 ატ % ბისმუტს, რაც იმაზე მეტყელებს, რომ ფირების შემადგენლობა მიღებული ახლოსაა სტექიომეტრიულთან.

ნახ.58 მოყვანილია ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი LaBi<sub>2</sub>-ის თხელი ფირის სურათი.



ნახ. 58. ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი LaBi<sub>2</sub>-ის თხელი ფირი

### 3.7. ელექტრო-საკონტაქტო მოედნების დაფენის ტექნოლოგია

კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო-ემმ-ს გასაზომად საჭიროა ფირებზე ელექტროსაკონტაქტო მოედნების შექმნა, ვინაიდან იმე-ს ჰალკოგენიდებსა და ბისმუტიდებზე ომური კონტაქტების შექმნა ისეთი სარჩილავი მასალებით, როგორებიც პრაქტიკაში ხშირად გამოიყენება (კალა, ინდიუმი და სხვა) შეუძლებელია, რადგანაც მათ არ გააჩნიათ საჭირო ადგეზია ფირთან. ექსპერიმენტალურად დადგენილ იქნა, რომ ომური კონტაქტების შექმნა შესაძლებელია ფირებზე ორფენიანი უბნების შექმნით, კერძოდ გასაზომ ფირზე ჯერ უნდა დაეფინოს ქრომის ფენა, ხოლო შემდეგ- სპილენძის. აღმოჩნდა, რომ სპილენძის პირადაპირ დაფენა ფირზე არაეფექტურია ვინაიდან მას ფირთან ცუდი ადგეზია გააჩნია. ქრომს კი კარგი ადგეზია აქვს როგორც ფირის მასალასთან, ისე სპილენმთან. საკონტაქტო მოედნების დასაფენად ფირის ზედაპირზე ვაფიქსირებდით სათანადო კონფიგურაციის ნიღაბს და შემდეგ ფირს ვამაგრებდით ფუძეშრის გამახურებალზე, რომელიც განთავსებული იყო ვაკუუმური კამერის შესაბამის სექტორში (ნახ.16). ამის შემდეგ კამერაში ვქმნიდით ~  $10^{-6}$  მმ.ვწყ.სვ ვაკუუმს, ვახურებდით ფირს ~650 –  $700^{\circ}$ C ვაყოვნებდით მას 30-45 წთ-ის გამნავლობაში და ამის შემდეგ ფოლფრამის სპირალური ამაორთქლებლებიდან, რომლებშიც წინასწარ ჩატვირთული იყო ქრომის და სპილენძის ნატეხები, ვაფენდით ჯერ ქრომის ფენას, ხოლო შემდეგ სპილეძის. ქრომისა და სპილენძის ფენების სისქე დაახლოებით ერთნაირი იყო და შეადგენდა 0,8-1.0 მკმ-ს. გამოყენებული იყო ПР-ЭРХ 99,9 მარკის ქრომი, ქრომის შემცველობით 99,9 % და Cu 5N მარკის სპილენძი, სპილენძის შემცველობით 99,999 %. სპილენძის საკონტაქო მოედანზე ელექტროფიზიკური გაზომვებისათვის საჭირო სპილენძის მავთულების მირჩილვას ვახდენდით კალის მეშვეობით.

#### 3.8. III თავის დასკვნები

მოცემულ თავში წარმოდგენილი მასალის საფუძველზე შეიძლება გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნები:

1) პირველად დამუშავებულია  $Tm_2S_3$  და TmS თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარსინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით, TmSe თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წინასწარსინთეზირებული მასალის წყაროდან და დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდებით,  $La_4Bi_3$ ,  $La_5Bi_3$ , LaBi და LaBi<sub>2</sub> თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით.

ნაჩვენებია, რომ ფუძეშრის მასალა (ნადნობი კვარცი, მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს მომზადებული ფირების კრისტალურ სტრუქტურასა და ფაზურ შემადგენლობაზე.

 გატარებულია Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ფირების ლეგირება სილიციუმის ატომებით მყარი ფაზიდან.

3) ჩატარებულია მომზადებული ფირების რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული ანალიზი. ნაჩვენებია, რომ  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  – ის ფირებს გააჩნიათ  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  – ის ტიპის კუბური მესერი, მესრის მუდმივათი a = 12,44 Å, TmS-ის ფირებს - NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,39 Å, TmSe-ის ფირებს ასევე გააჩნიათ NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,62 Å , La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> – ის ფირებს - ჰექსაგონალური მესერი პარამეტრებით a=9.58 Å და c=6.70 Å, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> – ის ფირებს - ანტი-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ტიპის კუბური მესერი, პარამეტრით a=9.71 Å, LaBi-ის ფირებს - NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი, პარამეტრით a = 5,62 Å, ხოლო LaBi<sub>2</sub> – ის ფირებს გააჩნიათ რომბული მესერი, მესრის მუდმივებით a = 6.17Å, b=6.04Å, c=17.83Å.

 4) რენტგენული მიკროზონდური ანალიზის მიხედვით ყველა მომზადებული ფირის შედგენილობა ახლოსაა სტექიომეტრიულთან.

კერძოდ: Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის ფირები შეიცავენ 40,1 ატ% Tm და 59,9 ატ% S, TmS-ის ფირები - 50,2 ატ% Tm და 49,8 ატ% S, TmSe-ის ფირები - 50,1 ატ% Tm და 49,9 ატ% S, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>-ის ფირები - 62,4 ატ% La და 37,6 ატ% Bi, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> -ის ფირები - 57,1 ატ% La და 42,9 ატ% Bi, LaBi-ის ფირები - 50,0 ატ% La და 50 ატ% Bi, LaBi<sub>2</sub> -ის ფირები - 33,2 ატ% La და 66.8 ატ% Bi.

5) შესწავლილია Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TmS და LaBi-ის ფირების ზედაპირზე შემადგენელი კომპონენტების Tm, S და Bi-ის განაწილება რენტგენის მეორად სხივებში. ნაჩვენებია, რომ ელემენტები განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.

მასკანირებელი 6) მეორადი ელექტრონებით მიკროსკოპით TmS-ის ფირის ზედაპირული სურათი, რომლის გადაღებულ იქნა დამუშავებამ აჩვენა, რომ ფირის მახასიათებელი სტატისტიკურმა ზომები მერყეოზს 18 ნმ-დან 57 ელემენტების ნმ-მდე, ამასთან მახასიათებელი ელემენტების ~70%-ის ზომები შეადგენს 32 ნმ-ს.

7) ნაჩვენებია, რომ მუდმივი ტექნოლოგიური პარამეტრების შემთხვევაში TmS-ის ფირების მახასიათებელი ელემენტების ზომები დამოკიდებულია ფუძეშრის ტემპერატურაზე. კერძოდ, ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდით ის იზრდება. ასევე ნაჩვენებია, რომ ფირის მესრის მუდმივა მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების გაზრდით იზრდება.

# სილიციუმით ლეგირებული θ-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის თხელი ფირების ფოტოელექტრული და ელექტროფიზიკური თვისებები. TmS, TmSe და LaBi ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებები

წინამდებარე თავში მოყვანილია სილიციუმით ლეგირებული თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირების კუთრი ელექტროწინაღობისა და თერმო ემმ-ს ტემპერატურული და ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულების კვლევის შედეგები. ამავე თავში მოცემულია TmS-ის, TmSe-ისა და LaBi-ის ელექტროფიზიკური და TmSe-ის ოპტიკური თვისებების გაზომვის მონაცემები.

# 4.1 სილიციუმით ლეგირებული θ-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებები

ტემპერატურულ ინტერვალში 95 – 500 K გაზომილ იქნა სილიციუმით ლეგირებული θ-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის თხელი ფირების კუთრი წინაღობისა და თერმოემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

ნახ.59-ზე მოყვანილია კუთრი წინაღობის ნატურალური ლოგარითმის დამოკიდებულება შებრუნებულ ტემპერატურაზე. როგორც ნახაზიდან ჩანს მრუდს გააჩნია მხოლოდ ერთი წრფივი უბანი ~ 300 – 500K ტემპერატურულ შუალედში. წრფივი უბნის დახრის კუთხის ტანგენსის მეშვეობით დადგენილ იქნა θ-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის ფირში სილიციუმის მინარევული ატომის იონიზაციის ენერგია, ის ტოლია ~ 0.32 ევ-ის.

ნახ.60-ზე მოყვანილია ლეგირებული ფირის დიფერენციალური თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება 95 – 500 K ტემპერატურულ შუალედში. როგორც ნახაზიდან ვხედავთ, ტემპერატურის გაზრდით ოთახის ტემპერატურამდე თერმო ემმ საკმაოდ სწრაფად



ნახ. 59. სილიციუმით ლეგირებული ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირის კუთრი წინაღობის ლოგარითმის დამოკიდებულება შებრუნებულ ტემპერატურაზე

იზრდება და შემდეგ ზრდის ტემპი რამდენადმე ნელდება. ტემპერატურული დამოკიდებულების ასეთი ხასიათი და სიდიდე კარგ შესაბამისობაშია [95,96] ნაშრომის მონაცემებთან, თუმცა უნდა აღვნიშნოთ, რომ თერმო ემმ-ს მექანიზმის ახსნა მოითხოვს დამატებითი კვლევების ჩატარებას.



ნახ. 60. დიფერენციალური თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

შესწავლილ იქნა ლეგირებული ფირების ფოტოგამტარებლობისა და ფოტოელექტრომამოძრავებელი ძალის სპექტრალური დამოკიდებულება

ენერგიათა უბანში 0 – 3.5 ევ და ტემპერატურულ შუალედში ფოტონების 95 – 300 K. ფოტოელექტრული პარამეტრების ყველა რიცხობრივი მონაცემი გაანგარიშებულ იქნა ფოტონების ტოლი რაოდენობისათვის, რომლებიც შეესაბამებოდნენ დაცემული გამოსხივების 0.13 ვტ/სმ<sup>2</sup> ინტენსივობას. ნახ.61-ზე მოყვანილია ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური 95K-ზე, ნახ.62-ზე დამოკიდებულების მრუდი ხოლო ოთახის ნახ.63-ზე ემმ-ს ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია სპექტრალური ფოტო დამოკიდებულება 95 K - ზე.



ნახ. 61. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება 95K-ზე

ცნობილია, რომ დიელექტრიკულ მასალებში, რომლებიც არ ავლენენ ფოტოაქტივობას (ასეთ მასალებს მიეკუთვნება თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდი), შესაძლებელია მნიშვნელოვანი ფოტომგრძნობიარობის მიღწევა კომპენსირებული აქცეპტორული მდგომარეობების შექმნით [97]. თუმცა, ჩვენს შემთხვევაში, სილიციუმი ქმნის მხოლოდ დონორულ ცენტრებს და მაღალი ფოტომგრძნობიარობა და ფოტო ემძ ალბათ უნდა მივაწეროთ კომპენსირებული აქცეპტორული დონეების არსებობას. აქცეპტორული დონეები ტულიუმის ერთნახევრიან სულფიდში გამოწვეული უნდა იყოს კათიონურ ქვემესერში ვაკანსიების არსებობით. როგორც ცნობილია [46], იშვიათმიწა ელემენტების ერთნახევრიან ჰალკოგენიდებში კათიონური მესრის ყოველი მეცხრე კვანძი ვაკანტურია. შესაბამისად, შეიძლება აკრძალულ ჩავთვალოთ, რომ Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — ის ზონაში არსებობს ღრმა დონე, აქცეპტორული ფოტომგრძნობიარობა მინარევული 30 განისაზღვრება მინარევეზის დონორული შეყვანით, რომლებიც წარმოადგენენ ფოტომატარებლების ერთ-ერთ წყაროს და დიდ გავლენას ახდენენ ფოტოპროცესებში არსებული აქცეპტორული მდგომარეობების როლზე.



ნახ. 62. ფოტოგამტარებლობის სპეტრალური დამოკიდებულება 300 K -ზე

ნახ.61-63 ჩანს, რომ როგორც ფოტოგამტარობის, ასევე ფოტო ემძს სპექტრალური დამოკიდებულების მრუდებზე ~ 0.51 ევ-ზე არსებობენ კარგად გამოკვეთილი პიკები. უნდა ვივარაუდოთ, რომ ეს პიკები შეესაბამებიან სილიციუმის დონორული დონის ძირითად ენერგიას. ამას გარდა (ნახ.62 პიკი უნდა იყოს 0.47 ევ) 95 K-ზე 0,47 ევ -ზე შეიმჩნევა უფრო დაბალი ინტენსივობის პიკი, რომელიც ტემპერატურის გაზრდით ქრება.



ნახ. 63. ფოტო ემძ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება 95 K-ზე

შესაძლებელია დავუშვათ, რომ ეს უკანასკნელი პიკი დაკავშირებული იყოს სილიციუმის დონორული დონის აღგზნებასთან. შესაბამისად, ინტერვალი სილიციუმის პირველ აგზნებულ და ძირითად მდგომარეობებს შორის შეადგენს 0.51- 0.47 = 0,04 ევ.

გრძელტალღოვან კიდესთან ფოტოგამტარებლობის სიხშირული დამოკიდებულება ახლოსაა ექსპონენციალურთან, რაც მეტყველებს იმაზე, რომ Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ში შთანთქმის კოდის ფორმირებაში მონაწილეობას არ იღებენ ელექტრონების პირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლები.

როგორც სპეციალურად ჩატარებულმა ცდებმა აჩვენეს, სილიციუმით ლეგირებული თულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის რამდენიმე ათეულჯერ (სულ ჩატარებულ იქნა 185-მდე ცდა) გახურება-გაცივების ციკლი 95-500 K ტემპერატურულ ინტერვალში არ იწვევს ფირის საწყისი მაღალი კუთრი წინაღობის აღდგენას და ფოტომგრმნობიარობის დაკარგვას, რაც პერსპექტიულს ხდის ლეგირებული ფირების გამოყენებას ფოტომგრმნობიარე სტრუქტურების შესაქმნელად.

## 4.2. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები

ოთახის ტემპერატურაზე TmS-ის თხელ ფირებზე გაზომილ იქნა კუთრი წინაღობისა ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება და მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე. ნახ.64-ზე მოყვანილია კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება მარცვლის მახასიათებელ ზომებზე. როგორც ვხედავთ, მახასიათებელი ზომების გაზრდით კუთრი წინაღობა იზრდება, იქნა ასევე გაზომილ წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის დამოკიდებულება მარცვლის ზომებზე, რომელმაც აჩვენა, რომ მარცვლის ზომების გაზრდით წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტიც იზრდება  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  -ωνδ 50  $\cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>-θω<sub>0</sub> (5νb.65).



ნახ. 64. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში



ნახ.65. ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში

TmS-ის ჩვენს მიერ მომზადებულ ფირებზე ოთახის ტემპერატურაზე ჰოლის გაზომილ იქნა მუდმივას დამოკიდებულება მარცვლის მახასიათებელი წაწილაკების ზომებზე (წახ. 66). ჰოლის მუდმივას გააჩნია უარყოფითი ნიშანი, რაც მუთითებს იმაზე, რომ მუხტის გადამტანებს წარმოადგენენ ელექტრონები. როგორც ნახაზიდან ვხედავთ, რომ მარცვლის ზომების გაზრდა იწვევს ჰოლის მუდმივას გაზრდას. ერთზონიანი მიახლოებით დათვლილ იქნა ელექტრონების კონცენტრაცია (ნახ.67), როგორც ნახაზიდან ჩანს, მარცვლის ზომების გაზრდა იწვევს ელექტრონების კონცენტრაციის შემცირებას, რაც, თავის მხრივ, ზრდის წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის სიდიდეს.



ნახ. 66. ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში



ნახ. 67. ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე TmS ფირებში

ამრიგად, ჩატარებული გაზომვებიდან ჩანს, რომ თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრები ძლიერ არის დამოკიდებული ფირების შემადგენელი მარცვლების ზომებზე.

TmS ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების მახასიათებელი მარცვლის ზომებზე დამოკიდებულების ზემოთ ნახსენები ხასიათის ცალსახა ახსნა ჯერ-ჯერობით შეუძლებელია და მოითხოვს დამატებითი ექსპერიმენტების ჩატარებას.

## 4.3. თულიუმის მონოსელენიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებები

ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილ იქნა TmSe-ის ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების კუთრი წინაღობისა და მუხტის მატარებლების ძვრადობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე (ნახ.68, ნახ.69). კუთრი წინაღობის გაზომვის შედეგების საფუძველზე აგებულ იქნა კუთრი ელექტროგამტარობის ფირის სისქეზე დამოკიდებულების გრაფიკი (ნახ.70). ჰოლის მუდმივას გაზომვებმა აჩვენეს, რომ ყველა ფირი ელექტრონული გამტარებლობის იყო.



ნახ. 68. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე TmSe-ის თხელ ფირებში



ნახ. 69. მუხტის მატარებლების ძვრადობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე TmSe-ის თხელ ფირებში



ნახ. 70. კუთრი ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე TmSe-ის თხელ ფირებში

ნახ.70–დან ჩანს, რომ ფირის სისქის გაზრდით კუთრი ელექტროგამტარობა ჯერ იზრდება ~200 ნმ სისქისთვის, ხოლო სისქის შემდგომი გაზრდა ელექტროგამტარობის სიდიდეს არ ცვლის. ანალოგიურ სიტუაციას აქვს ადგილი ელექტრონების ძვრადობისთვისაც.

ბუნებრივია დავუშვათ, რომ კუთრი ელექტროგამტარობისა და

<u>ძვრადობის სისქის მიხედვით ზრდის ერთ-ერთი მიზეზია კლასიკური</u> ზომითი რომელიც დაკავშირებულია ეფექტი, ინტერფეისებზე დიფუზიური გაბნევის შემცირებასთან ფირის სისქის ზრდისას. ამდენად, ჩვენ ჩაგვეტარებინა თეორიული შევეცადეთ გათვლები ფუკსზონდგეიმერის კლასიკური ზომითი ეფექტის გამოყენებით [98-100]. ეს თეორია შეიცავს ორ დამოუკიდებელ პარამეტრს: ფარდობას d/l, სადაც d ფირის სისქეა, l კი - ელექტრონის თავისუფალი განარბენის სიგრძე და სარკულობის პარამეტრს p, რომელიც ახასიათებს იმ ელექრონების წილს, რომლებიც დრეკადად აირეკლებიან ფირის ზედაპირიდან. p სიდიდე შეიძლება იცვლებოდეს 0-დან (მთლიანად დიფუზური გაბნევა) 1–მდე (მთლიანად სარკული გაბნევა). უკანასკნელ შემთხვევაში ზომითი ეფექტი არ დაიმზირება. ფუკს-ზონდგეიმერის თეორიაში გაკეთებულია რამდენიმე დაშვება: განიხილება ლითონი, რომელსაც სფერული ფერმის დონე გააჩნია და 1 იზოტროპიულია, რომელიც არაა დამოკიდებული ფირის სისქეზე, ერთნაირია ითვლება, რომ р პარამეტრი მუდმივია და ორივე ზედაპირისათვის, დამოკიდებული არაა ფირის სისქეზე, ზედაპირზე დაცემის კუთხეზე და ელექტრონის ტრაექტორიზე.

გამოცდილებამ აჩვენა, რომ თეორია და ექსპერიმენტი ერთმანეთს საკმაოდ კარგად ემთხვევა თუ სრულდება პირობა d > 10 ნმ-ზე, ხოლო თუ ფირი ძალიან თხელია, თუნდაც ის უწყვეტი იყოს, გამტარობა უფრო სწრაფად იცვლება, ვიდრე ეს გამომდინარეობს ფუკს-ზონდგეიმერის თეორიიდან, თუ დავუშვებთ, რომ p იცვლება 0-დან 1-მდე. მისი ერთ-ერთი მიზეზი შეიძლება იყოს ის, რომ ძალიან მცირე სისქის ფირებისათვის ადგილი აქვს სტრუქტურის დამოკიდებულებას სისქეზე და თავისუფალი განარბენის სიგრძის მუდმივობის პირობა არ სრულდება.

ფუკს-ზონდგეიმერის თეოორის მიხედვით, სამართლიანია ფორმულა:

$$\frac{\sigma_{\rm d}}{\sigma_{\infty}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{\rm d}{\rm l} \ln\left(\frac{\rm l}{\rm d}\right), \qquad \qquad \frac{\rm d}{\rm l} \ll 1$$

სადაც  $\sigma_{\infty}$  არის უსასრულოდ დიდი სისქის ფირის ელექტროგამტარობა. ამ ფორმულაში p და l პარამეტრების შერჩევით აგებულ იქნა  $\sigma(d)$ 

რომ ის დამოკიდებულება, ისე, მაქსიმალურად დაახლოებოდა ექსპერიმენტის შედეგებს. ამასთან  $\sigma_\infty$  მნიშვნელობად აღებულ იქნა ჩვენს სქელი d=700 მიერ გამოკვლეული ყველაზე ფირის 69 ფირის ელექტროგამტარობა  $\sigma_{\infty}$  = 328 (ომი $\cdot$ სმ) $^{-1}$ . ყველაზე კარგი დამთხვევა ექსპერიმენტსა და გათვლებს შორის მიიღება, როდესაც p=0,61±0.01 და l=0,98±0.01 ∂<sub>3</sub>∂.

ნახ.69-დან ჩანს, ფირის მცირე სისქეებისათვის d<180 ნმ კუთრი ელექტროწინაღობა უფრო სწრაფად მცირდება, ვიდრე ეს გამომდინარეობს თეორიიდან. ეს შეიძლება აიხსნას შემდეგი სამი ფაქტორით:

ჯერ ერთი ფუკს-ზონდგეიმერის თეორია არ ითვალისწინებს მთელი რიგი ფაქტორების გავლენას, ვინაიდან საკმაოდ მიახლოებული თეორიაა.

ელექტროგამტარობის მნიშვნელობა მეორეც, დაბალი მცირე სისქეებისას დიდ სისქეებთან შედარებით, შეიძლება იმით აიხსნას, რომ ფირის ზრდის საწყის სტადიაზე დიდია დეფექტების რაოდენობა, რადგან ზრდა ხდება კუნძულისებრი მექანიზმით. ფირის სისქის კუნძულისებრი მექანიზმი იცვლება არხიანი მექანიზმით, მომატებისას როდესაც კუნძულები ერთმანეთს უკავშირდება არხებით, რომლებიც განაპირობებენ მუხტების გადატანას მთელი ფირის მასშტაბით [101]. ფირის სისქის გაზრდა ბუნებრივია იწვევს კუნძულებს შორის ფორების შევსებას შესაბამისად, ელექტროგამტარობისა თანდათან და და ძვრადობის გაზრდას, მანამ, სანამ არ მიიღება მთლიანი ფირი. ასე მაგალითად, [101] ნაშრომის მიხედვით ექსპერიმენტალურად დადგინდა, რომ კრიტიკული სისქე d $_{
m c}$ , რომელზედაც მიიღება არხიანი სტრუქტურა ტყვიის მონოსელენიდისათვის შეადგენს 5.5 წმ. მთლიანი ფირის მიღების შემდეგ სტრუქტურული ფაქტორის გავლენა ელექტროგამტარობასა და მუხტის მატარებლების ძვრადობაზე არსებითად მცირდება.

მესამე ფაქტორი, რომელმაც შეიძლება გამოიწვიოს გადახრა ფუკს-
ზონდგეიმერის თეორიიდან, არის ზომითი კვანტური ეფექტების გაჩენა, რომლებიც თავს იჩენენ მაშინ, როდესაც ფირის სისქე თანაზომადია მუხტის გადამტანების დებროილის ტალღის სიგრძის. ამ ფაქტორის გავლენამ შეიძლება გამოიწვიოს ოსცილაციები კინეტიკური კოეფიციენტების სისქეზე დამოკიდებულების მრუდებზე.

უკანასკნელ ხანებში გარკვეული ყურადღება ექცევა თულიუმის მონოსელენიდის ოპტიკური თვისებების შესწავლას [102]. ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა შუალედში 0,5-4 ევ შესწავლილ იქნა TmSe-ის ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების შთანთქმის სპექტრი (ნახ. 71).



ნახ. 71. TmSe-ის თხელი ფირის შთანთქმის სპექტრი

როგორც ნახაზიდან ჩანს, კარგადაა გამოკვეთილი შთანთქმის ოთხი ზოლი:  $E_1, E_2, E_3$  და  $E_4$  შესაბამისად, ენერგიების მაქსიმუმებით 1,1 ევ, 1,9 ევ, 2,9 ევ და 3,4 ევ. თულიუმის მონოსელენიდის ზონური აგებულების სქემა ცნობილი არ არის. თუ ამ შემთხვევაში ვისარგებლებთ [53] ნაშრომში სამარიუმის მონოჰალკოგენიდების ანალიზისათვის გამოყენებული ეფუძნება მეთოდიკით, რომელიც მეტფესელის მიერ ევროპიუმის მონოჰალკოგენიდებისათვის მოყვანილი ზონური აგებულების სქემას და კალციუმის დიფტორიდისა და სტრონციუმის ბიკარბონატის და სხვა კრისტალებში მინარევის სახით შეყვანილი ორვალენტიანი სამარიუმის იონის შთანთქმის სპექტრს [103, 104], მოცემული სქემის მიხედვით,  $E_1$  და  $E_2$  ენერგიები განპირობებულია 4f ელექტრონების ელექტრონული გადასვლებით 5d $(t_{2g})$  ქვეზონაში, რომელსაც თავის მხრივ გააჩნია მდგომარეობის სიმკვრივის ორი მაქსიმუმი.  $E_3$  და  $E_4$  ენერგიების მქონე ზოლი დაკავშირებულია ელექტრონულ გადასვლებთან ზედა 5d $(e_g)$ ქვეზონაზე, რომელსაც ასევე გააჩნია მდგომარეობის სიმკვრივის ორი მაქსიმუმი, რომელიც განპირობებულია სპინ-ორბიტალური გახლეჩვით (ნახ.72).



ნახ. 72. Sm<sup>+2</sup>-ის ენერგეტიკული დონეების სქემა სამარიუმის მონოჰალკოგენიდებში.

[105] ნაშრომში მოყვანილია სამარიუმის მონოჰალკოგენიდების შთანთქმის სპექტრის მცირედით განსხვავებული ინტერპრეტაცია. კერმოდ, 4f<sup>5</sup>5d სრული ჰამილტონიანი სამარიუმის ორვალენტიანი იონის აგზნებული მდგომარეოსათვის ასე ჩაიწერება:  $H = H (0) + H_{33}(d) + H_{gm}(t) + H$  $u_{m.}(f) + H_{200.}(f,d) + H_{um.}(d) + H_{33.}(f), u_{3003} + H_{33.}, H_{200.} + u_{33.}, H_{300.} + u_{33.}$ ჰამილტონიანში შესაბამისად კრისტალური ველის ელექტროსტატიკური სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედების განზიდვის წვლილს. [106] ნაშრომის თანახმად შეიძლება ბოლო სამი წევრი უგულებელვყოთ. პირველი მიახლოებით შეიძლება ასევე უკუვაგდოთ H სო.(f) წევრი, ვინაიდან f ელექტრონების სპინ - ორბიტალური კავშირი ალბათ მცირეა. კულონური ურთიერთქმედება ნაწილობრივ ხსნის 4f<sup>5</sup> კულონური ურთიერთქმედების გადაგვარებას, ქმნის რა სეკსტეტებს <sup>6</sup>H, <sup>6</sup>F და <sup>6</sup>P.

ყოველივე ზემოთ ნათქვამის გათვალისწინებით ErTe -ის შთანთქმის სპექტრების იდენტიფიკაცია შეიძლება მოხდეს შემდეგი ელექტრონული გადასვლებით ძირითადი 4f<sup>6</sup>(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>) მდგომარეობიდან: E<sub>1</sub> - 4f<sup>6</sup>(<sup>6</sup>H)5d(t<sub>2g</sub>), E<sub>2</sub> -4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>F)5d(t<sub>2g</sub>), E<sub>3</sub> - 4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>H)5d(e<sub>g</sub>), E<sub>4</sub> - 4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>F)5d(e<sub>g</sub>) მდგომარეობებზე.

## 4.4. ლანთანის ბისმუტიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები

ელექტროფიზიკური გაზომვების ჩასატარებლად მომზადებულ ფირებზე დაფენილ იქნა ორფენიანი (ქრომი, სპილენძი) საკონტაქტო მოედნები, რომელზედაც სარჩილავ მასალად დასმულ იქნა კალა. საკონტაქტო მოედნების სახე ნაჩვენებია ნახ.73.



ნახ. 73. LaBi ფირი საკონტაქტო მოედნებით.

მომზადებულ ფირებზე ტემპერატურულ დიაპაზონში 95 – 500 K გაზომილ იქნა კუთრი წინაღობისა და თერმო-ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. გაზომვის შედეგები მოყვანილია შესაბამისად ნახ.74 და ნახ.75-ზე. გარდა ამისა, ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილ იქნა თერმო ემმ, კუთრი წინაღობა და ჰოლის მუდმივა. ერთზონიანი მატარებლების მიახლოებით გაანგარიშებულ იქნა მუხტის ჰოლის მუდმივასა კონცენტრაცია და ძვრადობა. და თერმო-ემд-ს ნიშნის მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ყველა მომზადებული

ფირი ელექტრონული გამტარობისაა.

ნახ.74-დან ჩანს, რომ ტემპერატურის გაზრდით ყველა ფირის კუთრი წინაღობა იზრდება, ამასთან LaBi ფირის წინაღობა რამდენადმე სწრაფად, ხოლო დანარჩენი ფირების LaBi<sub>2</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> ნელა და წრფივად.



ნახ. 74. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე<br/>  $\bullet$  - LaBi,  $\,\circ$  - LaBi2,  $\times$  - La4Bi3  $\Delta$  - La5Bi3



ნახ. 75. თერმო ემძ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე • - LaBi, • - LaBi<sub>2</sub>, × - La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>  $\Delta$  - La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>

რაც შეეხება თერმო-ემმ-ს LaBi და La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> ფირების თერმო-ემმ-ს აბსოლუტური მნიშვნელობები ტემპერატურის გაზრდით არაწრფივად მცირდება, ხოლო LaBi<sub>2</sub> და La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> ფირების – სუსტად და წრფივად იზრდება (ნახ.75).

ცხრილი 11

ბისმუ- ტიდები	α, მკვ/გრად	კუთრი წინაღობა ρ, 10 <sup>−4</sup> , ომი∙სმ	ჰოლის მუდმივა R <sub>H</sub> , სმ <sup>3</sup> /კ	ელექტრონების კონცენტრაცია n, სმ <sup>-3</sup>	ელექტრონების ძვრადობა μ, სმ²/ვ ⋅ წმ
La <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	- 4.1	0.2	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{21}$	6.42
La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-16.0	0.5	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{22}$	2.06
LaBi	-15.1	0.8	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{21}$	21.3
LaBi <sub>2</sub>	-5.9	1.1	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{21}$	12.0

 $La_5Bi_3$ ,  $La_4Bi_3$ , LaBi,  $LaBi_2$  ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრები ოთახის ტემპერატურაზე

მოყვანილი გაზომვის შედეგები მეტყველებს, რომ ყველა მომზადებული ფირი თავიანთი ელექტროფიზიკური თვისებებით ახლოსაა ლითონურთან.

სამწუხაროდ, ფირების მასალების ზონური სტრუქტურის სურათი ცნობილი არაა და, ამდენად, მიღებული შედეგების უფრო ზუსტი და ცალსახა ინტერპრეტაცია გამნელებულია.

# 4.5. თულიუმის ერთნახევრიანი და მონოსულფიდების, თულიუმის მონოსელენდის, ლანთანის ბისმუტიდების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება ექცევა ფირების მექანიკურ სიმტკიცის შესწავლას, ვინაიდან, ხშირად ფირებს, რომლებსაც საინტერესო ელექტრული, ოპტიკური და სხვა პარამეტრები გააჩნიათ, ხასიათდებიან დაბალი მექანიკური სიმტკიცით, რაც ზღუდავს მათ გამოყენებას. ფირების მექანიკური თვისებების სრულყოფილად შესასწავლად აუცილებელია გაანალიზებულ იქნას მექანიკური თვისებების კავშირი ფირების სტრუქტურასთან, ფუმეშრის მასალასთან, ფირის ზრდის საწყის სტადიაზე მიმდინარე პროცესებთან და ა.შ. არსებობს ფირების მექანიკური სიმტკიცის მრავალი მეთოდი, რომელთაგან ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული მეთოდია მექანიკური მეთოდი.

ფირების მექანიკურ სიმტკიცესა და მათ ფუძეშრეზე მიკრობადობის ხარისხზე შეიძლება ვიმსჯელოთ იმ მუშაობის მიხედვით, რომელიც საჭიროა ფუძეშრიდან მასზე დაფენილი ფირის მთლიანად გადახეხვისათვის, სწორედ ამაზეა დაფუძნებული მექანიკური მეთოდი. ამ მეთოდის განსახორციელებელი დანადგარის სქემა მოყვანილია ნახ. 76-ზე.



ნახ. 76. სრული გახეხვის მეთოდით ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესასწავლი დანადგარის სქემა: 1-მასიური ფილა; 2-საკვლევი ნიმუში; 3-დგარი; 4-ზამბარა; 5-დისკო; 6-ღერო; 7-ელექტრო ძრავა; 8-ელექტრო საცეცები; 9- ელექტრული კვების ბლოკი

საკვლევი ფირი (2) მაგრდება მასიურ ფილაზე (1). ფირს ზემოდან ეყრდნობა (6) ღერო, რომლის ქვედა ბოლოზე დამაგრებულია ზამშის ფენა, მასზე წასმულია ალმასის პასტა. ღერო იტვირთება მის ზემოთ დამონტაჟებულ (5) დისკზე სხვადასხვა წონის საწონების განთავსებით. სპეციალური მექანიზმით (ძრავი 7 და ცეცები 8) ხდება მასიურ ფილაზე დამაგრებული ფირის გადაადგილება წინ და უკან გადატანითი მოძრაობით და ითვლება გასმათა რიცხვი, რომელიც საჭიროა ფირის სრული გახეხვისათვის. მიღებული შედეგების შედარების საიმედოობის მიზნით ექსპერიმენტები ტარდება ერთი და იგივე სისქის ფირებზე ერთსა და იმავე დატვირთვის პირობებში.



დანადგარის სურათი მოცემულია ნახ.77-ზე.

ნახ. 77. სრული გახეხვის მეთოდით ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესასწავლი დანადგარი

ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ფუძეშრეზე მომზადებული TmS, TmSe, LaBi ფირების მექანიკური სიმტკიცე. ყველა ჩამოთვლილი ფირი მიღებულ იქნა ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. ფირების სისქე და დატვირთვა ერთნაირი იყო და, შესაბამისად, შეადგენდა 0,9მკმ-ს და 250 გრამს. მიღებული შედეგები მოყვანილია ცხრილ 12-ში და ნახ.78-ზე.

ცხრილი 12

TmSe-ის, TmS-ისა და LaBi-ის სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე

m of old	ფირის სისქე, მკმ		გასმათა რიცხვი სრული გადახეხვისათვის		
ფიოის შემადგენლობა		დატვირთვა,გ	ფუძეშრე სილიცი- უმი	ფუძეშრე სიტალი	ფუძეშრე ლეიკოსა- ფირონი
TmSe	0,9	250	29-33	42-45	57-59
TmS	0,9	250	41-43	54-56	70-73
LaBi	0,9	250	49-52	65-68	81-84



ნახ. 78. TmSe, TmS და LaBi-ის სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე

როგორც ნახ.78-დან ჩანს, ერთსა და იმავე მასალის ერთსა და იმავე ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე იზრდება მიმდევრობით TmSe – TmS – LaBi. რაც ალბათ გამოწვეულია ფუძეშრისა და ფირების სითბური გაფართოების კოეფიციენტებს შორის სხაობის შემცირებით ამავე თანმიმდევრობით (ცხრილი 13). რაც უფრო ნაკლებია სხვაობა ფუძეშრისა და ფირის სითბური გაფართოების კოეფიციენტებს შორის, მით უფრო ნაკლები დეფექტები წარმოიშვება ფირში დაფენის ტემპერატურიდან ოთახის ტემპერატურემდე გაცივების დროს, რაც, როგორც ჩანს, საბოლოოდ გავლენას ახდენს ფირების ფარდობით მექანიკური სიმტკიცეზე.

ნახ.78-დან ასევე ჩანს, რომ ერთი და იგივე მასალის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე იზრდება ფუძეშრის მასალისაგან დამოკიდებულებით მიმდევრობით სილიციუმი - სიტალი ლეიკოსაფირონი. კერძოდ, ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე გაცილებით მაღალია, ვიდრე სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების, ხოლო სიტალის ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეს გააჩნია საშუალედო

შენაერთი	სითბური გაფართოების კოეფიციენტი, α, 10 <sup>-6</sup> გრად <sup>-1</sup>	საშუალო მნიშვნელობა ტემპერატურათა ინტერვალისათვის, K	ლიტერა- ტურა
TmSe	18,6	300-950	[107]
TmS	14,6	300-800	[107]
LaBi	11,9	300-980	[108]
კვარცი	1.4	300-850	[109]
სილიციუმი	2,54	300-1050	[109]
სიტალი	4,1	298-573	[109]
ლეიკოსაფირონი	8,1	298-573	[109]

სითბური გაფართოების კოეფიციენტები

მნიშვნელობა. ეს ფაქტი შეიძლება დაკავშირებული იყოს იმ გარემოებასთან, რომ საფირონის სითბური გაფართოების კოეფიციენტი უფრო ახლოსაა მასალების სითბური გაფართოების კოეფიციენტებთან, მაშინ, როდესაც ანალოგიური სიდიდეების განსხვავება სილიციუმისათვის მეტია, ხოლო სიტალისათვის - საშუალედო.

მოცემულ ნაშრომში შესწავლილ იქნა თულიუმის მონოსელენიდის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული და კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. კერძდ, ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე აღნიშნული მეთოდებით დავაფინეთ 0,7 მკმ სისქის ფირი და დავთვალეთ სრული გადახეხვისათვის საჭირო გასმათა რაოდენობა 200 გრამი დატვირთვის პირობებში (ცხრილი 14).

როგორც ცხრილ 14-დან და ნახ.79-დან ჩანს, წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით მომზადებული ფირის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე თითქმის 40%-ით აღემატება კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით დაფენილი ფირის

#### ცხრილი 14

სხვადასხვა მეთოდით ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი TmSe-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე

ფირის მიღების მეთოდი	ფირის შემადგენლობა	ფირის სისქე, მკმ	დატვირთვა, გ	გასმათა რიცხვი სრული გადახეხვისათვის
კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლება	TmSe	0,7	200	67
დისკრეტული აორთქლება	TmSe	0,7	200	115



ნახ. 79. ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე სხვადასხვა მეთდით დაფენილი TmSe-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე (ფირების სისქე - 0,7 მკმ, 1- ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლება, 2 - წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურთერმული აორთქლება)

ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეს. ასეთი განსხვავების ერთ-ერთი შესაძლო ვარიანტი შეიძლება იყოს ის გარემოება, რომ, როგორც რენტგენოდიფრაქციულმა კვლევებმა აჩვენეს (იხ. გვ. 118), დისკრეტული აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების კრისტალური მესერი უფრო სრულყოფილია, ვიდრე კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების მესერი.

#### 4.6. IV თავის დასკვნები

მეოთხე თავში აღწერილი Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ის ლეგირებული ფირების, ასევე TmS, TmSe, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub>-ის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლის შედეგები შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი დასკვნების სახით:

 შესწავლილია Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> -ის სილიციუმის ატომებით ლეგირებული ფირების კუთრი წინაღობისა და თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე 95-500K ინტერვალში, ასევე ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება ფოტონების ენერგიათა 0 – 3.5 ევ უბანში თხევადი აზოტისა და ოთახის ტემპერატურებზე.

კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდიდან დადგენილია, რომ სილიციუმის მინარევის იონიზაციის ენერგია შეადგენს 0.32 ევ.

ნაჩვენებია, რომ სილიციუმით ლეგირებული Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> -ის ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრები ხასიათდებიან მაღალი მდგრადობით გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ 95-500K ტემპერატურულ ინტერვალში. კერძოდ, 185-მდე გახურება-გაცივების ციკლი გავლენას არ ახდენს ელექტროფიზიკურ პარამეტრების სიდიდეზე და ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ხასიათზე.

2) ოთახის ტემპერატურაზე შესწავლილია TmS-ის ფირების წინაღობის ტემპერატრული კოეფიციენტისა და მუხტის მატარებლების ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ფირის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე. ნაჩვენებია, რომ ფირის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების გაზრდით წინაღობის ტეპერატურული კოეფიციენტი იზრდება, ხოლო მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია მცირდება.

3) ოთახის ტემპერატურაზე 50-500 ნმ სისქის TmSe-ის ფირებისათვის შესწავლილია კუთრი ელექტროგამტარობისა და მუხტის მატარებლების ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე. ნაჩვენებია, რომ ფირის სისქის ზრდისას 200ნმ-მდე კუთრი ელექტროგამტარობა და

მუხტის მატარებლების - ელექტრონების ძვრადობა იზრდება, ხოლო შემდეგ 500 ნმ-მდე მუდმივი რჩება. ახსნილია ასეთი დამოკიდებულების მექანიზმი.

4) ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა 0,5-4 ევ უბანში შესწავლილია TmSe-ის ფირების შთანთქმის სპექტრი, ნაჩვენებბია, რომ ის შეიცავს ოთხ ზოლს ენერგიების მაქსიმუმებით 1,1 ევ, 1,9 ევ, 2,9 ევ და 3,4 ევ. ჩატარებულია მიღებული შედეგების ანალიზი.

5) 95-500K ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია  $La_5Bi_3$  – ის,  $La_4Bi_3$  – ის, LaBi-ისა და  $LaBi_2$ -ის ფირების კუთრი ელექტროწინაღობისა და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. ნაჩვენებია, რომ ყველა ფირის კუთრი წინაღობა ტემპერატურის გაზრდით იზრდება. ამასთან, ტემპერატურის გაზრდით  $La_5Bi_3$  -ის და  $LaBi_2$  -ის ფირების თერმო ემმ იზრდება, ხოლო  $La_4Bi_3$ -ის და LaBi-ის ფირების - მცირდება.

6) ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილია  $La_5Bi_3$  – ის,  $La_4Bi_3$  – ის, LaBi-ისა და  $LaBi_2$ -ის ფირების ჰოლის მუდმივა. ერთზონიანი მიახლოებით გათვლილია ელექტრონების კონცენტრაცია და ძვრადობა. ნაჩვენებია, რომ ყველა მომზადებული ფირი თავიანთი ელექტროფიზიკური თვისებებით ახლოსაა ლითონურთან.

7) სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) დაფენილი TmSe - TmS - LaBi ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ ერთი და იგივე მასალის ერთსა და იმავე ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე იზრდება მიმდევრობით: TmSe - TmS - LaBi. დადგენილია, რომ ერთი და იგივე მასალის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე დამოკიდებულია ფუძეშრის მასალაზე და იზრდება მიმდევრობით სილიციუმი - სიტალი - ლეიკოსაფირონი.

ასევე სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული

TmSe-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ დისკრეტული აორთქლებით მიღებული ფირების მექანიკური სიმტკიცე ~40%-ით აღემატება ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლებით მიღებული ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეს.

#### დასკვნები

ნაშრომში შესრულებული სამუშაოს შედეგები შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი ძირითადი დასკვნების სახით:

1) პირველად დამუშავებულია  $Tm_2S_3$ -ის და TmS-ის თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით, TmSe-ის ტექნოლოგია ფირების მიღების კომპონენტების ორი თხელი დამოუკიდებელი წყაროდან და წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდებით,  $La_4Bi_3$  ის,La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> -ის, LaBi-ისა და LaBi<sub>2</sub> -ის თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლეზის მეთოდით.

ნაჩვენებია, რომ ფუძეშრის მასალა (ნადნობი კვარცი, მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს მომზადებული ფირების კრისტალურ სტრუქტურასა და ფაზურ შემადგენლობაზე.

ჩატარებულია  ${
m Tm_2S_3}$  -ის ფირების ლეგირება სილიციუმის ატომებით მყარი ფაზიდან.

2) ჩატარებულია მომზადებული ფირების რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული ანალიზი. ნაჩვენებია, რომ  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  -ის ფირებს გააჩნიათ  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ -ის ტიპის კუბური მესერი, მესრის მუდმივათი a = 12,44 Å, TmS-ის ფირებს - NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,39 Å, TmSe-ის ფირებს ასევე გააჩნიათ NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,62 Å, La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> -ის ფირებს - ჰექსაგონალური მესერი პარამეტრებით a=9.58 Å და c=6.70 Å, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> -ის ფირებს - ანტი-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a=9.71 Å, LaBi-ის ფირებს - NaCl-ის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით a = 5,62 Å, bოლო LaBi<sub>2</sub> -ის ფირებს გააჩნიათ რომბული მესერი, მესრის მუდმივებით a = 6.17 Å, b=6.04 Å, c=17.83Å.

3) რენტგენული მიკროზონდური ანალიზის მიხედვით ყველა

მომზადებული ფირის შემადგენლობა ახლოსააა სტექიომეტრიულთან, კერძოდ:  $Tm_2S_3$ -ის ფირები შეიცავენ 40,1 ატ% Tm და 59,9 ატ% S, TmS-ის ფირები - 50,2 ატ% Tm და 49,8 ატ% S, TmSe-ის ფირები - 50,1 ატ% Tm და 49,9 ატ% S,  $La_5Bi_3$ -ის ფირები - 62,4 ატ% La და 37,6 ატ% Bi,  $La_4Bi_3$  -ის ფირები - 57,1 ატ% La და 42,9 ატ% Bi, LaBi-ის ფირები - 50,0 ატ% La და 50 ატ% Bi,  $LaBi_2$  -ის ფირები - 33,2 ატ% La და 66.8 ატ% Bi.

4) შესწავლილია  $Tm_2S_3$ -ის, TmS-ისა და LaBi-ის ფირების ზედაპირზე შემადგენელი კომპონენტების - Tm, S, La და Bi-ის განაწილება რენტგენის მეორად სხივებში. ნაჩვენებია, რომ ელემენტები განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.

5) მეორადი ელექტრონებით მასკანირებელი მიკროსკოპით გადაღებული TmS-ის ფირის ზედაპირული სურათის სტატისტიკურმა დამუშავებამ აჩვენა, რომ ფირის მახასიათებელი ელემენტების ზომები მერყეობს 18 ნმ-დან 57 ნმ-მდე, ამასთან მახასიათებელი ელემენტების ~70%ის ზომები შეადგენს 32 ნმ-ს.

ნაჩვენებია, რომ სხვა მუდმივი ტექნოლოგიური პარამეტრების შემთხვევაში TmS-ის ფირების მახასიათებელი ნაწილაკების ზომები ტემპერატურაზე. დამოკიდებულია ფუძეშრის კერძოდ, ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდით ის იზრდება. ნაჩვენებია, რომ ასევე მახასიათებელი წაწილაკების ზომების გაზრდით ფირის მესრის მუდმივა იზრდება.

6) 95-500K ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> -ის სილიციუმის ატომებით ლეგირებული ფირების კუთრი წინაღობისა და თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდიდან დადგენილია, რომ სილიციუმის მინარევის იონიზაციის ენერგია შეადგენს 0.32 ევ.

95 და 300 K ტემპერატურებზე, ფოტონების ენერგიათა უბანში 0 – 3.5 ევ შესწავლილია ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება.

ნაჩვენებია, რომ სილიციუმით ლეგირებული Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> -ის ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრები ხასიათდებიან მაღალი მდგრადობით გახურება-გაცივების ციკლის მიმართ 95-500K ტემპერატურულ ინტერვალში. კერძოდ, 185-მდე გახურება-გაცივების ციკლი გავლენას არ ახდენს ელექტროფიზიკურ პარამეტრების სიდიდეზე და მათი ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ხასიათზე.

7) ოთახის ტემპერატურაზე შესწავლილია TmS-ის ფირების წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტისა და მუხტის მატარებლების ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ფირის მახასიათებელი ნაწილაკების ზომებზე. ნაჩვენებია, რომ მახასიათებელი ნაწილაკების ზომების გაზრდით წინაღობის ტეპერატურული კოეფიციენტი იზრდება, ხოლო მუხტის მატარებლების კონცენტრაცია მცირდება.

8) ოთახის ტემპერატურაზე შესწავლილია 50-500 ნმ სისქის TmSe-ის ფირების კუთრი ელექტროგამტარობისა და მუხტის მატარებლების ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ფირის სისქეზე. ნაჩვენებია, რომ ფირის სისქის ზრდისას 200 ნმ-მდე კუთრი ელექტროგამტარობა და მუხტის მატარებლების ძვრადობა იზრდება, ხოლო შემდეგ 500 ნმ-მდე მუდმივი რჩება. ახსნილია ასეთი დამოკიდებულების მექანიზმი.

ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა 0,5-4 ევ უბანში შესწავლილია TmSe-ის ფირების შთანთქმის სპექტრი. ნაჩვენებია, რომ ის შეიცავს ოთხ ზოლს ენერგიების მაქსიმუმებით 1,1 ევ, 1,9 ევ, 2,9 ევ და 3,4 ევ. ჩატარებულია მიღებული შედეგების ანალიზი.

9) 95-500K ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LaBi და LaBi<sub>2</sub>-ის ფირების კუთრი ელექტროწინაღობისა და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. ნაჩვენებია, რომ ყველა ფირის კუთრი წინაღობა ტემპერატურის გაზრდით იზრდება. ამასთან, ტემპერატურის გაზრდით La<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> -ისა და LaBi<sub>2</sub>-ის ფირების თერმო ემმ იზრდება, ხოლო La<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> და LaBi-ის ფირების - მცირდება.

ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილია La $_5$ Bi $_3$ , La $_4$ Bi $_3$ , LaBi და LaBi $_2$ -ის

ფირების ჰოლის მუდმივა. ერთზონიანი მიახლოებით გათვლილია ელექტრონების კონცენტრაცია და ძვრადობა. ნაჩვენებია, რომ ყველა მომზადებული ფირი თავიანთი ელექტროფიზიკური თვისებებით ახლოსაა ლითონთან.

10) სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) დაფენილი TmSe, TmS და LaBi-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ ერთსა და იმავე მასალის ერთსა და იმავე ფუძეშრეზე ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე იზრდება დაფენილი მიმდევრობით: TmSe – TmS - LaBi. დადგენილია, რომ ერთი და იგივე მასალის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე დამოკიდებულია ფუძეშრის მასალაზე და იზრდება მიმდევრობით სილიციუმი სიტალი ლეიკოსაფირონი. ასევე სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და წინასწარ დისკრეტული სინთეზირებული მასალის ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული TmSe-ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ დისკრეტული აორთქლებით მიღებული ფირების მექანიკური სიმტკიცე ~40%-ით აღემატება ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლებით მიღებული ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეს.

#### დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ

#### შრომებში:

1) Teteloshvili M., Jabua Z.,Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T.,Davitadze K. Production of thulium sesquisulfide thin films by discrete evaporation and their mechanical properties. Abstracts. International conferens "Nanosensory systems and nanomaterials". Tbilisi, Georgia, June 6-9, 2013, p.74.

2) Teteloshvili M.G., Jabua Z. U., Gigineishvili A. V., Iluridze G. N., Minashvili T. A., Davitadze K. D. Fabrication of thulium sesquisulfide films by discrete evaporation and their mechanical properties. GEN, №1 (т. 69), 2014, с. 42-44.

3) Джабуа З. У., Тетелошвили М. Г., Гигинеишвили А. В. Технология наноплёнок моносульфида Тулия. GEN, №2 (т. 70), 2014, с. 88-89.

4) Jabua Z., Teteloshvili M., Gigineishvili A. Technology of Tulium monosulfide nanofilms. Abstracts. International Conference "Tbilisi-Spring-2014". "Nuclear radiation nanosensors and nanosensory systems". Tbilisi, Georgia, 6-9 March, 2014, p.92.

5) Jabua Z., Teteloshvili M., Gigineishvili A. Tecnology of Tulium monosulfide nanofilms. Abstracts. 3<sup>rd</sup> International Conference "Nanotecnologies". October 20-24, 2014, Tbilisi, Georgia. Nano 2014. p. 51

6) ტეტელოშვილი მ., ჯაბუა ზ., გიგინეიშვილი ა. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები. საქართველოს ეროვნული მეცნიერებათა აკადემიისა და საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სამეცნიერო - რეფერირებული ჟურნალი "მეცნიერება და ტექნოლოგიები". 2014, №2, გვ. 61-64.

7) Джабуа З. У., Тетелошвили М. Г., Гигинеишвили А. В. Легирование кремнием и фотоэлектрические свойства тонких плёнок полуторного сульфида Тулия. Физ. Инж. Пов. 2014, т. 12, № 2, с. 232-236.

8) Тетелошвили М.Г., Джабуа З.У., Гигинеишвили А.В. Приготовление тонких плёнок TmSe и электрофизические свойства. GEN, №3 (т. 71), 2014, с. 35-36.

9) Teteloshvili M. Technology of Tulium monosulfide nanofilms Students 83 international scientific conference. Tbilisi, 2015.

### გამოყენებული ლიტერატურა

1) Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников. ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1981, т.ХХVI, №6, с.95-102.

Miodushevsky P. V. Potential application of SmS<sub>x</sub> material in microelectronics.
 2001 ICEP Proceedings, April 18-20, 2001, Tokyo, Japan, p. 336-339.

3) Джабуа З. У., Дадиани Т. О., Гигинеишвили А. В., Стаматели М. Ю, Давитадзе К. Д., Илуридзе Г.Н. Оптические и фотоэлектрические свойства нелегированных и легированных кадмием и свинцом тонких плёнок полуторного сульфида неодима. ФТТ, 2006, т.30, №8, с.1397-1401.

4) Рогачева Е.И., Ольховская С.И., Сипатов А.Ю., Федоров А.Г. Размерный эффект в тонких пленках селенида свинца. Вісник ХНУ, № 914, серія вип. 13, 2010, с.115-118.

5) Миронов К. Е., Камарзин А. А., Соколов В. В., Васильева И. Г., Попова Е. Д. Сульфиды редкоземельных металлов. В кн.: Редкоземельные полупроводники. Баку, ЭЛМ, 1981, с. 52-92.

6) Ярембаш Е. И. Автореф. докт. дисс. М., ИОНХ АН СССР, 1967, 297 с.

7) Каграманова Р. Р. Автореф. канд. дисс. М., ИОНХ АН СССР, 1968, 132 с.

8) Калитин В. И. Автореф. канд. дисс. М., ИОНХ АН СССР, 1966, 141 с.

9) Ярембаш Е. И., Елисеев А. А., Калитин В. И., Антонова Л.И. Соединения празеодима с селеном. Изд. АН СССР, Неорган. Мат. 1966, т. 2, №984, с. 56-61.
10) Нааse D. J., Steinfink H., Weiss E. J. Phase diagramm of Pr-S systems. Inorg.

Cham., 1965, v.4, № 538, p.130-135. 11) Pleasance R. I. J. Compound Ce-Bi systems and their crystalografic date.Inst.

Metals. 1959-1960, v. 38, p. 45-49.

12) Gambino R. Less Common Metals. Monobismutide of dysprosium. 1967, v.12, p. 344-349.

13) Ианделли А. Новые исследования редкоземельных металлов. М., 1964, с.78.

14) Ярембаш Е. И., Вигилева Е. С., Елисеев А. А. Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. Кристаллическая структура некоторых соединении тербия с висмутом. 1965, т.1, №167, с. 58-62.

15) Iandelli A. Crystall structure of terbium monobismutide. Rend. Accad. Lincei, 37, 160, 1964, p.187-193.

16) Абдусалямова М. Н. Физикохимия антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1981, т. 26, № 6, с. 73-78.

17) Union International de Chimie Pure et Appliquee Nomenclature de Chimie Minerale. London, 1957, 291 p.

18) Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халкогениды редкоземельных элементов. М., "Наука" ,1975, 258 с.

19) ჯაბუა ზ. ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის სულფიდების, ანთიმონიდებისა და ბისმუტიდების თხელი ფირების მიღება, ლეგირება და

ფიზიკური თვისებები. დისერტაცია ტექნიკის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2005, 299გვ.

20) Кехайов Т.Д. Приготовление тонких пленок моносульфидов иттербия, дисспрозия и полуторных сульфидов самария, иттербия и дисспрозия и исследование их некоторих физических своиств. Диссертация на соискание ученной степени кандидата физико-математических наук. Тбилиси, 1980, 192с. 21) Parashar V., Pandey Shiv K., Pandey Avinash C. Low-temperature syntisis of quantum saze GdS nanoparticls and there pathogen capture efficiency. Chem. Com. 2010, v.46, p. 3143-3145.

22) Митаров Р. Г. Теплофизические свойства халькогенидов РЗЭ. Дисертация на соискание ученной степеныи доктора физ-мат наук. Махачкала, 2002, 235с. 23) Ohta M., Hirai S., Kato H., Sokolov V., Bakovets V. Termal decomposition of  $NH_4SCN$  for preparation of  $Ln_2S_3$ . Material transactions. 2009, v. 50, N°7, p. 1885-1898.

24) Ohta M., Hirai S., AsaHi H., Nishimura T., Uemupa Y., Shimakage K. Syntesis of  $La_2S_3$  thin films by sulfurization of  $La_2Cl_3$  and  $CS(NH_2)_2$ . Material transactions. 2006, v. 47, N<sup>o</sup>6, p. 1436-1439.

25) Uuan M., Ohta M., Hirai S., Nishimura T., Shimakage K. Preparation of Terbium Sesquisulfides and Holmium Sesquisulfide by Sulfurization of Their Oxide Using  $CS_2$  Gas. Jurnal

26) Ohta M., Yuan H., Hirai S., Uemupa Y., Shimakage K. . Preparation of  $R_2S_3$  (R: La, Pr, Nd, Sm) Powders by Sulfurization of Oxide Powders. Jurnal of Aloys and compounds. 2004, v. 374, Nº1-2, p. 112-115

27) Hirai S., Suzuki K., Shimakage K., Nishimura T., Uemupa Y., Mitomo M. Preparation of  $\gamma - Pr_2S_3$  and  $\gamma - Nd_2S_3$  Powders by Sulfurization of  $Pr_6O_{11}$  and  $Nd_2O_3$  Powders Using CS<sub>2</sub> Gas and Their Sintering. Jurnal Japan Ins. Metals, 2003, v. 67, N°1, p. 15-21.

28) Haibin Y., Ohta M., Nishimura T., Shimakage K. Preparation of Terbium Sesquisulfide and Holmium Sesquisulfide by Sulfurization of Their Oxisulfide Using  $CS_2$  Gas. of Rare Earths. 2004, v.6, N<sup>o</sup> 6, p. 201-205.

29) Flahaut J., Lepeltieau. C. Chamical froperties some rare eart compound.Bull. Soc. chem. France, 1968, p. 47-54.

30) Flahaut J., Laruelle P., Pardo M. P., Guittard M. Syntesis of thulium monoselenide. Bull. Soc. chem. France, 1965, p.1399-1493.

31) Eatough N. L., Hall H. T. Phase stability of  $\gamma - Tm_2Se_3$ . Inorg. Chem., 1970, v. 9, p.417-423.

32) Benacerraf A., Guittard M. Rare earth selenides. Compt. Rend. 1989, v.248, p. 2012-2016.

33) Rieger W., Parthe E. Crystallografic parameters of RE selenides. Acta crystallogr. B. 1968, v. 24, p.456-461.

34) Hohnke D., Parthe E. 4 : 3 rare earth selenides. J. Less-Common Metals. 1969, v.17, p. 291-293.

35) Абдусалямова М. Н., Бурнашев О. Р., Рахматов О. И. В сб.: Тугоплавкие соединения РЗЭ. Душанбе, Дониш, 1978, 298 с.

36) Абдусалямова М. Н., Бурнашев О. Р., Рахматов О. И. Ж. Экзоэфект при синтезе соединении в системе КЗЭ-селен. Прикл. Химии, т. 52, с. 655-659.

37) Кузьмин Р. Н., Никитина С. В. Кристаллическая структура монобисмутидов редких земель. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 453-459.

38) Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М. Кристаллография, 1962, т. 5, с. 787-792.

39) Wang R., Steinfink H. Chamical properties of rare earth mobismutide. Inorg. Chem. 1967, v. 6, p. 1685-1688.

40) Савицкий Е. И., Бурханов Г. С. Редкие металли и сплавы. М., Наука, 1980, 255 с.

41) Высоких А. С., Миодушевский П. В., Андреев П. О. Получение изделии из SmS для электроники. Вестник Тюменского государственного университета. Химия, 2011, № 5, с. 179-185.

42) Jabua Z.U., I.L.Kupreishvili, A.V.Gigineishvili. Preparation and electrical and optical properties of TbS films. Inorganic Materials. 2014, v.50, №4, p. 330-333

43) Al-Edani M.C., Dubey K.S. Lattice thermal conductivity of gadolinium monosulfide above room temperature in the frame of two-mode conduction of phonons. Phys.Stst.Sol.(b). 2006, v. 137, Nº2, p.449-452.

44) Semei V., Cahay M., Thien Binh Vu. Patchwork field emission properties of lanthanum monosulfide thin films. J.Vac. Sci. Technol. 2006, v. 24, No5, p. 2412-2416.

45) Vasiliev L.N., Grabov V.M., Golubkov A.V., Gorobets A.G., Oskotskii V.S., Smirnov I.A., Tikhonov V.V. Physical properties an phase transitions of the rare eart monosulfides in the homogeneity range. Phys. Stat. Sol. (a). 2006, v.80, №1, p. 237-241.

46) Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., Наука, 1973, 260 с.

47) Батиров Т.М., Верховская К.А., Камарзин А.А., Маловиский Ю.Н. Лисован В.И., Фридкин В.М. Объмнъй фотовольтаический ефект и фотопроводимост в сульфидах редкоземельных металов. ФТТ, 1992, т. 24, с. 1313-1317.

48) Шапшева И.Л., Кузьмичева Г.Н., Иксанова Т.Г., Елисеев А.А. Термоэлектрические свойство сульфидов иттербия. Изв. А.Н. ССР. Неорг. Мат. 1978, т.14, с.21-26.

49) Таблицы физических величин. Под ред. Н. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 402 с.

50) გიგინეიშვილი ა. ვ. ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის შენაერთების ოპტიკური თვისებები და ზონური სტრუქტურის პარამეტრები. დისერტაცია ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 1997, 245 გვ.

51) Глурджидзе Л.Н., Гигинеишвила А.В., Бжалава Т.Л., Санадзе В.В. Оптические свойство тонких пленок полуторного сульфида иттербия у края фундаментального поглощения. ФТТ,1982,т.24, с.1844-1848.

52) Henderson J.R., Muramato, Loh E., Gruber J.B. Electronic structure of rareearth sespuisulphides crustals. J. Chem. Phys.1967, v.47 p. 3347-3356. 53) Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., «Наука», 1973, 304 с.

54) Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Коробейников И.В., Голубков А.В.. Каминский В.В. Исследование термоэдс моноселенида тулия под давлением 24 Гпа. ФТТ, 2014.т.56,№9, с.1707-1709.

55) დავითაძე ქ. ტულიუმის, პრაზეოდიუმის და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება, ლეგირება და ფიზიკური თვისებები. დისერტაცია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 2008, 109 გვ.

56) Jabua Z. U. Optical and Photoelectric properties of  $\alpha$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> <Pb> films. Inorg.Mat. 2009, V.45, Nº12. p.1394-1398.

57) Самсонов Г. В., Абдусалямова М. Н., Черногоренко В. Б. Высмутиды. Киев, Наукова думка.1977,137 с.

58) ტაბატაძე ი. ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის პნიქტიდებისა და სულფიდების ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება და ოპტიკური, ელექტროფიზიკური თვისებების შესწავლა. დისერტაცია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 2014, 167 გვ.

59) Готра. З. Ю. Технология микроэлектронных устройств.М., Радио и связь.,1991, 528 с.

60) Кардона М. Модуляционная спектроскопия. Пер. с английского языка под редакцией Н.А. Каплянского. М., Мир, 1972, 416 с.]

61) Уханов Ю.Н. Оптические свойства полупроводников. М., Наука, 1977, 366 с.

62) Косевич В.М., Палатник Л.С., Шевченко С.И., Антонова В.А. О форме частиц металлических конденсатов на начальных стадия роста. ФТТ. 1964, т. 6, № 11, с. 3240-3246.

63) Технология тонких пленок. Т. І. Под редакцией Л. Майселла, Р. Гленга. Перевод с английского под редакцией М.И. Елинсова, Г.Г. Смолко. М., Сов. радио, 1977, с. 37-49.

64) Комник Ю.Ф. Физика металических пленок. М., Атомиздат. 1979, 263 с.

65) Хирс Дж., Паунд Г. Испарение и конденсация. Н., Металургия. 1966, 258 с.

66) Холломонд Д., Тарибал Д. Образование зародышей при фазовых преврашениях.В кн. :Успехи физики металлов. М. Металургия.1958, т.1, 304 с.

67) Хирс Дж., Хруска С.Дж., Поунд Г. Теория образования зародишей при осаждении на подложках. В кн.: Монокристалические плёнки. М., Мир. 1966, с.1531.

68) Родин Т.Н., Уолдин Д. Образование зародышей в ориентированных пленок. В кн. : Монокристаллические пленки. М., Мир, 1966, с.44-72.

69) Walton D. The orientation of vapour depozits. Philos mag. 1962, v.7. p. 1671-1674.

70) Walton D. Nukleation of vopour deposits J. Chem. Phys., 1962, v. 37. p. 2182-2185.

71) Walton D., Phobin T.N., Rollins R. nucleation of silver on sodium chloride. J. Chem.Phys., 1963, v. 38. p. 2668-2671.

72) Zinsmeister G. A Contribution of Frenkel's theory of condensation. Vacuum. 1966, v.16, p. 529-533.

73) Zinsmeister G. Theory of thin film condensation. Part B; Solution of the simplified condensation equation. Thin Solid Films.1968, v.2. p.497-502.

74) Zinsmeister G. Theory of thin film condensation. Part C; aggregate size distribution of island films. Thin Solid Films. 1969, v.4, p.363-367.

75) Гюнтер К.Г. Полупроводниковые соединения А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>. М. Металлургия, 1967, 224 с.

76) Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металоведение. М., 2008 г

77) Медведев С.А. Ввведение в технологию полупроводниковых материалов. М., Высшая шлола. 2004 г.

78) Омеляновский Э.М., Фистуль В.И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 2003 г.

79) Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М., Высшая школа, 2007 г.

80) Остробородова В.В. Основы технологии и материаловедения полупроводников. М., Изд. Моск. Ун-та, 2008 г.

81) Мильвидский М.Г., Пелевин О.В., Сахаров Б.А. Легирование полупроводников методом ядерных реакции. Новосибирск, 1981 г., 256 с.

82) Тетелошвили М., Джабуа З. Гигинеишвили А. Технология приготовлениятонких плёнок  $Tm_2S_3$  дискретным испарением. Nano-Studies. 2013, v.7, p.229-232.

83) Джабуа З. У., Тетелошвили М. Г., Гигинеишвили А. В. Технология наноплёнок моносульфида Тулия. GEN, №2 (т. 70), 2014, с. 88-89.

84) Jabua Z., Teteloshvili M., Gigineishvili A. Tecnology of Tulium monosulfide nanofilms. 3 rd International Conference "Nanotecnologies". October 20-24, 2014, Tbilisi, Georgia. Nano 2014. Abstracts. p. 51.

85) ტეტელოშვილი მ., ჯაბუა ზ., გიგინეიშვილი ა. თულიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები. საქართველოს ეროვნული მეცნიერებათა აკადემიისა და საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სამეცნიერო - რეფერირებული ჟურნალი "მეცნიერება და ტექნოლოგიები". 2014, №2, გვ. 61-64.

86) Vergand F., Bonneile C. Variation de la distance interatomique du gadolinium et ytterbium en function de la taille des cristallites. Solid State Communs. 2002, v.10, p. 397-402.

87) Wasserman H.J., Vermaak J.S. On the determination of lattice contraction in very small silver particles. Surface Sci. 2000, v.22, p.164-167.

88) Конек Д.А., Войцеховский К.В., Плескачевский Ю.М., Шилко С.В. Материалы с отрицателным коеффициентом Пуассона. Механика композитных материалов и конструкции. 2004, т.10, №1, с. 443-485. 89) Степанов Н. Н., Щенников В. В., Морозова Н. В., Каминский В. В., Голубков А. В. Термоэлектрические свойства ТтТе под давлением до 20 Гпа. ФТП, 2014, т.56,вып.5. с.903-906.

90) Gasgnier M.Rare earth compound (Oxides,Sulfides, Silicides, Boron,...) as thin films and crystalls. Phys.Stat.Solidi A.1989,v.114, Nº11,p.11-71.

91) Verna A. S. Electronic and optical properties of rare-earth chalcogenides an pnictides. African Phus.Rev. 2009, v.3, p.11-20.

92) Бублик А.Н., Пинес Б.Я. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках. ДАН СССР, 1990, т. 87, с. 215-223.

93) Гладких Н.Т., Хоткевич А.И. Некоторые закономерности фазовых переходов в образцах малых размеров. В кн.: Диспергированные металлические пленки Киев. Изд-во ин-та физ. АН УССР, 1972, с. 5-14.

94) Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. М., Энергия, 1978, 279 с.

95) Tacer S.M., Gruber I.B. Thermoelectric properties of Re compounds. Mat. Res.Bull., 1981, v.16. p.1407 – 1500.

96) Тактакишвили М.С., Глурджидзе Л.Н., Джабуа З.У., Дадиани Т.О., Бахтадзе Д.Д., Санадзе В.В. Термоэдс тонких плёнок некоторых сульфидов иттербия и диспрозия. Тезисы докладов. III Всесоюзная конференция по физике и химии редкоземельных полупроводников. Тбилиси. 21 -23 апреля 1985 г., с.39.

97) Бьюб Р. Фотопроводимость твёрдых тел. М., ИЛ, 1962. С.256.

98) Fuchs K. The conductivity of thin metalliv films according to the electron theory of metals. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938, 34, p.100-108.

99) Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals. Adv.Phys. 1952,1,1, p.1-42.

100) Sondheimer E. H. The influence of transverce magnetic field on the conductivity of thin metallic films.Phys.Rev. 1950, 80, p.1-42.

101) Rogacheva E. I., Tavina T. V., Grigorov S. N., Nashekina O. N., Volobuev V.V., Fedorov A. G., Nasedkina K. A., Dresselhaus M. S.. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbSe thin films. Journal of electronic materials. 2002, 31, 4, p.298-303.

102) Горшунов Б. П. Кондо-рассеяние и свойства TmSe в инфракрасной области спектра. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005, т. 128, №5, с. 1047-1053.

103) Methfessel S., Mattis D.S. Magnetic semiconductors. Berlin, 1968, 289 p.

104) Каплянскй А.А., Феофилов П.П. Спектр поглощения иона самария в CaF<sub>2</sub>. Оптика и спектроскопия. 1992, т.13., ст.129-134.

105) Suryanarayanan R., Paparodits C., Ferre J., Briat B. Absorption spectrum of some REE halcogenides. J. Appl.Phys. 1998, v.43, p. 4103-4108.

106) Freiser W.J., Methfessel S., Holtzberg F. Optical Studies of Samarium Halcogenides. J.Appl.Phys. 1998, v. 39. p. 900-903.

107) Марченко В.Н., Самсонов Г.В. Тепловое расширение некоторых сульфидов РЗМ. ФТТ. 1963, т. 15, с. 631-635.

108) Новикова С.И., Абрикосов Н.Х. Тепловое расширение некоторых халкькогенидов редкоземельных элементов. ФТТ. 1963, т. 5, №7, с. 1913-1919.
109) Новикова С. И. тепловое расширение твёрдых тел. М.,Наука. 1974, 15.