საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

იაგო კუპრეიშვილი

### პრაზეოდიუმის, ჰოლმიუმის, გადოლინიუმის ანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება, ფიზიკური და ოპტიკური 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, სახელი, გვარი

თბილისი

2015 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი საინჟნრო ფიზიკის დეპარტამენტი

ხელმძღვანელი: ტექნიკის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი ზაურ ჯაბუა

რეცენზენტები: ფიზიკა მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი თეიუმურაზ ფაღავა ტექნიკის მეცნიერებათა აკადემიური დოქტორი, უფროსი მეცნიერ თანამშრომელი ვაჟა ღარიბაშვილი

დაცვა შედგება 20015 წლის " 13 "ივლისს 16:00 საათზე საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ------------- ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -------, აუდიტორია -----მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

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

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი პროფ. თინათინ კაიშაური

#### საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2015

ავტორი: იაგო კუპრეიშვილი

დასახელება: "პრაზეოდიუმის, ჰოლმიუმის, გადოლინიუმის ანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება, ფიზიკური და ოპტიკური თვისებები"

ფაკულტეტი : ინფორმატიკისა და მართვის სისტემები

ხარისხი: დოქტორი

ორი სხდომა ჩატარდა:

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემოთ მოყვანილი დასახელების ნაშომის 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.

### რეზიუმე

ნაშრომი ეძღვნება ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტების (00)ანთიმონიდებისა და ჰალკოგენიდების თხელი ფირების მიღეზას და მათი ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლას. ნაშრომი შედგება შესავლის, ოთხი თავის და დასკვნებისაგან.

პირველ თავში მოყვანილია იმ სამეცნიერო ლიტერატურის მოკლე მიმოხილვა, რომელიც ეხება ჩვენთვის საინტერესო იმე-ს შენაერთების მდგომარეობის ფაზურ დიაგრამებს, მოცულობითი და თხელფიროვანი ტექნოლოგიას, ობიექტების მიღების კრისტალურ სტრუქტურას, ელექტროფიზიკურ და ოპტიკურ თვისებებს. სამეცნიერო ლიტერატურის რომ მიმოხილვიდან ჩანს, იმე-ს სულფიდები, ტელურიდები და პერსპექტიულ ანთიმონიდეზი წარმოადგენენ მასალებს როგორც პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით, ასევე მყარი ტანის მრავალი პრობლემური საკითხის ახლებურად გააზრების კუთხით. იმე-ს და შესაბამისად ანთიმონიდებში საინტერესოა მკვლევართა დიდ ყურადღებას იწვევს ე.წ. შუალედური ვალენტობის განხორციელების შესაძლებლობა, როდესაც f ელექტრონი გარკვეულ პირობებში კარგავს სტაბილურობას. იმე-ს შუალედური ვალენტობა შეიძლება თავის განხორციელდეს ორი გზით: კრისტალურ მესერში განსხვავებული იონების არსებობით (არაჰომოგენური შუალედური ვალენტობის ვალენტობა) და თითოეული იონის ერთი f ელექტრონის განუწყვეტელი ფლუქტუაციით დელოკალიზებულ და ლოკალიზებულ მდგომარეობებს შორის ძალიან მცირე სიცოცხლის ხანგრძლივობით  $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ წმ (ჰომოგენური შუალედური ვალენტობა).

ანთიმონიდების უამრავი იმე-ს განსხვავებული უნიკალური ფიზიკური თვისებები ძირითადად დაკავშირებულია ჰომოგენურ შუალედურ ვალენტობასთან. იშვიათმიწა ელემენტები მნელდნობადი და სტექიომეტრიული მასალეზია შემადგენლობის როგორც მოცულობითი, ისე თხელფიროვანი ობიექტების მიღება საკმაოდ მნელ ამოცანას წარმოადგენს, რომელიც დღემდე საბოლოოდ დაძლეული არ არის. ეს განსაკუთრებით ეხება თხელ ფირებს რომელთა მომზადების ტექნოლოგიის შესახებ მონაცემები მწირია ან თითქმის არ არსებობენ. მიკროელექტრონიკისათვის კი სწორედ თხელი ფირები წარმოადგენენ განსაკუთრებულ ინტერესს, გარდა ამისა თხელი ფირების თვისებები ხშირად განსხვავებულია მოცულობითი ობიექტების თვისებებისაგან და ზოგჯერ გააჩნიათ "მოულოდნელი" ფიზიკური თვისებები. იმე-ს მათ რიგი სულფიდების, ტელურიდებისა მთელი და ანთიმონიდების ზონური სტრუქტურის შესახებ მონაცემები თითქმის არ მოიპოვება. მწირია სამეცნიერო ინფორმაცია შენაერთების ასევე ამ მექანიკური თვისებების შესახებ.

მეორე თავში მოკლედ აღწერილია თხელი ფირების მისაღები ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების გასაზომი მოწყობილობები და გაზომვის მეთოდიკა. განსაკუთრებით დიდი ყურადღება აქვს დათმობილი თხელი ფირების ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით მისაღებ დანადგარებს, ასევე და მათი ფუძეშრეებისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს გაწმენდის მეთოდიკას, ვინაიდან მათზე დიდად არის დამოკიდებული მიღებული ფირების კრისტალური მესრის სრულყოფა და შესაბამისად ფიზიკური თავში აღწერილია ფირების თვისეზეზი. ამავე სისქის გასაზომი ხელსაწყო, ფირების რენტგენოდიფრაქციული, ელექტრონოგრაფიული, ქიმიური შემადგენლობის, ელექტროფიზიკური თვისებების კვლევის მეთოდიკები და ოპტიკური სპექტრების შესასწავლი მოწყობილობები.

მესამე თავის დასაწყისში დეტალურადაა განხილული ვაკუუმურაორთქლების მეთოდით თერმული ფირების მიღების ისეთი როგორებიცაა: კომპონენტების სახესხვაობები, ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლება და წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის აორთქლება. განსაკუთრებული დისკრეტული ყურადღება აქვს ფირეზის დაფენის ეტაპებს: დათმობილი მასალის აორთქლება, ორთქლის გადატანა ვაკუუმში, მისი კონდენსაცია ფუძეშრეზე და ფიროვანი სტრუქტურის ჩამოყალიბება.

ამავე თავში მოყვანილია კონკრეტული შენაერთების ფირების მისაღებად ჩატარებული სამუშაოების შედეგები. განხილულია ფაზური და ქიმიური შემადგენლობის, კრისტალურობის, სტრუქტურული სრულყოფის ტექნოლოგიურ რეჟიმებზე დამოკიდებულების კვლევის მონაცემები. მოყვანილია მიღებული ფირების რენტგენოდიფრაქციული, ელექტრონოგრაფიული, რენტგენული მიკროზონდური, ოჟე-სპექტრული კვლევის შედეგები.

მეოთხე თავი მთლიანად მიძღვნილია ექსპერიმენტების შედეგებისა და მათი განსჯისადმი. კერმოდ მოყვანილია პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის, ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების, გადოლინიუმის მონოანთიმონიდისა და ტერბიუმის მონოსულფიდის სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი თხელი ფირების ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლის შედეგები.

ნაჩვენებია, რომ პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ფირების შეფერილობაზე და შესაბამისად ანთიმონის ვალენტურ მდგომარეობაზე დიდ გავლენას ახდენს ანთიმონის აორთქლების ტემპერატურა. კერმოდ მისი გაზრდით აღმოჩნდა, რომ ანთიმონის იონის ვალენტობა მცირდება, რაც თავის მხრივ არსებითად მოქმედებს ფირების ოპტიკურ თვისებებზე.

ნაჩვენებია, რომ გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირები თავიანთი ელექტრული პარამეტრებით ახლოსაა ნახევარლითონებთან, ხოლო ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირები ლითონურთან. ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05 – 5.5 ევ შესწავლილია *GdSb* თხელი ფირების არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები. გაანგარიშებულია გარდატეხისა და შთანთქმის კოეფიციენტების სპექტრალური დამოკიდებულება. ნაჩვენებია, რომ არეკვლის სპექტრზე არსებობს კარგად გამოხატული გრძელტალღოვანი მინიმუმი და არეკვლის ზოლი. შთანთქმის სპექტრზე კი - სამი უბანი: მაღალი გამჭვირვალობის უბანი, შთანთქმის მკვეთრი ზრდის უბანი და სტრუქტურა 0.25 ევ-ზე. ანალიზის საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა რომ არეკვლის სპექტრში მკვეთრი მინიმუმი და შესაბამისი შთანთქმის კოეფიციენტის გრძელტალღოვანი გაზრდა შეიძლება მიეკუთვნოს მუხტის გადამტანების პლაზმურ რხევებს.

ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.06 – 6 ევ TbS ფირების არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები გაზომილია და ჩატარებულია შთანთქმის სპექტრის სიხშირეზე დამოკიდებულების ანალიზი, რომლის საფუძველზე ნაჩვენებია, გრაფიკული რომ ზრდა შთანთქმის სპექტრის მოკლეტალღოვანი გამოწვეულია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებით.

ტემპერატურულ შუალედში 100 - 500 K გაზომილია კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. ჰოლის მუდმივას გაზომვების მიხედვით *TbS* ფირები n ტიპის გამტარებლობისაა, ხოლო თერმო ემმ-ს გაზომვების მიხედვით - p ტიპის. სხვა მასალების ანალოგიის საფუმველზე მოყვანილია ასეთი განსხვავების შესამლო მიზეზი.

სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია  $PrSb_2$ , GdSb,  $Ho_5Sb_3$ ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ  $Gd_5Sb_3$  ws TbSგამოყენებული ფუძეშრის მასალა შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ფუძეშრის მასალისა და მათზე დაფენილი ფირის სითბური გაფართოების კოეფიციენტების სიახლოვე იწვევს ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის ზრდას.

ნაშრომის ბოლოს მოყვანილია ძირითადი დასკვნები და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა.

#### Abstract

This article examines to obtain some of the rare earth elements' (REE) antimonides' and halkogenides' thin films and research their optical, electrophysical and mechanical properties. The work consists of an introduction, four chapters and conclusions.

The first chapter provides a brief review of the scientific literature that relates to our interest REE - phase diagrams units of the state, technology of obtain volumetric and thin film's objects, crystal structure, electrophysical and optical properties. From the review of the scientific literature shows that the REE's sulfides, telurides and antimonides are promising materials for use as a practical viewpoint, as well as a solid body with many challenges in terms of rethinking. In REE's antimonides are interesting, and therefore attracts a lot of attention from researchers to intermediate valence when f electron under certain conditions, loses its stability. REE's intermediate valence can be achieved with two ways: with existence different valence ions in the crystal lattice (unhomogeneous intermediate valence) and continuous fluctuations of each ion of one f electrons between localized and delocalized conditions the life expectancy is very low  $(\sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ min})$  (homogeneous intermediate valence).

REE antimonides' many different unique physical properties are mainly associated with homogeneous intermediate valence. The rare earth elements are difficult fuses materials and obtain stoichiometric composition as volumetric as well thin films facilities are rather difficult task, which is still not completely overcome. This applies particularly on thin films which data about technology of preparation are scarce or almost nonexistent. For microelectronic thin films are of particular interest because in addition to the properties of thin films are often different from the properties of three-dimensional objects, and they sometimes have "unexpected" physical properties. The data about zonal structure a number of sulfides, telurides and antimonides of REE is not available. Also limited scientific information about the mechanical properties of these compounds.

The second chapter briefly describes equipments for obtain of thin films technologycal, controlling and measurement of physical properties and measurement methods. Much attention has been attached to the thin films acceptable equipment by vacuum - thermal evaporation method, as well as requirements imposed to substrate and their cleaning methods, because on them are highly dependent the crystal lattice improvement and therefore physical properties of obtainable films. The chapter describes the film thickness measurement device, of films' X-rey diffraction, electronografical, chemical composition, research methods of electrophysical properties and devices for learning optical range.

The third chapter contains detailed descriptions of the early vacuum thermal evaporation method that makes films varieties, such as the evaporation of components from two independent sources and pre-synthesized compounds discrete evaporation. Particular attention is paid to the stage of laying the tape: material evaporation, steam onto the vacuum, its condensation on the substrate and formation of the film structure. This chapter also contains specific splicing to get the results. The article discusses the chemical and phase composition, crystallinity, structural perfection of technological regimes, the dependence of the study. Given some of the results of the study obtained films by X-rey diffraction, electronografical, X-ray microanalysis, Auger electron spectroscopy (Riber LAS-200 spectrometer) was used to obtain composition depth profiles of the films.

The fourth chapter is entirely devoted to the experimental results and their discussion. Especially is illustrated the study results of prazeodium diantimonides, holmium and gadolinium triantimonides, gadolinium and terbium monoantimonides' optical, electric and mechanical properties of thin films laid on various substrates.

It is shown that the valency of antimony praseodium's monoantimonide ribbons of color and, therefore, a great influence is made by the evaporation temperature of antimony. In particular, by increasing, it has been found that the ion valency of antimony is reduced, that makes significant influence on the optical properties of the films.

It is shown that gadoliniums monoantimonide films are closed with their electrical parameters to semi-metals, and holmium and gadolinium triantimonides tape - with metal. At room temperature in the photons energy range 0.05 -5.5 eV was studied reflection and absorption spectra of thin films of GdSb. It is calculated the spectral dependence of the absorption and refractive coefficient. It is shown that there is a better reflection of the long-wavelength range of the minimum and reflective strips. Absorption spectrum - in three areas: area of high transparency, increase the absorption of 0.25 eV and the structure of the district - on. Analysis concluded that the reflectance spectrum of a sharp increase in wages and the long-wave absorption coefficient can be attributed to the charge carriers in the plasma oscillations.

Energy photons at room temperature 0.06 - 6 eV is measured *TbS* tape reflection and transparency spectra and absorption spectrum frequency dependence graphical analysis is conducted, based on which it is shown that the increase is due to the short-wave absorption spectrum indirect electron transitions.

In the temperature range 100-500 K, is measured resistivity, Hall constant and thermoelectric power - temperature dependence. According to Hall constant measurements TBS tapes has the same conductance as n-type and thermopower in accordance with the size - p-type. Possible reasons for these differences are based on analogy with other materials.

By the complete rubbing method is  $PrSb_2$ , GdSb,  $Ho_5Sb_3$ ,  $Gd_5Sb_3$  and TbS relative mechanical strength. It is shown that the substrate material is significantly influenced by the relative strength of the mechanical tape. It is believed that the thermal expansion coefficients of the substrate material and the relative affinity laying film leads to an increase of mechanical strength.

At the end of the list are some of the main conclusions of the work and cited literature.

## შინაარსი

2.9. ოპტიკური თვისებების კვლევის მეთოდიკა66
2.10. ოპტიკური მუდმივები და მათი კავშირი ელექტრონული
გადასვლების ხასიათთან69
თავი III75
იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდებისა და ანთიმონიდების ფირების
მიღების ტექნოლოგია75
3.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით თხელი ფირების მიღების
მეთოდები და ტექნოლოგიური თავისებურებანი
3.2. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელი ფირების მიღება85
3.3. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირების მიღება90
3.4. გადოლინიუმისა და ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი
ფირების მიღება93
3.5. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება97
3.7. თავი III დასკვნები101
თავი IV 102
$PrSb_2$ , $GdSb, Gd_5Sb_3, Ho_5Sb_3, TbS$ თხელი ფირების ოპტიკური,
ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებები
4.1. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელი ფირების ოპტიკური
თვისებები102
4.2. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ოპტიკური თვისებები 106
4.3. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ელექტროფიზიკური
პარამეტრები109
4.4. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი
ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები112
4.5. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური
თვისებები
4.6. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური
თვისებები

4.7. პრაზეო	დიუმის, ჰოლმიუმი	ს, გადოლ	ინიუმის	ანთიმონიდების და
ტერბიუმის	მონოსულფიდის	თხელი	ფირების	მექანიკური
თვისებები				
4.8. თავი IV	დასკვნები			
დასკვნები				128
გამოყენებული	ი ლიტერატურა			

# ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1.
ზოგიერთი იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების კრისტალოქიმიური
მახასიათებლები32
ცხრილი 2.
იმე-ს მონოსულფიდების ელექტრული პარამეტრები
ცხრილი 3.
ორთქლის წნევების მნიშვნელობები85
ცხრილი 4.
ზოგიერთი იმე-ს_ანთიმონიდების, სულფიდების, სილიციუმის, სიტალისა
და ლეიკოსაფირონის სითბური გაფართოების კოეფიციენტები ოთახის
ტემპერატურაზე125

## ნახაზების ნუსხა

ნახ. 1. $Pr-Sb$ სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	26
ნახ. 2. <i>Gd – Sb</i> სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	27
ნახ. 3. <i>DySb</i> ფხვნილის (1) დიფუზური არეკვლის_და ფირის (2) არეკვლის სპექტრები	39
ნახ. 4. ზოგიერთი იმე-ს მონოანთიმონიდის დიფუზიური არეკვლის სპექტრები	40
ნახ. 5. ზოგიერთი იმე-ს მონოანთიმონიდის ენერგეტიკული დანაკრგების ფუნქციის P(v), გარდატეხის მაჩვენებლის n და შთანთქმის მაჩვენებლი k სპექტრალური დამოკიდებულებები	ں 40
ნახ. 6. თხელი ფირების მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა	47
ნახ. 7. ფირის მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (I სექტორი)	48
ნახ. 8. ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა	49
ნახ. 9. ვაკუუმური კამერის შიგა მოწყობილობის ფოტოსურათი	50
ნახ. 10. ფირის კომპონენტების ჯოულის სითბოთი ამაორთქლებლის კონსტრუქცია	51
ნახ. 11. ელექტრონულ-სხივური ამაორთქლებლის სქემას	52
ნახ. 12. ფუძეშრის გამახურებლის სქემატური გამოსახულება	53
ნახ. 13. ჰოლის მუდმივასა და კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გასაზომი დანადგარის სქემა	62
ნახ. 14. თერმო ემმ-ს კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულები შესასწავლი დაგანდაგრის სქემა	ას 65
ნახ. 15. KCBY-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა	67
ნახ. 16. КСВИ კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა	69
ნახ. 17. წინასწარსინთეზირებული შენაერთიდან დისკრეტული ვაკუმურ- თერმული აორთქლებით ფირის მიღების სქემა	- 81
ნახ. 18. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის  შავი შეფერილობის თხელი ფირ (ფუძეშრე  - სიტალი, T <sub>sb</sub> = 933K, ფირის სისქე 0,8 მკმ)	ю 98
ნახ. 19. კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა	88
ნახ. 20. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის მუქი-ლურჯი შეფერილობის თხელი ფირი- (ფუძეშრე - სიტალი, <i>T<sub>sb</sub> =</i> <b>950 K</b> , ფირის სისქე 0,8 მკმ)	39

ნახ. 21. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,2 მკმ, შეფერილობა - ოქროსფერი)89
ნახ. 22. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირები
(ფუძეშრე მარცხნივ - მონოკრისტალური სილიციუმი, შუაში - სიტალი, მარჯვნივ - ლეიკოსაფირონი, ფირების სისქე 0,6 - 1,7 მკმ)91
ნახ. 23. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის  ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა  (ფუძეშრე სიტალი, სისქე - 1,2 მკმ)
ნახ. 24. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის ზედაპირზე გადოლინიუმის ა) და გოგირდის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში
ნახ. 25. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის ფირები (ფუძეშრე მარცხნივ ლეიკოსაფირონი - ფირის სისქე 1.2 მკმ, მარჯვნივ სიტალი - ფირის სისქე 1.4 მკმ93
ნახ. 26. გადოლინიუმის_ტრიანთიმონიდის_ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე სიტალი, ფირის სისქე - 1.4 მკმ)94
ნახ. 27.გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის ფირების ზედაპირზე გადოლ ინიუმის ა) და ანთიმონის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში. ფირის ზედაპირის მიკროფოტოგრაფია გ)
ნახ. 28. ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდის ფირები (ფუძეშრე მარცხნივ სიტალი - ფირის სისქე 1.0 მკმ, მარჯვნივ ლეიკოსაფირონი - ფირის სისქე 1.6 მკმ
ნახ. 29. ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა ( ფუძეშრე -სიტალი, ფირის სისქე - 1.0 მკმ)97
ნახ. 30. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა
(ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,3 მკმ)99
ნახ. 31.ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ელექტრონოგრამა (ფუძეშრე
- ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,7 მკმ)99
ნახ. 32. ტერბიუმის ფირის ზედაპირზე ტერბიუმის ა) და გოგირდის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში
ნახ. 33. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ოჟე-ელექტრონული სპექტრი (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი)100
ნახ. 34. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის სხვადასხვა შეფერილობის ფირების არეკვლის სპექტრები: 1-ოქროსფერი, 2-შავი, 3-მუქი-ლურჯი103
ნახ. 35. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ოქროსფერი შეფერილობის ფირის შთანთქმის სპექტრი104

ნახ. 36. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის შავი შეფერილობის ფირის შთანთქმის სპექტრი (ნიმუში 1)104
ნახ. 37. პრაზეოდიუმის მუქი-ლურჯი შეფერილობის დიანთიმონიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი105
ნახ. 38. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის არეკვლის სპექტრი
(ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1.2 მკმ)107
ნახ.39. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი (ფუძეშრე -ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე-1.2 მკმ)
ნახ. 40. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის დიელექტრიკული შეღწევადობის სპექტრი 108
ნახ. 41. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (ფუმეშრე-სიტალი, ფირის სისქე- 1.1 მკმ
ნახ. 42. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (ფუძეშრე-სიტალი, ფირის სისქე-1.1 მკმ)
ნახ. 43. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. (ფუმეშრე სიტალი, 110
ნახ. 44. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირში ელექტრონების კონცეტრაციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე
ნახ. 45. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირში ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე
ნახ. 46. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ფირების კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე112
ნახ. 47. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირების ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულებ ატემპერატურაზე
ნახ. 48. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი ფირების თერმო ემძ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე113
ნახ. 49. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირებში ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე114
ნახ. 50. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირებში ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე 114
ნახ. 51. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის არეკვლის სპექტრი (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,3 მკმ)
ნახ. 52. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ოპტიკური სიმკვრივის სპექტრი

ნახ. 53. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი 117
ნახ. 54. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ზონათაშორის გადასვლების გრაფიკული ანალიზი118
ნახ.55. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.(ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)
ნახ. 56. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.(ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)
ნახ. 57. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)
ნახ. 58. ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარის სქემა
ნახ.59. ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარის ფოტო123
ნახ. 60. სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი <i>TmSb, GdSb,Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>,</i> <i>PrSb</i> <sub>2</sub> და <i>TbS</i> ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე124

### მადლიერეზა

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 ელექტრო-ფიზიკური და ოპტიკური კვლევის შედეგების დამუშავებაში გაწეული დახმარებისათვის. წამყვან მეცნიერ თანამშრომელს ო. კარპინსკის, ოპტიკური თვისებების კვლევაში და შედეგების დამუშავებაში დახმარებისათვის, უფროს მეცნიერ თანამშრომელ ლ. ცევას ელექტროფიზიკური თვისებების კვლევაში დახმარებისათვის.

#### შესავალი

მეცნიერების განვითარების თანამედროვე ეტაპზე ერთ-ერთი მთავარი ამოცანაა ახალი, ექსტრემალური თვისებების მქონე მასალების სინთეზი და მათი თვისებების შესწავლა. ასეთ მასალებს მიეკუთვნებიან მნელდნობადი მასალები, რომელთა ფუმეზეც შესამლებელია მაღალ ტემპერატურაზე მომუშავე ხელსაწყოების შექმნა.

ნაკლებად შესწავლილ ახალ მნელდნობად შორის მასალებს განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) შენაერთებს, რომლებსაც გარდა იმისა, რომ შეუძლიათ იმუშაონ მაღალ ტემპერატურებზე გააჩნიათ მრავალფეროვანი ელექტრული თვისებები. ისინი წარმოადგენენ ნახევარგამტარებს, ნახევარლითონებს და ლითონებს, ზოგიერთი მათგანი კი ზეგამტარია. განსხვავებული და უნიკალური თვისებების გამო იმე-ს შენაერთები დიდ ინტერესს წარმოადგენენ თეორიული თვალსაზრისითაც როგორც სამოდელო მასალები მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი პრობლემური საკითხის შესასწავლად.

იმეს-ს შენაერთების შესწავლასა და გამოყენებას განასაკუთრებით დიდი ყურადღება ექცევა უკანასკნელი ათწლეულების განმავლობაში, რაც გარდა მათი საინტერესო და უნიკალური თვისებებისა დაკავშირებულია იმე-ს გასუფთავების მეთოდების დახვეწასთან, ღირებულების შემცირებასა და მოპოვებული მასალის რაოდენობის ზრდასთან.

იმე-ს შენაერთების თვისებების მრავალფეროვნება გამოწვეულია იმე-ს ატომების ელექტრონული გარსის აგებულების თავისებურებით. მათ ატომებს გააჩნიათ შეუვსებელი 4f შიდა გარსი, რომლის შევსებაც ხდება თანდათან ლანთანიდან ლუტეციუმამდე, ამასთან ადგილი აქვს 4f მდგომარეობის ლოკალიზაციას, რაც გამოწვეულია იმით, რომ 4f დონეები განლაგებულია იმე-ს ატომის სიღრმეში და ამიტომ ეს დონეები ეკრანირებულია გარე ელექტრონებით. შენაერთის წარმოქმნისას გადაიფარებიან არა 4f გარსები ( მათი რადიუსი ძალიან მცირეა - ~0.3Å შეადგენს ატომებს შორის მანძილის მხოლოდ 10%) არამედ რაც

წარმოიქმნებიან ~10<sup>28</sup>მ<sup>-3</sup>კონცენტრაციის ლოკალური [1], დონეები რომლებიც ატომური დონეების მსგავსად იქცევიან. იმის და მიხედვით თუ რა მდგომარეობას დაიკავებს 4f ვიწრო ზონა მასალის ენერგეტიკულ ზონურ სტრუქტურაში მასალა ავლენს სხვადასხვა ელექტრულ თვისებებს. 4f ზონა განთავსდა აკრძალულ ზონაში კერძოდ თუ მასალა სავალეტო ზონაში - დიელექტრიკი, და თუ ნახევარგამტარია, თუ გამტარებლობის ზონაში - ლითონი. საინტერესოა, რომ ამ უკანასკნელ შემთხვევაში შეიძლება განხორციელდეს ე.წ. შუალედური ვალენტობა, როდესაც f - ელექტრონი კარგავს სტაბილურობას, რისი მიზეზიცაა ერთიდაიმავე ენერგიის მქონე სხვადასხვა 4f ელექტრონების არსებობა ( $4f^n$ და  $4f^{n+1}$ +e: e-ელექტრონი გამტარებლობის ზონაში). იმე-ს შუალედური ვალენტობა შეიძლება განხორციელდეს ორი გზით: 1) არაჰომოგენური ვალენტობით (კრისტალურ მესერში შუალედური არსებობენ განსხავავებული ვალენტობის იონები) და 2) ჰომოგენური შუალედური ვალენტობით (ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს იმე-ს თითოეული იონის ერთი f ელექტრონის განუწყვეტელ ფლუქტუაციას ლოკალიზებულ და დელოკალიზებულ დონეებს შორის მცირე სიცოცხლის ხანგრძლივობით, შეადგენს  $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ წმ). იმე-ს შენაერთების მრავალი რომელიც თვისეზის უნიკალურობა ხშირად გამოწვეულია ჰომოგენური შუალედური ვალენტობით.

იმე-ს საინტერესო თვისებების მქონე მასალათა კლასს მიეკუთვნებიან ჰალკოგენიდები (შენაერთები პერიოდული სისტემის მეოთხე ჯგუფის ელემენტებთან: გოგირდი, ტელური, სელენი და ა.შ) და პნიქტიდები (შენაერთები პერიოდული სისტემის მეხუთე ჯგუფის ელემენტებთან (ანთიმონი, ბისმუტი და ა.შ.)

იმე-ს მონოჰალკოგენიდები პერსპექტიული მასალებია რადიოელექტრონიკის, მიკროელექტრონიკის, კვანტური ელექტრონიკის დარგებისათვის. ერთნახევრიანი ჰალკოგენიდები, რომლებსაც დიდი აკრმალული ზონის სიგანე გააჩნიათ, საინტერესო მასალებია სპექტრის

xix

ხილულ უბანში მომუშავე ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად.

იმე-ს ანთომონიდები წარმოადგენენ საინტერესო თერმოელექტრულ და რეზისტორულ მასალებს, ისინი რეკომენდებულია ზედაბალი ტემპერატურების მისაღებად ადიაბატური განმაგნიტებით.

ყოველივე ზემოთქმულის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ანთიმონიდები და ჰალკოგენიდები საინტერესო შენაერთებია, იმე-ს როგორც პრაქტიკული გამოყენების ისე მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი პრობლემური საკითხის ახლებურად გააზრების თვასაზრისითაც. მაგრამ იმე-ს მთელი რიგი ანთიმონიდებისა და ჰალკოგენიდების მიღეზის ტექნოლოგია და თვისებები არ არის შესწავლილი. განსაკუთრებით ეს ეხებათ თხელ ფირებს, რომელთა თვისებებიც ხშირად განსხვავებულია შესაბამასი შემადგენლობის მოცულობითი ობიექტების თვისებებისაგან. მაღალი კრისტალური სრულყოფის თხელი ფირების ტექნოლოგიის დამუშავება უეჭველად შეუწყობს ხელს მათი თვისებების შესწავლას და მნიშვნელოვნად გაზრდის ამ მასალების პრაქტიკული გამოყენების არეალს.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა იმე-ს ზოგიერთი ნაკლებად შესწავლილი ანთიმონიდების და სულფიდის თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე და მომზადებული ფირების ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლა. ამისათვის ნაშრომში დასმულია და გადაწყვეტილია შემდეგი ამოცანები:

PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> და TbS თხელი ფირების
მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე.

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

XX

3) PrSb<sub>2</sub> - ფირებში Pr იონის ვალენტური მდგომარეობის დამოკიდებულების შესწავლა ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმების პარამეტრებისაგან.

4) PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> და TbS ფირების ოპტიკური, ელექტრული, გალვანომაგნიტური, თერმოელექტრული და მექანიკური თვისებების შესწავლა მათი ძირითადი ფიზიკური პარამეტრების დადგენისა და მოცულობითი ობიექტების შესაბამის თვისებებთან შედარების მიზნით.

#### ნაშრომის მეცნიერული სიახლე:

 პირველადაა დამუშავებული PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> და TbS თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია სხვადასხვა ფუძეშრეზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი, კვარცი, სუფრის მარილი).

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

პირველადაა შესწავლილი Pr- ის იონის ვალენტური
მდგომარეობის კავშირიPrSb<sub>2</sub> თხელი ფირების ტექნოლოგიური
რეჟიმების პარამეტრებისაგან.

4) ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია *PrSb*<sub>2</sub>, *GdSb*, *Gd*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>, *Ho*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub> და *TbS* თხელი ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას, თერმო ემმ-ს, მუხტის მატარებელთა კონცენტრაციის და ძვრადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

5) შესწავლილია PrSb<sub>2</sub>, GdSb და TbS - ის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები. გაანალიზებულია PrSb<sub>2</sub> თხელი ფირების ოპტიკური სპექტრების ტრანსფორმაცია Pr ვალენტობის ცვლილებისა.

6) გამოკვლეულია სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი  $PrSb_2$ , GdSb,  $Gd_5Sb_3$ ,  $Ho_5Sb_3$  და TbS ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.

xxi

<u>ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება</u>. სადისერტაციო ნაშრომში დამუშავებული იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდის მაღალი სრულყოფის კრისტალური მესრის მქონე თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია სხვადასხვა ფუძეშრეზე შედარებით მარტივი ვაკუუმურ თერმული აორთქლების მეთოდით შეიძლება გამოყენებულ იქნას შესაბამისი ელექტრონული ხელსაწყოების დასამზადებლად.

ნაშრომში პირველად მომზადებული ფირების ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლის შედეგები უთუოდ შეუწყობს ხელს კონკრეტულად იმე-ს შენაერთებში და ზოგადად მყარ ტანში მიმდინარე ფიზიკური პროცესების კანონზომიერების შესახებ არსებული წარმოდგენების გაფართოებას. ნაშრომში ექსპერიმენტულად პირველად მიღებული შედეგები შეიძლება გამოყენებულ იქნას საცნობარო მასალად შესაბამისი დარგის ცნობარებში.

1) <u>ნაშრომის აპრობაცია</u>. სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები მოხსენებული და განხილული იყო: სტუდენტთა 76-ე ღია 2008 საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე, თზილისი, б.; სტუდენტთა 78-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე, თბილისი, 2010 წ.; მეოთხე საერთაშორისო კონფერენციაზე "მიკრო და ნანო სტრუქტურების ფორმირებისა და მოდიფიკაციის საფუძვლები, საერთაშორისო 2010 б.; სამეცნიერო-ტექნიკური ხარკოვი, კონფერენციაზე "ახალი ტექნოლოგიები თანამედროვე მრეწველობაში", თბილისი, 2010 წ.; მეხუთე საერთაშორისო კონფერენციაზე "მიკრო და ფორმირებისა და მოდიფიკაციის საფუძვლები, ნანო სტრუქტურების ხარკოვი, 2011წ.; საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკური კონფერენციაზე "გამოყენებითი ფიზიკის აქტუალური საკითხები", თბილისი, 2011 წ.; მეთორმეტე საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენციაზე "ფუნდამენტური და გამოყენებითი კვლევები, მაღალი ტექნოლოგიების დამუშავება და გამოყენება მრეწველობაში" სანკტ-პეტერბურგი, 2011 წ.; 76-ე საერთაშორისო კონფერენციაზე ფიზიკაში, ბერლინი, 2012 წ.;

xxii

90 ტექნიკური უნივერსიტეტის დაარსებიდან საქართველოს საერთაშორისო წლისთავისადმი მიძღვნილი სამეცნიერო "21-ე საუკუნის კონფერენციაზე, მეცნიერეზისა და ტექნოლოგიების პარადიგმეზი", 2012 წ.; განვითარების ძირითადი თბილისი, სტუდენტთა 81-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე (2013 §),;

<u>პუბლიკაციები</u>: სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 15 სამეცნიერო ნაშრომში, რომელთა ნუსხაც მოყვანილია დისერტაციის ბოლოში.

დისერტაცია შედგება შესავლის, ოთხი თავის, დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან. ნაშრომის საერთო მოცულობა შეადგენს 140 გვერდს, მათ შორის 114 ნაბეჭდი გვერდი, 60 ილუსტრაცია, 4 ცხრილი და 117 დასახელების ციტირებული ლიტერატურისაგან.

თავში მოცემულია სამეცნიერო ლიტერატურის პირველ 00 კრიტიკული მიმოხილვა, რომელიც ეხება ჩვენთვის საინტერესო ანთიმონიდებისა ჰალკოგენიდების მოცულობითი იმე-ს და და თხელფიროვანი ობიექტების მიღების ტექნოლოგიას, ფაზური კრისტალურ სტრუქტურას, მდგომარეობის დიაგრამებს, ფიზიკურ პარამეტრების სპექტრალურ თვისებებსა და ოპტიკური დამოკიდებულებებს.

სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვის საფუძველზე ჩამოყალიბებულია სადისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები.

მეორე თავში აღწერილია ფირების მისაღები ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების გასაზომი დანადგარები და გაზომვის მეთოდიკა. კერძოდ, ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარები. ფუმეშრეებისადმი წაყენებული მოთხოვნები და მათი გაწმენდის მეთოდიკა. ფირების სისქის კონტროლი, ფირების რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდები, ქიმიური შემადგენლობის,

xxiii

იმე-ს იონის ვალენტობის განსაზღვრის და ელექტროფიზიკური თვისებების კვლევების მეთოდიკები, ოპტიკური სპექტრების გამოსაკვლევი მოწყობილობები.

პირველ ნაწილში მესამე თავის განხილულია ვაკუუმურთერმული დაფენის მეთოდით ფირების მიღების პროცესის თეორია და განხილულია ისეთი საკითხები, როგორებიცაა ნივთიერების ფირის ფუძეშრეზე, აორთქლება, განაწილება ფირების თხელი წარმოქმნის კინეტიკა და სტრუქტურა, მათზე სხვადასხვა პარამეტრების გავლენა. ამავე თავის მეორე ნაწილი დათმობილი აქვს  $PrSb_2$ , GdSb,  $Ho_5Sb_3$ ,  $Gd_5Sb_3$ TbS თხელი ფირების მიღებას, ფაზური და შემადგენლობისა და კრისტალური სტრუქტურის შესწავლას.

თავის ბოლოში მოყვანილია ჩატარებული კვლევის შედეგად გაკეთებული დასკვნები.

მეოთხე თავში დეტალურადაა გადმოცემული ოთახის ენერგიათა ფოტონების უბანში - 0.05 - 6 ევ ტემპერატურაზე პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის სხვადასხვა შეფერილობის ფირების ოპტიკური თვისეზეზის შედეგები. ნაჩვენებია, რომ კვლევის პრაზეოდიუმის იონის ვალენტური მდგომარეობა არსებით გავლენას ოპტიკურ თვისებებზე. ამავე თავში ახდენს ფირების მოყვანილია გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის, გადოლინიუმისა და ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების თვისებების შესწავლის შედეგები. მეოთხე თავი ასევე ოპტიკური დათმობილი აქვს გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის, ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის ელექტროფიზიკური პარამეტრების ისეთი ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლას, როგორებიცაა: კუთრი წინაღობა, ჰოლის მუდმივა და თერმო ემმ. ასევე აღწერილია მომზადებული ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის კვლევის შედეგები.

xxiv

თავის ბოლოში ჩამოყალიბებულია კვლევის შედეგების ანალიზის შედეგად გაკეთებული დასკვნები.

სადისერტაციო ნაშრომში ჩატარებული კვლევის შედეგები განზოგადოებულია მის დასკვნით ნაწილში.

#### თავი 1

### ლიტერატურული მონაცემების მიმოხილვა

# ზოგიერთი იმე-ანთიმონი, იმე-გოგირდი მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები

ქიმიური შენაერთების ფირების ტექნოლოგიის დამუშავებისას განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ე.წ. ფაზურ დიგრამების ცოდნას, რომლებიც კავშირს ამყარებენ შემადგენლობასა და ტემპერატურას შორის. იმე-ს ანთიმონიდები და სულფიდები მნელდნობადი მასალებია და ამიტომ მათი ფაზური მდგომარეობის დიაგრამების აგება დაკავშირებულია მთელ რიგ სიმნელეებთან, ამიტომ ყველა მათგანის მდგომარეობის დიაგრამა შესწავლილი არ არის.

Pr-Sb მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა აგებულია [2] ნაშრომში (ნახ.1). დაფიქსირებულია შემდეგი ფაზები:  $Pr_2Sb$ ,  $Pr_5Sb_3$ , PrSb,  $PrSb_2$ . ამასთან ადგილი აქვს α –  $PrSb \rightarrow \beta$  – PrSb გარდაქმნას 1950<sup>0</sup> C-ზე.



ნახ. 1. Pr-Sb სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

Ho-Sb მდგომარეობის დიაგრამა სრულად აგებული არ არის. ცნობილია, რომ ამ სისტემაში არსებობს შემდეგი შენაერთები [2]:  $Ho_5Sb_3$ ,  $Ho_4Sb_3$ ,  $HoSb_2$ .  $1620^0$  *C*-ზე ადგილი აქვს  $\alpha - Ho_4Sb_3 \rightarrow \beta - Ho_4Sb_3$ გადასვლას, ხოლო  $1880^0$  - ზე -  $\alpha - HoSb \rightarrow \beta - HoSb$  გადასვლას.

Gd – Sb მგომარეობის დიაგრამა სრულად არ არის შესწავლილი. მისი ნაწილი აგებულია გამბინოს მიერ [3], (ნახ.2).



ნახ. 2. Gd-Sb სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა

ამ სისტემაში არსებობს შემდები შენაერთები: GdSb,  $Gd_4Sb_3$ ,  $Gd_5Sb_3$ .  $Gd_5Sb_3$  დნება ინკონგრუენტულად 1400<sup>0</sup> C- ზე,  $Gd_4Sb_3$  ასევე ინკონგრუენტულად დნება ოღონდ უფრო დაბალ ტემპერატურაზე - 1170<sup>0</sup>C. რაც შეეხება გადოლინიუმის მონოანთიმონიდს - GdSb, ის კონგრუენტულად დნება 2150<sup>0</sup> C-ზე. აღნიშნულ სისტემაში 1170<sup>0</sup> C — ზე

არსებობს ევტექტიკა, რომელსაც ქმნიან  $Gd_4Sb_3\,$ და Gd12 ატ% Sbშემცველეობით.

Tb-S მდგომარეობის დიაგრამა აგებული არაა. მხოლოდ ისაა ცნობილი, რომ ამ სისტემაში არსებობს შემდეგი შენაერთები: TbS,  $Tb_5S_7$ ,  $Tb_2S_3$ , და  $TbS_2$  [4].

## 1.2. პრაზეოდიუმის, ჰოლმიუმის, გადოლინიუმის ანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის მოცულობითი კრისტალების, თხელი ფირების მიღება და კრისტალური სტრუქტურა

სამეცნიერო ლიტერატურაში არ მოიპოვება მონაცემები ამ შენაერთების თხელი ფირების მომზადების შესახებ.

იმე-ს ანთიმონიდების მაღალი დნობის ტემპერატურები მნიშვნელოვან პრობლემებს ქმნიან შენაერთის სინთეზის დროს. იმე-ს ატომები ანთიმონის ატომებთან ურთიერთქმედებენ მყარ მდგომარეობაში და ამ დროს შენაერთის წარმოქმნას თან ახლავს ძლიერი ეგზოეფექტი, რომელიც მნიშვნელოვნად ზრდის სინთეზის ტემპერატურას თითქმის 2100°C-მდე.

ძლიერი ეგზოეფექტის არსებობა საშუალებას იძლევა იმე-ს ანთიმონიდები მიღებულ იქნას ორი მეთოდით:

1) ამპულური მეთოდით.

2) შესაბამისი კომპონენტების შედნობით.

ამპულური მეთოდით იმე-ს ანთიმონიდები პირველად სინთეზირებულ იქნა [5-7] ნაშრომებში. პროცესი ტარდებოდა ორ სტადიად. პირველ სტადიაზე ხდებოდა იმე-ს და ანთიმონის სათანადო რაოდენობების ნარევის დაყოვნება ანთიმონის დნობის რამდენადმე ნაკლებ ტემპერატურაზე რამდენიმე დღე-ღამის განმავლობაში. მიღებულ მიცემის ფხვნილს დაწნეხვისა და ცილინდრული ფორმის შემდეგ ათავსებდნენ ტანტალის ტიგელში და აწარმოებდნენ მაჰომოგენიზირებელ გამოწვას 800°C -ზე [6,7] ან 1100-1500°C-ზე [5].

xxviii

ამპულური მეთოდით სინთეზირებულ იქნა  $Gd_4Sb_3$ ,  $Gd_5Sb_3$ ,  $Ho_4Sb_3$ ,  $Ho_5Sb_3$  და  $Pr_5Sb_3$  შენაერთები [2].

[2] ნაშრომში იმე-ს მონოანთიმონიდების სინთეზი განხორციელდა ე.წ. ჰიდრიდული მეთოდითაც, რომლის არსიც მდგომარეობს შემდეგში: შესაბამისი შემადგენლობის ჰიდრიდის დაშლისას წარმოიქმნება მაღალდისპერსიული ლითონი, რომელიც აჩქარებს რეაქციის პროცესს და რაც მთავარია აუმჯობესებს მიღებული შენაერთის ხარისხს. რეაქციას აქვს შემდეგი სახე:

 $2LnH_3 + 2Sb \rightarrow 22LnSb + 3H_2 \uparrow$ 

ის მიმდინარეობს 800 - 1000°C -ზე, 8 - 10 საათის განმავლობაში [2].

4:3 და 5:3 შემადგენლობის ნაერთები შესაძლებელია მომზადდეს შესაბამისი მონოანთიმონიდების გამოყენებითაც. პროცესს ატარებენ ასე: წინასწარ მომზადებულ მონოანთიმონიდს უმატებენ იმე-ს გაანგარიშებულ რაოდენობამდე, ხოლო შემდეგ მიღებულ ნაერთს დაწნეხვით აძლევენ ცილინდრის ფორმას, ათავსებენ ტანტალის ტიგელში და აწარმოებენ შეცხობას 1300 - 1700°C-ზე, 8-10 საათის განმავლობაში. პროცესი ტარდება ან მაღალ ვაკუუმში, ან მაღალი სისუფთავის ჰელიუმის პირობებში [2].

აღწერილი მეთოდებიდან განსაკუთრებით უპირატესობა გააჩნია ბოლო ორ მეთოდს: ჰიდრიდული მეთოდის სინთეზისას პროცესის ხანგრძლივობა თითქმის ათჯერ ნაკლებია სხვა მეთოდებით სინთეზის დროსთან შედარებით და გარდა ამისა მიღებული პროდუქტის სისუფთავე მაღალია. რაც შეეხება მეორე მეთოდს ის საშუალებას იძლევა, გამოყენებულ იქნას უკვე ერთხელ მიღებული ნაერთი.

იმე-ს დიანთიმონიდების სინთეზი ხდებოდა ვაკუუმში ელემენტების ურთიერთქმედებით 500º C-ზე, 48 საათის განმავლობაში შემდგომი მაჰომოგენიზირებელი გამოწვით 700 - 780ºC-ზე 1 კვირის განმავლობაში [8].

ზოგიერთი დიანთიმონიდების მიღება განხორციელდა რეაქციითაც სითხე + სითხე ტანტალის ტიგელებში ~ 1500 - 1800ºC-ზე [8].

xxix

ტერბიუმის მონოსულფიდის მოცულობითი კრისტალები [4] ნაშრომში მიღებულ იქნა წვრილად დაფშვნილი ლითონური ტერბიუმის და *Tb*<sub>2</sub>*S*<sub>3</sub> - ის ფხვნილების გახურებით ტიტანის ბორიდის ტიგელში -1350°C ტემპერატურამდე. უნდა შევნიშნოთ, რომ შეცხობის პროცესის წინ მიღებული ფხვნილი დაწნეხილ იქნა 5 ატმ/სმ<sup>2</sup> წნევაზე [9].

[9] ნაშრომში აღწერილია ტერბიუმის მონოსულფიდის მიღების მეთოდიკა დაწნეხილი ტერბიუმისა და გოგირდის ფხვნილების შეცხობით არგონის ატმოსფეროში 1300ºC -ზე, 2-5 საათის განმავლობაში.

α - Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, მოცულობითი კრისტალები მიღებულ იქნა კომპონენტების უშუალო ურთიერთქმედებით ვაკუუმში 600 -1200ºC -ზე. ტერბიუმის პოლისულფიდი ასევე მიღებულ იქნა კომპონენტების უშუალო შეცხობით 850ºC -ზე, 110 საათის განმავლობაში [10].

[10] ნაშრომის მიხედვით ტერბიუმის მონოსულფიდი არსებობს შემდეგ შუალედში TbS - TbS<sub>0,75</sub>, ამასთან მესრის მუდმივა მცირდება 5,517Å - დან 5,490 Å -მდე ფარგლებში.

ქვემოთ ცხრილ 1-ში მოყვანილია იმე-ს ჩვენთვის საინტერესო ანთიმონიდების და სულფიდების კრისტალოქიმიური მახასიათებლები

### ცხრილი 1.

ზოგიერთი	იმე-ს	ანთიმონიდებისა	და	სულფიდების	კრისტალოქიმიური	მახასიათებლები
----------	-------	----------------	----	------------	-----------------	----------------

				კრისტალური მესრის პერიოდები, Å		სიმკვრივე	ლიტე-		
ელემენტი	შენაერთი	სინგონია	სტრუქ. ტიპი a		b	с	პიკნომეტრ- ული	რენტგენუ- ლი	რატურა
1	2	3	4	5	6	7	8	8 9	
	$Pr_4Sb_3$	კუბური	ანტი-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	9.36	-	-	-	-	[3]
	$Pr_5Sb_3$	ჰექსაგ.	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	9.233	-	6,514	-	-	[11]
Pr	PrSb	კუბური	NaCl	6.360	-	-	6,82	6,79	[12]
	$PrSb_2$	რომბული	SmSb <sub>2</sub>	6.230	6.063	17,89	-	-	[13]
	$Ho_5Sb_3$	ჰექსაგ.	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8,851	-	6.234	-	-	[11]
	$Ho_4Sb_3$	კუბური	ანტი-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	9.072	-	-	-	-	[14]
	HoSb	კუბური	NaCl	6.130	-	-	8.35	8.28	[15]
Но	HoSb <sub>2</sub>	რომბული (მაღალი წნევა)	_	5.874	3.266	7.939	-	-	[13]
	$Gd_5Sb_3$	ჰექსაგ.	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8.975	-	6.343	-	-	[11]
Gd	$Gd_4Sb_3$	კუბური	ანტი-Th₃P₄	9.224	-	-	-	-	[3]
	GdSb	კუბური	NaCl	6.210	-	-	7.80	7.79	[15]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

	GdSb <sub>2</sub>	რომბული	SmSb <sub>2</sub>	6.157	5.986	17.83	-	-	[13]
	GdSb <sub>2</sub>	რომბული (მაღალი წნევა)	-	5.930	3.296	7.990	-	-	[13]
	TbS	ორთორო- მბული	-	7.308	15.200	3.901	6.35	-	[16]
Tb	TbS	კუბური	NaCl	5.516	-	-	-	-	[9]
	TbS	კუბური	NaCl	5.517	-	-	-	-	[17]
	Tb <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	მონოკლი- ნური ( <i>β</i> = 104 <sup>0</sup> 13 <sup>I</sup> )	Y <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	12.811	3.835	11.638	-	-	[18]
	$\alpha - Tb_2S_3$	ორთორო- მბული	-	7.303	3.901	15.200	-	6.35	[19]
ТЬ	$\gamma - Tb_2S_3$	კუბური	$Th_3P_4$	8.335 8.32	-	-	6.34	6.28	[4] [16]
	TbS <sub>2</sub>	ტეტრაგონ.	-	7.754	-	7.864	5.9	6.27	[4]

### 1.3 ქიმური და ფიზიკური თვისებები

იმე-ს ანთიმონიდების ქიმიური თვისებები ცუდადაა შესწავლილი. დერივატოგრაფიული მეთოდით დადგენილ იქნა, რომ მსუბუქი იმე-ს ანთიმონიდების დაჟანგვისას წარმოიქმნებიან ანტიმონიტები [20, 21].

ანთიმონიდები უმნიშვნელოდ იჟანგებიან ჰაერზე და მნიშვნელოვნად არ ურთიერთქმედებენ ატმოსფერულ ტენთან [15,22]. [22] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ გახურებისას მონოანთიმონიდები თითქმის ერთნაირად იხსნებიან როგორც მარილმჟავაში, ისე გოგირდმჟავაში, ხოლო ორგანულ გამხსნელებთან და ტუტეებთან რეაქციაში არ შედიან, როგორც ოთახის ტემპერატურაზე, ასევე მაღალ ტემპერატურაზეც.

იმე-ს სულფიდები გაცილებით მდგრადნი არიან ჰაერზე, ვიდრე ანთიმონიდები [16]. მონოსულფიდები არ იხსნებიან წყალში და განზავებულ ტუტეებში. მონოსულფიდები მარილმჟავასთან შედიან რეაქციაში და ამ დროს გამოიყოფა გოგირდწყალბადი და წყალბადი.

იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების ფიზიკური თვისებები საკმაოდ კარგად არის შესწავლილი.

ზოგიერთი ანთიმონიდის მოცულობითი კრისტალების სითბური გაფართოება გამოკვლეულია [23] ნაშრომში.

ემმ-ს ელექტროწინაღობის, თერმო ჰოლის კუთრი და კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებებმა აჩვენა, რომ ისინი ნახევარლითონებს [24-26]. რენტგენოსპექტრალური წარმოადგენენ იქნა, რომ ანალიზით დადგენილ სამარიუმისა და იტერბიუმის მონოანთიმონიდებში იმე-ს იონი იმყოფება სამვალენტიან მდგომარეობაში და ისინი კარგი ნახევარგამტარებია.

[27] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის აკრძალული ზონის სიგანე ნაკლებია 0,5 ევ-ზე, ხოლო ჰოლმიუმის მონოანთიმონიდის - ~0.45 ევ-ზე.

33

ქიმიური კავშირის ბუნება მონოშენაერთებში რთულია: შეიმჩნევა იონური, კოვალენტური და ლითონური კავშირების არსებობა [28].

ნომრის ანთიმონიდებში იმე-ს რიგითი ზრდასთან ერთად შეიმჩნევა ლითონური თვისებების ზრდა. იმე-ს ანთიმონიდების ისეთი როგორიც თვისეზეზის არის სითბური გაფართოების ცვლილება, კოეფიციენტი, დნობის ტემპერატურა, მესერში საშუალო კვადრატული გადახრა და წარმოქმნის სითბო ძირითადად დამოკიდებულია ატომებს კავშირზე და თითქმის არაა დამოკიდებული შორის ელექტრონულ პარამეტრებზე. 4f ელექტრონების რაოდენობის ზრდა იწვევს შესაბამის შენაერთებში ატომებს შორის კავშირების შესუსტებას.

მონოანთიმონიდებში გამტარებლობის ნახევარლითონური ხასიათი დაკავშირებულია დეფექტებთან (იმე-ს 10-15% ვაკანსია) და მინარევებთან, რომლებიც შეაქვთ იმე-ს ატომებს და რის გამოც მცირე აკრძალული ზონის სიგანის მქონე მასალა ხდება ნახევარლითონი.

4:3 შემადგენლობის ანთიმონიდებს გააჩნიათ ლითონური ხასიათი [29,30].

100-800 K ტემპერატურულ ინტერვალში ელექტრული თვისებების გაზომვებმა აჩვენეს, რომ *Ln*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>-ის თვისებები ახლოსაა ლითონურთან, მაშინ როდესაც *Yb*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>-ს გააჩნია ნახევარგამტარული თვისებები [2]. ამ უკანასკნელ შენაერთში იტერბიუმი სამვალენტიანია.

[31] ნაშრომში შესწავლილია ჰოლმიუმის, დისპროზიუმისა და გადოლინიუმის მონოანთიმონიდების თვისეზეზი დაბალ ტემპერატურებზე. ცნობილია, რომ ეს მასალები წარმოადგენენ ინტერესს თხევადი ჰელიუმის ტემპერატურაზე მომუშავე გამაცივებლებისათვის. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნულ მასალებს სამუშაო ტემპერატურებზე გააჩნიათ კუთრი სითბოტევადობის მაღალი პიკი. [32] ნაშრომში გამოკვლეულია დისპროზიუმისა და ერბიუმის მონოანთიმონიდების მოცულობით კრისტალებში ფაზური გადასვლები მაღალ ტემპერატურებზე და შესწავლილია ამ მასალების მექანიკური თვისებები.

34

[33] ნაშრომში დაბალ ტემპერატურებზე შესწავლილია *GdSb* - ის მაგნიტური თვისებები და ნაჩვენებია, რომ 23,4 K-ზე დაბალ ტემპერატურებზე მასალის თვისება იცვლება ნახევარლითონურიდან ანტიფერომაგნიტურამდე.

მოკლედ შევეხოთ იმე-ს სულფიდების ელექტროფიზიკურ ისინი წარმოადგენენ თვისეზეზს. ლითონებს, ნახევარგამტარებს და დიელექტრიკებს [16]. იმე-ს ჰალკოგენიდების ელექტრული თვისებები სრულად არ არის შესწავლილი რაც ერთის მხრივ აიხსნება მკაცრად საჭირო შემადგენლობის შენაერთების მიღების მეთოდიკის არარსებობით, ხოლო მეორეს მხრივ გალვანო და თერმომაგნიტური ეფექტების შესწავლის სიძნელით, რაც დაკავშირებულია ეფექტური მასების ത്രത მნიშვნელობებთან და მუხტის მატარებლების რელაქსაციის მცირე დროებთან.

სამვალენტიანი იმე-ს მონოსულფიდები არ ემოერჩილებიან ქიმიური ვალენტობის წესებს. მათთვის დამახასიათებელია  $(Ln^{3+}S^{2-})e^{-}$ . ვალენტურად გაუკომპენსირებელი მდგომარეობა. ამ შემთხვევაში იმე-ს იონზე ლოკალიზებულია იმავე რაოდენობის 4f ელექტრონები, რაც იმე-ს სამვალენტიან იონებზე. ერთი დელოკალიზებული ელექტრონი თითოეულ ატომზე იწვევს იმას, რომ ამ შენაერთებს გააჩნიათ მაღალი ელექტროგამტარებლობა. გადატანის მოვლენების მიმართ ისინი შეიძლება განხილულ იქნან, როგორც თავისებური ერთვალენტიანი ლითონები კონცენტრაციით  $\sim 10^{22}$ სმ $^{-3}$ . ელექტრონის გამტარებლობის ამ შენაერთებში დებაის ტემპერატურის ზემოთ კუთრი წინაღობა ტემპერატურის გაზრდით იზრდება და ძირითადად განისაზღვრება გამტარებლობის ელექტრონების გაბნევით მესრის რხევებზე. ცხრილ 2ში მოყვანილია იმე-ს მონოსულფიდების ელექტრული პარამეტრები

35

## ცხრილი. 2.

### იმე-ს მონოსულფიდების ელექტრული პარამეტრები

	ელექტროგამტა-	წინაღობის	თერმო	კონცენტ-	ძვრადობა,	ლიტერა-
შენაერთი	რობა,	ტემპერატურული	ემმ,	რაცია	μ,	ტურა
	$\sigma \cdot 10^{-3}$ ,	კოეფიციენტი,	<b>α, მკვ</b> /გრად	n• <b>10</b> <sup>−12</sup> ,	b∂²/3· 6∂	
	ომი $^{-1}\cdot$ სმ $^{-1}$	$eta \cdot 10^3$ ,გრად $^{-1}$		სმ <sup>-3</sup>		
	10.9	0.58	+8.6	-	-	[38]
	10.9	1.4	+11.7	-	-	[16]
LaS	25.0	2.9	+1.9	-	-	[34]
	37.0	2.8	+3.0	2.1	11.0	[16]
	40.0	3.1	+6.0	-	-	[35]
CeS	5.88	0.67	-8.6	-	-	[39]
	14.0	0.8	+12	1.7	4.4	[16]
	16.7	1.5	0.0	2.1	5.2	[39]
PrS	4.2	0.54	-19.3	-	-	[38]
	21.4	1.1	-	-	_	[16]
	22.2	1.7	+4.5	-	-	[39]
NdS	4.14	0.61	-21.8	-	-	[40]
	13.0	1.4	+1.0	-	3.6	[16]
GdS	16.4	1.5	-	2.3	-	[36]
DyS	17.3	1.32	-	2.4	_	[41]
HoS	16.7	1.22	-	2.47	-	[37]
ErS	19.0	-	-	-	-	[42]
სამვალენტიანი იმე-ს სულფიდების ჰოლის მუდმივას შესწავლილია [39] ნაშრომში. ტემპერატურაზე დამოკიდებულება ნაჩვენებია, რომ 80-600 K ტემპერატურულ ინტერვალში მასალეზი ეს ელექტრონული ტიპის გამტარებლობისაა პოლის მუდმივა და ტემპერატურის მიხედვით არ ორვალენტიანი იმე-ს იცვლება. სამვალენტიანისაგან მონოსულფიდები განსხვავებით, მაგალითად იტერზიუმის სამარიუმის, ევროპიუმისა მონოსულფიდები და წარმოადგენენ როგორც ნახევარგამტარებს, ისე დიელექტრიკებს [16]. ამ ნახევარგამტარული თვისება გამოწვეულია იმით, რომ მასალეზის ელექტრონების ძლიერი ურთიერთქმედება მთლიანად გაცვლითი (Eu)ნახევრადშევსებულ ან ასევე შევსებულ (Yb), თითქმის ელემენტების ნახევრადშევსებულ (Sm)4f გარსში იწვევს ამ მდგომარეობის გაჩენას, ამიტომ ორვალენტიანი Sm, Eu ws Yb სტექიომეტრიულ მონოსულფიდებს მირითად მდგომარეობაში არ უნდა ზონაში და T=0 K გააჩნდეთ ელექტრონები გამტარებლობის ტემპერატურაზე ისინი უნდა წარმოადგენდნენ დიელექტრიკებს. მართლაც EuS -ის კუთრი წინაღობა ოთახის ტემპერატურაზე შეადგენს  $\sim 10^7 - 10^{10}$ ომი სმ. რაც შეეხება სამარიუმის მონოსულფიდს, მას გააჩნია გაცილებით ნაკლები კუთრი წინაღობა  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ ომი $\cdot$ სმ.

იმე-ს მონოსულფიდებს შორის განსაკუთრეზით საინტერესო მასალაა სამარიუმის მონოსულფიდი - SmS, რომლის ტექნოლოგიისადმი, ფიზიკური თვისებებისა და მის ფუძეზე ხელსაწყოების შექმნისადმი მიძღვნილია მრავალი ნაშრომი [43-63]. ეს მასალა განიცდის გადასვლას ნახევარგამტარი - ლითონი, რომლის როგორც ნახევარგამტარული, ისე ლითონური ფაზების ელექტრული თვისებები სტექიომეტრიულ შემადგენლობასთან ახლოს მყოფი ნიმუშებისათვის შესწავლილია [16,64-66]. დამოკიდებულებაზე  $ln\sigma = f(1/T)$ , ნაშრომებში ელექტროგამტარობაა, T-აბსოლუტური ტემპერატურა) დაიმზირება

გამტარებლობის აქტივაციის ორი ენერგია: ა) *E*<sub>1</sub>=100-500 K შუალედში და ბ) *E*<sub>2</sub> უფრო დაბალ ტემპერატურებზე.

გამტარებლობის აქტივაციის ენერგია SmS ნახევარგამტარული ფაზის "სუფთა" ნიმუშებისათვის, როცა T>450 K შეადგენს  $E_1$ =0.23 ევ [67]. აქტივაციის ენერგიის ეს მნიშვნელობა ~0.2 ევ მიღებულ იქნა წნევის ქვეშ მყოფი ნიმუშებისათვის [68]. SmS ნიმუშებში ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის გაზომვამ აჩვენა Sm<sup>3+</sup> იონების არსებობა (0,5-5%) [69]. ელექტროწინაღობის, თერმოელექტრომამოძრავებელი ძალის, სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულებები [66, 69-71] ნაშრომებში ინტერპრეტირებულ იქნა როგორც გამტარებლობის მძიმე d ელექტრონების არსებობის თვალსაზრისით, ასევე 6s ორბიტალებისაგან შექმნილი უმდაბლესი გამტარებლობის ზონის წარმოქმნის დაშვებით და როგორც შედეგი - ფართო შედარებით მსუბუქი ზონის არსებობით.

ამ მასალის ფუძეზე შექმნილია ტენზომგრძნობიარე სენსორი, რომელიც თავისი პარამეტრებით გაცილებით აღემატება მექანიკური სიდიდეების: დეფორმაცია წნევა, ძალა, გადაადგილება, ვიბრაცია არსებულ ტენზორეზისტორულ სენსორებს [61].

## 1.4. იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების ოპტიკური თვისებები

[72-75] ნაშრომებში გამოკვლეულია იმე-ს მონოანთიმონიდების ოპტიკური თვისებები. ნახ. 3-ზე (მრუდი1) მოცემულია დისპროზიუმის მონოანთიმონიდის ფხვნილის დიფუზიური არეკვლის სპექტრი.

დიფუზიური არეკვლის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულების ზოგადი ხასიათი საერთოა ნახევარგამტარების ფუნდამენტური შთანთქმისათვის, რომლის კიდეც მნიშვნევლონადაა დამახინჯებული სინათლის შთანთქმით მუხტის თავისუფალ მატარებლებზე. შთანთქმის კიდის სპექტრალური მდებარეობა *DySb* -

სათვის ტოლია 2,08-2,24·  $10^{-19}\chi$  [52]. 1,92-2,24·  $10^{-19}\chi$  *CeSb* [73] 1.84 - 2·  $10^{-19}\chi$  *GdSb* [68].



ნახ. 3. *DySb* ფხვნილის (1) დიფუზური არეკვლის და ფირის (2) არეკვლის სპექტრები

გარდა ამისა ფხვნილების დიფუზიური არეკვლის კოეფიციენტი მნიშვნელოვნად მცირდება სპექტრის ინფრაწითელ უბანში. რაც შეეხება სარკული არეკვლის სპექტრებს, ისინი შესწავლილ იქნა ენერგიების უბანში 0.64-3.58  $\cdot$  10<sup>-19</sup> $\chi$  ნახ 1.3. (მრუდი 2.) როგორც ამ მრუდიდან ჩანს *DySb* -ის სარკული არეკვლის სპექტრს გააჩნია მინიმუმი 1.92-2.56  $\cdot$ 10<sup>-19</sup> $\chi$  უბანში, მაქსიმუმი 1.12-2.28  $\cdot$  10<sup>-19</sup> $\chi$  უბანში და ღრმა მინიმუმი არეკვლის კოეფიციენტის სწრაფი ზრდით 0.8  $\cdot$  10<sup>-19</sup> $\chi$  სიახლოვეს. დისპროზიუმის მონოანთიმონიდის ანალოგიური სარკული არეკვლის კოეფიციენტის მინიმუმი სპექტრის ინფრაწითელ უბანში შემჩნეულ იქნა ლანთანის მონოანთიმონიდებშიც.

იმე-ს მთელი რიგი მონოანთიმონიდებისათვის შესწავლილ იქნა არეკვლის სპექტრები მოცულობითი კრისტალების მექანიკურად პოლირებული სარკული ზედაპირიდან და განსაზღვრულ იქნა გარდატეხის და შთანთქმის მაჩვენებლების, შთანთქმის კოეფიციენტის და დიელექტრიკული შეღწევადობის სპექტრალური

დამოკიდებულებები, რომლებიც გაანგარიშებულ იქნა კრამერს-კრონიგის თანაფარდობით [76].

აღნიშნული სპექტრების ძირითადი განმასხვავებელი ნიშანია არეკვლის ღრმა მინიმუმის და რამდენიმე სუსტი მაქსიმუმების მნიშვნელობა (ნახ. 4 ,5).



ნახ. 4. ზოგიერთი იმე-ს მონოანთიმონიდის დიფუზიური არეკვლის სპექტრები



ნახ. 5. ზოგიერთი იმე-ს მონოანთიმონიდის ენერგეტიკული დანაკრგების ფუნქციის P(v), გარდატეხის მაჩვენებლის n და შთანთქმის მაჩვენებლის k სპექტრალური დამოკიდებულებები

არეკვლის მინიმუმი ამ შენაერთებში გამოწვეულია ფოტონების ურთიერთქმედებით მუხტის თავისუფალი მატარებლების პლაზმასთან [77].

ყველა შესწავლილი შენაერთისთვის გათვლილია ენერგეტიკული დანაკარგების ფუნქცია

$$Jm\varepsilon^{-1} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

რომ ამ ფუნქციის ცნობილია, მაქსიმუმი განსაზღვრავს რეზონანსულ სიხშირეს. შთანთქმის სპექტრები ხასიათდებიან ωm შთანთქმის ზოლების არსებობით, როგორც სპექტრის ახლო ასევე ხილულ უბანში. ეს ზოლები შეიძლება მიეწეროს ინფრაწითელ, შთანთქმას ელექტრონების ზონათაშორის ოპტიკური ფუნდამენტურ გადასვლებისას, როგორც ეს ნაჩვენებია [76-78] ნაშრომებში. ფუნდამენტური შთანთქმის კიდის მათემატიკური დამუშავებით დადგენილ იქნა დაშვებული პირდაპირი არაპირდაპირი და ზონათაშორისი გადასვლების ენერგია. შევნიშოთ, რომ ეფექტური მასების სიდიდეები ახლოსაა  $m^*/m_0$  [76], მაგრამ ეს სიდიდეები ჰოლის მნიშვნელოვნად აღემატებიან ეფექტის გაზომვის შედეგად დადგენილ შესაბამის მნიშვნელობებს, რაც შეიძლება აიხსნას ერთის მხრივ ეფექტური მასების განსაზღვრის სხვადასხვა ხერხებით, ხოლო მეორეს მხრივ იმ გარემოებით, რომ მუხტის გადამტანების ოპტიკური ეფექტური მასის მაღალი მნიშვნელობა შეიძლება განპირობებული იყოს სიხშირის პლაზმური მნიშვნელოვანი შეჭრით ზონათაშორისი შთანთქმის უბანში.

იმე-ს 5:3 შემადგენლობის ფირების ოპტიკური თვისებები თითქმის არაა შესწავლილი. [79] ნაშრომში გამოკვლეულია *Yb*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub> არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05 - 5.5 ევ და წარმოდგენილია ენერგეტიკული მდგომარეობების შესაძლო განლაგებათა სქემა ზონების ექსტრემუმების მახლობლად.

იმე-ს 5:4 შემადგენლობის ფირების შთანთქმისა და არეკვლის ოპტიკური სპექტრები გამოკვლეულია [80] ნაშრომში.

იმე-ს დიანთიმონიდებიდან მეტნაკლებად შესწავლილია იტერბიუმისა და სამარიუმის დიანთიმონიდების ოპტიკური თვისებები. [79] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ  $YbSb_2$ ფირებში ფუნდამენტური შთანთქმის კიდე განპირობებულია ელექტრონების არაპირდაპირი დაშვებული გადასვლებით და გადასვლის ენერგია მცირდება იტერბიუმის იონის ვალენტობის +2.3 დან +2.5 - მდე გაზრდისას შესაბამისად 0.317 ევ დან 0.225 ევ - მდე. [81] ნაშრომში  $SmSb_2$  ფირების მომზადების ტექნოლოგიური რეჟიმების ცვლილებით მიღებულ იქნა სამარიუმის იონის სხვადასხვა ვალენტობის მქონე ნიმუშები. ფირების პარამეტრების შესწავლამ აჩვენა, რომ ოპტიკური ეს პარამეტრები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული იმე-ს იონების ვალენტობაზე.

იმე-ს სულფიდებიდან ყველაზე კარგად შესწავლილია სამარიუმის მონოსულფიდის როგორც მოცულობითი კრისტალების, ისე თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები [79, 82-84]. [79] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ ლითონური მოდიფიკაციის SmS-ის აკრძალული ზონის სიგანე შეადგენს 2 ევ-ს და 0.5 ევ ის დაახლოებით ნაკლებია ვიდრე റთ ნახევარგამტარული მოდიფიკაციის აკრძალული ენერგიის სიგანე. [84] ნაშრომის მიხედვით *SmS*-ის ნახევარგამტარული მოდიფიკაციის შთანთქმის კიდის ანალიზმა აჩვენა, რომ ფოტონების ენერგიათა უბანში, რომელიც ნაკლებია 0.26 ევ-ზე გამტარებლობის ზონის მინიმუმი შექმნილია 4f<sup>6</sup>6s მდგომარეობით და შთანთქმის კიდის ფორმირებაში მონაწილეობენ აკრძალული f-s პირდაპირი გადასვლები.

[84] ნაშრომში შესწავლილია დისპროზიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების შთანთქმისა და არეკვლის სპექტრები ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.06-6 ევ. დადგენილია, რომ ოპტიკური სიმკვრივის სპექტრში ~3.35ევ-ზე არსებობს შედარებით გამჭვირვალე უბანი. შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულების ანალიზმა

აჩვენა, რომ უფრო მოკლეტალღოვან უბანში შთანთქმის გაზრდა გამოწვეულია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებით და გადასვლის ენერგია შეადგენს 3.3 ევ.

[41] ნაშრომში გამოკვლეულია იტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები და შთანთქმის კიდის სიხშირული დამოკიდებულების ანალიზის საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ შთანთქმის კიდის ფორმირებაში მონაწილეობას იღებენ f – d პირდაპირი დაშვებული გადასვლები და ენერგეტიკული ღრეჩოს სიდიდე შეადგენს  $2.12 \cdot 10^{-19} \chi$ .

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები შესწავლილია [41, 84] ნაშრომებში. [41] ნაშრომში ნაჩვენებია,  $Sm_2S_3$  კუბური მოდიფიკაციის თხელი ფირების შთანთქმაში რომ მირითად როლს თამაშობენ პირდაპირი დაშვებული გადასვლები, გადასვლის ენერგიით 4.07  $\cdot$   $10^{-19}\chi$  და ანალოგიურად ეს ენერგია  $Yb_2S_3$ ფირებისათვის შეადგენს 3.84  $\chi$ . ასევე ნაჩვენებია, რომ  $Dy_2S_3$  ფირების შთანთქმის კიდეზე განსხვავებით სამარიუმისა იტერზიუმის და ფირებისაგან შთანთქმის კიდე ხასიათდება შთანთქმის კოეფიციენტის ექსპონენციალური დამოკიდებულებით ფოტონების ენერგიისაგან და აკრძალული ზონის სიგანე შეადგენს  $4.64 \cdot 10^{-19} \chi$  .

[84] ნაშრომში ოთახის ტემპერატურაზე ენრგიათა უბანში 0.2 – 3 ევ შესწავლილია ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის შთანთქმისა და არეკვლის სპექტრები, შეფასებულია აკრმალული ზონის სიგანე არანაკლებ 2.9 ევ.

#### თავი I დასკვნები. სადისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები

დისერტაციის პირველ თავში მოყვანილი სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვის საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები:

 იმე - ს ანთიმონიდები და ჰალკოგენიდები წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს როგორც მეცნიერული კვლევის, ისე პრაქტიკაში გამოყენების თვალსაზრისით, რაც გამოწვეულია მათი მრავალი უნიკალური, ხშირად ბოლომდე შეუსწავლელი ფიზიკური თვისებებით.

2) იმე -ს შენაერთებში საინტერესოა ე.წ. შუალედური ვალენტობის განხორციელების შესაძლებლობა, რომელიც შეიძლება რეალიზებულ იქნას 2 გზით: კრისტალურ მესერში განსხვავებული არსებობით ერთი ვალენტობის იონების და თითოეული იონის f ელექტრონის განუწყვეტელი ფლუქტუაციით დელოკალიზებულ და ლოკალიზებულ მდგომარეობებს შორის. იმე-ს შენაერთების მრავალი ხშირად სწორედ შუალედურ ვალენტობასთანაა ფიზიკური თვისება დაკავშირებული.

3) იმე-ს ანთიმონიდების და ჰალკოგენიდების კრისტალურად სრულყოფილი სტექიომეტრიული შემადგენლობის ნიმუშების მიღება წარმოადგენს საკმაოდ რთულ ტექნოლოგიურ ამოცანას, რომელიც დღემდე მთლიანად დაძლეული არ არის, რაც თავის მხრივ განაპირობებს ამ მასალების ფიზიკური თვისებების შესწავლის დღევანდელ დონეს.

4) თანამედროვე ელექტრონულ ტექნიკაში გამოყენების მიზნით განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს შესაბამისი მასალების თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავებას სხვადასხვა ფუძეშრეზე, ამას განსაკუთრებულ აქტუალობას სძენს ის ფაქტიც, რომ თხელფიროვანი მასალების თვისებები შეიძლება განსხვავდებოდეს შესაბამისი მოცულობითი კრისტალების თვისებებისაგან და ამიტომ მათი შედარება ხელს უწყობს მასალის თვისებების უფრო ღრმად შესწავლას.

5) სრულად არ არის შესწავლილი, ზოგჯერ კი შეუსწავლელია სხვადასხვა ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენა ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და სტრუქტურაზე, ასევე ფუძეშრის მასალის გავლენა მიღებული ფირების ხარისხზე.

6) იმე - ს ანთიმონიდების და ჰალკოგენიდების თხელი ფირების ელექტრული, ოპტიკური და მექანიკური თვისებები არასაკმარისად არის შესწავლილი. ზოგიერთ შემთხვევაში გაზომილი პარამეტრები დაზუსტებას მოითხოვს მაღალი კრისტალური სრულყოფის და სტექიომეტრული შემადგენლობის ნიმუშებზე. ამდენად ამ შენაერთების ფიზიკური თვისებების გაღრმავებული კვლევა აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

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

 PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Tb -ის თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე.

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

 PrSb<sub>2</sub> ფირებში პრაზეოდიუმის იონის ვალენტური მდგომარეობის დამოკიდებულების შესწავლა ფირების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმების პარამეტრებისაგან.

4) PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, TbS- ის თხელი ფირების ოპტიკური ელექტრული, თერმოელექტრული, გალვანომაგნიტური და მექანიკური თვისებების შესწავლა.

#### თავი II

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

თავში ამ მოკლედ აღწერილია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით თხელი ფირების მისაღებად ჩვენს მიერ გამოყენებული მოწყობილობები. აქვე მოყვანილია ფირების ფაზური ანალიზის მეთოდიკა და დანადგარები, ასევე ელექტროფიზიკური და ოპტიკური პარამეტრების გასაზომი აპარატურული სქემები. გარკვეული ყურადღება აქვს დათმობილი ფუძეშრის მასალის შერჩევასა და გაწმენდის მეთოდიკას.

# 2.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით ფირების მისაღები დანადგარები

ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით როგორც ელემენტარული მასალების, ასევე ქიმიური შენაერთების ფირების მიღება საკმაოდ გავრცელებულია სიმარტივისა და მაღალი სისუფთავის კრისტალურად სრულყოფილი ფირების მომზადების შესაძლებლობის გამო. შესაბამისი დანადგარი შედგება სამი ძირითადი ნაწილისაგან:

1) ვაკუუმური კამერა.

2) ვაკუუმური სისტემა.

3) ელექტრული ნაწილი.

ნახ. 6-ზე მოყვანილია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა.

მისი ძირითადი ნაწილია ვაკუუმური კამერა (2), რომელშიც წინასწარი გაიშვიათების მექანიკური ტუმბოთი (8) იქმნება  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ 

მმ ვწყ.სვ ვაკუუმი. ხოლო დიფუზიური ტუმბოთი (4) საბოლოო ვაკუუმი $\sim 10^{-6}$  მმ ვწყ.სვ.



ნახ. 6. თხელი ფირების მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა:

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

შორის დიფუზიურ ტუმბოსა კამერას განთავსებულია და თხევადაზოტიანი დაბალტემპერატურული ჩამჭერი (9), რომლის მიზანია შეუშალოს დიფუზიური ტუმბოს მუშა სითხის ხელი ორთქლის მოხვედრას ვაკუუმურ კამერაში და შესაბამისად ფირის გაჭუჭყიანებას. დაფენის პროცესის боб ხდება კამერაში წინასწარი უშუალოდ შექმნა, ხოლო ამის შემდეგ ირთვება დიფუზიური გაიშვიათეზის ტუმბო. შესაბამისი არხების გაღება-გადაკეტვა ხდება (3, 6) ჩამკეტებით. დაბალი გასაზომად (5, 7) კამერაში ვაკუუმის გამოიყენება თერმოწყვილური მანომეტრები, ხოლო მაღალი ვაკუუმის გასაზომად იონიზაციური მანომეტრი (1).

უშუალოდ ვაკუუმური კამერის შიგნით შექმნილია ორი სექტორი. პირველ სექტორში ხდება ფუძეშრეზე ფირების დაფენა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით, მეორე სექტორში კი - ფირების ელექტროფიზიკური პარამეტრების გასაზომად საჭირო ელექტროსაკონტაქტო მოედნების დაფენა.

ნახ. 7-ზე მოყვანილია ვაკუუმური კამერის პირველი სექტორის სქემა.



ნახ. 7. ფირის მისაღები ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (I სექტორი):

1-ვაკუუმური კამერა; 2- ფუძეშრის სამაგრი; 3-ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილები; 4-ფირის კომპონენტების ამაორთქლებლები; 5- საფარი

სექტორის ზედა ნაწილში განთავსებულია ფუძეშრის სამაგრი (2), რომელიც გამახურებლის როლსაც ასრულებს. ამ სამაგრზე სპეციალური კონსტრუქციის ნიღზით (3) ფიქსირდეზა ფუⴋეშრე. კამერის ქვედა ნაწილში განთავსებულია კომპონენტების ამაორთქლებლები (4). ამაორთქლებლების კონსტრუქცია საშუალებას იძლევა დარეგულირდეს როგორც მანძილი ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე, ასევე ორთქლის ნაკადის ფუძეშრეზე დაცემის კუთხე. ამაორთქლებლებსა და ფუძეშრის სამაგრს შორის განთავსებულია საფარი (5) რომელიც დახურულია მანამ, სანამ კამერაში არ მიიღწევა დაფენისათვის საჭირო ტემპერატურები და ამ ტემპერატურების მიღწევის შემდეგ ხდება მისი გაღება და დახურვა საჭირო სისქის ფირის მიღების შემდეგ.

ნახ. 8-ზე ნაჩვენებია კამერის მეორე სექტორის სქემა.



ნახ. 8. ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (IIსექტორი):

1 - ვაკუუმური კამერა; 2-ფუმეშრის გამახურებელი; 3 - თერმოწყვილი; 4 ქრომისა და სპილენმის ამაორთქლებლები; 5 – ელექტრული კვების მიმყვანები

ამ სექტორში განთავსებულია ფუძეშრის სამაგრი (2) და ქრომელალუმელის თერმოწყვილი (3), ომური საკონტაქტო მოედნების შესაქმნელად საჭირო მასალების კალათისებური ვოფრამის ამაორთქლებლები (4), მაბვის მიმყვანები (5).

ნახ. 9-ზე მოყვანილია ვაკუუმური კამერის შიგა მოწყობილობის ფოტოსურათი.

ვაკუუმური კამერის მეორე სექტორი პირველი და ურთიერთგაჭუჭყიანებისაგან ერთმანეთისაგან დასაცავად განცალკევებულია უჟანგავი ფოლადის თხელი ტიხარით. კამერის დეტალები დამზადებულია ისეთი მასალებისაგან (უჟანგავი – ფოლადი, მოლიბდენი, ტანტალი, ვოლფრამი, გრაფიტი), რომლებიც მაღალ კი არ შედიან ტემპერატურაზეც რეაქციაში ისეთ ჩვენს მიერ

გამოყენებულ მასალებთან როგორებიცაა: იმე, ანთიმონი, გოგირდი, ქრომი, სპილენძი.



ნახ. 9. УВН75Р3 დანადგარის ვაკუუმური კამერის შიგა მოწყობილობის ფოტოსურათი

განსაკუთრებულ მოთხოვნებს უნდა აკმაყოფილებდეს ფირის შემადგენელი კომპონენტების ამაორთქლებლები. ეს მოთხოვნებია:

 ამაორთქლებლის მასალის ორთქლის წნევა გაცილებით
ნაკლები უნდა იყოს აორთქლების ტემპერატურაზე, ფირის კომპონენტის ორთქლის წნევასთან შედარებით.

 ასაორთქლებელი მასალა არ უნდა შედიოდეს ქიმიურ რეაქციაში ამაორთქლებლის მასალასთან.

 ამაორთქლებელი უნდა უზრუნველყოფდეს საჭირო ტემპერატურას, აორთქლების საჭირო სიჩქარეს, ტემპერატურის სტაბილურობას და ორთქლის ნაკადის სათანადო სიმკვრივეს.

4) ამაორთქლებელი უნდა იყოს მრავლჯერადი გამოყენების.

ნახ. 10-ზე მოყვანილია ამაორთქლებელის სქემა, რომლითაც მასალის აორთქლება ხდება ჯოულის სითბოთი.

ამაორთქლებლის კორპუსი (3) დამზადებულია სპეციალური მაღალი სისუფთავის ვაკუუმური გრაფიტისაგან და გააჩნია ორი არაგამჭოლი ნახვრეტი (7,13): ერთ მათგანში - (7) თავსდება ცილინდრული მოლიბდენის ტიგელი (8), რომელიც განკუთვნილია

იმე-ს ან ანთიმონის ასაორთქლებლად. ქვედა (13) ნახვრეტში ჩასმულია ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილი (11), რომელიც გაყრილია ალუნდის ორარხიან მილში. თერმოწყვილის "ცხელი" ბოლო უშუალოდ ეხება ტიგელის ფსკერს, რომელშიც ჩაყრილია ასაორთქლებელი მასალა.



ნახ. 10. ფირის კომპონენტების ჯოულის სითბოთი ამაორთქლებლის კონსტრუქცია:

1-საყრდენი; 2-ალუნდის მილი; 3-კორპუსი; 4,5,6-ეკრანები. 7,13-ნახვრეტები ტიგელისა და თერმოწყვილისათვის; 8-ტიგელი; 9-მაბვის მიმყვანი; 10,12სამაგრები; 11-ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილი; 14-გამჭოლი ნახვრეტები გამახურებლისათვის; 15-კვარცის მილი; 16- ვოლფრამის სპირალური გამახურებელი

ამაორთქლებლის კორპუსში ცენტრულ-სიმეტრიულად გაკეთებულია კვარცის ნახვრეტები (14), რომლებშიც ჩალაგებულია მილეზი (15), რომლებიც თამაშობენ იზოლატორის როლს კორპუსსა და ვოლფრამის სპირალის (16) სპირალებს შორის. გამახურებლის ბოლოები გამოყვანილია ეკრანების საყრდენის (1) გავლით, ფაიფურის მილების მეშვეობით მომჭერით (10)რგოლებთან, მიმაგრებულია და მიყვანილია რომლებთანაც თავის მხრივ მკვებავი მაზვა. ამაორთქლებლის კორპუსის გარშემო განთავსებულია ტანტალის ეკრანები. მათი კილიტისაგან დამზადებული ცილინდრული სითბოს დანიშნულებაა მინიმუმადე დაიყვანოს ამაორთქლებლის აღწერილი ამაორთქლებელი საშუალებას გაფანტვა. იძლევა აორთქლებულ იქნას ზოგიერთი იმე და ანთიმონი.

გოგირდის ამაორთქლებელი თავისი კოსტრუქციით პრინციპულად არ განსხვავდება ზემოთ აღწერილი ამაორთქლებლისაგან. განსხვავება მხოლოდ ისაა, რომ ტიგელი დამზადებულია კვარცისაგან.

ზოგიერთი იმე-ს აორთქლება ჯოულის სითბოთი ვერ ხერხდება ამიტომ გამოყენებული იყო ელექტრონულ-სხივური გამახურებელი (ნახ. 11).



ნახ. 11. ელექტრონულ-სხივური ამაორთქლებლის სქემა: 1-საყრდენი; 2-სამაგრი; 3-კერამიკის ფირფიტები; 4-ნახვრეტი სპირალის დასამაგრებლად; 5- სამაგრები; 6-კერამიკული იზოლატორები; 7-სამაგრი; 8,9მაიზოლირებელი კერამიკული მილები; 10-ტიგელი; 11-კერამიკული მილი; 12თერმოწყვილი; 13-ეკრანი; 14-სამაგრები; 15-სპირალი; 16-სპირალის სამაგრი; 17კერამიკული მილის ცენტრალური სამაგრი

ამ კოსტრუქციაში ანოდს (10) წარმოადგენს მოლიბდენის ტიგელი, რომელსაც გააჩნია ორი ნახვრეტი. ზედაში იტვირთება ასაორქთლებელი მასალა, ხოლო ქვედაში თავსდება პლატინა-როდიუმის თერმოწყვილის

"ცხელი" ბოლო. თვითონ თერმოწყვილი გაყრილია ალუნდის ორარხიან მილში (11). კათოდს წარმოადგენს (15) ვოლფრამის სპირალი, რომელიც დამაგრებულია ორ ალუნდის ფირფიტაზე (3). (8, 9) კერამიკული მილები დამაგრებულია (5) სამაგრზე. ეს სამაგრები ამაორთქლებლის კორპუსიდან იზოლირებულია ცილინდრებით (2) და წარმოადგენენ შემყვანებს კათოდისათვის. ამაორთქლებლის კორპუსი ორნაწილიანია: ზედა ნაწილი დამზადებულია უჟანგავი ფოლადისაგან, ხოლო ქვედა ნაწილი - ტიტანისაგან, კონსტრუქციის წონის შემცირების მიზნით. ამ უკანასკნელს გააჩნია სამაგრი (7).

გახურება მაღალ ტემპერატურამდე ხდება მისი ტიგელის მაზვა ბომბარდირებით კათოდიდან ემიტირებული ელექტრონებით. კათოდს შორის რამდენიმე ასეული ვოლტიდან ანოდსა და ერთ კილოვოლტამდე აღწევს. (13) ეკრანის დანიშნულებაა თავიდან იქნას აცილებული კამერაში ნარჩენი აირის იონიზაცია, რომელსაც აღწერილი ჩვეულებრივ იწვევენ მეორადი ელექტრონები. ამაორთქლებელი იძლევა ~1770 K სტაბილურ ტემპერატურას.

ნახ. 12- ზე მოყვანილია ფუძეშრის გამახურებლის კონსტრუქცია.



ნახ. 12. ფუძეშრის გამახურებლის სქემატური გამოსახულება: 1-კორპუსი; 2-გამახურებლის კორპუსის სამაგრი; 3-ვოლფრამის სპირალის მაიზოლირებელი კვარცის მილები; 4- ვოლფრამის სპირალები; 5,6-ეკრანი; 7ფუძეშრის სამაგრი; 8-ტრაფარეტი; 9-ფუძეშრეები; 10-მაბვის მიმყვანები; 11თერმოწყვილი

ფუძეშრის გამახურებლის კორპუსი დამზადებულია უჟანგავი ფოლადისაგან, მას გააჩნია მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმა ოთხი გამჭოლი ნახვრეტით, რომლებშიც ჩაწყობილია კვარცის მილები (3). ამ მილებით კორპუსი ელექტრულად იზოლირებულია (4) ვოლფრამის გამახურებელი სპირალებისაგან. კორპუსზე დამაგრებულია მოლიბდენის კილიტის ეკრანი (6) ფუძეშრის (7) ფიქსატორთან ერთად. ფუძეშრეები (9) სამაგრთან მიჭერილია ტრაფარეტით (8), რომელიც დამზადებულია ბერილიუმის ბრინჯაოსაგან. ტრაფარეტს გააჩნია გამჭოლი კონტური ფუძეშრეზე ფირის საჭირო ფორმის მისაღებად. ღუმელი ზემოდან დაფარულია (5) კილიტის ეკრანით, რომელიც უზრუნველყოფს ღუმელის თბურ იზოლაციას. ვოლფრამის სპირალს ელექტრული კვება (10)დგართან მიეწოდება მიმყვანებით. საკუთრივ ღუმელი მიმაგრებულია უჟანგავი მილით (2). ფოლადის თხელკედლიანი ღუმელის კორპუსთან მჭიდროდ დაფიქსირებულია ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილის "ცხელი" ბოლო. აღწერილი კოსტრუქციის ღუმელი 1250 *K* - მდე. უზრუნველყოფს ფუძეშრის გახურებას ღუმელის ტემპერატურის სტაზილიზაცია მიიღწევა მის სპირალში გამავალი დენის მაღალი სტაბილიზაციით.

აქვე შევნიშნოთ, რომ საკონტაქტო მოედნების შესამქნელად საჭირო კომპონენტების აორთქლება ხდებოდა ვოლფრამის კალათისებური სპირალური ამაორთქლებლებით.

## 2.2. ფუძეშრეებისადმი წაყენებული მოთხოვნები და მათი გაწმენდის მეთოდიკა

ფუძეშრის მასალას განსაკუთრებით დიდი მნიშვენლობა აქვს როგორც კრისტალურად მაღალი სრულყოფის ფირების მიღების, ისე მათი თვისებების გაზომვისათვის. სამწუხაროდ ფუძეშრის იდეალური მასალები არ არსებობენ და ამიტომ მათი შერჩევა ხდება იმის და

მიხედვით, თუ რა მოთხოვნები წაეყენებათ მათ ამა თუ იმ კონკრეტულ შემთხვევაში. ზოგადად ფუძეშრეები უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ მოთხოვნებს :

 ისინი უნდა უძლებდნენ მაღალ ტემპერატურებს და არ უნდა შედიოდნენ ქიმიურ რეაქციაში დასაფენ მასალებთან.

2) უნდა გააჩნდეთ საკმაოდ მაღალი მექანიკური სიმტკიცე.

3) უნდა ემორჩილებოდნენ ჭრას და ზედაპირის პოლირებას.

 ფუძეშრის სითბური გაფართოების კოეფიციენტი ახლოს უნდა იყოს დაფენილი მასალის სითბური გაფართოების კოეფიციენტთან.

ჩვენს მიერ ფუძეშრეებად გამოყენებული იყო მონოკრისტალური სილიციუმის, სიტალის, ლეიკოსაფირონის, კვარცის მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის მქონე ფუძეშრეები ზომებით 8x15x0.5 მმ. ფუძეშრეების ზედაპირული უსწორმასწორობა შეადგენდა 0.005-0.010 მკმ.

მაღალი ადგეზიის მქონე ფირების მისაღებად აუცილებელია ფუძეშრეების ზედაპირის გაწმენდა. არსებობს გაწმენდის სხვადასხვა მეთოდი, რომელთაგან ყველაზე ხშირად გამოიყენება പ്പററാത്ര რომელიც ემყარება სხვადასხვა ტუტეებისა მეთოდი, და მჟავეების ჩვენს შემთხვევაში, ზედაპირზე არსებული გამოყენებას. ცხიმის მოსაცილებლად ვახდენდით მოწამვლას 20% NaOH bubshord, hold შემდეგაც ფუძეშრეს ვრეცხავდით გამდინარე დისტირილებული წყლით მათ ვათავსებით 30%HCl, 60% HNO3 და 10 % H2O შემადგენლობის და გაცხელებულ ნარევში. როგორც აზოტმჟავა, ისე მარილმჟავა მაღალი კონცენტრაცია და მათი 99,8 %. სისუფთავის იყო შეადგენდა ცნობილია, რომ ქიმიურად გაწმენდილი ფუძეშრის თუნდაც მცირე ხნით დაყოვნება ჰაერზე იწვევს ზედაპირის გაჭუჭყიანებას ჰაერში მყოფი სხვადასხვა ატომებით და მტვრის ნაწილაკებით. ამიტომ ამ ზედაპირული ფენის მოსაცილებლად ვაკუუმურ კამერაში უშუალოდ ფირის დაფენის პროცესის წინ ვაწარმოებდით მათ გამოწვას  $\sim 670 K -$ ზე 10<sup>-6</sup> მმ ვწყ.სვ ვაკუუმში ნახევარი საათის განმავლობაში. ზოგჯერ

боб ზედაპირს გამოწვის პროცესის ფუძეშრის ვწმენდდით აქტივიზირებული ნახშირის ფხვნილით, რომელიც წინასწარ დატანილი ნარჩენებს ვაშორებდით იყო მფილტრავ ქაღალდზე. ფხვნილის ცხიმმოცილებული სუფთა ქაღალდით. როგორც მრავალრიცხოვანმა ცდებმა აჩვენა, ასეთი მეთოდით დამუშავებულ ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების ადგეზია საკმაოდ მაღალია.

#### 2.3. ფირების სისქის კონტროლი

თხელი ფირების სისქის გაზომვა მაღალი სიზუსტით საკმაოდ რთული ამოცანაა. იმისათვის, რომ მივიღოთ ცალსახა შედეგები თხელი ფირების შესახებ, სწორედ ფირების სისქის კონტროლი წრამოადგენს აუცილებელ ამოცანას. არსებობს ფირეზის სისქის კონტროლის სხვადასხვა მეთოდი: ქიმიური, ელექტრული, აწონვის, ოპტიკური და სისქის კონტროლის ერთ-ერთი მარტივი მეთოდია ოპტიკური ა.შ. მეთოდი. წინამდებარე ნაშრომში ფირების სისქის გაზომვა ხდებოდა ლინნიკის МИИ-4 მარკის მიკროინტერფერომეტრით, რომლის მოქმედეზის პრინციპი დაფუძნებულია ფირიდან და ფუძეშრიდან არეკლილი სხივების ინტერფერენციაზე. ფირის სისქის გაზომვა ამ ხდებოდა ფუძეშრესა და მასზე დაფენილ მეთოდით ფირს შორის არსებული საფეხურის გამოყენებით. თუ ეს საფეხური მკაფიო არ იყო, მაშინ მას ვქმნიდით მექანიკურად ფუძეშრიდან ფირის ზედმეტი ნაწილის მოშორებით. თეთრი ფერის სინათლის შემთხვევაში სისქის საანგარიშო ფორმულას აქვს შემდეგი სახე:

$$d = 0.27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n$$

სადაც *d*- ფირის სისქეა, მკმ;*N*<sub>1</sub>, *N*<sub>2</sub>- ზოლებს შორის ინტერვალის გაზომვებისას აღებული ანათვლები;

 $N_3, N_4$ - ზოლის გადაღუნვის სიდიდის გაზომვისას აღებული ანათვლები;

*n*- ზოლებს შორის ინტერვალების რიცხვი.

გაზომვებს ვაწარმოებდით ფირის სხვადასხვა კიდეზე და საბოლოო სისქედ ვიღებდით ამ გაზომვების საშუალო არითმეტიკულს. ამ მეთოდით ფირების სისქის გაზომვის სიზუსტე მაღალი არ არის და შეადგენს 10-30%, ხოლო მინიმალური სისქე რომლის გაზომვაც შესაძლებელია ამ ინტერფერომეტრით დაახლოებით 0.3 მკმ-ის ტოლია.

# 2.4. რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდები

მიღებული ფირების ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალურობის კონტროლი განსაკუთრებით დიდ მნიშვნელობას იძენს ფირების მიღებისას, ახალი შენაერთების ვინაიდან მათი ცოდნა საშუალებას იძლევა გაზომილი პარამეტრები მიეწეროს შესაზამისი შემადგენლობის ნაერთს და არა კონკრეტულ ნიმუშს. პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ფაზური ანალიზის ისეთი მეთოდები, როგორებიცაა: ფიზიკო-ქიმიური, ელექტროფიზიკური ან დიფრაქციული დიფრაქციულ რენტგენული, მეთოდეზი. მეთოდებს მიეკუთვნება: ელექტრონო - და ნეიტრონოგრაფიული მეთოდები.

რენტგენოდიფრაქციული მეთოდი გამოირჩევა სიმარტივით, რადგან არ მოითხოვს ნიმუშის მომზადების რთულ პროცედურებს და ამასთან ერთად ის გამოირჩევა მაღალი სიზუსტით კრისტალური მესრის პარამეტრის დადგენისას. ჩვენს ნაშრომში რენტეგოდიფრატქოგრამების გადაღება ხდებოდა ДРОН-4 ტიპის დანადგარზე ნიკელის ფილტრით,  $\operatorname{Cu}K_{lpha}$  გამოსხივებაზე, უწყვეტი გადაღების რეჟიმში  $4\cdot 10^{-3}$ გრად/წმ სიჩქარით. იმპულსეზის დიაპაზონი შეადგენდა 200-500 *იმ3/ წმ*, ამაჩქარებელი ძაბვა ტოლი იყო 45 კვ, ხოლო ანოდური დენი - 22 მლა. დიაფრაგმების კოლიმატორისა მრიცხველისათვის სიდიდე და შესაზამისად შეადგენდა 0.5 და 0.4 მმ. ფირები მაგრდებოდა ГУР-5

მარკის მოწყობილობაზე, რომელიც უზრუნველყოფდა ფირის ბრუნვას მისი ზედაპირის ნორმალის პარალელურად.

ექსეპრიმენტულად მიღებული რენტგენოდიფრატქოგრამების იდენტიფიცირება ხდებოდა მათი შედარებით შესაბამისი ქიმიური ნაერთის არეკვლის მაქსიმუმებთან, რომლებსაც ვიღებდით ASTM კატალოგიდან ან სხვა სამეცნიერო ლიტერატურიდან. მიღებული რენტგენოდიფრატქოგრამის საშუალებით ვადგენდით მოცემული ფირის კრისტალური მესრის პარამეტრებს.

ზოგჯერ როდესაც ფირის სისქე განსაკუთრებით მცირე იყო, რენტგენოდიფრატქოგრამაზე ჩნდებოდა ფუძეშრის მაქსიმუმებიც. რომელთა გამოსარიცხად წინასწარ ვიღებდით ფუძეშრის რენტგენოდიფრატქოგრამას.

ანალიზის ავსებს რენტგენოდიფრაქციულ მეთოდს რომელშიც ელექტრონოგრაფიული ანალიზი, რენტგენის სხივების ნაცვლად გამოიყენება ელექტრონების ნაკადი. ამ შემთხვევაში 20-100 კვ მაზვისთვის ელექტრონების ტალღის სიგრძე 1-2 რიგით ნაკლებია რენტგენის ტალღის სიგრძეზე. ელექტრონული დიფრაქციის სურათი შეიძლება მიღებულ იქნას ფოტოფირზე. ჩვენს მიერ ელექტრონოგრაფიული ანალიზისათვის გამოყენებული იყო YЭMB-100K მარკის ელექტრონული მიკროსკოპი 75-1000 კვ ამაჩქარებელი მაბვით.

# 2.5. ქიმიური შემადგენლობის დადგენის მეთოდები

ნაერთის თხელი ფირების ქიმიური შემადგენლობის დასადგენად მიკროანალიზის გამოიყენება რენტგენული (რმა) ფართოდ და ელექტრონული ოჟე-სპექტროსკოპიის (ეოს) მეთოდები. პირველი მათგანით განისაზღვრება ფირის მთელ სისქეში შენაერთის ინტეგრალური ქიმიური შემადგენლობა, ხოლო მეორით - ქიმიური შემადგენლობა ფირის ზედაპირზე.

რმა გამოირჩევა მაღალი ლოკალური მგრძნობიარობით (10<sup>-13</sup> – 10<sup>-15</sup> გ), მაღალი სიზუსტით და რაც მთავარია ამ მეთოდის გამოყენებისას არ ირღვევა ნიმუშის მთლიანობა. კვლევის პროცესში ხდება საკვლევი ობიექტის ბომბარდირება ელექტრონების კონით, რომლის დიამეტრი 1 მკმ-მდეა, ხოლო ენერგია 10-30 კევ-ია. ბომბარდირებისას ადგილი აქვს ნიმუშის დამახასიათებელ რენტგენულ გამოსხივებას რაც რეგისტრირდება კრისტალოსპექტრომეტრით ან ენერგოდისპერსიული დეტექტორებით. მიღებული ტალღის ინტენსივობას ადარებენ სუფთა ელემენტის ინტენსივობას [85].

მოცემულ ნაშრომში ფირების ქიმიური შემადგენლობის დადგენა ხდებოდა რმა მეთოდით " CAMEBAX-MICROBEAM" დანადგარზე PDP-11/73 ელექტრონულ გამომთვლელი მანქანის გამოყენებით.

#### 2.6. ელექტრონული-ოჟე სპექტროსკოპია

სპექტროსკოპია (ეოს) წარმოადგენს ელექტრონული-ოჟე მყარ სხეულებში ზედაპირის და ზედაპირული ფენების ელემენტური და ქიმიური შემადგენლობის კონტროლის ერთ-ერთ ყველაზე მგრმნობიარე და არადამაზიანებელ მეთოდს. ეოს მეთოდიკა დაფუძნებულია ოჟეეფექტის დროს ატომებიდან, მოლეკულებიდან და მყარი სხეულებიდან ემიტირებული ოჟე-ელექტრონების დენების და ენერგიის ინტენსივობის გაზომვაზე, იმის და მიხედვით თუ რა გზით ხორციელდება ატომების აგზნება, არჩევენ ფოტოელექტრონულ, იონურ და ელექტრონულ-ოჟე სპექტროსკოპიას. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა გამოკვლეულ იქნას ქიმიური კავშირის ტიპი და შემადგენლობა უშუალოდ ზედაპირის სიახლოვეს ერთი მონოფენის რიგის ტოლი მგმნობიარობით. მინიმალური კონცენტრაცია, რომლის დარეგისტრირების საშუალებასაც იძლევა ეს მეთოდი 0.1 ატ% ტოლია. ეოს მეთოდი საშუალებას იძლევა ჩატარებულ იქნას ნივთიერების რაოდენობრივი ანალიზიც [86].

მოცემულ ნაშრომში ექსპერიმენტები ჩატარებულ იქნა "Riber" მარკის ოჟე-სპექტრომეტრზე.

#### 2.7. იშვიათმიწა იონის ვალენტობის განსაზღვრის მეთოდიკა

იმე-ს შენაერთებისადმი დიდი ინტერესის ერთ-ერთი მიზეზია ის გარემოება, რომ შენაერთებში იმე ავლენს სხვადასხვა ვალენტობას. რაც თავის მხრივ ამ შენაერთების მრავალ უნიკალურ თვისებას იწვევს. იმე-ს ელემენტების უმრავლესობისათვის ვალენტობა +3 დან +4 მდე მერყეობს, ელემენტებისათვის არის ხოლო ისეთი როგორიც და Pr +2 დან +3 მდე იცვლება. მაგალითად *Ce* ამდენად იმე-ს შენაერთებში იმე-ს იონის ვალენტობის ცოდნა საშუალებას გვაძლევს თვისეზეზის ადეკვატურად იქნას ინტერპრეტირებული ფიზიკური გაზომვის შედეგები.

შუალედური ვალენტობის დადგენის ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული მეთოდია რენტგენოსკოპიული მეთოდი, რომლის სახეობებსაც წარმოადგენენ: რენტგენოელექტრონული მეთოდი, რენტგენის ხაზების წანაცვლების რენტგენული მეთოდი და  $L_{III}$ -სპექტროსკოპია [86]. აბსორბციული სწორედ ამ უკანასკნელი ხდებოდა მოცემულ ნაშრომში იმე-ს შუალედური მეთოდით ვალენტობის განსაზღვრა.

რენტგენულ აბსორბციულ L<sub>III</sub>-სპექტროსკოპიას საფუძვლად უდევს შთანთქმის L<sub>II</sub> და L<sub>III</sub> სპექტრებში მთავარი მაქსიმუმის ენერგიის დამოკიდებულება მოცემული იმე-ს ელექტრონების რიცხვზე.

იმე-ს იონის შუალედური ვალენტობის დადგენა ხდებოდა CAPΦ მარკის მოდერნიზებულ დანადგარზე, რომელიც საშუალებას იძლევა სპექტრალური გაზომვები ჩატარდეს ტალღის სიგრძის ფართო დიაპაზონში.

დანადგარის მუშაობის პრინციპი შემდეგია: რენტგენის სხივი ხვდება ჯერ კრისტალ-ანალიზატორზე, იშლება სპექტრად და შედის

ტუბუსში რომლის ბოლოებზე დაყენებულია სილფონების სისტემა. ეს უკანასკნელი უზრუნველყოფს კრისტალის ქორდის ცვლილებას მობრუნებისას ვულფ-ბრეგის სხვადასხვა კუთხეებისათვის. ქორდის სიგრძის ცვლილება კი თავის მხრივ საშუალებას იძლევა განსაზღვრულ იქნას სიგრძე. სპექტრომეტრის გამოსხივების ტალღის გარეთ განთავსებულია ЕРДК-1 მარკის წრფივი კოორდინატული პოზიციურ მგრმნობიარე დეტექტორი. რეგისტრირებული კვანტის კოორდინატის ინფორმაციის მატარებელი სიგნალი იხსნება დეტექტორის შესახებ რეზისტიული ანოდის ბოლოებიდან, რომლებიც დამუშავების შემდეგ გამოიყვანება ორკოორდინატიან თვითჩამწერზე.

# 2.8. ელექტროფიზიკური და ოპტიკური თვისებების კვლევის მეთოდიკა

კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას განსაზღვრამოცემულ ნაშრომში კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლა ხდებოდა დანადგარზე, რომელის სქემაც გამოსახულია ნახ. 13-ზე.-ზე.

დანადგარი შედგება სამი ძირითადი ფუნქციონალური ნაწილისაგან:

1) გამოსაკვლევი ნიმუშის კვებისა და გაზომვის სიტემა.

2) ნიმუშის ტემპერატურის გამზომ-მარეგულირებელი სისტემა.

3) მაგნიტური უზრუნველყოფის სისტემა.

პირველი სისტემა შედგება კვების (1), მართვის (2) და გამზომი ბლოკებისაგან (3). მართვის ბლოკის საშუალებით ხორციელდება ნიმუშში გამავალი დენის მიმართულების შეცვლა, ამ დენის სიდიდის რეგულირება, საინფორმაციო გამომყვანებიდან მიღებული სიგნალების საჭირო პოლარობით მიწოდება გამზომ ბლოკზე-ციფრულ ვოლტმეტრზე (3). კვების ბლოკის დანიშნულებაა ნიმუშზე სტაბილური დენის მიწოდება.



ნახ. 13. ჰოლის მუდმივასა და კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გასაზომი დანადგარის სქემა: 1-კვების ბლოკი; 2-მართვის ბლოკი; 3-გამზომი ბლოკი; 4-ელექტრომაგნიტის კვებისა და რეგულირების ბლოკი; 5- გამახურებლის კვების წყარო; 6ტემპერატურის მაღალი სიზუსტის რეგულატორი; 7- პოტენციომეტრი; 8ელექტრომაგნიტი; 9- თერმოწყვილი; 10- გამახურებელი

ტემპერატურის გამზომ-მარეგულირებელი სისტემის შემადგენელი ნაწილებია: გამახურებელი (10), გამახურებლის კვეზის წყარო (5), რომელსაც მართავს ტემპერატურის მაღალი სიზუსტის რეგულატორი (6), რომელიც თავის მხრივ სპილენმ-კოსტანტანის თერმოწყვილით (9) ნიმუშის ტემპერატურის შესახებ, იღებს ინფორმაციას სათანადოდ გამახურებელში დენს. იგივე თერმოწყვილიდან ცვლის გამავალ მიღებული ინფორმაცია ვიზუალურად აისახება პოტენციომეტრზე (7). აღწერილი სისტემა საშუალებას იძლევა ჩატარებულ – იქნას გაზომვები 90-700 K ინტერვალში.

მაგნიტური უზრუნველყოფის სისტემა შედგება საკუთრივ ელექტრომაგნიტისაგან (8) და მაგნიტის კვებისა და რეგულირების ბლოკისაგან, რომლის საშუალებითაც ხდება ელექტრომაგნიტის პოლარობის ცვლილება და მაგნიტური დენის ვარირება. მაგნიტური ველის მაქსიმალური დამაბულობაა 20 კერსტედი.

აღწერილი დანადგარის საშუალებით ერთდროულად ხდება ნიმუშის ჰოლის მუდმივასა და კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლა.

კუთრი წინაღობის გაზომვისას შესწავლილ ფირში გამავალი დენის სიდიდე I და წინაღობა R განისაზღვრებოდა ნიმუშთან მიმდევრობით მიერთებული დატვირთვის ეტალონურ წინაღობაზე, რომლის სიდიდეა r, მაბვის ვარდნის U გაზომვით. ცხადია ფირში გამავალი დენის სიდიდე I = U/r, ხოლო მასზე მაბვა  $U_r = E - U$ , სადაც E სტაბილიზირებული კვების წყაროს მაბვაა. მაშასადამე გამოსაკვლევი ფირის წინაღობა იანგარიშება ფორმულით:

$$R = \frac{E - U}{U} \cdot r(2.1)$$

ეტალონური წინაღობის სიდიდე გაცილებით ნაკლებია ნიმუშის წინაღობაზე  $r \ll R$  ამიტომ  $U \ll E$  და შესაბამისად (2.1) ფორმულა მიიღებს სახეს:

$$R = \frac{Er}{U} (2.2)$$

გასაზომი სიდიდეების რიცხვითი მნიშვნელობების გათვალისწინებით (2.2) მოსახერხებელია ჩაიწეროს შემდეგი სახით:

$$R_{\partial_{\partial} m \partial o} = \frac{E_{\beta} r_{\beta m \partial o}}{U_{\partial \beta}} \cdot 10^{-6}$$

საკუთრივ კუთრი წინაღობის საანგარიშო ფორმულას აქვს სახე:

$$\rho = \frac{u \cdot b \cdot d}{I \cdot l} (2.3)$$

სადაც u — განივი პოტენციალთა სხვაობაა; *b, d და I* შესაბამისად ნიმუშის სიგრმე, სისქე და სიგანეა.

ჰოლის მუდმივას ვანგარიშობთ ფორმულით:

$$R_H = \frac{U_H \cdot d}{I \cdot H} (2.4)$$

სადაც  $U_H$  – განივი პოტენციალთა სხვაობაა;

I – ნიმუშში გამავალი დენის ძალაა; H – მაგნიტური ველის
დამაბულობა.

კუთრი წინაღობის გაზომვის სიზუსტე შეადგენდა 3-4%.

ცნობილია ჰოლის არსი როგორც ეფექტის მდგომარეობს ფორმის შემდეგში: მართკუთხა პარალელეპიპედის ნიმუშში თუ გავატარებთ დენს და მოვდებთ დენის მართობულ მაგნიტურ ველს, მაშინ ნიმუშის სიგანეზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა რომელიც ველის *H*, პროპორციულია მაგნიტური დენის Ι ძალის და უკუპროპორციულია ნიმუშის სისქის. განივი პოტენციალთა სხვაობა გამოითვლება ფორმულით:

$$U_X = R \cdot \frac{I \cdot H}{B} (2.5)$$

R – პროპორციულობის კოეფიციენტია და მას ჰოლის მუდმივა
ეწოდება. როგორც გამოთვლებმა უჩვენეს, n ტიპის
ნახევარგამტარისათვის:

$$R = A \cdot \frac{1}{en} (2.6)$$

სადაც *e* –ელექტრონების მუხტია; *n*- ელექტრონების კონცენტრაცია.

*A*- ს უწოდებენ ჰოლ-ფაქტორს. მას გაზნევის სხვადასხვა მნიშვნელობა აქვს. ასე მექანიზმეზისათის სხვადსახვა მაგალითად კოვალენტურ კრისტალებში აკუსტიკურ ფონონებზე გაბნევისას A = 1.17, მუხტის მატარებლების ნეიტრალურ მინარევულ ატომებზე გაბნევისას A = 1, იონური მესრის მქონე ნახევარგამტარში ოპტიკურ ფოტონებზე გაზნევისას დებაის ტემპერატურაზე ზემოთ A = 1.11, მინარევული გაზნევისას A = 1.93. ანალოგიურად, P ტიპის ატომების იონებზე ნახევარგამტარისთვის:

$$R = A \cdot \frac{1}{e \cdot p} (2.7)$$

ხოლო შერეული ტიპის ნახევარგამტარებისათის:

$$R = A \cdot \frac{P \cdot \mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p \cdot \mu_p + n\mu_n)^2} (2.8)$$

სადაც p – ხვრელების კონცენტრაციაა;

μ<sub>n</sub> და μ<sub>p</sub> – შესაბამისად ელექტრონებისა და ხვრელების კონცეტრაციები.

ძვრადობის ანგარიში ხდებოდა ფორმულით:

$$\mu_n = \frac{R_H}{\rho} (2.9)$$

ჰოლის მუდმივას გაზომვის სიზუსტე შეადგენდა 8-10 %.

თერმო ემმ-ს კოეფიციენტის გაზომვა ხდებოდა დანადგარზე, რომლის სქემაც გამოსახულია ნახ. 14-ზე



ნახ. 14. თერმო ემმ-ს კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესასწავლი დაგანდაგრის სქემა:

1- კვების ბლოკი; 2 - ტემპერატურის მაღალი სიზუსტით რეგულატორი; 3ვოლტმეტრები; 4- გამახურებლები; 5- გასაზომი ფირი; 6- ვოლტმეტრი; 7თერმოწყვილები

გასაზომ ფირს (5), რომელთანაც მირჩილული იყო სპილენმის მიმყვანი მავთულები, ვათავსებდით თხევადაზოტიან დიუარის ჭურჭელში ისე რომ ნიმუშის სამაგრის ქვედა ბოლო შეხებაში იყო თხევად აზოტთან, ხოლო ზედა არა. ყველაფერი ეს (4) გამახურებელთან ერთად საშუალებას იძლეოდა ფირის ბოლოებს შორის შექმნილიყო ~10 K ტოლი ტემპერატურული გრადიენტი. ტემპერატურის გაზომვა ხდებოდა სპილენმ-კონსტანტანის თერმოწყვილით ± 2 K სიზუსტით (3) ვოლტმეტრით. უშუალოდ თერმო ემმ იზომებოდა (6) ვოლტმეტრით. წარმოდგენილ ნახაზზე ციფრი (1) - ით აღნიშნულია ნიმუშის "ცივი" და "ცხელი" ბოლოების გამახურებლების კვების ბლოკები რომელთა მართვაც ხორციელდებოდა ტემპერატურის მაღალი სიზუსტის რეგულატორით (2).

თერმო ემმ -ს ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta T} (2.10)$$

სადაც  $\varepsilon$  – არის ნიმუშის თერმო ემმ სპილენმის მიმართ, ხოლო  $\Delta T$  – ტემპერატურული გრადიენტი ნიმუშის ბოლოებს შორის.

თერმო ემმ როგორც ცნობილია შედგება ორი მდგენელისაგან: კონტაქტური და მოცულობითი.

კონტაქტური პოტენციალთა სხვაობა ჩვენს ექსპერიმენტებში გამოწვეულია სპილენმ-ფირს შორის კონტაქტით, ხოლო მოცულობითი მასალის "ცხელი" და "ცივი" ბოლოსაკენ დიფუზიით.

$$\varepsilon = \left(\frac{\delta U_{\beta}}{\delta T} + \frac{\delta U_{\partial}}{\delta T}\right) \Delta T$$
  
so  $\alpha = \alpha_{\beta} + \alpha_{\beta}$ 

იმისათვის, რომ ჩვენს ექსპერიმენტებში გაზომილი ფირების თერმო ემმ-ს კოეფიციენტიდან გამოირიცხოს სპილენმის თერმო ემმ-ს გავლენა, საჭიროა გაზომილი თერმო ემმ-ს კოერექტირება, რისთვისაც წინასწარ ავაგეთ სპილენმის თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და მისი მეშვეობით ვახდენდით კორექტირებას.

თერმო ემძ-ს გაზომვის სიზუსტე ტოლი იყო 3-4 %.

#### 2.9. ოპტიკური თვისებების კვლევის მეთოდიკა

მოცემულ ნაშრომში მიღებული ფირების არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05-6.0 ევ გაზომილ იქნა უნივერსალური სპექტრალურ-გამომთვლელი კომპლექსით КСВ-Ү2 და ინფრაწითელი სპექტრალურ - გამომთვლელი კომპლექსით КСВИ.

უნივერსალურ - სპექტრალურ გამომთვლელი კომპლექსი KCB-Y2 გამოყენებული არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრის იყო შესასწავლად ფოტონების ენერგიათა უბანში 1-6 ევ. ამ მოწყობილობის შემადგენლობაში შედის: მონოქრომატორი МДР-23, ფოტოელექტრული მარეგისტრირებელი მოწყობილობა ФЕП-4, ელექტრონულ გამომთვლელი მანქანა, კომუტაციის მოწყობილობა, გამოსხივების წყარო სტაბილიზატორით, კიუვეტური კამერა, ციფრული ვოლტმეტრი და საბეჭდი მანქანა (ნახ. 15).



ნახ. 15. KCBY-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა: 1-გამოსხივების წყარო; 2-სარკული კონდენსორი; 3-ხვრელი; 4– მონოქრომატორი; 5–გამოსასვლელი ხვრელი; 6–კიუვეტური განყოფილება; 7– ფოტოელექტრონული გამმართველი; 8– მუდმივი დენის გამაძლიერებლი; 9– თვითჩამწერი; 10– ვოლტმეტრი; 11–კომუტაციის მოწყობილობა; 12–ეგმ; 13– საბეჭდი მოწყობილობა; 14,15,16,17–სკანირების მართვის მოწყობილობა

220-530 60 გამოსხივების წყაროდან (1), რომლის როლსაც ინტერვალში ასრულებს დეითერიუმის ნათურა, ხოლო 350-1000 60 ნათურა, (2)უბანში ვარვარეზის სარკული კონდენსორით ფოკუსირდება (4) მონოქრომატორის (3) ხვრელზე. მადისპერსირებელ ელემენტებად გამოყენებული იყო სამი დიფრაქციული მესერი შემდეგი რაოდენობის შტრიხებით 1 მმ-ზე: 1200, ენერგიის კონცეტრაციით 250 ნმ -ის მახლობლად; 1200, ენერგიის კონცეტრაციით 500 ნმ -ის მახლობლად; 600, ენერგიის კონცეტრაციით 100 ნმ უბანში. მონოქრომატორის (5) გამოსასვლელი ხვრელი გამოყოფს გამოსხივების გარკვეულ სპექტრალურ ინტერვალს, რომელიც ხვდება (6) კიუვეტურ განყოფილებაში, სადაც განთავსებულია გამოსაკვლევი ნიმუშები. ამ კამერაში არეკვლის სპექტრის გასაზომად ჩამონტაჟებულია სპეციალური მოწყობილობა. ყოველივე ამის შემდეგ გამოსხივება ფოკუსირდება (7) ფოტოელექტრონული გამმართველის შესასვლელ ფანჯარაში. ელექტრულად გარდაქმნილი სიგნალი ძლიერდება (8) მუდმივი დენის გამაძლიერებლით და შემდეგ არჩეული რეჟიმის მიხედვით საჭიროების შესაბამისად ხვდება ან (9) თვითჩამწერზე ან ციფრულ ვოლტმეტრზე (10). ეს სიგნალი შემდეგ გადადის კომუტაციის მოწყობილობაში (11) და ბოლოს ეგმ-ში (12). დამუშავებული ინფორმაცია შეიძლება ამოიბეჭდოს (13) საბეჭდ მოწყობილობაზე. ბლოკები (15, 16, 17)წარმოადგენენ სკანირების მართვის მოწყობილობას.

სპექტრალური ანალიზის ჩასატარებლად 0.05-1.5 ევ უბანში გამოიყენებოდა კომპლექსი КСВИ (ნახ. 16) რომლის მირითადი ელემენტებია: გლობარი (1), სარკე (2), გამოსაკვლევი ფირი (3), რომელიც თავსდება კიუვეტურ განყოფილებაში, მონოქრომატორი (4), ბოლომეტრი (5), მისი კვების ბლოკი (6), გამამლიერებელი (7), თვითჩამწერი (8), ვოლტმეტრი (9), კომუტაციის მოწყობილობა (10), სკანირების მრავის მართვის ბლოკი (11), მრავი (12), ელექტრონულ გამომთვლელი მანქანა (13), საბეჭდი მოწყობილობა (14), გლობარის კვების ბლოკი (15).



ნახ. 16. КСВИ კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა: 1–გლობარი; 2– სარკე; 3–გამოსაკვლევი ფირი; 4–მონოქრომატორი; 5– ბოლომეტრი; 6– ბოლომეტრის კვების ბლოკი; 7–გამაძლიერებელი; 8– თვითჩამწერი; 9–ვოლტმეტრი; 10–კომუტაციის მოწყობილობა; 11–სკანირების მრავის მართვის ბლოკი; 12–მრავი; 13–ელექტრონულ გამომთვლელი მანქანა; 14–საბეჭდი მოწყობილობა; 15–გლობარის კვების ბლოკი

გასაზომ სპექტრებში ატმოსფეროს შთანთქმის ზოლების თავიდან ასაცილებლად ხდებოდა სპექტრომეტრის შიგა მოცულობის ამოტუმბვა 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> მმ ვწყ სვ-მდე.

### 2.10. ოპტიკური მუდმივები და მათი კავშირი ელექტრონული გადასვლების ხასიათთან

იმისათვის, რომ მოხდეს ოპტიკური ექსპერიმენტის შედეგების სწორად გაანალიზება საჭიროა ვიცოდეთ თანაფარდობები ოპტიკურ მუდმივებს შორის და ასევე მათი კავშირი ელექტრონულ გადასვლებთან. მოკლედ შევეხოთ ამ საკითხებს.

უმნიშვნელოვანესი ოპტიკური პარამეტრების განსაზღვრის ყველაზე მოხერხებული გავრცელებული და მეთოდია ბრტყელ ნიმუშში გამჭვირვალობისა და არეკვლის პარალელურ სინათლის გაზომვა. თუ დავუშვებთ, რომ ნიმუშის სისქე d გაცილებით მეტია სინათლის ტალღის სიგრძეზე შეიძლება და ინტერფერენცია უგულვებელვყოთ, მაშინ გამm +ვირვალობა T და არეკვლა R, როცა სინათლე მართობულად ან თითქმის მართობულად ეცემა ნიმუშის ზედაპირს, შთანთქმის  $\alpha$  და არეკვლის R კოეფიციენტებთან დაკავშირებულია ფორმულებით [87].

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.11)$$
$$R = R(1 \pm Te^{-\alpha d}) \quad (2.12)$$

ეს ფორმულები საშუალებას გვაძლევს ვიანგარიშოთ R და aექსპერიმენტალურად გაზომილი T და R მიხედვით. (2.11) ფორმულა მოითხოვს საკმაოდ შრომატევად გათვლებს, ამიტომ a გასათვლელად ჩვეულებრივ იყენებენ ცხრილებს ან ნომოგრამებს, რომლებიც აკავშირებენ a და d-ს T-სთან R სხვადასხვა მნიშვნელობებისათვის. ჩვენს მიერ გამოყენებული ცხრილები, რომლებიც შედგენილი იყო (2.11) ფორმულით გათვლების საშუალებას იძლეოდა 0.001 სიზუსტით. კრისტალის ოპტიკური თვისებები შეიძლება მთლიანად იქნას აღწერილი კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობით:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_1(\omega)$$
 (2.13)

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

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$
 (2.14)

ხოლო *ε*<sub>2</sub> - კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობის წარმოსახვითი ნაწილი.

$$\epsilon_2 = 2nk$$
 (2.15)

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

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
 (2.16)

ხოლო შთანთქმის კოეფიციენტი:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.17)$$

თუ გამტარებლობის ზონა ხასიათდება დისპერსიის კვადრატული იზოტროპული კანონით და მუხტის მატარებლების ერთი ნიშნით, მაშინ დიელექტრიკული შეღწევადობის ნამდვილი და წარმოსახვითი ნაწილები შეიძლება ჩაიწეროს მაღალსიხშირული დიელექტრიკული შეღწევადობის  $\varepsilon_{\infty}$  (ეს უკანასკნელი წარმოადგენს კრისტალური მესრის მახასიათებელს და შეესაბამება პოლარიზაციისა და შთანთქმის ყველა სახეს, გარდა იმ ნაწილებისა, რომლებიც დაკავშირებულია მუხტის თავისუფალ გადამტანებთან), მუხტის თავისუფალი გადამტანების პლაზმური სიხშირის  $\omega_p$  და მუხტის მატარებლების რელაქსაციის  $\tau$  დროის მეშვეობით [88]

$$\varepsilon_{1}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \left\langle \frac{\omega_{p}^{2} \tau^{2}}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right\rangle$$
(2.18)  
$$\varepsilon_{2}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega} \left\langle \frac{\tau}{\omega^{2} \tau^{2} + 1} \right\rangle$$
(2.19)

თუ (2.18) და (2.19) ფორმულებში მივიღებთ კორექტულობის პირობების გარკვეულ დაშვებებს, შევცვლით რა ამ თანაფარდობებში რელაქსაციის გასაშუალოებას თოლოძნ დროის საშუალო აგრეთვე, დავუშვებთ, რომ  $\omega_t < \omega_t < \omega_a$  უბანში ( $\omega_a$ მნიშვნელობებით, არის ფუნდამენტური შთანთქმის კიდის შესაზამისი სიხშირე,  $\omega_t$  - ნარჩენი ზოლი) მუხტის თავისუფალი გადამტანების სხივეზის წვლილის გამორიცხვისას არ არის დამოკიდებული სიხშირეზე, მივიღებთ ქვემოთ მოყვანილ თანაფარდობებს, რომლებიც შეიძლება არეკვლის სპექტრის მიხედვით [89] გამოვიყენოთ შემდეგი ფიზიკური პარამეტრეზის დასადგენად:

1) რელაქსაციის დრო 
$$[\tau] = \frac{\alpha}{\omega_p}$$
 (2.20).

 მუხტის მატარებლების კონცენტრაციის ფარდობა ოპტიკურ ეფექტურ მასასთან

$$\frac{N}{m_{c}^{*}/m_{0}} = \frac{m_{0}\varepsilon_{\infty}\omega_{p}^{2}}{4\pi e^{2}} \quad (b\partial^{-3}) \text{ (2.21)}.$$

#### 3) "ოპტიკური" ძვრადობა

$$\mu_{\rm C} = 1.88 \cdot 10^4 \, \frac{\pi c \alpha}{\omega_{\rm p} m_{\rm c}^* \,/\, m_0} = 0.502 \cdot 10^{17} \, \frac{\varepsilon_{\infty} \alpha \omega_{\rm p}}{\pi \rm CN} \left( \frac{\rm b \partial^2}{\rm 3 \cdot \% \partial} \right) \, \text{(2.22)}$$

Usφs<sub>B</sub>  $z = \frac{\omega}{\omega_p}$  (2.23).

პარამეტრები  $Z_{\partial o \delta} \left( \omega_p = \frac{\omega_{\partial o \delta}}{\omega_{\partial o \delta}} \right)$  და  $\alpha$ , რომელიც აუცილებელია გათვლებისათვის, ექსპერიმენტალურად დადგენილი  $R_{\partial o \delta}$  და  $\omega_{\partial o \delta}$ გამოყენებით, განისაზღვრებიან [160]-ში მიღებული გრაფიკული თანაფარდობებით  $R_{\partial o \delta} = f(z_{\partial o \delta})$  და  $R_{\partial o \delta} = f(\alpha)$  ( $\omega_{\partial o \delta}$ -სიხშირეა, რომლის დროსაც არეკვლის კოეფიციენტი იღებს მინიმალურ მნიშვნელობას  $R_{\partial o \delta}$ ).

ზონათაშორისი ელექტრონული გადასვლებისას მათ ენერგიაზე და ხასიათზე შეიძლება ვიმსჯელოთ შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირეზე დამოკიდებულების ხასიათის მიხედვით [88]. განვიხილოთ საკუთარი შთანთქმა პირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლებისას მაშინ, როდესაც გამტარებლობის ზონა და სავალენტო ზონა სფერული სიმეტრიისაა. ამ დროს შთანთქმის კოეფიციენტს აქვს სახე:

$$\alpha = \frac{2e^2(2m^*)^{3/2}}{m_0^2 c\hbar n} \left| P_{if}^{\alpha} \right|^2 \frac{(\hbar \omega - E_d)^{1/2}}{\hbar \omega}$$
(2.24)  
Usques  $m^* = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$ 

 $m^*$  დაყვანილი ეფექტური მასაა,  $m_n$  და  $m_n$  შესაბამისად ელექტრონების და ხვრელების ეფექტური მასებია შესაბამისად გამტარებლობისა და  $P_{if}^{\alpha}$ ზონაში, არის i-f მდგომარეობის სავალენტო გადასვლის ღრეჩო მატრიცული ელემენტი,  $E_d$ ენერგეტიკული ზონების გამო რომ ექსტრემუმეზს შორის. იმის გარდატეხის მაჩვენებელი ზონათშორის გადასვლისას დასაწყისში სუსტად არის დამოკიდებული სიხშირეზე, (2.24) შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

$$\alpha = A_1 \frac{(\hbar \omega - E_d)^{1/2}}{\hbar \omega} \qquad (2.25)$$
Usous A<sub>1</sub> = 
$$\frac{2e^2(2m^*)^{3/2}}{m_0^2 c \hbar^2 n} |P_{if}^{\alpha}|^2 = cons(\omega)$$

და მაშინ (2.24)-დან მივიღებთ:

$$(\alpha \hbar \omega)^2 = A_1^2 (\hbar \omega - E_d) (2.26)$$

(2.26)ფორმა მოსახერხებელია ექსპერიმენტული შედეგების ელექტრონების პირდაპირი დაშვებული გადასვლების გასაანალიზებლად. ვინაიდან, დავიტანთ რა ღერძებზე  $(\alpha h\omega)^2$  და  $h\omega$ -ს ექსპერიმენტალური წერტილები უნდა განლაგდნენ წრფეზე, რომლის დახრაც იქნება  $E_d$  და რომელიც ღერძს გადაკვეთს წერტილში  $h\omega = E_d$ .

თუ ზონების ტალღური ფუნქციები ისეთია, რომ მატრიცული ელემენტი ე.ი. ვერტიკალური ზონათაშორის გადასვლა აკრძალულია, მაშინ შთანთქმა დაკავშირებულია აკრძალულ გადასვლებთან და შთანთქმის კოეფიციენტი პირდაპირი აკრძალული გადასვლებისათვის მიიღებს სახეს.

$$\alpha = A_2 \frac{(\hbar \omega - E_d)^{3/2}}{\hbar \omega}$$
 (2.27)

სადაც

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

ამ შემთხვევაში, თუ ექსპერიმენტალური წერტილები ქმნიან წრფივ უბანს კოორდინატთა სისტემაში  $(\alpha h\omega)^2$  და  $h\omega$ , შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ენერგიათა უბანში შთანთქმა დაკავშირებულია ამ პირდაპირ აკრძალულ გადასვლებთან ზონების ექსტრემალურ წერტილებს შორის. იმ შემთხვევაში, როდესაც გამტარებლობისა და სავალენტო ზონების ექსტრემუმები  $ec{K}$  სივრცის სხვადასხვა წერტილებში აბსოლუტური იმყოფებიან, ელექტრონების ფონონებთან ურთიერთქმედების გამო არაპირდაპირი გადასვლები, შესაძლებელი ხდება მაგრამ ასეთი გადასვლების ალბათობა გაცილებით ნაკლებია პირდაპირი გადასვლების ალბათობასთან შედარებით.

შთანთქმის კოეფიციენტს არაპირდაპირი დაშვებული გადასვლებისას შემდეგი სახე აქვს [88]

$$\alpha = B \frac{(\hbar \omega - E_i \pm E_i)^2}{e^{E_p/KT} - 1}$$
 (2.28)

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

$$(\hbar\omega - E_i \pm E_p)^3$$
  
~  $(\hbar\omega - E_i \pm E_p)^3 (2.29)$ 

α

ექსპერიმენტულად მიღებული არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრების დამუშავება და მათ საფუძველზე საკვლევი მასალის მახასიათებელი ოპტიკური პარამეტრების სპექტრალური დამოკიდებულების დადგენა ხდებოდა ელექტრონულ-გამომთვლელი მანქანით. ამ მიზნით შედგენილი იყო ორი პროგრამა. პირველი პროგრამა ითვალისწინებს არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრების მიხედვით Rარეკვლის და  $\alpha$  შთანთქმის კოეფიციენტების, k შთანთქმის და nგარდატეხის მაჩვენებლების, დიელექტრიკული შეღწევადობის ნამდვილი  $\varepsilon_1$  და წარმოსახვითი  $\varepsilon_2$  ნაწილების ენერგიის დანაკარგების ფუნქციის  $lm \varepsilon^{-1}$  დადგენას. მეორე პროგრამა გამოიყენება შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულების გასაანალიზებლად შთანთქმის კიდეზე და ამდენად, ელექტრონების ოპტიკური გადასვლების ენერგიის და ხასიათის დასადგენად.

#### თავი III

### იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდებისა და ანთიმონიდების ფირების მიღების ტექნოლოგია

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

თხელი ფირების მიღების ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ ფიზიკურ მეთოდს წარმოადგენს ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდი. ამ მეთოდით ფირების მიღებისას არჩევენ სამ ეტაპს:

1) მასალის აორთქლება.

2) ორთქლის გადატანა ვაკუუმში.

ორთქლის კონდენსაცია ფუძეშრეზე და ფიროვანი სტრუქტურის
ჩამოყალიბება.

მეთოდის არსი მდგომარეობს მასალის გახურებაში ვაკუუმში იმ ტემპერატურამდე, როდესაც ნივთიერების ატომებისა და მოლეკულების კინეტიკური ენერგია საკმარისი ხდება იმისათვის, რომ მოწყდეს ზედაპირს და გადაადგილდეს გარემომცველ სივრცეში. ეს ხდება იმ ტემპერატურაზე, როდესაც ნივთიერების საკუთარი ორთქლის წნევა რამდენიმე რიგით გადააჭარბებს კამერაში ნარჩენი აირების წნევას. ამ დროს ატომური ნაკადი გადაადგილდება წრფივად და ფუმეშრის ზედაპირზე შეხებისას კონდენსირდება მასზზე.

ნებისმიერი ნივთიერების თერმული აორთქლება ხასიათდება აორთქლების ტემპერატურით, ორთქლის წნევით და აორთქლების სიჩქარით. დახშულ სივრცეში აორთქლებულ და კონდენსირებულ ნაწილაკებს შორის მყარდება დინამიური წონასწორობა, რომელსაც შეესაბამება ორთქლის წონასწორული წნევა, რომელიც დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე და გამოითვლება ფორმულით:

 $p = BT^{-1/2} \exp[C - C/T]$  (3.1)

სადაც B და C მუდმივი კოეფიციენტებია, რომლებიც განსხვავებულია სხვადასხვა მასალებისათვის.

ტემპერატურას, რომელზედაც ორთქლის წნევა მასალის ზედაპირზე 1.33 პა-ს ტოლია, ეწოდება აორთქლების ტემპერატურა.

ნივთიერების აორთქლების სიჩქარე *v<sub>აორ</sub>* - ეს არის ნაწილაკების ის რაოდენობა, რომელიც ფართის ერთეულს ტოვებს დროის ერთეულში. აორთქლების მოლეკულური რეჟიმის პირობებში, როცა ნარჩენი აირების წნევა მცირეა ( < 10<sup>-2</sup>პა). აორთქლების სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ ნაჯერი ორთქლის წნევაზე და აორთქლების ტემპერატურაზე.

აირების კინეტიკური თეორიიდან გამომდინარე *v<sub>აორ</sub>* - განიმარტება შემდეგნაირად:

$$v = \frac{1}{4} nv$$
 (3.2)

სადაც *v* არის ზედაპირის ერთეულოვანი ფართიდან ერთ წამში აორთქლებული ნაწილაკების რაოდენობა, *n*- მოლეკულების კონცენტრაცია, ხოლო *v* – მათი სიჩქარე.

mv<sup>2</sup>/2 კინეტიკური ენერგიის მქონე აირის მოლეკულები ეჯახებიან რა კამერის კედლებს, ქმნიან წნევას :

$$P = \frac{2}{3} n \frac{mv^2}{2} (3.3)$$

დინამიური წონასწორობის პირობებში მოლეკულების წნევა მუდმივია მთელს მოცულობაში და განისაზღვრება აორთქლების ტემპერატურით, როგორც ეს ჩანს (3.1) ფორმულიდან. აორთქლების ტემპერატურაზე დამოკიდებულია აირის მოლეკულების ასევე კინეტიკური ენერგია:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (3.4)$$

(3.3) და (3.4) ფორმულების საფუძველზე მოლეკულების კონცენტრაცია წნევასთან დაკავშირებულია ფორმულით:

$$n = p/(kT)$$
 (3.5)

ვინაიდან აირის მოლეკულები ვაკუუმში გადაადგილდებიან საშუალო კვადრატული სიჩქარით:

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)} (3.6)$$

(3.2) ფორმულა (3.5)-ის გათვალისწინებით მიიღებს სახეს:

$$\nu = \frac{1}{4} p \sqrt{\frac{8}{\pi kTM}} \quad (3.7)$$

იმისათვის, რომ აორთქლების სიჩქარე გამოისახოს მასის ერთეულებში საჭიროა გამოსახულება (3.7) გამრავლდეს 1 მოლეკულის მასაზე, მაშინ გვაქვს:

$$v_{a} = \frac{1}{4} pm \sqrt{\frac{8}{\pi kTm}} = \frac{1}{4} p \sqrt{\frac{8M}{\pi kT\text{\AA}}} = 0.0585 p \sqrt{\frac{M}{T}}$$
(8)

აორთქლებული მასალის ორთქლის გავრცელების სიჩქარეზე პირველ რიგში გავლენას ახდენს ვაკუუმის ხარისხი კამერაში. მასზე დამოკიდებულია მოლეკულის თავისუფალი განარბენის სიგრძე.

აირების კინეტიკური თეორიის თანახმად თავისუფალი განარბენის სიგრძე  $ar{\lambda}$  განისაზღვრება საშუალო არითმეტიკული სიჩქარით v და მოლეკულათა დაჯახების z რიცხვით 1 წამში:

$$\bar{\lambda} = v/z = \frac{1}{\sqrt{2\pi n \,\delta^2}} (3.9)$$

ან (5)-ის გათვალისწინებით

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi\partial^2 p}} \ (3.10)$$

სადაც δ აირის მოლეკულის ეფექტური დიამეტრია და ის ჰაერისათვის ტოლია:

$$\delta = 3.7 \cdot 10^{-10} \, \partial \, (3.11)$$

(3.11) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ  $\bar{\lambda}$  - დამოკიდებულია ვაკუუმის ხარისხზე და ასე მაგალიად, როცა p=1.33 პა  $\bar{\lambda}$ =4.7 მმ, ხოლო როცა p=1.33·10<sup>-2</sup> პა,  $\bar{\lambda}$  = 47 სმ. ეს განაპირობებს სამუშაო ვაკუუმური კამერის კოსტრუქციულ პარამეტრებს. კერძოდ ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე მანძილი ყოველთვის ნაკლები უნდა იყოს  $\bar{\lambda}$  -ზე. ამასთან რეალურ პირობებში უნდა გავითავლისწინოთ ნარჩენი აირების არსებობაც.

კონდენსაციის პროცესი დამოკიდებულია ფუძეშრის ტემპერატურაზე. ფუძეშრეზე ორთქლის ატომების მოხვედრისას ადგილი აქვს სამ მოვლენას:

 ადსორბცია, რომელიც იწვევს ატომის საბოლოოდ გამოლექვას ფუძეშრეზე.

 2) დესორბცია, რომელიც გარკვეული დროის შემდეგ იწვევს აორთქლებას ზედაპირიდან.

3) არეკვლა – დაჯახებასთან მყისიერად.

არეკვლის ალბათობა როგორც წესი დაბალია, ხოლო რაც შეეხება ხელმეორედ აორთქლებას, მისი ალბათობა დროის ერთეულში გამოითვლება ფორმულით:

$$\omega = f_{exp} \left( -\frac{\Delta E_s}{kT_g} \right)$$
(3.12)

სადაც f- არის ადსორბირებული ატომის რხევის სიხშირე,  $\Delta E_s$ ადსორბციის აქტივაციის ენერგია, ან სხვანაირად ადსორბირებული ატომის ზედაპირთან კავშირის ენერგია,  $T_g$  – ფუძეშრის ტემპერატურა.

ამ უკანასკნელი ფორმულიდან სჩანს, რომ ხელმეორედ აორთქლების თავიდან ასაცილებლად უნდა სრულდებოდეს პირობა

$$\Delta E_a \gg kT_g$$

რაც მიიღწევა ფუძეშრის გარკვეული ტემპერატურით.

ადსორბირებული ატომები მიგრირებენ ფუძეშრის ზედაპირზე და ურთიერთშეჯახებისას ქმნიან დაჯგუფებებს. დაჯგუფების ატომებს შორის მოქმედებენ კავშირის ძალები, რომლებიც განსაზღვრულია კონდენსაციის ენერგიით. ყოველივე ამის შედეგად წარმოიქმნება და იზრდება ჩანასახები.

რაც მეტია აორთქლების სიჩქარე, მით მეტია კონდენსაციის ცენტრების წარმოქმნის ალბათობა. ამ ცენტრების წარმოქმნა განპირობებულია ზედაპირზე ატომების მიგრაციით ან დაჯახებებით ადრე დალექილ ატომებთან.

ფირის მიღეზის პროცესსზე გავლენას ახდენს ფუძეშრის ზედაპირის მდგომარეობა და ნარჩენი აირების არსებობა, რომლებიც კონდენსაციის პირობებს არღვევენ. ფუძეშრის ზედაპირზე დაცემული ნარჩენი აირების რაოდენობის შეფარდება აორთქლებული მასალის ორთქლის მოლეკულების რაოდენობასთან, ახასიათებს კონდენსირებადი ფირის გაჭუჭყიანების ხარისხს. კონდენსაციის პროცესი ასევე კონდენსაციის კოეფიციენტით ის წარმოადგენს ხასიათდება და ფუძეშრის ზედაპირზე კონდენსირებული ატომების რაოდენობის შეფარდებას ფუძეშრესთან შეჯახებული ატომების რაოდენობასთან. ის რიცხობრივად კონდენსაციის სიჩქარის შეფარდებისა ტოლია აორთქლების სიჩქარესთან.

ამჟამად საკმაოდ ფართო გამოყენება ჰპოვა ქიმიური შენაერთის თხელი ფირების მომზადების შემდეგმა მეთოდებმა:

 წინასწარ სინთეზირებული სტექიომეტრიული შემადგენლობის შენაერთის პირდაპირი აორთქლება.

წინასწარ სინთეზირებული სტექიომეტრიული შემადგენლობის
შენაერთის დისკრეტული აორთქლება.

 ქიმიური ნაერთის შემადგენელი კომპონენტების რიგრიგობით დაფენა საფენზე და მრავალფენიანი სტრუქტურის მაჰომოგენიზირებელი გამოწვა.

 ქიმიური ნაერთის შემადგენელი კომპონენტების ერთდროული აორთქლება დამოუკიდებელი წყაროებიდან.

პირველი და მეორე მეთოდის განხორციელება მოითხოვს წინასწარსინთეზირებული ნაერთის არსებობას, ეს ნაერთები პირობითად შეიძლება დავყოთ ორ ნაწილად:

 ნაერთები რომლებიც აორთქლების ტემპერატურაზე არ განიცდიან დისოციაციას.

 ნაერთები რომლებიც აორთქლების ტემპერატურაზე განიცდიან დისოციაციას.

პირდაპირი აორთქლების მეთოდით არადისოცირებადი შენაერთების ფირების მიღება მარტივია, რასაც ვერ ვიტყვით დისოცირებადი ნაერთების შემთხვევაში. ამ უკანასკნელის გამოყენებისას დაფენის პროცესის დასრულების შემდეგ, როგორც წესი აუცილებელია დამატებითი თერმული გამოწვა, რაც ხშირად ვერ უზრუნველყოფს სტექიომეტრიული შემადგენლობის ფირის მიღებას.

წინასწარსინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული აორთქლების მეთოდი გამოიყენება ისეთი შენაერთების ფირების მოსამზადებლად, რომლებიც დისოცირდებიან აორთქლების ტემპერატურაზე. მეთოდის განხორციელების პრინციპული სქემა მოყვანილია ნახ. 17-ზე.

ამ რეალიზაციისას წვრილად მეთოდის დაფხვნილი წინასწარსინთეზირებული სტექიომეტრიული შენაერთების ნაწილაკები თანაბრად მიეწოდებიან ნავისებურ ამაორთქლეზელს, რომელიც აორთქლების ტემპერატურამდე და ამ დროს ისინი გახურებულია აორთქლებას. ამაორთქლებლის ტემპერატურა მყისიერად განიცდიან ისეთი უნდა იყოს, რომ უზრუნველყოს შენაერთის შემადგენელი მაღალი აორთქლების ტემპერატურის მქონე კომპონენტის ყველაზე აორთქლება. როგორც წესი დისკრეტული აორთქლების დროს მაინც აქვს ადგილი თითოეული მარცვლის ფრაქციონირებას, მაგრამ აორთქლებული ნივთიერების მასა იმდენად მცირეა, რომ მიღებულ



ნახ. 17. წინასწარსინთეზირებული შენაერთიდან დისკრეტული ვაკუმურ– თერმული აორთქლებით ფირის მიღების სქემა: 1–ფუძეშრის სამაგრი; 2–ამაორთქლებელი; 3– ტრანსპორტიორი; 4– ვიბრო მკვებავი; 5-ფარი

ფირში არაერთგვაროვნება შეიძლება შესამჩნევი მხოლოდ იყოს ფენის რამოდენიმე მონოატომური ფარგლებში. ამ პრაქტიკულად შემცირების გზაა პოტენციური არაერთგვაროვნების ერთ-ერთი შენაერთის ფხვნილის ამაორთქლებელზე მუდმივი სიჩქარით უწყვეტი მიწოდების უზრუნველყოფა. ასეთი დისკრეტული აორთქლების გამო ორთქლს გააჩნია ერთგვაროვანი შემადგენლობა, რომელიც ემთხვევა საწყისი მასალის შემადგენლობას. აღსანიშნავია, რომ დისკრეტული აორთქლების მეთოდის გამოყენებისას საჭირო არ არის ამაორთქლებლის ტემპერატურისა და ორთქლის ნაკადის მკაცრი კონტროლი, როგორც ეს საჭიროა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდის გამოყენებისას. ფირის მასალის შემადგენლობის შესაბამისობას ასაორთქლებელი შემადგენლობასთან უზრუნველყოფს, ასაორთქლებელი მასალის ფხვნილის ოპტიმალური ზომები.

ზოგად პრობლემას წარმოადგენს აორთქლების დისკრეტული არასრული აორთქლება ფხვნილის ნაწილაკების გაფანტვისა და მათი ფუძეშრიდან გადახრის გამო, ეს მოვლენა გამოწვეულია იმ გარემოებით, რომ ნაწილაკებისათვის მაღალია ზედაპირის ფხვნილის ფართის ფარდობა მოცულობასთან და აორთქლებული აირის უეცარი გამოყოფა დანაკარგს. მიზეზია, იწვევს ნივთიერების ამ დანაკარგის მეორე

ქიმიური ნაერთის ნაწილაკების გაფანტვა ორთქლის აღმავალი ნაკადით და ეს ეფექტი მით უფრო შესამჩნევია, რაც მეტია აორთქლების სიჩქარე. მცირე ზომის ნაწილაკები უფრო ადვილად გაიფანტებიან, ცხადია ამიტომ ვიდრე მსხვილი ნაწილაკები აორთქლებისათვის საჭიროა კალიბრებული ნაწილაკების მაქსიმალურად გამოყენება. როგორც ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, ნაწილაკების დანაკარგმა შეიძლება შეადგინოს 50% [90].

მიღეზის მესამე ფირების მეთოდი გულისხმობს ვაკუუმში შენაერთის კომპონენტების რიგრიგობით დაფენას და შემდეგ მიღებული გამოწვას სათანადო ტემპერატურაზე, სტრუქტურის რომელიც კომპონენტების უზრუნველყოფს ურთიერთდიფუზიას ის და კოეფიციენტები ეფექტურია მაშინ, როცა ურთეიერთდიფუზიის მაღალია. პრაქტიკულად ამ მეთოდით მაღალი ერთგვაროვნების მქონე ფირების მიღება ძალიან ძნელია და მან მიუხედავად სიმარტივისა სათანადო გავრცელება ვერ ჰპოვა.

ნაერთის თხელი ფირების ქიმიური მისაღებად გაცილებით ეფექტური აღმოჩნდა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ერთდროული აორთქლების მეთოდი. მისი განხორციელებისას ვაკუუმურ ფირის შემადგენელი კომპონენტების კამერაში ხდება ერთდროული აორთქლება სხვადასხვა ტემპერატურებზე და შემდეგ კომპონენტების ორთქლის კონდენსაცია ერთსა და იმავე ფუძეშრეზე. მეთოდის ამ გამოყენებისას გამორიცხულია ფირეზის ფრაქციონირება და 00 პრობლემების არსებობა რომელსაც აქვს შენაერთების ადგილი აორთქლების დროს. აღნიშნული მეთოდის ძირითადი პირდაპირი სიმნელეა ფირის შემადგენელი კომპონენტების კონდენსაციის პროცესის მათი საჭირო თანაფარდობის ზუსტი დაცვა კონტროლი, ამ და თაფარდობის შენარჩუნება დაფენის მთელი პროცესის განმავლობაში. ვინაიდან აორთქლება ერთნაირად ალბათურია ყველა მიმართულებით, ცხადია ნაკადის სიმკვრივე მცირდება ამაორთქლებლიდან დაშორების

გაზრდით. მცირე ფართის ამაორთქლებლისათვის ფუძეშრეზე წნევის მნიშვნელობა შეიძლება გამოითვალოს ფორმულით:

$$P_r = \frac{A_e \cos \varphi \cos \theta}{\pi r^2} P^*(T)$$
(3.13)

სადაც  $A_e$ - აორთლების ფართია;  $\varphi$  და heta - შესაბამისად აორთქლებისა და დაცემის კუთხეები; r- მანძილი ამაორთქლებლიდან ფუძეშრის მოცემულ წერტილამდე.

ფუძეშრეზე კონდენსაციის საჭირო სიჩქარის მიღწევა ხდება ემპირიულად, ამაორთქლებლების ტემპერატურის ცვლილებით.

აღწერილი მეთოდის მთავარი პრობლემაა ამაორთქლებლის ისეთი განლაგების მოძებნა, როდესაც ფუძეშრე ერთნაირადაა ექსპონირებული ორივე კომპონენტის ორთქლის მიერ. (3,13) ფორმულის თანახმად ფუძეშრეზე წნევის სიდიდის ეფექტური მნიშვნელობა დამოკიდებულია ამ დაცემის  $\theta$  - კუთხეზე და კუთხეებს შორის დიდმა სხვაობამ შეიძლება გამოიწვიოს ფირის შემადგენლობაში დიდი ცვლილება, თუმცა ეს მირითადად ეხება შენადნობების ფირებს. ქიმიური შენაერთების ფირების შემადგენლობა ნაკლებად მგრძნობიარეა ამაორთქლებლების განლაგების მიმართ და ორთქლის ნაკადების მკაცრ არ მოითხოვს. ეს მოვლენა შეიძლება კონტროლსაც აიხსნას 00 გარემოებით, რომ შენაერთის კონდენსაციის სიჩქარე დამოკიდებულია არამარტო კომპონენტების ორთქლის წნევების თანაფარდობაზე, არამედ ზედაპირულ სიჩქარეზეც.

არსებობს კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების სახესხვაობა, რომელსაც გიუნტერის მეთოდი ეწოდება [91]. ეს მეთოდი ეყრდნობა იმ ფაქტს, რომ შენაერთის დისოციაციისათვის საჭირო თავისუფალი ენერგია უფრო მეტია, ვიდრე შემადგენელი კომპონენტების აორთქლების თავისუფალი ენერგიები, რაც იწვევს იმას, რომ კომპონენტების ორთქლის წნევები ნაკლებია შენაერთის ფირის ზედაპირზე და მეტი თვით ელემენტზე. აქედან გამომდინარე ამ მეთოდის რეალიზაციისას ნაკლებად აქროლადი

კომპონენტის  $T_1$  ტემპერატურას აფიქსირებენ ისეთ დონეზე, რომელიც უზრუნველყოფს ფირის დაფენისა და ზრდის საჭირო ტემპერატურას, ხოლო მეორე კომპონენტის  $T_2$  ტემპერატურა ისე შეირჩევა, რომ მისი კონცენტრაცია აჭარბებდეს არააქროლადი კომპონენტის კონცენტრაციას, ამასთან ფუძეშრის ტემპერატურა -  $T_3$  ისეთი უნდა იყოს, რომ მან უზრუნველყოს აქროლადი კომპონენტის იმ რაოდენობით გამოლექვა ფუძეშრეზე, რომელიც აუცილებელია შენაერთის შესაქმნელად, ხოლო ზედმეტი რაოდენობა აორთქლდეს. ამრიგად ფუძეშრის ტემპერატურის ვარირეზით შეიძლება ისეთი ტემპერატურის შერჩევა, როდესაც აქროლადი კომპონენტი ფუძეშრეზე კონდენსირდება მხოლოდ მაშინ,  $T_1 \mod T_2$  როდესაც ის შეუერთდება არააქროლადს. ამდენად კრიტიკულ ტემპერატურები არ წარმოადგენენ სიდიდეეზს, ასევე კრიტიკული არ არის ფუძეშრის ტემპერატურა, მთავარია ის უფრო მაღალი იყოს იმ მინიმალურ ტემპერატურაზე, რომელიც საჭიროა ერთ ფაზაში კონდენსაციისათვის და უფრო დაბალი ვიდრე ეს საჭიროა ორთქლის გადაჯერებისათვის  $10^{-3}$ მმ ვწყ.სვ-ზე დაბალ წნევებზე ან ის შენაერთის დნობის ტემპერატურაზე. უფრო ნაკლები უნდა იყოს აუცილებლად უნდა აღვნიშნოთ, რომ გიუნტერის მეთოდს გააჩნია ერთი მეტად სერიოზული ნაკლი, თუ მოცემული ქიმიური შენაერთის სხვა შემადგენლობით მასთან ახლოს გვერდით არსებობენ მყოფი შენაერთები, ძალიან ძნელია ფუძეშრის ტემპერატურის ცვლილებით ფირების მიღება. საბოლოოდ შეიძლება დავასკვნათ, ერთფაზა რომ ზემოთ ჩამოთვლილ ყველა მეთოდს გააჩნია როგორც დადებითი, ასევე უარყოფითი მხარეები, ამიტომ ექსპერიმენტატორმა თითოეული კონკრეტული მეთოდის კრიტიკული ანალიზის საფუძველზე უნდა შეარჩიოს ის მეთოდი რომელიც ყველაზე მეტად მიესადაგება მოცემულ კონკრეტულ მასალას.

ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდით ფირის მიღების ოპტიმალური ტემპერატურული რეჟიმების შერჩევისათის აუცილებელია

კომპონენტების ორთქლის წნევების ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ცოდნა.

ცხრილ 3. -ში მოცემულია ჩვენთვის საინტერესო ელემენტების ორთქლის წნევების მნიშვნელობები აორთქლების ტემპერატურის სიახლოვეს.

ცხრილი 3.

ელემენტი	ტემპერატურა(⁰C) ორთქლის წნევისთის, ვწყ.სვ.მმ						
	10-3	10-2	10-1	1	101	102	10 <sup>3</sup>
Pr	1277	1427	1617	1847	147	2547	3097
Gd	1196	1327	1587	1682	1947	2307	2827
Tb	1277	1427	1617	1847	2147	2547	3097
Но	1052	1177	1332	1527	1787	2137	2617
Sb	475	533	612	757	977	1287	1707
S	80	109	147	189	245	323	466
Cr	1267	1397	1552	1737	1967	2277	2727
Cu	1132	1257	1417	1617	1867	2187	2647

ორთქლის წნევების მნიშვნელობები

### 3.2. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელი ფირების მიღება

პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელი ფირების მიღებას ვაწარმოებდით ორი მეთოდით: წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით და შემადგენელი კომპონენტების - პრაზეოდიუმისა და სტიბიუმის ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. მიღებული ფირების სისქე შეადგენდა 0,4-1,8 მკმ-ს [93-96]

ფუძეშრეებად ვიყენებდით 15 × 8 × 0.5 მმ ზომის მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის ფირფიტებს, რომლებიც დამზადებული იყო სიტალის, (111) ორიენტაციის მონოკრისტალური სილიციუმის, ლეიკოსაფირონის და კვარცისაგან.

როგორც ზემოთ აღნიშნული, დისკრეტული ვაკუუმურიყო თერმული აორთქლების ერთ-ერთი ძირითადი პრობლემაა მასალის არასრული აორთქლება მისი გაბნევის გამო. ძალიან დიდი მწიშვნელობა აქვს მასალის მარცვლების ზომას, მათ ერთგვაროვნებას ზომის მიხედვით. ოპტიმალურზე დიდი ზომის შემთხვევაში შესაძლებელია მარცვალმა ვერ მოასწროს აორთქლება, ხოლო მცირე ზომის შემთხვევაში ორთქლის აღმავალი ნაკადი ხელს შეუშლის მასალის მოხვედრას ამაორთქლებელში. მრავალრიცხოვანმა ცდებმა აჩვენეს, რომ ჩვენს შემთხვევაში მარცვლის ოპტიმალური ზომაა 50-90 წმ. დიდი მწიშვნელობა აქვს ვიბრომკვებავის ამაორთქლებელზე ფხვნილის მიწოდების მიერ სიჩქარეს და სტაბილურობას, ეს პარამეტრიც შერჩეულ იქნა ემპირიულად. მასალის აორთქლებას ვახდენდით ტანტალის კილიტისაგან დამზადებული ნავისებრი ამაორთქლებლისაგან. აორთქლების დროს მისი ტემპერატურა შეადგენდა ~2450 K. პროცესი ჩატარებულ იქნა ფუძეშრის სხვადასხვა ტემპერატურაზე 700 K - დან 1220 K – მდე (1220 K მაქსიმალური ტემპერატურაა ჩვენს მიერ გამოყენებული დანადგარის ფუძეშრის გამახურებლისათვის). ფირების მიღებისას ვაკუუმი სამუშაო კამერაში  $10^{-6}$  dd 364.03, შეადგენდა ფირების დაფენის სიჩქარე იცვლებოდა 30-85 Å/წმ ფარგლებში.

დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებული ფირების რენტგენულმა და ელექტრონოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მომზადებული ფირები ორფაზა იყო - შეიცავდნენ როგორც პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდს ასევე პრაზეოდიუმის მონოანთიმონიდს. გამონაკლისი იყო ლეიკოსაფირონის ფუმეშრეზე დაფენილი ფირები, რომლებიც ჩატარებული ექსპერიმენტის (15 ექსპერიმენტი) დაახლოებით 5% შემთხვევაში ერთფაზა იყო და შეიცავდნენ მხოლოდ *PrSb*<sub>2</sub>.

კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღებად გამოყენებული იყო ПрМ-1 მარკის ლითონური პრაზეოდიუმი, რომელშიც *La, Ce* და *Nd* კონტროლირებადი მინარევების ჯამური შემცველობა შეადგენდა 0.2 %, მასალა ასევე შეიცავდა მინარევებს: *Fe*- 0.01 %, *Ca* -0.01%, *Cu* – 0.01 %, *Ta, Mo ან Nb* – 0.02 % და Cy 0000 მარკის ანთიმონი dირითადი მასალის შემცველობით 99,999 ატ%.

დაფენის პროცესში ვაკუუმი სამუშაო კამერაში შეადგენდა $10^{-6}$  მმ ვწყ.სვ. ფირების დაფენის სიჩქარე იცვლებოდა 40 – 75 Å/წმ ფარგლებში.

კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურთერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავებისას აღმოჩენილ იქნა საინტერესო მოვლენა ფირებს გააჩნდათ სხვადასხვა შეფერილობა - ოქროსფერი, შავი და მუქი-ლურჯი. ფირების გამომწვევი სხვადასხვა შეფერილობის მიზეზების დასადგენად ჩატარებულ იქნა მრავარიცხოვანი ექსპერიმენტი. პირველ რიგში ფუძეშრის, პრაზეოდიუმის და ანთიმონის ამაორთქლებლების შესაბამისად მუდმივი 1020 K, 1910 K, 930 K ტემპერატურის პირობებში ვცვლიდით მანძილებს ამაორთქლებლებიდან ფუძეშრემდე, კუთხეებს ამაორთქლებლების ღერმებსა ფუძეშრის ნორმალს შორის. და მიუხედავად ასეთი ცვლილებებისა ყველა ფირს ჰქონდა შავი შეფერილობა. აღნიშნული ექსპერიმენტების საფუძველზე ერთფაზა ფირების მიღებისა და დაფენის მისაღები სიჩქარეების თვალსაზრისით, დავადგინეთ შავი შეფერილობის ფირების დაფენის ოპტიმალური რეჟიმები: მანძილი პრაზეოდიუმის ამაორთქლებლიდან ფუძეშრემდე 35 მმ, მისი ღერმის დახრის კუთხე ფუძეშრის ზედაპირის ნორმალის მიმართ -  $20^0$ , მანძილი ფუძეშრემდე 25 99, ანთიმონის ამაორთქლებლიდან მისი ამაორთქლებლის დახრის კუთხე –  $25^0$ , ფუძეშრის ტემპერატურა 1010 K, პრაზეოდიუმის ამორთქლებლის ტემპერატურა 1910 K, ანთიმონის - 925-

940 K. ყველა ამ შემთხვევაში ფირებს ჰქონდათ შავი შეფერილობა (ნახ. 18). ფუძეშრისა და პრაზეოდიუმის ამაორთქლებლის იგივე ტემპერატურისას ანთიმონის ამაორთქლებლის ტემპერატურის ცვლილებისას 910 – 925 *K* შუალედში მიღებულ ფირებს გააჩნდათ ოქროსფერი შეფერილობა (ნახ. 19), ხოლო 940 – 960 *K* შუალედში - მუქი ლურჯი შეფერილობა (ნახ. 20).



ნახ. 18. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის შავი შეფერილობის თხელი ფირი (ფუძეშრე - სიტალი,  $T_{Sb} = 933K$ , ფირის სისქე 0,8 მკმ)



ნახ. 19. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ოქროსფერი შეფერილობის თხელი ფირი - (ფუძეშრე - სიტალი,  $T_{Sb} = 915 K$ , ფირის სისქე 0,8 მკმ)



ნახ. 20. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის მუქი-ლურჯი შეფერილობის თხელი ფირი - (ფუძეშრე - სიტალი,  $T_{Sb} = 950 \ K$ , ფირის სისქე 0,8 მკმ)

როგორც რენტგენულმა ადსორბციულმა *L*<sub>III</sub> სპექტროსკოპიულმა ანალიზმა აჩვენა, შავი შეფერილობის ფირებში პრაზეოდიუმის იონის ვალენტობა ტოლია - +2.5, ოქროსფერი შეფერილობის ნიმუშებში - +2.8, ხოლო ლურჯი შეფერილობის ფირებში - +2.3.

ნახ. 21 -ზე ნაჩვენებია პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ოქროსფერი შეფერილობის თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



ნახ. 21. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,2 მკმ, შეფერილობა - ოქროსფერი)

ფირი მომზადებულია ფუძეშრის 920 K, პრაზეოდიუმის ამაორთქლებლის 1910 K და ანთიმონის ამაორთქლებლის 918 K ტემპერატურებზე. უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა შეფერილობის ფირების რენტგენოდიფრაქტოგრამები და ელექტრონოგრამები ერთმანეთისაგან არ განსხვავდებიან. ანალიზმა აჩვენა, რომ ყველა მიღებული ფირი ერთფაზაა, გააჩნია  $SmSb_2$  ტიპის რომბული მესერი, პარამეტრებით a = 6.24 Å, b = 6.06Å და c = 17.91 Å რაც კარგად შეესაბამება პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის მოცულობითი კრისტალის პარამეტრებს [15].

ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები შეიცავენ 33,1 ატ% პრაზეოდიუმს და 66,9 ატ% ანთიმონს. ფუძეშრის გამოყენებული მასალა შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს ფირების არც კრისტალურობაზე, არც ფაზურ შემადგენლობაზე და არც შეფერილობაზე. ფირების დაყოვნება ატმოსფერულ ჰაერზე 15 - 20 დღის განმავლობაში იწვევს მათში დამატებითი ფაზების გაჩენას რაც მეტყველებს ფირების დაბალ მდგრადობაზე.

### 3.3. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირების მიღება

გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირები მიღებულ იქნა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან, ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით [97]. საწყის მასალებად გამოყენებული იყო  $\Gamma$ дM-1 მარკის ლითონური გადოლინიუმი, რომელიც შეიცავდა შემდეგ კონტროლირებად მინარევებს *Sm, Eu, Tb* და *Y* ჯამური 0.2 % შემცველობით, *Fe*- 0.01 %, *Ca* -0.01%, *Cu* – 0.01 %, *Ta, Mo sб Nb* – 0.02 % და Cy 0000 მარკის ანთიმონი ძირითადი მასალის შემცველობით 99,999 ატ%.

ფუძეშრეებად გამოყენებული იყო ლეიკოსაფირონის, სიტალის და (111)ორიენტაციის მონოკრისტალური სილიციუმის მართკუთხა პარალელელპიპედის ფორმის ფუძეშრეები. ფირის დაფენის პროცესში გადოლინიუმის ამაორთქლებლის ტემპერატურა შეადგენდა 1880 K ხოლო ანთიმონის - 890 K. ფუძეშრის ტემპერატურა სხვადასხვა 650-იდან 1120 *К*-оს ექსპერიმენტში იცვლებოდა ფარგლებში.

გადოლინიუმის ამაორთქლებლის დაშორება ფუძეშრიდან ტოლი იყო, 38 მმ - ის, ხოლო ანთიმონის - 40 მმ-ის. ამაორთქლებლების ღერძების დახრის კუთხეები ფუძეშრის ნორმალის მიმართ ერთნაირი იყო და შეადგენდა 25<sup>0</sup>. მიღებული ფირების სისქე იცვლებოდა 0,6 - 1,7 მკმ ფარგლებში. ზრდის სიჩქარე დაახლოებით ტოლი იყო 35 Å/წმ. ფუძეშრის 800 K ზე დაბალ ტემპერატურებზე, ცალკე ფაზად შემჩნეული იყო გადოლინიუმი. ფუძეშრის ტემპერატურებზე 850 – 1100 K უკვე მიიღებოდა ერთფაზა ნიმუშები (ნახ. 22).

ნახ. 23-ზე მოყვანილია სიტალის ფუძეშრეზე 1050 *K*-ზე დაფენილი *GdSb* - ის თხელი ფირის რენდგენოდიფრაქტოგრამა.



ნახ. 22. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირები (ფუძეშრე მარცხნივ - მონოკრისტალური სილიციუმი, შუაში - სიტალი, მარჯვნივ - ლეიკოსაფირონი, ფირების სისქე 0,6 - 1,7 მკმ)

რენტგენოდიფრაქტოგრამის დამუშავებამ გვიჩვენა, რომ *GdSb* გააჩნია სუფრის მარილის ტიპის კუბური მესერი პარამეტრით *a* = 6.25Å, რაც კარგ შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის მოცულობითი კრისტალებისათის [92].



ნახ. 23. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე სიტალი, სისქე - 1,2 მკმ)

რენტგენის მეორად სხივებში გადაღებულ იქნა მომზადებული ფირების ზედაპირის სურათი (ნახ. 24). როგორც სურათებიდან ჩანს, გადოლინიუმი და ანთიმონი ფირების ზედაპირზე განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.



ნახ. 24. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის ზედაპირზე გადოლინიუმის ა) და გოგირდის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში

## 3.4. გადოლინიუმისა და ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი ფირების მიღება

 $Gd_5Sb_3$ - ის ერთფაზა თხელი ფირები მომზადებულ იქნა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით  $10^{-6}$  მმ ვწყ სვ-ის ტოლ ვაკუუმში, ფუმეშრის ტემპერატურისას - 1100 K [98-100]. საწყის მასალებად გამოყენებული იყო იგივე სისუფთავის მასალები და ფუმეშრეები, როგორიც GdSb –ის მისაღებად (იხ. გვ. 92).

კომპონენტების ამაორთქლებლების დახრის კუთხეები ფუძეშრის ნორმალის მიმართ ერთნაირი იყო და შეადგენდა ~  $25^0$ , ხოლო *Gd* და *Sb* ამაორთქლებლების დაშორება ფუძეშრიდან შესაბამისად ტოლი იყო 40 მმ და 50 მმ-ის. *Gd* ამაორთქლებლის ტემპერატურა ტოლი იყო 1800 *K*, ხოლო *Sb* – 850 K. მიღებული ფირების სისქე იცვლებოდა 1.1 – 1,5 მკმ ფარგლებში, დაფენის სიჩქარე შეადგენს 50 Å/წმ. მომზადებული ფირების ფოტოები ნაჩვენებია ნახ. 25-ზე.



ნახ. 25. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის ფირები (ფუძეშრე მარცხნივ ლეიკოსაფირონი - ფირის სისქე 1.2 მკმ, მარჯვნივ სიტალი - ფირის სისქე 1.4 მკმ)

რენტგენული მიკროანალიზის მონაცემებით ფირები შეიცავდნენ 62,5 ატ% *Gd* და 37,5 ატ% *Sb*.

ნახ. 26 – ზე მოყვანილია სიტალზე დაფენილი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



ნახ. 26. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუმეშრე სიტალი, ფირის სისქე - 1.4 მკმ)

ფირების დაყოვნება ატმოსფერულ ჰაერზე 3–4 დღის განმავლობაში იწვევს მათი შეფერილობის ცვლილებას, ხოლო დიფრაქტოგრამებზე კი დამატებითი მაქსიმუმების გაჩენას.

ცნობილია, რომ  $Gd_5Sb_3$ მოცულობით კრისტალებს გააჩნიათ ჰექსაგონალური  $Mn_5Sb_3$  ტიპის მესერი პარამეტრებით a = 8,975 Å და c = 6,304 Å [1]. ნახ. 26-ზე მოყვანილი რენტგენოდიფრაქტოგრამის საშუალებით გაანგარიშებული ფირის პარამეტრები ტოლი იყო: a=8,95 Å და c = 6,32 Å, რაც კარგ შესაბამისობაშია შესაბამისი შემადგენლობის მოცულობითი კრისტალის მონაცემებთან.

Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> მიღებული თხელი ფირების ზედაპირზე კომპონენტების განაწილების დასადგენად გადაღებულ იქნა ზედაპირის სურათი მეორად რენტგენის სხივებში, რომელიც მოყვანილია ნახ. 3.27-ზე.



ნახ. 27. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის ფირების ზედაპირზე გადოლინიუმის ა) და ანთიმონის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში. ფირის ზედაპირის მიკროფოტოგრაფია გ)

როგორც სურათებიდან ჩანს კომპონენტები საკმაოდ თანაბრად არის განაწილებული ზედაპირზე, თუმცა ზედაპირის მიკროფოტოგრაფიის მიხედვით ფირები გარკვეულ დეფექტებს შეიცავენ. Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> თხელი ფირები ასევე მიღებულ იქნა კომპონენტების ორი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების დამოუკიდებელი ზომის, მეთოდით, იმავე სიტალის, ლეიკოსაფირონისა და მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრეებზე, რომელზედაც დაფენილი  $Gd_5Sb_3$  [98,99]. საწყის მასალებს წარმოადგენდა ГоМ-1 მარკის იყო ლითონური ჰოლმიუმი, კონტროლირებადი მინარევეზის Er, Y და Dy ჯამური 0.2 % შემცველობით, მასალა ასევე შეიცავდა Fe -0.01 %, Ca - 0.01%, Cu - 0.03 %, Ta  $s\delta$  Mo - 0.02 % ws Cy 0000 dskight ანთიმონი ძირითადი მასალის შემცველობით 99,999 ატ%.

დაფენის პროცესში ვაკუუმი კამერაში შეადგენდა  $10^{-6}$  მმ ვწყ.სვ. ფუძეშრის ტემპერატურა ტოლი იყო 1110 - 1120 K. ამაორთქლებლების დახრის კუთხეები ფუძეშრის ნორმალის მიმართ შეადგენდა  $25^{0}$ . ჰოლმიუმის ამაორთქლებელის ფუძეშრიდან დაშორება - 45 მმ, ხოლო ანთიმონის - 50მმ-ს. ჰოლმიუმისა და სტიბიუმის ამორთქლებებლების ტემპერატუტურები შესაბამისად იყო 1175 K და 870 K. მიღებული ფირების სისქე იცვლებოდა 0,9 - 1,8 მკმ. ფარგლებში. დაფენის სიჩქარე ტოლი იყო, 55 Å/წმ. მიღებული  $Ho_5Sb_3$  ფირების ფოტო ნაჩვენებია ნახ. 28 -ზე.



ნახ. 28. ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდის ფირები (ფუძეშრე მარცხნივ სიტალი ფირის სისქე 1.0 მკმ, მარჯვნივ ლეიკოსაფირონი - ფირის სისქე 1.6 მკმ

რენტგენულმა მიკროზონდურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები შეიცავდნენ 62,6 ატ% ჰოლმიუმს და 37,4 ატ % ანთიმონს.

ნახ. 29–ზე მოყვანილია სიტალზე დაფენილი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



ნახ. 29. ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა ( (ფუმეშრე -სიტალი, ფირის სისქე - 1.0 მკმ)

ცნობილია, რომ ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდის მოცულობით კრისტალებს გააჩნიათ  $Mn_5Sb_3$  ჰექსაგონალური ტიპის მესერი, მესრის პარამეტრით: a=8.851Å; c=6.234Å [92]. რენდგენოდიფრაქტოგრამების დამუშავებით მიღებული ფირების მესრის პარამეტრებია: a=8.85Å და c=6.24Å, რომლებიც კარგ შესაბამისობაშია იგივე შემადგენლობის მოცულობითი კრისტალის მონაცემებთან.

იქნა, რომ ფუძეშრის მასალა შესამჩნევ გავლენას არ ნაჩვენები ფაზურ ფირების შემადგენლობასა ახდენს მიღებული და კრისტალურობაზე. ფირების დაყოვნება ატმოსფერულ ჰაერზე 3 – 4 დღის განმავლობაში იწვევს მათი შეფერილობის ცვლილებას, ხოლო დიფრაქტოგრამებზე დამატებითი მაქსიმუმების გაჩენას, რომლებიც არ ჰოლმიუმის ტრიანთიმონიდს. ყოველივე ეკუთვნის ეს მეტყველებს, იმაზე, რომ მომზადებული ფირები არამდგრადია ჰაერზე.

#### 3.5. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მიღება

წინამდებარე ნაშრომში პირველად დამუშავებულ იქნა ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული

მეთოდით [101-103]. მომზადებული აორთქლების ფირეზის სისქე შეადგენდა 0.3-1.8 030, სიგანე - 4 მმ და სიგრძე - 5მმ. ფირეზის  $10^{-6}$  dd 36g.03. მომზადების პროცესში კამერაში ვაკუუმი შეადგენდა ამაორთქლებლის ტემპერატურა ტოლი იყო ~2800 K, ფუძეშრის ტემპერატურა სხვადასხვა ექსპერიმენტებში იცვლებოდა 750 K დან – ფუძეშრეებად გამოყენებული 1230 *K*- მდე. റ്വന, მონოკრისტალური სილიციუმის, სიტალის, კვარცის და ლეიკოსაფირონის ფირფიტები.

ჩატარებულმა მრავალრიცხოვანმა ცდებმა აჩვენეს, რომ ფუძეშრის შესამჩნევ არ ახდენს მომზადებული მასალა გავლენას ფირების კრისტალურობასა ფაზურ შემადგენლობაზე. ტერბიუმის და კარგად მონოსულფიდი ერთნაირად იზრდება ყველა გამოყენებულ ფუძეშრეზე. ფუძეშრის შუალედში 750 – 990 *K* ტემპერატურულ მიიღება ერთფაზა პოლიკრისტალური ფირები, მხოლოდ ზოგიერთ შემთხვევაში რენტგენოდიფრაქტოგრამებზე შეიმჩნეოდა დამატებითი შეიძლება სუსტი მაქსიმუმეზი, რომლებიც მიეწეროს მცირე რაოდენობის  $Tb_2S_3$  და  $Tb_3S_4$  ფაზებს. მათ გააჩნდათ შემთხვევითი არაკონტროლირებადი ხასიათი. ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდისას 990 – 1140 К ფირებში შეიმჩნევა ტექსტურის არსებობა [200] და [100] ღერⴋით. 1140 - 1180 K ტემპერატურებზე ტექსტურირება უკვე არ შეიმჩნევა ადგილი აქვს TbS პოლიკრისტალური ბლოკების და  $10^{-4}$   $\partial -\partial \omega_{0}$ , გაზრდას რა ფარგლებშიც კარგადაა გამოვლენილი წერტილოვანი რეფლექსები. ფუძეშრის ტემპერატურულ უბანში 1180 – 1250 K ერთფაზოვნება ირღვევა და მიღებულ ფირებში შეიმKნევა TbS ის და  $Tb_2S_3$  - ის ჩანართები. ყველა შემდგომი კვლევა ჩატარებულ იქნა ფირებზე, რომლებიც დაფენილი ფუძეშრის 1250 K იყო ტემპერატურაზე. დიფრაქტოგრამებისა ელექტრონოგრამების და ფუძეშრის მითითებულ ანალიზმა აჩვენა, რომ ტემპერატურებზე NaCl მიიღება ტიპის კუბური სტრუქტურის ფირეზი მესრის პარამეტრით:  $a = 5.52 \pm 0.03$  Å, შესაბამისობაშია რაც კარგ

ლიტერატურულ მონაცემებთან მოცულობითი კრისტალებისათვის [16]. ნახ. 30. ნაჩვენებია ფუძეშრის 1250 *K* ტემპერატურაზე დაფენილი ფირის ტიპიური რენტგენოდიფრაქტოგრამა, ხოლო ნახ. 31-ზე ელექტრონოგრამა.



ნახ. 30. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუმეშრე - ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,3 მკმ)



ნახ. 31. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ელექტრონოგრამა (ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი, სისქე - 1,7 მკმ)

ნახ. 32-ზე მოყვანილია ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ზედაპირის სურათი რენტგენის მეორად სხივებში.



ნახ. 32. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ზედაპირზე ტერბიუმის ა) და გოგირდის ბ) განაწილების სურათი რენტგენის მეორად სხივებში

მოყვანილი სურათებიდან ჩანს, რომ ფირის ზედაპირზე კომპონენტები განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.

რენტგენული მიკროანალიზის თანახმად ფირები შეიცავდნენ 50,1 ატ % *Tb* და 49.9 ატ % *S*.

ჩატარებული ოჟე-სპექტრული ანალიზის საუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ სისქის მიხედვით ფირების შემადგენლობა ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში (±0.3 ატ. %) მუდმივია. ნახ.33-ზე ნაჩვენებია *TbS* ფირის ტიპიური ოჟე-ელექტრონების სპექტრი.



ნახ. 33. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ოჟე-ელექტრონული სპექტრი (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი)

#### თავი III დასკვნები

თავ III-ში აღწერილი იმე-ს ანთიმონიდების და სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის, კრისტალური სტრუქტურის შესწავლის და ჩატარებული ფაზური და ქიმიური ანალიზის საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები:

დამუშავებულია  $PrSb_2$ , GdSb,  $Gd_5Sb_3$ ,  $Ho_5Sb_3$  – 1) პირველად მიღეზის ორი თხელი ფირეზის ტექნოლოგია კომპონენტების ვაკუუმურ-თერმული წყაროდან დამოუკიდებელი აორთქლების TbS- ფირეზის წინასწარ მეთოდით და მიღეზის ტექნოლოგია სინთეზირებული მასალის დისკრეტული აორთქლებით სხვადასხვა ფუძეშრეზე.

2) რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდით ჩატარებულია მომზადებული ფირების ფაზური და კრისტალური სტრუქტურის სრულყოფის კონტროლი. დადგენილია მესრის პარამეტრების მნიშვნელობები. რენტგენული მიკროზონდური ანალიზით დადგენილია მიღებული ფირების ქიმიური შემადგენლობა.

3) პირველად დამუშავებულია პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის და შესაბამისად პრაზეოდიუმის სხვადასხვა შეფერილობის იონის სხვადასხვა ვალენტობის მქონე ფირეზის მიღეზის ტექნოლოგია. პრაზეოდიუმის იონის ვალენტობაზე ნაჩვენებია, რომ გავლენას ახდენს ფირების დაფენის პროცესში პრაზეოდიუმის ამაორთქლებლის ტემპერატურა. კერძოდ ამ ტემპერატურის ზრდა იწვევს ვალენტობის შემცირებას.

#### თავი IV

# PrSb<sub>2</sub>, GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, TbS თხელი ფირების ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებები

ამ თავში მოყვანილია მოცემულ ნაშრომში მომზადებული ფირების ოპტიკური, ელექტრული, გალვანომაგნიტური, თერმოელექტრული და მექანიკური თვისებების შესწავლის შედეგები და მიღებული მონაცემების განხილვა.

### 4.1. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელი

### ფირების ოპტიკური თვისებები

ჩვენს მიერ მოცემულ ნაშრომში მიღებულ პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის თხელ ფირებზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0,5 - 5,5 ევ შესწავლილ იქნა არეკვლისა და შთანთქმის სპექრები [93-96]. გამოკვლეული ფირების სისქე შეადგენდა 1 მკმ-ს.

ნახ.34-ზე მოყვანილია სხვადასხვა შეფერილობის *PrSb*<sub>2</sub> ფირების არეკვლის სპექტრი. როგორც ნახაზიდან ჩანს ოქროსფერი შეფერილობის სპექტრზე (1) შეიმჩნევა ორი მინიმუმი: 0,4 ევ-ზე და 2,8 ევ-ზე, შავი შეფერილობის ფირებზე – 0,45 ევ-ზე და 3.0 ევ-ზე, რაც შეეხება მუქი ლურჯი შეფერილობის ფირებს, არეკვლის სპექტრს გააჩნია მხოლოდ ერთი მინიმუმი 5 ევ-ზე.

ნახ. 35 - დან გარკვევით ჩანს, რომ მთელს გაზომილ დიაპაზონში შთანთქმა საკმაოდ მაღალია. შთანთქმის კოეფიციენტის მინიმუმი 2,95 ევზე, სავარაუდოდ ერთმანეთისაგან გამოყოფს უბანს, რომელშიც შთანთქმაში ძირითად როლს თამაშობენ ელექტრონების გადასვლები სავალენტო ზონიდან (რომლებიც შექმნილია ანთიმონის p-მდგომარეობებით), უბნისაგან რომლებშიც ოპტიკურ პროცესებზე პასუხისმგებელია

გადასვლები ლოკალიზაციის მაღალი ხარისხის მქონე ჰიბრიდიზირებული მდგომარეობებიდან (f, pf, df).





ნახ. 35 -ზე მოყვანილია ოქროსფერი შეფერილობის *PrSb*<sub>2</sub> ფირების შთანთქმის სპექტრი.

ფართო, კარგად ფორმირებული შთანთქმის ზონას უკავია საკმაოდ დიდი სპექტრალური ინტერვალი. ამ ზონის შიგნით დაიმზირება სამი ზოლი, რომელთა სიმძიმის ცენტრს შეესაბემება 1.55 ევ, 0.54 ევ, 0.27 ევ ენერგიები. სპექტრის გრძელტალღოვან უბანში შთანთქმის კოეფიციენტი მონოტონურად მცირდება და გამოსაკვლევი დიაპაზონის ბოლოს გააჩნია ~155  $\cdot 10^4$  სმ<sup>-1</sup>- ის ტოლი სიდიდე.



ნახ. 35. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის ოქროსფერი შეფერილობის ფირის შთანთქმის სპექტრი.

შავი შეფერილობის ფირების შთანთქმის სპექტრი მოყვანილია ნახ. 40 -ზე.



ნახ. 36. პრაზეოდიუმის დიანთიმონიდის შავი შეფერილობის ფირის შთანთქმის სპექტრი

შთანთქმის სპექტრზე, იქ სადაც ადგილი აქვს მის ზრდას, შეიმჩნევა სამი უბანი. პირველი უბანი  $\hbar \omega < 0.38 - 0.49$  ევ ხასიათდება შედარებით დაბალი შთანთქმით. მეორე უბანია 0.49 - 2.55 ევ, რომელშიც თავის მხრივ არსებობს შთანთქმის საკმაოდ ფართო ზოლი  $E_3$ ,  $E_4$  ენერგიებით, რომლებსაც შერწყმის ტენდენცია გააჩნიათ. მესამე უბანში  $\hbar \omega > 2.55$  ევ ჯერ დაიმზირება პლატო ~3.1 ევ-ზე (ნახ. 36), ხოლო შემდეგ მაქსიმუმი. ამასთან სპექტრში არსებობს ორი მინიმუმი 0.43 ევ და 3.97 ევ-ზე. ყველა პარამეტრის სპექტრზე კარგად ჩანს სტრუქტურა 0.52 – 0.81 ევ-ზე.

უნდა აღინიშნოს, რომ განსაკუთრებით დიდი ცვლილებები შეიმჩნევა მუქი-ლურჯი შეფერილობის ფირების ოპტიკური შთანთქმის სპექტრში (ნახ.37). ხარისხობრივი განსხვავება განსაკუთრებით თვალშისაცემია  $\hbar\omega > 0.4$  ევ ენერგიებზე. გამქრალია მთელი რიგი სტრუქტურები, თითოეული სპექტრალური დამოკიდებულება შესაძლებელია დაიყოს მხოლოდ ორ ნაწილად: პირველ უბანში არსებითია პლაზმონების წვლილი ( $\hbar \omega < 4.4$  ევ), ხოლო მეორეში ელექტრონების



ნახ. 37. პრაზეოდიუმის მუქი-ლურჯი შეფერილობის დიანთიმონიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი

გადასვლების წვლილი. 0.5 – 5.5 ევ სიგანის ფართო შთანთქმის ზოლის არსებობა მიუთითებს ფუნდამენტური ხასიათის გადასვლების არსებობაზე ნაკლებად გამოხატული ენერგეტიკული თავისებურებებით, რაც დასტურდება 0.58 ევ-დან დაწყებული შთანთქმის კოეფიციენტის ნაწილად: პირველ უბანში არსებითია პლაზმონების წვლილი ( $\hbar\omega < 4.4$ ევ), ხოლო მეორეში ელექტრონების გადასვლების წვლილი. 0.5 - 5.5 ევ სიგანის ფართო შთანთქმის ზოლის არსებობა მიუთითებს ფუნდამენტური ხასიათის გადასვლების არსებობაზე ნაკლებად გამოხატული ენერგეტიკული თავისებურებებით, რაც დასტურდება 0.58 ევ-დან დაწყებული შთანთქმის კოეფიციენტის სასაზღვრო დამოკიდებულებით, რომელიც იზრდება 9  $\cdot$  10 $^{3}$ სმ $^{-1}$  – დან 3  $\cdot$  10 $^{5}$  სმ $^{-1}$  - მდე. ეს უკანასკნელი იწვევს მაქსიმუმს 4.35 ევ –ზე.

იშვიათმიწა ელემენტების შენაერთებში (ტულიუმის მონოსელენიდი, ტულიუმის მონოსულფიდი) ცვლადი ვალენტობის გავლენა ოპტიკურ თვისებებზე შესწავლილია [104-106] ნაშრომებში.

#### 4.2. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ოპტიკური

#### თვისეზეზი

წინამდებარე ნაშრომში ჩვენს მიერ მიღებული გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის თხელ ფირებზე ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05 – 5.5 ევ გაზომილ იქნა არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები [107]. ნახ. 38-ზე მოყვანილია არეკვლის სპექტრი.

როგორც ნახაზიდან ჩანს, 0.287 ევ ენერგიაზე შეიმჩნევა კარგად გამოხატული გრძელტალღოვანი მინიმუმი და არეკვლის ზოლი მაქსიმუმით 0.41 ევ - ზე და მინიმუმით 2.1 ევ -ზე. ნახ. 39 – ზე მოყვანილია შთანთქმის სპექტრი, რომელზედაც შეიძლება გამოიყოს სამი თავისებურება:



ნახ. 38. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის არეკვლის სპექტრი (ფუძეშრე - ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1.2 მკმ)

 შედარებით მაღალი გამჭვირვალობის უბანი 0.45 ევ სიახლოვეს.

2) სტრუქტურა 0.25 ევ-ზე.

 შთანთქმის მკვეთრი ზრდის უბანი ენერგიებისათვის, რომლებიც აღემატება 0.1 ევ.

სამწუხაროდ არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრების ცალსახა ახსნა შეუძლებელია. ერთადერთი რაც დანამდვილებით შეიძლება ითქვას, ისაა, რომ მკვეთრი მინიმუმი არეკვლის სპექტრში და შესაბამისი შთანთქმის კოეფიციენტის გრძელტალღოვანი გაზრდა შეიძლება მიეკუთვნოს მუხტის გადამტანების პლაზმურ რხევებს.

როგორც ნახ. 40-დან სჩანს, დიელექტრიკული შეღწევადობის ნამდვილი ნაწილი *ε*<sub>1</sub>, სპექტრის ინფრაწითელ უბანში მიისწრაფვის მალიან მაღალი უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ოპტიკურ პროცესებში მალიან დიდ როლს თამაშობენ მუხტის თავისუფალი გადამტანები. *ε*<sub>1</sub> სამჯერ იცვლის ნიშანს, ამასთან ორჯერ დადებითი დახრით 0.15 ევ და 0.31 ევ-ზე. შევნიშნოთ, რომ 0.31 ევ - ზე ენერგია უტოლდება ენერგიას დანაკარგების ფუნქციის შეესაბამება მაქსიმუმზე, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ეს ენერგია პლაზმურ რეზონანსს. ამ ენერგიის შთანთქმის ზოლის ენერგიასთან შთანთქმა სიახლოვის გამო ძალიან ძლიერია, ხოლო აგზნებები და ამიტომ "ნამდვილი" პლაზმური შთანთქმის დემპფირირებულია სიხშირე უნდა აღემატებოდეს ამ სიხშირის თეორიულ მნიშვნელობას.



ნახ. 39. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი (ფუმეშრე - ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე-1.2 მკმ)



ნახ. 40. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის დიელექტრიკული შეღწევადობის სპექტრი
## 4.3. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ელექტროფიზიკური პარამეტრები

GdSb -ის ჩვენს მიერ მომზადებულ ფირებზე 95 – 700 K ტემპერატურათა შუალედში გაზომილ იქნა კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება [107] გაზომვის შედეგები მოყვანილია ნახ. 41- 43-ზე.



ნახ. 41. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (ფუძეშრე-სიტალი, ფირის სისქე-1.1 მკმ)



ნახ. 42. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე (ფუძეშრე-სიტალი, ფირის სისქე-1.1 მკმ)



ნახ. 43. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირის თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. (ფუმეშრე სიტალი, ფირის სისქე-1.1 მკმ)

ჰოლის მუდმივასა და თერმო ემმ-ს გაზომვების შედეგების მიხედვით *GdSb* ჩვენს მიერ მომზადებული ფირები ელექტრონული გამტარებლობისაა, ამასთან ტემპერატურის გაზრდით ჰოლის მუდმივა მცირდება 90 – 500 K ინტერვალში, ხოლო შემდეგ მუდმივი რჩება. თერმო ემმ გაზომვის მთელ ინტერვალში წრფივად იზრდება, ასევე წრფივად იზრდება კუთრი წინაღობაც.

კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ჩატარებული გაზომვების საფუძველზე გათვლილ იქნა ელექტრონების ძვრადობისა და კონცენტრაციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. გათვლის შედეგები ნაჩვენებია ნახ. 44 და ნახ. 45 -ზე.

როგორც მოყვანილი ნახაზებიდან ჩანს, ტემპერატურის გაზრდით ელექტრონების ძვრადობა მცირდება, ხოლო კონცენტრაცია იზრდება. ელექტროფიზიკური პარამეტრების სიდიდე და ტემპერატურაზე გვაძლევს რომ დამოკიდებულება საშუალებას დავასკვნათ, გადოლინიუმის მონოანთიმონიდი წარმოადგენს ნახევარლითონს. ანალოგიური შედეგი მიღებულ იქნა [108,109] ნაშრომში სამარიუმისა და პრაზეოდიუმის მონოანთიმონიდის თხელი ფირებისათვის.



ნახ. 44. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირში ელექტრონების კონცეტრაციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



ნახ. 45. გადოლინიუმის მონოანთიმონიდის ფირში ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

## 4.4. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები

პირველად შესწავლილ იქნა  $Ho_5Sb_3$  და  $Gd_5Sb_3$  თხელი ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე ფართო 95 – 700 K ტემპერატურულ ინტერვალში დამოკიდებულება რომლებიც [99,100] ერთფაზა კრისტალურ ფირებზე, ჩვენს მიერ პირველად იქნა მიღებული კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით (ნახ. 46-48).



ნახ. 46. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ფირების კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



ნახ. 47. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირების ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



ნახ. 48. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების თხელი ფირების თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

ნახაზებიდან სჩანს, რომ როგორც *Ho*<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> ისე Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> თხელი ფირებისათვის კუთრი წინაღობა ტემპერატურის გაზრდით წრფივად იზრდება, ჰოლის მუდმივა თითქმის უცვლელია, ხოლო თერმო ემმ ასევე წრფივად იზრდება.

კუთრი წინაღობის სიდიდე ტემპერატურაზე და *SmS* "ოქროსფერი" ფირის [67], *TmSb*, დამოკიდებულება ანალოგიურია *YbSb*<sub>2</sub> *SmSb* და *PrSb* თხელი ფირების [105,106] კუთრი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებისა. მთელს ტემპერატურულ ინტერვალში ჰოლის მუდმივასა და თერმო ემმ-ს გააჩნია უარყოფითი იმაზე, რაც მიანიშნებს ნიშანი, რომ მოცემულ ფირებში მუხტის მატარებლებს წარმოადგენენ ელექტრონები.

მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე ერთზონიანი მიახლოებით დათვლილ იქნა მუხტის მატარებლების კონცენტრაციის და ძვრადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება (ნახ.49, 50) გრაფიკებიდან ჩანს, რომ ორივე შემადგენლობის ფირებისათვის ტემპერატურის გაზრდით კონცენტრაცია თითქმის არ იცვლება, ხოლო ძვრადობა მცირდება.



ნახ. 49. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდების ფირებში ელექტრონების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



ნახ. 50. ჰოლმიუმისა და გადოლინიუმის ფირებში ელექტრონების ძვრადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

გაზომილი ელექტროფიზიკური პარამეტრების რიცხვითი მონაცემები და ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ხასიათი მიუთითებს იმაზე, რომ როგორც  $Ho_5Sb_3$ -ის ისე  $Gd_5Sb_3$ -ის ფირები ლითონური ბუნებისაა. [110] ნაშრომის ეს დასკვნა ეთანხმება ავტორის მოსაზრებას  $La_5Sb_3$ შენაერთების თვისეზეზის ლითონურთან სიახლოვის შესახებ.

### 4.5. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები

მოცემულ ნაშრომში ჩვენს მიერ მომზადებულ *TbS* ფირებზე ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.06 – 6 ევ გაზომილ იქნა არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები [102].

ფირების გამჭვირვალობას ვზომავდით სუფთა ფუძეშრის მიმართ, ხოლო არეკვლას - ალუმინის სარკის მიმართ. შთანთქმის სპექტრს ვითვლიდით გაზომილი არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრების მიხედვით. არეკვლის სპექტრებს ვზომავდით ლეიკოსაფირონის დაფენილ ფირებზე, ხოლო გამჭვირვალობის ფუძეშრეზე სპექტრს სილიციუმის (ინფრაწითელი უბანი) და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე შემთხვევაში დაფენილი ფირის დაფენილ ფირებზე. ყველა სისქე 0.5 მკმ-ის ტოლი იყო.

შედეგებს არეკვლისას მიღებულ ვაიგივებდით არეკვლის კოეფიციენტთან, ამასთან მრავლობით არეკვლაზე შესწორება არ შეგვქონდა. ასეთი დაშვებისას მიღებული ცდომილება ძალიან მცირეა, ვინაიდან მასალა ხასიათდდება ძალიან დაბალი გამჭვირვალობით თითქმის მთელ სპექტრში. შთანთქმის კოეფიცინტის ცდომილება არ აღემატებოდა 1%. ნახ. 51-ზე ნაჩვენებია არეკვლის კოეფიციენტის სპექტრი.



ნახ. 51. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის არეკვლის სპექტრი (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე - 1,3 მკმ)

როგორც ნახაზიდან ვხედავთ, ~3 ევ-ზე შეიმჩნევა არეკვლის მინიმუმი.

ნახ. 52-ზე მოცემულია ოპტიკური სიმკვრივის სპექტრი.



ნახ. 52. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ოპტიკური სიმკვრივის სპექტრი

როგორც ნახაზიდან ვხედავთ, *ħω*= 3,32 ევ ენერგიაზე დაიმზირება გამჭვირვალობის უბანი.

სპექტრალური დამოკიდებულებიდან და ელექტრონების კონცენტრაციის მაღალი მნიშვნელობებიდან გამომდინარე შეიძლება დავუშვათ, რომ ħ*ա* > 3,32 ევ ენერგიებზე შთანთქმა დაკავშირებულია ელექტრონების ზონათაშორის გადასვლებთან.

ზონათაშორის გადასვლების კონკრეტული მექანიზმის დასადგენად გაანალიზებულ იქნა *TbS* ფირის არეკვლისა და გამჭვირვალობის საფუძველზე აგებული შთანთქმის სპექტრი (ნახ. 53).

შთანთქმის სიხშირული დამოკიდებულების გრაფიკული ანალიზისათვის ħω > 3,32 ევ ენერგიათა უბანში შთანთქმის კოეფიციენტს α ვაკლებდით α<sub>0</sub> (როგორც ფონს) რომელიც შეესაბამება შთანთქმის კოეფიციენტის მინიმუმს.



ნახ. 53. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის შთანთქმის სპექტრი

აგებულ იქნა ( $lpha-lpha_0$ )-ის დამოკიდებულება ( $\hbar\omega-\Delta {
m E}_g^*$ ) - გან ლოგარითმულ მასშტაბში ისე, რომ ექსპერიმენტული წერტილები დალაგდნენ წრფეზე. ამან საშუალება მოგვცა დაგვედგინა ΔE<sup>\*</sup><sub>g</sub> სიდიდე, ხოლო მიღებული წრფის დახრის კუთხის მიხედვით - ხარისხის მაჩვენებელი *n* თანაფარდობაში (α – α<sub>0</sub>) ~(ħω – ΔE<sup>\*</sup><sub>g</sub>)<sup>n</sup> [88]. ასეთი საკმაოდ გულდასმით ანალიზი საშუალებას იძლევა შეფასდეს ΔE<sup>\*</sup><sub>g</sub> სიდიდის ხასიათი თუ მის ქვეშ ვიგულისხმებთ მინიმალურ ღრეჩოს აბსოლუტურ ექსტრემუმებს შორის. ეს გამოწვეულია ორი მიზეზით:

 ზონათაშორის გადასვლების უბანში შეუძლებელია α<sub>0</sub> "ფონის" გამოკლებით მთლიანად გამოირიცხოს გრძელტალღოვანი მექანიზმის გავლენა.

2) მუხტის მატარებლების მაღალი კონცენტრაციის გამო, ალბათ ფერმის დონე საკმაოდ ღრმად დევს გამტარებლობის ზონაში და შესაბამისად ზონათაშორის გადასვლები ხორციელდება იმ ენერგიებზე  $\Delta E_g^*$ , რომლებიც აღემატება აბსოლუტურ ღრეჩოს ექსტრემუმებს შორის  $\Delta E_g$  ენერგიას დაახლოებით ფერმის ენერგიის ტოლი ენერგიით.

როგორც ნახ. 54-დან სჩანს, ექსპერიმენტული წერტილები ( $\alpha - \alpha_0$ ) კარგად ლაგდებიან წრფეზე, რომელიც შეესაბამება  $\Delta E_g^* = 3,26$  ევ ენერგიას. წრფის დახრა კი იძლევა სიდიდეს n = 2,21, რომელიც ახლოს არის n = 2 სიდიდესთან და ახასიათებს ელექტრონების არაპირდაპირ გადასვლებს.



ნახ. 54. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ზონათაშორის გადასვლების გრაფიკული ანალიზი

## 4.6. ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური თვისებები

ტემპერატურათა შუალედში 100 – 500 K გაზომილ იქნა ჩვენს მიერ მომზადებული ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება [102, 103]. ყველა გაზომვა ჩატარებულ იქნა ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე მომზადებულ ერთსადაიმავე ფირებზე, რომელთა სისქე შეადგენდა 1.3 მკმ. ნახ. 55-57-ზე წარმოდგენილია კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გრაფიკები 100 – 500 K ტემპერატურულ ინტერვალში.



ნახ. 55. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.(ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)

როგორც ნახაზიდან ჩანს კუთრი წინაღობა ნელა იზრდება, ჰოლის მუდმივა თითქმის არ იცვლება, რაც მიანიშნებს იმაზე, რომ მუხტის მატარებელთა კონცენტრაცია არ იცვლება. თერმო ემმ  $\chi \eta \phi$ ხოლო იზრდება, შემდეგ მცირდება. ამ პარამეტრეზის പ്രസ്ത്രാന ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ასეთი ხასიათი კარგად ეთანხმება მონაცემებს LaS, NdS, GdS, ანალოგიურ DyS მოკულოზითი კრისტალებისათვის [16].



ნახ. 56. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის ჰოლის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.(ფუმეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)



ნახ. 57. ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირის თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. (ფუძეშრე ლეიკოსაფირონი, ფირის სისქე 1,3 მკმ)

ჰოლის მუდმივას გაზომვების თანახმად *TbS* ფირი *n*-ტიპის გამტარებლობისაა, ხოლო თერმო ემმ-ს გაზომვების მიხედვით *p*- ტიპის. გამტარებლობის ტიპის ასეთი შეუსაბამობა დამახასიათებელია ზოგიერთი ერთვალენტიანი ლითონებისათვის, მაგალითად *Cu*, *Ag*, *Au* და აიხსნება შემდეგი თანაფარდობით, რომელიც სამართლიანია ერთვალენტიანი ლითონებისათვის [16]

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_0^2 T}{3e} \left[ \frac{\partial ln\lambda}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial lnS}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \delta}$$

სადაც *e* – ელექტრონის მუხტია, *T* – აბსოლუტური ტემპერატურა, *k*<sub>0</sub>ბოლცმანის მუდმივა, *ε* - ფერმის დონე, *ξ* - ფერმის ფაქტიური დონე, λ ელექტრონის თავისუფალი განარბენის სიგრძე, *S* - ფერმის ზედაპირის ფართობი.

როგორც ფორმულიდან ჩანს, თერმო ემმ შედგება ორი შესაკრებისაგან. პირველი მათგანი დამოკიდებული არაა მუხტის გადამტანების გაბნევაზე, ხოლო მეორე დაკავშირებულია ბრილუენის სტრუქტურის თავისებურებაზე. ზონის თითოეული ეს შესაკრები განსაზღვრავს თერმო ემმ-ს სიდიდეს და ნიშანს.

ამრიგად თერმო ემმ-ს ასეთი ხასიათი არ ეწინააღმდეგება მონოჰალკოგენიდებისათვის მიღებულ ერთვალენტიანი ლითონის მოდელს.

# 4.7. პრაზეოდიუმის, ჰოლმიუმის, გადოლინიუმის ანთიმონიდების და ტერბიუმის მონოსულფიდის თხელი

#### ფირების მექანიკური თვისებები

წლებში თხელი ფირების ყველა უკანასკნელ სხვა სახის მახასიათებლების შესწავლის გაფართოებასთან ერთად მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტერესი მათი მექანიკური თვისებების მიმართ. არსებობს ფირების ადგეზიის შესწავლის სხვადასხვა მეთოდი: გადაღუნვის, გახურება-მოშვების, გაკაწვრის, ჩაზნექვის, შეკუმშვის, აშრევების, გადატვირთვის, სრული გახეხვის მეთოდი და სხვ. მოცემულ ნაშრომში ფირების მექანიკური სიმტკიცის შესასწავლად სიმარტივის გამო შერჩეულ იქნა სრული გახეხვის მეთოდი, რომლის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ფირის მექანიკურ სიმტკიცესა და მათი ფუძეშრეზე მიკრობადობის ხარისხზე შეიძლება ვიმსჯელოთ იმ მუშაობით, რომელიც აუცილებელია იმისთვის, რომ ფუძეშრიდან მთლიანად გადაიხეხოს მასზე დაფენილი ფირი. შესაბამისი დანადგარის სქემა მოყვანილია ნახ. 58-ზე.



ნახ. 58. ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარის სქემა

(1) მასიური ფილა, რომელზედაც მაგრდება საკვლევი ნიმუში (2) ელექტრომოტორით (7) მოდის წელ მოძრაობაში წინ და უკან. ფილის შუა ნაწილში П-ს მაგვარ (3) დგარში გადაადგილდება (6) ღერო, რომლის ქვედა ნაწილზე მიმაგრებულია ფირზე მოხახუნე ხელსაწყოს მუშა უბანი, ხოლო ზედაზე (5) დისკი, რომელზეც ეწყობა საჭირო სიდიდის ტვირთი. დისკსა და სადგარს შორის ჩამაგრებულია ზამბარა (4), რომელიც ისეა შერჩეული, რომ ღერო ეხება ფირის ზედაპირს, მაგრამ არ აწვება მას როცა ის დატვირთული არაა. (8) წარმოადგენს ელექტროცეცებს, რომელთანაც შეხებისას ფილა იცვლის მოძრაობის მიმართულებას. (9) კოლოფში დამონტაჟებულია ხელსაწყოს ელექტრული კვების სქემა. (6) ღერმის ქვედა ბოლოზე დამაგრებულია ზამშის რამოდენიმე ფენა სისქით არაუმეტეს 1 მმ. ზამშის ფენა თამაშობს წამშლელი ფენის როლს, რომელსაც პერიოდულად, გარკვეული გასმათა რიცხვის შემდეგ წაესმება სპეციალური ალმასის პასტა. აღწერილი დანადგარის ფოტო მოცემულია ნახ. 59 -ზე.



ნახ. 59. ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარი

დატვირთვა ღეროზე შეირჩევა ისეთნაირად, რომ ყველაზე არამტკიცე ფირიც კი წაიშალოს რამოდენიმე ათეული გასმის შემდეგ, ვინაიდან გასმის ძალიან დიდი რიცხვის შემთხვევაში, გაზომვის ცდომილება ცხადია მცირდება.

ამრიგად, ფირის სიმტკიცე ხელსაწყოს მოხახუნე ზედაპირზე მუდმივი დატვირთვისას პრაქტიკულად იზომება გასმათა იმ რიცხვის დათვლით, რომელიც საჭიროა ფირის სრული წაშლისათვის.

ვინაიდან ფირის სიმტკიცის ასეთი მეთოდიკით განსაზღვრისას არსებით როლს თამაშობს მისი სისქე და დატვირთვა ფირზე, ყველა ჩვენს მიერ გამოკვლეულ ფირს გააჩნდა ერთნაირი სისქე - 0.9 მკმ, ხოლო დატვირთვაც ერთნაირი იყო და შეადგენდა 400 გ. როგორც ადრე [84], ჩატარებულმა გამოკვლევეზმა აჩვენეს ყველაზე დაბალი მექანიკური სიმტკიცე გააჩნია ფარდობითი მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილ ტულიუმის მონოანთიმონიდის 0,9 მკმ სისქის თხელ ფირს. რომლის სრული გადახეხვისათვის 400 გ დატვირთვაზე საჭიროა ~60 გასმა, სწორედ ეს სიდიდე იქნა აღებული ერთეულად და ჩვენს მიერ ექსპერიმენტალურად მიღებულ სიდიდეებს ვუწოდებთ ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეს.

ნახ. 60-ზე მოყვანილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) ჩვენს მიერ მოცემულ ნაშრომში მიღებული ფირების *Gd*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>, *Ho*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>, *PrSb*<sub>2</sub> *TbS და* [98, 100, 111, 112] და [84] ნაშრომში შესწავლილი *TmSb* ფირის ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.



ნახ. 60. სხვადასხვა ფუძეშრეზე დაფენილი  $TmSb, GdSb, Gd_5Sb_3, Ho_5Sb_3, PrSb_2$  და TbS ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე

დიაგრამიდან ჩანს, ყველაზე მაღალი როგორც ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე გააჩნიათ ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილ ფირებს, ხოლო ყველაზე დაბალი - მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილებს, საშუალედო მდგომარეობა უკავიათ სიტალის ფუძეშრეზე მომზადებულ ფირებს. რაც შეეხება ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის ზრდას, ფირისათვის, ფუძეშრის მასალების ყველა სილიციუმი, მიმდევროზით მონოკრისტალური სიტალი, ლეიკოსაფირონი ალბათ დაკავშირებულია ფირეზის სითზური გაფართოების კოეფიციენტის მიახლოებით ფუძეშრის მასალის სითბური გაფართოების კოეფიციენტთან (ცხრილი 4) ამავე მიმდევრობით.

ცხრილი. 4

ზოგიერთი იმე-ს ანთიმონიდების, სულფიდების, სილიციუმის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის სითბური გაფართოების კოეფიციენტები ოთახის ტემპერატურაზე

მასალა	სითბური გაფართოების კოეფიციენტი, $lpha \cdot 10^6, K^{-1}$	ლიტერატურა
TmSb	16.6	[28]
GdSb	12.1	"
$Gd_5Sb_3$	12.0	[23]
$Ho_5Sb_3$	12.5	,,
PrSb <sub>2</sub>	12.3	[113]
TbS	9.9	[114]
სილიციუმი	2.54	[115]
სიტალი	4.1	[116]
ლეიკოსაფირონი	8.1	[117]

ნახ. 60-ზე მოყვანილი დიაგრამიდან ჩანს, რომ ტერბიუმის მონოსულფიდის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე უფრო მაღალია ვიდრე ანთიმონიდების. ეს კანონზომიერება სამართლიანია ყველა ფუმეშრისათვის. მიუხედავდ იმისა, რომ სითბური გაფართოების კოეფიციენტები მათ თითქმის ერთნაირი აქვთ გარდა *TmSb* - ისა. ეს მოვლენა ადრეც იყო შემჩნეული მაგ. [84] ნაშრომში და მისი ახსნა მოითხოვს დამატებითი კვლევების ჩატარებას.

#### თავი IV დასკვნები

თავი IV - ში აღწერილი იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების თხელი ფირების ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლის შედეგები შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი სახით:

ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში
 0.05-6 ევ გაზომილია PrSb<sub>2</sub> თხელი ფირების არეკვლისა და შთანთქმის
 სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ არეკვლის სპექტრი ავლენს დიფერენციალურ
 მგრძნობიარობას პრაზეოდიუმის იონის ვალენტური მდგომარეობის
 მიმართ.

ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში
 0.05 – 5.5 ევ შესწავლილია GdSb თხელი ფირების არეკვლისა და
 შთანთქმის სპექტრები. გაანგარიშებულია გარდატეხისა და შთანთქმის
 კოეფიციენტების სპექტრალური დამოკიდებულება.

GdSb 95 - 700 K 3) თხელ ფირებზე ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემძ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია, რომ მუხტის მატარებლებს წარმოადგენენ ელექტრონები. გათვლილია მათი კონცენტრაციისა და ძვრადობის მნიშვნელობები გაზომვის მთელს *GdSb* - റ് ინტერვალში. გაკეთებულია დასკვნა, რომ ფირები წარმოადგენენ ნახევარლითონებს.

4) 95 – 700 K ტემპერატურულ ინტერვალში გაზომილია  $Gd_5Sb_3$ და *Ho*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>-ის თხელი ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას თერმო გაზომილი ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. და მონაცემების საფუძველზე აგებულია მუხტის მატარებლების კონცენტრაციისა და ძვრადობის დამოკიდებულების გრაფიკი ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია, რომ მუხტის გადამტანებს წარმოადგენენ ელექტრონები. მიღებული პარამეტრების სიდიდეები და

ტემპერატურაზე დამოკიდებულება მეტყველებს ამ მასალის ლითონურ ბუნებაზე.

5) ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.06 – 6 ევ გაზომილია TbS ფირების არეკვლისა და გამჭვირვალობის შთანთქმის სიხშირეზე დამოკიდებულების სპექტრეზი. სპექტრის ანალიზის საფუძველზე რომ შთანთქმის გრაფიკული ნაჩვენებია, სპექტრის მოკლეტალღოვანი ზრდა გამოწვეულია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებით.

6) 100 – 500 *K* ტემპერატურულ შუალედში გაზომილია კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე ნაჩვენებია, რომ ჰოლის დამოკიდებულება. მუდმივას გაზომვების მიხედვით TbS ფირები n ტიპის გამტარებლობისაა, ხოლო თერმო ემд-ს გაზომვების მიხედვით - *p* ტიპის. მოყვანილია ასეთი განსხვავების შესაძლო მიზეზი.

7) სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია  $PrSb_2$ , GdSb,  $Gd_5Sb_3$ ,  $Ho_5Sb_3$  და TbS - ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ გამოყენებული ფუძეშრის მასალა შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე.

#### დასკვნები

ნაშრომში შესრულებული სამუშაოს შედეგები შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი ძირითადი დასკვნების სახით:

დამუშავებულია  $PrSb_2$ , GdSb,  $Gd_5Sb_3$ ,  $Ho_5Sb_3$ , 1) პირველად თხელი ფირეზის მიღეზის ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით და TbS თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით სხვადასხვა ფუძეშრეებზე (მონოკრისტალური სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი, კვარცი და სუფრის მარილი).

2) ჩატარებულია მომზადებული ფირების რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული ანალიზი, ნაჩვენებია, რომ  $PrSb_2$  ფირებს გააჩნიათ  $SmSb_2$  ტიპის რომბული მესერი, პარამეტრებით: a = 6.24 Å, b = 6.06 Å და c = 17.91 Å, GdSb ფირებს - NaCl ტიპის კუბური მესერი, პარამეტრით - a = 6.25 Å,  $Gd_5Sb_3$  და  $Ho_5Sb_3$  ფირებს -  $Mn_5Sb_3$  ტიპის ჰექსაგონალური მესერი შესაბამისად პარამეტრებით: a=8,95 Å, c = 6,32 Å და a = 8.85 Å, c = 6.24 Å და TbS ფირებს - NaClტიპის კუბური მესერი, მესრის პარამეტრით a = 5.52 Å.

3) რენტგენული მიკროზონდური ანალიზით ნაჩვენებია, რომ მომზადებული ფირების შემადგენლობა ახლოსაა სტექიომეტრიულთან: PrSb<sub>2</sub> - ის ფირები შეიცავენ 33,1 ატ% Pr და 66,9 ატ% Sb, GdSb - ის ფირები - 50.1 ატ% Gd და 49.9 ატ% Sb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> - ის ფირები - 62,5 ატ% Gd და 37,5 ატ% Sb, Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> - ის ფირები - 62,6 ატ% Ho და 37,4 ატ% Sb, TbS- ის ფირები - 50.1 ატ % Tb და 49.9 ატ % S.

4) შესწავლილია GdSb, Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> და TbS ფირების ზედაპირზე შემადგენელი კომპონენტების განაწილება, რომელმაც აჩვენა, რომ ისინი განაწილებულია საკმაოდ თანაბრად.

5) შესწავლილია *PrSb*<sub>2</sub> - ის თხელი ფირების შეფერილობისა და შესაბამისად *Pr* - ის იონის ვალენტობის დამოკიდებულება ფირების

მიღების ტექნოლოგიურ რეჟიმებზე. დადგენილია, რომ ფუძეშრისა და Pr - ის ამაორთქლებლის ტემპერატურა გავლენას არ ახდენს Pr - ის იონის ვალენტურ მდგომარეობაზე, მაშინ როდესაც Sb - ის ამაორთქლებლის ტემპერატურის გაზრდა იწვევს Pr - ის იონის ვალენტობის შემცირებას და პირიქით.

6) ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05-5.5 ევ გაზომილია PrSb<sub>2</sub> თხელი ფირების არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ PrSb<sub>2</sub> იონის ვალენტობის ცვლილება +2.8 - დან +2.5 - მდე და შემდგომ +2.3 - მდე შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფირების ოპტიკურ თვისებებზე.

7) ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.05 – 5.5 ევ შესწავლილია GdSb თხელი ფირების არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები. გაანგარიშებულია გარდატეხისა და შთანთქმის კოეფიციენტების სპექტრალური დამოკიდებულებები. არეკვლის სპექტრზე შეიმჩნევა კარგად გამოხატული გრძელტალღოვანი მინიმუმი და არეკვლის ზოლი. შთანთქმის სპექტრზე კი შეიძლება გამოიყოს სამი უბანი: მაღალი გამჭვირვალობის, სტრუქტურა 0.25 ევ -ზე და შთანთქმის მკვეთრი ზრდის უბანი.

გამოთქმულია ვარაუდი, რომ მკვეთრი მინიმუმი არეკვლის სპექტრში და შესაბამისი შთანთქმის კოეფიციენტის გრმელტალღოვანი გაზრდა შეიძლება მიეკუთვნოს მუხტის გადამტანების პლაზმურ რხევებს.

8) GdSb - ის თხელ ფირებზე 95 – 700 K ტემპერატურულ ინტერვალში გაზომილია კუთრი წინაღობა, ჰოლის მუდმივა და თერმო ემმ -ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და გათვლილია მუხტის მატარებლების - ელექტრონების კონცენტრაციისა და ძვრადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. გაკეთებულია დასკვნა, რომ GdSb - ის ფირები წარმოადგენენ ნახევარლითონებს.

9) 95 – 700 K ტემპერატურულ ინტერვალში გაზომილია  $Gd_5Sb_3$ და *Ho*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>-ის თხელი ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია, რომ მუხტის გადამტანებს წარმოადგენენ ელექტრონები. გათვლილია მუხტის მატარებლების კონცენტრაციისა ძვრადოზის და დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. მიღებული პარამეტრების სიდიდეეზი და ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ხასიათი მეტყველებს ამ მასალის ლითონურ ბუნებაზე.

10) ოთახის ტემპერატურაზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.06 -6 ევ გაზომილია TbS ფირების არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები. შთანთქმის სპექტრის სიხშირეზე დამოკიდებულების საფუძველზე გრაფიკული ანალიზის ნაჩვენებია, რომ შთანთქმის ზრდა სპექტრის მოკლეტალღოვანი გამოწვეულია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებით.

11) 100 — 500 K ტემპერატურულ შუალედში გაზომილია TbS ფირების კუთრი წინაღობის, ჰოლის მუდმივას და თერმო ემმ-ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. ნაჩვენებია, რომ ჰოლის მუდმივას გაზომვების მიხედვით TbS ფირები n ტიპის გამტარებლობისაა, ხოლო თერმო ემმ-ს გაზომვების მიხედვით — p ტიპის. მოყვანილია ასეთი განსხვავების შესაძლო მიზეზი.

12) სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია *PrSb*<sub>2</sub>, *GdSb*, *Gd*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>, *Ho*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub> და *TbS* ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ გამოყენებული ფუძეშრის მასალა შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე.

#### დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში:

 კუპრეიშვილი ი. იშვიათმიწა ელემენტების შენაერთების ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესწავლა. სტუდენტთა 76-ე სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. თეზისების კრებული. თბილისი, 2008, გვ. 90-91.

კუპრეიშვილი ი. Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> ფირების მიღება და ფიზიკური თვისებები.
 სტუდენტთა 78-ე სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. თეზისების კრებული. თბილისი, 2010, გვ. 70.

3) Джабуа З.У., Купреишвили И.Л., Табатадзе И.Г., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А. Влияние технологических параметров на валентность ионов празеодима тонких пленках *PrSb*<sub>2</sub>. Материалы четвертой международной конференции физико-химические основы формирования и модификации микро - и наноструктур, Г.Харьков, 6-8 октября, 2010г. т-2, с. 321-324.

4. Jabua Z.U. Kupreishvili I. L. Gigineishvili A.V. Bjhalava T.L. Preparation of  $Ho_5Sb_3$  thin films and the electophysical properties. Nanostudies. 2010, 1, p. 43-46.

5. Джабуа З.У., Табатадзе И.Г., Купреишвили И.Л., Бжалава Т.Л., Гигинеишвили А.В.Приготовление плёнок некоторых сульфидов и антимонидов редко-земельных элементов и их механические свойства. Труды научно-технической конференции Новые технологии в современной промышленности», Тбилиси, 20-30 апреля, 2010г, с. 164-166.

6. Tabatadze I.G., Jabua Z.U., Gigineishvili A.V., Kupreishvili I.L. Preparation of terbium monosulfide thin crystalline film. Phys.Surf. Eng. 2010, v.8, Nº4, p.333-335.

7. Джабуа З.У., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А., Купреишвили И.Л. Приготовление и механические свойства плёнок *GdSb*. Материалы пятой международной конференции. Физико химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур. г.Харьков, 12 – 14 октября, 2011 г., т.1., с.32-35.

 კუპრეიშვილი ი, ჯაბუა ზ, გიგინეიშვილი ა. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის თხელი ფირების მომზადება და მათი ელექტრული და მექანიკური თვისებები. საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია. გამოყენებითი ფიზიკის აქტუალური საკითხები. მოხსენებათა კრებული. თბილისი, 2011. გვ. 94-100.

9. Джабуа З.У., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А., Купреишвили И.Л. Оптические свойства тонких плёнок диантимонида

чёрной окраски. Высокие технологии, фундаментальные празеодима исследования, экономика. Сборник статей двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка И применение высоких технологии в промышленности». 8-11 декабря 2011 года, Санкт-Петербург, Россия. Санкт-Петербург, издательство Политехнического университета. 2011, с.155-160.

10. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T. The electrophysical and optical properties of gadolinium monoantimonide thin filmd. Phys.Surf.Eng. 2012, v.10, №3, p. 295-298.

11. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili K., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absortion spectra of  $PrSb_2$  thin films of golden color. 76 Annual Conference of The DDG (Deutschen Physukalischen Gesellschaft) and DDG fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condenced Matter Section (SKM). Berlin, March 25-30, 2012.p. 224.

12. Kupreishvili I., Gigineisvili A., Iluridze G., Minashvili T. The international science conference dedicated to the  $90^{th}$  anniversary of Georgian Technical University. Transactions basic paradigms in science and technology development for the  $21^{st}$  century. The relactive mechanical strength of Prazeodium Diantimonide thim films. Tbilisi, Georgia. September 19-21, 2012. p. 326-330.

13. Jabua Z., Kupreishvili I., GigineiShvili A. Optical properties of  $PrSb_2$  thin films of darke blue coloring. Phys.Surf.Eng. 2013, v.11, Nº1, p. 22-25.

14. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A. Preaparation and electrical properties of TbS films. Inorg.Mat. 2014, v.50, №4, p.330-333.

15. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Podzorova E., Luchkova L., Tabatadze I. Electrical and optical properties of *TbS* and *ErTe* nano films. Nuclear radiation nanosensors and nanosensory systems. Programme and abstracts. Tbilisi, 2014, p.103-104.

#### ლიტერატურა

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

2. Абдусалямова М. Н. Антимониды и висмутиды редкоземельных элементов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Свердловск, 1987, 385 с.

3. Gambino R.J. Rare-eart- *Sb* and *Bi* compounds with the  $Gd_4Bi_3$  (anti- $Th_3P_4$ ) structure. J. Less- Common Metals, 1967, v.12, p.344-352.

4. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. Синтез и кристаллизация. М., Наука, 1975, 258 с.

5. Ианделли А. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с фосфором, мышьяком, сурьмой, висмутом, серой, селеном и теллуром типа МХ. В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов. М., Мир, 1964, с. 79-84.

6. Кузьмин Р.Н., Никитина С.В. Структура соединений редкоземельных металлов с сурьмой и висмутом состава АВ. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 453-454.

7. Журавлев Н.Н., Смирнова Е.М. Рентгенографическое определение структуры *YBi* и *YSb*. Кристаллография, 1962, т. 5, с. 787-788.

8. Wang R., Steinfink H. The crystal chemistry of selected  $AB_2$  rare earth compounds with selenium, tellurium and antimony. Inorg. Chem. 1997, v. 6, p. 1685-1692.

9. Olcese G.L. Syntesis of TbS. Rend Acad. Lincei 1961, v. 30, p. 256-259.

10. Sleight A.V., Prewitt C.T. Crystal structure of *TbS*. Inorg. Chem. 1968, v. 7, p. 2232-2236.

11. Rieger W., Parthe E. Antimonides with D8 and  $Hf_3Sn_3$  Cu structure types. Acta Crystallogr. 1968, v. B24, p. 456-457.

12. Ианделли А. Физика и химия редкоземельных элементов. М., Мир, 1982, 253 с.

13. Eatough N. L., Hall H. T. High-pressure synthesis of rare-earth diantimonides. Inorg Chem., 1969, v. 8, p. 1439-1445.

14. Honke D., Parthe E. The anti  $Th_3P_4$  structure type for rare earth germanides, antimonides and bismuthides. Acta Cryst., 1996, v. 21, N<sup>o</sup>3, p. 435-437.

15. Самсонов Т.В., Абдусалямова М.Н., Шокиров Х., Пряхина С.А. Физикохимические свойства моноантимонидов РЗМ. Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1974, т. 10, с. 1951-1954.

16. 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.

17. Guittard M. Chimie minerale-Domaines d'homogenete de type *NaCl* formes les monsulfures des tarres rares. Compt. rend. ac. sci. Paris, 1995, t261. p. 2109-2114.

18. Marcon J.P., Pascard R. Crystal structure of  $Tb_5S_7$ . Bull. Sots Cim. France. 1969. p. 30-33.

19. Sleight A.W., Prewitt C.T. Crystal structure of some rare earth halcogenides. Inorg. Chem. 1968, v. 7, p. 2232-2238.

20. Абдусалямова М.Н., Карпенко В.В., Карамзин А.С., Ракитина Е.В. Изучение поведения моноантимонидов редкоземельных элементов (РЗЭ) при нагревании на воздухе методом дериватографии. В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. Душанбе. «Дониш», 1978, с. 300-303.

21. Абдусалямова М.Н., Малахова С.И., Шемхина Л.Н., Рахматов О.И. Кинетика окисления моновисмутидов РЗЭ цезиевой подгруппы. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1191-1194.

22. Абдусалямова М.Н., Гармашева В.П., Рахматов О.И. Некоторые химические свойства моноантимонидов и моновисмутидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Изв. АН Тадж. ССР. Сер. физ.-мат., хим. и геолог-минерал. наук. 1980, №2 (76), с. 96-99.

23. Абдусалямова М.Н., Абулхаев В.Д. Термическое расширение антимонидов редкоземельных элементов состава *Me*<sub>5</sub>*Sb*<sub>3</sub>. Теплофизика высоких температур. 1979, т.17, с.1330-1351.

24. Абдусалямова М. Н., Ковенская Б.А., Шокиров Х. Некоторые особенности электропереноса в антимонидах РЗЭ. Получение и исследование свойств соединений РЗМ., Киев, 1975, с. 84-87.

25. Самсонов Г.В., Абдусалямова М.П., Падерно Б.Б., Шокиров Х. Электрические, термоэлектрические и гальвано-магнитные свойства моноантимонидов РЗМ. Получение и исследование свойств соединений РЗМ., Киев, 1975, с. 66-79.

26. Абдусалямова М.Н., Падерно Б.Б., Шокиров Х. Параметры электропереноса и природа химической связи в моноантимонидах РЗЭ. В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. Новосибирск, Наука, 1978, с. 109-114.

27. Hulliger F. Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Ed. K. A. Gshneider, jun., Ln Eyring. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1979, p. 153-237.

28. Самсонов Т.В., Абдусалямова М.Н., Шокиров Х., Термическое расширение антимонидов РЗМ, Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1974, т. 10, с. 923-924.

29. Holzberg F., McGuize T. R., Metfessel S. J. Suits J. C. Ferromagnetism in rare earth group Va and VIa compounds with  $Th_3P_4$  structure. J. Appl. Phys., 1964, v. 35. p. 1033-1038.

30. Holtzberg F., Metfessel S. J. Rare earth compounds with the  $Th_3P_4$  structure. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 1433-1435.

31. Nakane H., Yamazaki S., Fujishiro H., Yamaguchi T.,Yosizawa S., Numazava T., Okamura M. Low temperature properties of *HoSb*, *DySb* and *GdSb*. Cryocoolers 11., 2002, part 10, p. 443-448.

32. Bhardwai P., Singh S. High pressure phase transition and elastic properties of covalent heavy rare-earth antimonides. Journal os molecular modeling. 2011, v.

17, issue 12, pp. 3057-3062.

33. Daou R., Haase A., Doerr M., Rotter M., Weickert F., Nicklas M., Steglich F.
Magnetoelastic quantum oscillation in GdSb to 55 T. 2011. T.J.Phys.: Conf.Ser.
273 012111 doi: 10 1088/1742-6596/273/1/012111.

34. Fairchild S., Jones J., Cahay M., Garre K., Draviam P., Booichand P., Lockwood D.J., Wu X. Pulsed laser deposition of lanthanum monosulfide thin films on silicon. J.Vac. Sci. Technol. B. 2005,vol. 23, №1, pp.318-321.

35. 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.

36. Al-Edani M.C., DubeyK.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, №2, p.449-452.

37. Linton.C., Read A.G. Laser spectroscopy of holmium monosulfide. Journal of Molecular Spectroscopy. 2006. v.240, №7, p.133-138.

38. Марченко В.И., Самсонов Г.В. Электрические свойства моносульфидов РЗЭ. ЖНХ. 1963, №8, с. 2035-2038.

39. Гончарова Е.В. Автореф. канд. дисс. ИПАН СССР, Л., 2008, 22 с.

40. Зинченко К.А. Автореф. канд. дисс. ИМЕТ АН СССР, М., 1970, 25 с.

41. Кехайов Т.Д. Приготовление тонких пленок моносульфидов иттербия, диспрозия и полуторных сульфидов самария, иттербия и диспрозия и исследование их некоторых физических свойств. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тбилиси, 1980, 192с.

42. Сергеева В.М. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, Л., 1973, 27 с.

43. Каминский В.В., Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники в датчиках механических величин. Приборы и системы управления, 1985, №8, с. 22-24.

44. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники перспективы развития и применение. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, т. ХХVІ. 1981. №6, с. 602-611. 45. Быховский А.Д., Каминский В.В., Романова М.В. Пьезосопротивление SmS

при комнатной температуре. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2172-2174.

46. Васильев JI.Н., Каминский В.В. Электроперенос в полупроводниковом сульфиде самария (SmS). 2-ая Российская конференция по физике полупроводников, Зеленогорск 1996. Тезисы докладов. Том 1, с. 125.

47. Сергеева В.М. Экспериментальное исследование физико-химических свойств халькогенидов редкоземельных элементов. Автореф. канд. дис. Л., ЛГУ, 1973, 28 с.

48. Шадричев Е.В., Парфеньева Л.С., Тамарченко В.И., Грязнов О.С., Сергеева В.М., Смирнов И.А.. Явления переноса и зона проводимости полупроводниковой фазы *SmS*. ФТТ, 1976, т. 18, №6, с. 2380-2386.

49. Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. Деформационный потенциал зоны проводимости полупроводникового *SmS* и переход полупроводник-металл в нём. ФТТ, 1980, т. 22, в.12, с. 3568-3572.

50. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Оскотский В.С., Смирнов И.А.. Пьезосопротивление *SmS* при криогенных температурах. ФТТ, 1985, т. 27, в. 7, с. 2162-2165.

51. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н.. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в *SmS*. ФТТ, т.44, в. 8, 2002, с. 1501-1505.

52. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Горнушкина Е.Д., Соловьев С.М., Сосова Г.А., Володин Н.М.. Влияние гамма облучения на электрические параметры тонких пленок *SmS*. ФТП, 1995, т. 29, в. 2, с. 306-308.

53. Голубков А.В., Камарзин М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьёв С.М., Трушникова Л.Н. Термоэлектрические свойства *SmS<sub>x</sub>* Heopr. Matep., 2003, т.39, №12, с. 1448-1454.

54. Каминский В.В., Виноградов А.А., Володин Н.М., Романова М.В., Сосова Г.А.. Особенности электропереноса в поликристаллических пленках SmS. ФТТ 1989, т. 31, в. 9, с. 153-157.

55. Каминский В.В., Володин Н.М., Жукова Т.Б., Романова М.В., Сосова Г.А.. Электрические свойства и особенности структуры поликристаллических пленок моносульфида самария. ФТТ 1991, т. 33, в. 1, с. 187-191.

56. Грабинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. Критическое давление фазового перехода полупроводник-металл в *SmS*. ФТТ, 1982, т. 24, в. 6, с. 1874-1876.

57. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Курапов Ю.М., Романова М.В., Шаренкова Н.В. Электропроводность тонких плёнок *SmS*. ФТТ, 1996, т.38, в.3, с.779-785.

58. Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов *SmS*. 2001, ФТТ, т. 43, в. 4, с. 997-1001.

59. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Ланин Ш. В. Деформационный механизм возникновения фазового перехода при полировке образцов *SmS*. ФТТ, 1997, т. 39, в. 3, с. 577-579.

60. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Соловьев С.М., Шаренкова Е.В. Механизм высокой радиационной стойкости электрических параметров тонких пленок *SmS*. ФТП, 2000, т. 34, в.9, с. 1066-1068.

61. Каминский В.В., Лугуев С.М., Омаров З.М., Шаренкова Н.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н., Соловьев С.М. Температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения монокристаллического SmS. Физика и техника полупроводников. 2007, т.41, №1, с.3-6.

62. Miodushevsky P.V. Potential application of  $SmS_x$  material in microelectronics. ICEP Proceedings. April 18-20, 2001. Tokyo, Japan, p. 336-339.

63. Андреев О.В., Высоких А.С., Миодушевский П. В. Оптимизация условий получения моносульфида самария (*SmS*) и реакции взаимодействия

элементов и фаз. Труды Всероссийской конференции "Менделеевские чтения". Тюмень, 2005, с. 102-104.

64. Радзиковская С.В., Марченко В.Н. Сульфиды редкоземельных металлов и актинидов. Киев. Наукова Думка, ИПМ АН УССР, 1966, с. 140-145.

65. Bader S. D., Phillips N. E., Machan D. B. Heat capacity and receptivity of metallic SmS at high pressure. Phys. rev. B., 1973, v. 7, p. 4686-4689.

66. Ohashi M., Kapeko T., Yoshida N., Abe S. Insulator metal transition in the mixed compounds  $Sm_{1-x}GdS$ . Physica (Utrecht), 1977, B., 86, p. 224-229.

67. Гончарова Е.В., Оскотский В.С., Бжалава Т.Л., Романова М.В., Смирнов И.А. Электрические свойства металлической модификации *SmS*. ФТТ, 1976, т. 18, с. 2065-2069.

68. Jayaraman A., Narayayanamurti V., Bucher E., Maines R. G. Continuous discontinuous semiconductor transition in samarium monochalcogenides under pressure. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1440-1442.

69. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Фазовый переход полупроводник – металл в моносульфиде самария. В кн.: Редкоземельные полупроводники. Ленинград, Наука, 1977, с. 105-146.

70. Touloukuan Y. S., Thermophysical properties of high temperature solid materials. Thermophys properties research center, Purdue univ., 1969, p. 5-13.

71. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. Уточнения модели электропереноса в полупроводниковой фазе *SmS*. ФТТ, 1999, т. 22, с. 3561-3566.

72. Абдусалямова М.Н., Горюшко В.И., Иванченко Л.А., Падерно Ю.Б. Оптическое поглощение и параметры электропереноса в антимониде диспрозия. В кн.: Получение и исследование свойств соединений РЗМ. Киев, ИПМ, 1975, с. 79-83.

73. Абдусалямова М.Н., Горюшко В.И., Иванченко Л.А., Падерно Ю.Б. Исследование оптических свойств некоторых моноантимонидов редкоземельных элементов. Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., геол. и хим. наук, 1975, №3, с. 63-66.

74. Абдусалямова М.Н., Иванченко Л.А., Падерно Ю.Б., Шокиров Х. Ширина запрещенной зоны и параметры электропереноса в моноантимонидах РЗЭ. Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1978, т. 14, с. 2247-2249.

75. Абдусалямова М.Н., Падерно Ю.Б., Иванченко Л.А., Шокиров Х. Оптические свойства моноантимонидов редкоземельных элементов. В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск, Наука, 1978, с. 105-109.

76. Гончарова Е.В., Жузе В.П., Лукирский Д.П. Оптическое поглощение в антимониде лантана. ФТТ, 1968, т. 10, с. 2262-2263.

77. Гончарова Е.В., Кухарский А.А. Определение эффективной массы антимонида лантана по инфракрасным спектрам отражения. ФТТ, 1967, т. 9, с. 1543-1545.

78. Hiscocks S. E. R., Mullan J. B. An investigation of the preparation and properties of some IIIa- VB compounds. J. Mat. Scin., 1969, v. 4, Nº11, p. 962-973.

79. გიგინეიშვილი ა.ვ. ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტების შენაერთების ოპტიკური თვისებები და ზონური სტრუქტურის პარამეტრები. დისერტაცია ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიეროხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 1997წ. გვ. 34-38.

80. Jabua Z., Gigineishvili A., Stamateli M. Optical properties of ytterbium tetraantimonide thin films. Ukrainian Journal of Physics. 2008, v.53, №7, p. 664-667.

81. Jabua Z., Gigineishvili A., Taktakishvili M. Preparation of  $SmSb_2$  films and the influence of Sm ion valence on their optical properties. GEN, 2010,N<sup>o</sup> 3,v.55, p.70-74.

82. Bzhalava T. L., Shulman S. G., Dedegkaev T. G., Zhukova T. B., Smirnov I. A. Metal modification of SmS in vacuum-deposited films. Phys. Lett., 1975. 55A. p. 161-165.

83. Holtzberg F., Torrance J. B. Optical exitations in SmS, SmSe and *SmTe* and their relation of the semiconductor-metal transition. AJP. Conf. Proc., 1972. p. 860.

84. 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. 299 გვ.

85. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979, 423 с.

86. Методы анализ поверхностей. Под ред. А. Зандерны., М., Мир, 1979, 240 с.

87. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. Пер. С английского языка под редакцией Н.А. Каплянского. М., Мир, 1972, 416 с.

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

89. Кухарский А.А.. Субашиев Б.К. Определение некоторых параметров сильнолегированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения. ФТТ, 1966, т.8, с.753-758.

90. Ефимов И.Е., Козырь И. Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. М., Высшая школа. 1986, 464 с. 68.

91. Гюнтер К.Г. Испарение и взаимодействие элементов. В кн.: Полупроводниковые соединения А<sup>Ш</sup>В<sup>IV</sup>., М., металлургия, 1967, 442 с.

92. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И., Успенская С.И., Новокшёнов В.И., Миронов К.Е., Абдусалямова М.Н., Елисеев А.А., Кузмичева Г.М. Сеифер Г.Б. Соединения редкоземельных элементов. М., Наука, 1983, 272 с.

93. Джабуа З.У., Купреишвили И.Л., Табатадзе И.Г., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А. Влияние технологических параметров на валентность ионов празеодима тонких пленках *PrSb*<sub>2</sub>. Материалы четвертой международной конференции физико-химические основы формирования и модификации микро - и наноструктур, Г.Харьков, 6-8 октября, 2010г. т-2, с. 321-324.

94. Джабуа З.У., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А., Купреишвили И.Л. Оптические свойства тонких плёнок диантимонида окраски. Высокие технологии, фундаментальные празеодима чёрной исследования, экономика. Сборник статей двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка И применение высоких технологии в промышленности». 8-11 декабря 2011 года, Санкт-Петербург, Россия. Санкт-Петербург, издательство Политехнического университета. 2011, с.155-160.

95. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili K., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absortion spectra of  $PrSb_2$  thin films of golden color. 76 Annual Conference of The DDG (Deutschen Physukalischen Gesellschaft) and DDG fruhjahrstagung) 2012 (Sping Meeting) of the Condenced Matter Section (SKM). Berlin, March 25-30, 2012.p. 224.

96. Jabua Z., Kupreishvili I., GigineiShvili A. Optical properties of  $PrSb_2$  thin films of darke blue coloring. Phys.Surf.Eng. 2013, v.11, Nº1, p. 22-25.

97. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T. The electrophysical and optical properties of gadolinium monoantimonide thin films. Phys.Surf.Eng. 2012, v.10, №3, p295-298.

98. Джабуа З.У., Табатадзе И.Г., И.Л., Купреишвили Бжалава Т.Л., Гигинеишвили A.B. Приготовление плёнок некоторых сульфидов и антимонидов редко-земельных элементов иих свойства. Труды научно-технической конференции механические Новые технологии в современной промышленности», Тбилиси, 20-30 апреля, 2010г, с. 164-166.

99. Jabua Z.U. Kupreishvili I. L. Gigineishvili A.V. Bjhalava T.L. Preparation of  $Ho_5Sb_3$  thin films and the electophysical properties. Nanostudies. 2010, 1, p. 43-46.

100. კუპრეიშვილი ი, ჯაბუა ზ, გიგინეიშვილი ა. გადოლინიუმის ტრიანთიმონიდის თხელი ფირების მომზადება და მათი ელექტრული და მექანიკური თვისებები. საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია. გამოყენებითი ფიზიკის აქტუალური საკითხები. მოხსენებათა კრებული. თბილისი, 2011. გვ. 94-100.

101. Tabatadze I.G., Jabua Z.U., Gigineishvili A.V., Kupreishvili I.L. Preparation of terbium monosulfide thin crystalline film. Phys.Surf. Eng. 2010, v.8, №4, p.333-335.

102. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A. Preparation and optical and electrical properties of *TbS* films. Inorg.Mat. 2014, v.50, №4, p.330-333.

103. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Podzorova E., Luchkova L., Tabatadze I. Electrical and optical properties of *TbS* and *ErTe* nano films. Nuclear radiation nanosensors and nanosensory systems. Programme and abstracts. Tbilisi, 2014, p.103-104.

104. Batlogy B. Dielectric responce of mixed-valent TmSe. Phys.Rev. B,v.23,№4, 1981,p.1827—1831.

105. Кикоин К.А. О природе «золотой» фазы сульфида самария. ЖЭТФ, 1983, т.85, №3, с.1000-1005.

106. Нижникова Г.П., Нехлюдов И.Б., Сидорин К.К.. Фарберович О.Б. Оптические свойства соединения TmS. ФТТ, 1987, т.29, №3, с.803-807.

107. Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T. The electrophysical and optical properties of gadolinium monoantimonide thin filmd. Phys.Surf.Eng. 2012, v.10, №3, p. 295-298.

108. Глурджиидзе Л.Н., Стаматели М.Ю., Лочошвили Т.С., Докадзе Э.В., Джабуа З.У., Дадиани Т.О. Электрофизические характеристики пленок некоторых антимонидов редкоземельных элементов. Сообщение АН ГССР, 1990, 138, №3, с. 533-536.

109. Jabua Z. U., Dadiani T. O., Gigineishvili A. V., Stamateli M. I., Lochoshvili T. S. Preparation of praseodymium monoantimonide thin films and study of their electro-physical properties. GEN. 2004. №3. p. 36-39.

110. Абдусалямова М.Н., Абдулхаев В.Д., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. Электрические свойства антимонидов РЗЭ состава  $La_5Sb_3$  (Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho). ФТТ, 1982, т. 24, с. 352-357.

111. კუპრეიშვილი ი. იშვიათმიწა ელემენტების შენაერთების ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესწავლა. სტუდენტთა 76-ე სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. თეზისების კრებული. თბილისი, 2008, გვ. 90-91.

112. Джабуа З.У., Гигинеишвили А.В., Илуридзе Г.Н., Минашвили Т.А., Купреишвили И.Л. Приготовление и механические свойства плёнок *GdSb*. Материалы пятой международной конференции. Физико химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур. г.Харьков, 12 – 14 октября, 2011 г., т.1., с.32-35.

113. Абдусалямова М.Н. Термическое расширение диантимонидов РЗМ. Теплофизика высоких температур. 2009, т. 1, с. 985-991.

114. Марченко В.Н. Тепловое расширение некоторых сульфидов РЗМ. ФТТ, 2003, т. 15, с. 225-228.

115. Новикова С.И. тепловое расширение твердых тел. М., Наука, 1974, 158 с.

116. Технология тонких пленок. Т. І. Под редакцией Л. Майселла, Р. Гленга. Перевод с английского под редакцией М.И. Елинсон, Г.Г. Смолко. М., Сов. радио, 1977, т. 662 с.

117. Accuratus ceramic corporation. http://accuratus.com/alumox.html. 2014.