Yb(Sm)-As-S(Se,Te) SISTEMLƏRINDƏ FAZA ƏMƏLƏGƏLMƏ, QURULUŞ VƏ KRISTALLAŞMA KINETIKASI

E.Ş. HACIYEV

Azərbaycan MEA akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu AZ-1143, H. Cavid pr., 33

Yb(Sm) – As – S(Se, Te) sistemlərinin komponentlərinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verən fazaəmələgəlmə öyrənilmişdir. Amorf halında alınan nanoqalınlıqlı təbəqələrin yaxin nizam parametrləri: atomlarası məsafə və koordinasiya ədədləri təyin edilmişdir.Müəyyən edilmişdir ki, adi və elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf nazik təbəqələrin kristallaşması zamanı baş verən faza keçidləri Kolmoqorov – Avrami qanununa tabedir. Aktivasiya enerjilərinin qiymətləri və böyümə ölçüləri təyin edilmişdir.

Методом электронографии исследованы образования фаз при взаимодействия тонких пленок систем Yb(Sm) – As – S(Se, Te) полученных при одновременном и последовательном испарении компонентов. Определены параметры ближнего порядка: радиусы координационных сфер и парциальные координационные числа атомов в аморфных нанотолшинных пленках. Показано, что кристаллизация аморфных пленок полученных как в обычных условиях, так и в условиях воздействия внешнего электрического поля происходит по закономерностям установленным Аврами – Колмогоровым. Определены мерность роста и значения активационных энергии.

Phase formation have been investigated in interaction of thin films of Yb(Sm) - As - S(Se, Te) systems obtained by consequent and simultaneous evaporation of compounds. The radii of coordination sphere and the partial coordination numbers of atoms have been determined in amorphous nanothickness films. The crystallization of amorphous films obtained in usually and electric field condition is shown to occurs in accordance with Avrami – Kolmogorov law. The growth dimensionality and activation energies have been determined.

Müasir dövrdə ölcüləri onlarla nanometr tərtibində olan nazik təbəqələr yarımkecirilər,opto və kvant elektronikasında geniş tətbiq olunur. Nanoqalınlıqlı nazik təbəqələrin əsasında hazırlanan cihazların parametrləri bu təbəqələrin alınma texnologiyası ilə səciyyələnir. Tələb olunan və təkrarlana bilən stabil xassələrə malik nanoölçülü nazik təbəqələrin alınma texnologiyasının elmi əsaslarını yaratmaq üçün bu təbəqələrdə baş verən fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələri proseslərinin, həmin təbəqələrdə yaranan birləşmələrin quruluşunun tədqiqi vacibdir.

Tərkibində nadir torpaq elementləri olan xalkoqenid şüşə əsaslı iki və üçqat birləşmələrin, yüksək həssaslıqlı foto və termoelemenlər, lazer şüaların qəbulediciləri və modulyatorları, qeyri-xətti optik çeviricilər və digər yarımkeçirici cihazların yaradılması üçün perspektivliyi haqda xarici və yerli mətbuatda geniş məlumat var. Ln–As–S(Ln–Sm, Yb) sistemlərinin şüşəvari yarımkeçirici birləşmələri akustooptik keyfiyyəti şərtləndirən əmsalların yüksək qiyməti ilə xarakterizə olunur və dalğa uzunluğunun $\lambda=0,6-1,2$ mkm intervalında spektrin infraqırmızı oblastında şəffafdırlar. Yuxarıda qeyd olunan yarımkeçiricilərdən helium-neon lazer şüalarının idarə olunmasında akustooptik səs ötürücülər kimi istifadə olunur [1-3].

Təqdim olunan işdə Yb(Sm)-As-S(Se,Te) nanoölçülü sistemlərin nanoqalınlıqlı amorf təbəqələrində fazaların əmələgəlməsi, yaxın nizam quruluşu və amorf təbəqələrin kristallaşması zamanı baş verən faza keçidləri öyrənilmişdir.

Yb(Sm)-As-S(Se,Te) sistemlərində faza əmələgəlmə

Bu bölmədə Yb(Sm)-As-S(Se,Te) sistemləri elementlərinin qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində baş verən fazaəmələgəlmə proseslərinin tədqiqi, nazik təbəqələrin amorf və ya kristal halda alınma şərtləri müəyyən edilmişdir.

Yb(Sm)-As-S sistemi.

 $Yb_{1-x}Sm_x(x=0,02 \text{ at.}\%) - As -S$ sisteminə daxil olan komponentləri yüksək vakuumda buxarlandıraraq alınmış nazik təbəqələrin yaranma şəraitləri, həmçinin müxtəlif strukturaya malik nazik təbəqələr arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gələn mümkün fazaların alınma xüsusiyyətləri və quruluşları tədqiq olunmuşdur.

Qalınlıqları 10 nm tərtibdə olan Yb_{1-x}Sm_x, As və S nazik təbəqələri 10⁻⁴ Pa yüksək vakuumda müxtəlif mənbələrdən termiki buxarlandırılaraq təzə kəsilmiş NaCl, KCl duzlarının səthləri üzərinə çökdürülməklə alınmışdır[4]. As və S nazik təbəqələrini almaq üçün istifadə olunan mənbə volframdan hazırlanmış spiralvari konus formalı sobadan, Yb_{1-x}Sm_x nazik təbəqələrini almaq üçün isə volfram-reniyum xəlitəsindən hazırlanmış kvaziqapalı sobadan ibarətdir. Otaq temperaturunda yerləşən altlıqlar üzərində yaranan nazik təbəqələrdən alınmış elektronoqrammalar göstərmişdir ki, As₂S₃ nazik təbəqələri amorf, Yb_{1-x}Sm_x təbəqələri isə polikristaldır.

Əvvəlcə As, S və Yb1-xSmx komponentlərini ardıcıl buxarlandırmaqla alınan nazik təbəqələr arasında qarşılıqlı təsir tədqiq olunmuşdur. NaCl, KCl altlıqları üzərində alınmış nazik təbəqələrin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan mümkün fazaların mövcudluğunu aşkar etmək üçün üzərinə As + S + Yb_{1-x}Sm_x cökdürülmüs altlıqlar yüksək vakuumda otaq temperaturundan T=673 K qədər qızdırılmış və hər 50 K temperaturda nümunələrdən elektronoqramlar alınmışdır. Sonrakı qızdırma zamanı tərkibində kükürd kimi tez uçucu komponentin təbəqəni tərk etməsinin qarşısını almaq üçün As və S əvvəl, onun üzərinə isə Yb1-xSmx çökdürülmüşdür. Buxarlanmadan dərhal sonra, alınmış As+S+Yb_{1-x}Sm_x nazik təbəqəsindən çəkilmiş elektronoqrammaların analizi göstərmişdir ki, təbəqələr arasında qarşılıqlı təsir baş vermir və heç bir yeni faza müşahidə olunmur. Nazik təbəqənin sonrakı

qızdırılması nəticəsində təbəqələr arasında reaksiya baş verir və altlıq temperaturunun T=573 K-də reaksiya nəticəsində Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ fazası alınır (şək.1, cədvəl 1). Nazik təbəqə şəklində ilk dəfə alınmış və rombik qəfəsdə kristallaşan fazanın quruluş parametrləri aşağıdakılardan ibarətdir: a=0,724; b=0,568; c=1,025 nm, fəza simmetriya qrupu Pmna [5,6]. Temperaturun növbəti artırılması nümunələrdən alınan elektronoqramlardakı difraksiya mənzərəsini dəyişmir, yəni nazik təbəqələrin quruluşu və tərkibi dəyişməz olaraq qalır.



Şək. 1. Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ polikristal fazasından alınmış elektronoqramma

Cədvəl 1.

Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ polikristal fazasından alınmış elektronogrammanın hesablanması $2L\lambda$ =7.05 mm·nm

			/		
N⁰	İntensivlik	deksp. (nm)	d _{nəz.} (nm)	h k 1	
1	Orta güclü	0,3234	0,3157	111	
2	Çox güclü	0,2990	0,2997*		
3	Orta	0,2820	0,2734	021	
4	Orta	0,2189	0,2230	220	
5	Çox çox güclü	0,1958	0,1933	022	
6	Çox çox güclü	0,1812	0,1843*		
7	Çox zəif	0,1699	0,1649	113	
8	Orta	0,1670	0,1678	230	
9	Orta	0,1546	0,1572*		
10	Çox çox zəif	0,1353	0,1368	042	
11	Orta	0,1248	0,1224	340	
12	Çox çox zəif	0,1152	0,1116	224	
13	Çox çox zəif	0,1076	0,1024	444	
* Vh2O2					

 Yb_2O_3

Təqdim olunan işdə həmçinin komponentlərinin eyni anda müxtəlif sobalardan otaq temperaturunda olan NaCl, KCl altlıqları üzərinə çökdürməklə alınan nazik təbəqələr arasında qarşılıqlı nüfuzetmə nəticəsində baş verən fazaəmələgəlmə prosesləri öyrənilmişdir. Dərhal buxarlanmadan sonra alınan nazik təbəqələrin elektronografik analizi bu təbəqələrdə heç bir üçqat göstərmişdir. yaranmadığını birləsmənin Althq temperaturunu 473 K qədər yüksəltdikdə Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ fazası əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, altlıq temperaturunun bu giymətində eyni anda buxarlandırma zamanı alınan kondensatın tərkibində Yb2O3 oksidinə rast gəlinmir. Bu onunla izah olunur ki, fazaəmələgəlmə prosesi buxar fazasında və ya altlıqda böyük sürətlə baş verir. Altlıq temperaturunu 673 K-nə qədər artırdıqda nazik təbəqədən alınan elektronoqrammada müşahidə edilən difraksiya xəttləri göstərir ki, laylar yalnız Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ fazasından ibarətdir; Yb₂O₃ oksidinə aid elektronogrammada yenə də müşahidə reflekslər olunmur.

Beləliklə, As, S və $Yb_{1-x}Sm_x$ nazik təbəqələrinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ kimyəvi tərkibli

birləşmə alınır. Bu birləşmə ardıcıl buxarlanma zamanı altlıq temperaturunun T=573 K-də alındığı halda, eyni zamanda buxarlanma vaxtı altlıq temperaturunun T=473K qiymətində yaranır.

Yb(Sm)-As- Se sistemi.

Yb(Sm) - As - Sesisteminin nazik təbəqələrində fazaəmələğəlmə prosesi yuxarıda qeyd olunan metodla öyrənilmişdir. Altlıq temperaturunun 363 K qiymətində kondensatda struktur dəyişikliyi baş verir, yəni Yb₁-_xSm_xAs₄Se₇ fazası əmələ gəlir. Rombik qəfəsdə kristallaşan fazanın quruluş parametrləri aşağıdakılardan ibarətdir: a=0,685; b=2,352; c=0,406 nм [7,8] (Şək.2,cəd. 2). Altlıq temperaturunun 473 K qiymətində rombik qəfəsdə kristallaşan qəfəs sabitləri a=1,134; b=1,304; c=0,398 nм olan Yb_{1-x}Sm_xAs₂Se₄ birləşməsi yaranır. [9] (Şək.3,cəd.3). K temperaturda yaranan fazadan alınan 573 elektronoqrammalar elementar qəfəs sabitləri a=b=1,255; c=0,883 nм olan və tetraqonal qəfəsdə kristallaşan fazanin Yb_{1-x}Sm_xAsSe₃ olduğunu subut edir.Nümunələrin daha yüksək temperaturda sonraki qızdırılması heç bir yeni fazanın əmələ gəlməsinə səbəb olmur.



Şək. 2. Yb_{1-x}Sm_xAs₄Se₇ polikristall fazasından alınan elektronoqramma

Cədvəl 2

 $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$ polikristall fazasından alınan elektronoqrammanın hesablanması $2L\lambda=7,238$ mm·nm.

	I	2r	d _{eks.}	d _{nəz.} (n	h k l
	∎ _{int.}	(mm)	(nm)	m)	11 K 1
1.	çox güclü	17.23	0.420	0.428	211
2.	orta zəif.	21.0	0.344	0.349	212
3.	orta	21.6	0.335	0.331	301
4.	orta	25.5	0.284	0.280	312
5.	güclü	36.0	0.201	0.194	234
6.	zəif.	42.5	0.170	0.170	231
7.	orta	44.5	0.162	0.161	415
8.	çox zəif	50.0	0.144	0.140	552
9.	orta zəif	57.0	0.127	0.128	545
10.	zəif	62.5	0.115	0.113	565



Şək.3. Yb $_{1\text{-x}}\text{Sm}_x\text{As}_2\text{Se}_4$ polikristall fazasından alınan elektronoqramma

Cədvəl 3

 $Yb_{1-x}Sm_xAs_2Se_4$ polikristall fazasından alınan elektronoqrammanın hesablanması $2L\lambda=7,04$ mm·nm

N⁰	$I_{\mu HT.}$	$d_{eks.}(nm)$	$d_{naz}(nm)$	h k l
1.	güclü	0,530	0,520	210
2.	zəif	0,366	0,363	310
3.	çox güclü	0,332	0,327	320
4.	orta	0,257	0,259	420
5.	güclü	0,255	0,254	150
6.	güclü	0,228	0,223	510
7.	orta	0,207	0,213	4 40
8.	güclü	0,193	0,192	450
9.	orta	0,174	0,174	312
10.	güclü	0,163	0,162	402
11.	orta	0,150	0,152	432
12.	orta güclü	0,143	0,145	442
13.	orta	0,137	0,136	542
14.	zəif	0,130	0,130	623
15.	orta	0,123	0,123	323

Yb(Sm) – As - Te sistemi.

Yb(Sm) - As-Te sistemi elementlərinin eyni anda və ardıcıl çökdürülmüş nazik təbəqələrinin garşılıqlı təsiri nəticəsində fazaəmələgəlmə prosesi tədqiq edilmişdir. Otaq temperaturunda yüksək vakuumda buxarlandıraraq alınan nazik təbəqələrin qarşılıqlı təsiri nəticəsində heç bir faza müşahidə olunmur. Yb_{1-x}Sm_xAs₄Te₇ fazası T=373 K əmələ gəlir. (Şək.4, cəd.4). Kondensasiya müstəvisinin geniş hissəsində yaranan Yb1-xSmxAs4Te7 üçqat birləşmə tərkibli amorf təbəqə periodu a=1,214; b=1,470; c=0,410nм, rombik sinqoniyada kristallaşır, kristalların fəza simmetriya qrupu Pman uyğundur [10]. Altha temperaturunun 573 K giymətində Yb_{1-x}Sm_xAs₂Te₄ fazası yaranır. Rombik qəfəsdə kristallaşan bu fazanın quruluş parametrləri: a=1,148; b=1,410; c=0,407nm, fəza simmetriya grupu Pman.

Həm komponentlərin ardıcıl çökdürülməsində və həm də Yb(Sm), As və Te –un eyni zamanda çökdürülməsi zamanı yaranan birləşmələrin paylanması intervalı əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənmirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, tətqiq olunan sistemlərin elementlərinin qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində baş verən fazaəmələgəlmə proseslərinin tədqiqi zamanı ilkin yaranan fazalar Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ (Se₇, Te₇) –dir. Alınan fazalar massiv nümunələrdən fərqli olaraq nazik təbəqə şəklində daha aşağı temperaturlarda yaranır.



Şək.4. $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Te_7$ polikristall fazasından alınan elektronoqramma .

Yb _{1-x} Sm _x As ₄ Te ₇	polikristall	fazasından	alınan		
elektronoqrammanın hesablanması 2Lλ=7,023 mm·nm					

N⁰	I _{int.}	d eks.	d _{nəz.}	h k l
1.	zəif.	0,4083	0,4100	001
2.	Çox. güclü	0,3043	0,3035	131
3.	çox güclü.	0,2851	0,2826	311
4.	orta	0,2776	0,2796	231
5.	orta güclü	0,2601	0,2669	141
6.	orta	0,1692	0,1698	402
7.	zəif.	0,1652	0,1655	422
8.	güclü	0,1559	0,1560	162
9.	zəif.	0,1520	0,1522	262
10.	orta	0,1187	0,1190	063
11.	orta zəif.	0,1161	0,1157	533
12.	zəif.	0,1104	0,1104	553
13.	orta	0,1056	0,1057	653
14.	orta zəif	0,8780	0,8730	654

Yb(Sm)-As-S(Se,Te) sistemlərinin amorf üçqat birləşmələrinin quruluşu

Nazik amorf təbəqələrinin tətbiq imkanlarını aşkar etmək üçün, həmin birləşmələrin atom quruluşu haqqında aydın təsəvvür olmalıdır: bütün yarımkeçirici maddələrin və onların birləşmələrinin fiziki xassələri atomların yaxın nizam quruluşlarından asılı olduğundan, radial paylanma qanunauyğunluqlarının müəyyənləşdirilməsi həlledici amil və şərt olmaqla, amorf nazik təbəqələrin quruluş parametrləri elektronoqrafik metod ilə tədqiq edilir. Bu baxımdan təqdim olunan işin bu bölməsi tədqiq olunan sistemlərin nanoqalınlıqlı amorf nazik təbəqələrinin yaxın nizam quruluşunun öyrənilməsinə həsr olunub.

Amorf təbəqələrin struktur parametrlərini təyin etmək üçün atomların radial paylanma metodundan istifadə olunmuşdur. Atomların radial paylanma əyrisini (ARPƏ) qurmaq üçün aşağıdakı məlum formuladan istifadə edilmişdir [11-12].

$$4\pi r^{2} \sum_{i} \sum_{j} c_{i} k_{i} k_{j} \rho_{ij}(r) = 4\pi r^{2} \rho_{o} \left(\sum_{i} c_{i} k_{i}\right)^{2} + \frac{2r}{\pi} \alpha \int_{0}^{s} s[\alpha(s) - 1] \sin srds$$

$$(1)$$

burada, $\rho_{ij}(r)$ – j-tip atomların i-tip atomlar ətrafında atom sıxlığının radial paylanma funksiyasıdır, α normallaşdırma əmsalı, $\alpha(s)$ -struktur faktoru, $s = 4\pi \sin\theta \lambda$ (θ -səpilmə bucağıdır).

(1) ifadəsində "c" əmsalları tədqiq olunan birləşmənin kimyəvi formulunda olan atomların nisbi miqdarıdır. Hər bir kimyəvi elementin atomlarının səpilmə qabiliyyəti "k" aşağıdakı formula ilə təyin olunur.

$$k_{i} = \frac{k(s)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{3} c_{i} f_{i}^{2}(s)}}$$
(2)

burada, fi(s) – i-elementinin səpilmə faktorudur.

Tədqiq olunan amorf təbəqələrin orta atom sıxlığı ρ_o verilmiş formula ilə hesablanmışdır:

$$\rho_{\rm o} = \frac{\rho N_A}{\sum_I c_i A_I} \tag{3}$$

 ρ – kristall maddənin sıxlığı (q/sm³), A_i – atom kütləsi, N_A – Avaqadro ədədidir (6·10²³ mol⁻¹).

Yb(Sm)-As-S sistemi

Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ birləşməsinin amorf nazik təbəqələri volfram-reniyum ərintisindən hazırlanmış xüsusi sobadan Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ monokristallarının yüksək vakuumda (~10⁻⁴ Pa) termiki usulla buxarlandırmaqla alınmışdır (şək.5) [13]. Altlıq olaraq otaq temperaturunda yerləşən NaCl, KCl və amorf selluloid istifadə olunmuşdur. Alınan amorf təbəqələr otaq temperaturunda stabildirlər və T=548K-də kristallaşırlar. Alınmış Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ birləşməsinin ~30 nm qalınlıqlı nazik təbəqələrinin strukturu sürətli elektronların difraksiyası metodu ilə (U_{sür.}=75kV) tədqiq edilmişdir. Sm aşqarları bu birləşmədə 0,02ar.% təşkil edir.



Şək.5 Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ amorf nazik təbəqəsindən alınan elektronoqramma

İntensivliyin nisbi qiymətlərindən mütləq qiymətlərinə keçmək üçün " α "–normallaşdırma əmsalı orta atom sıxlığından hesablanmış və Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ birləşməsi üçün α =0,196-ya bərabərdir. Atomların orta sıxlığı (3) düsturu ilə hesablanmış və ρ_0 =0,339 nm -¹ alınmışdır. İtterbiyum, arsen, kükürd atomlarının səpilmə qabiliyyəti üçün K_{Yb}=1,89, K_{As}=1,03, K_S=0,59 qiymətləri hesablanmışdır. İntensivliyin eksperimental qiymətlərini və yuxarıdakıları (1) –də nəzərə alaraq ARPƏ-si qurulmuşdur. (şək.6).





sferasının radiusu 0,244 nm-ə, ikinci koordinasiya sferasının radiusu isə 0,372 nm-ə bərabərdir. ARPƏ – dəki birinci maksimum As – S atomları arasındakı məsafəni əks etdirir. Bu ondan irəli gəlir ki, As və S atomlarının kovalent radiuslarının cəmi $r_{As}^{kov} + r_{S}^{kov} = 0,121$ nm+ +0,117nm = 0,238 nm birinci koordinasiya sferasının radiusuna yaxındır. Yb²⁺ ionları ikinci koordinasiya sferasında yerləşir və S atomlarının yaxın ətrafındadır. Birinci koordinasiya sferasının radiusu və Yb²⁺ ionlarının radiusunun cəminin (r₁+r_{Yb}=0,244+0,107=0,351 nm), ikinci koordinasiya sferasının radiusuna (r₂ = 0,372 nm) yaxın olması buna sübutdur. Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ birləşməsində parsial koordinasiya ədədləri aşağıdakı formula ilə hesablanmışdır.

$$\sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} c_i k_j k_j n_{ij} = Q$$
(4)

burada, n_{ij} - "i" tip atom ətrafında yerləşən "j" tip atomların sayıdır: (i=1÷3; j=1÷3).

ARPƏ – də birinci və ikinci maksimumlara uyğun sahələri hesablamaqla $Yb_{1-x}Sm_xAs_2S_4$ birləşməsinin nazik təbəqəsində koordinasiya ədədləri təyin edilmişdir. Parsial koordinasiya ədələri aşağıdakılardır: $n_{12}=3$, $n_{13}=0$, $n_{21}=2$, $n_{23}=4$, $n_{31}=0$, $n_{32}=1$, $n_{11}=n_{22}=n_{33}=0$ (1 – Yb, 2 – As, 3 – S).

Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ birləşməsinin amorf nazik təbəqələrində koordinasiya sferalarının radiuslarının YbAs₂S₄ amorf birləşməsinin nazik təbəqələrində koordinasiya sferalarının radiuslarına nisbətən kiçilməsi Sm aşqarlarının təsiri ilə izah olunur [14].

Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ birləşməsinin ~ 30 nm qalınlıqlı nazik təbəqələrindən səpilmə bucağının S=100 nm⁻¹ qiymətinə qədər intensivlik əyrisi alınmışdır [15]. İntensivliyin eksperimental qiymətlərindən ARPƏ-si qurulmuşdur (şək.7). ARPƏ – dən birinci koordinasiya sferasının radiusu (0,232 nm) və ikinci koordinasiya sferasının radiusu (0,360 nm) təyin olunmuşdur. ARPƏ-dəki birinci maksimum As – S atomları arasındakı məsafəni ikinci isə As – Yb əks etdirir. Maksimumlara uyğun sahələri hesablamaqla koordinasiya ədədləri təyin edilmişdir n₁₃=3, n₂₃=3, n₃₂=2, n₃₁=4, n₁₁= n₂₂= n₁₂= n₂₁= n₃₃=0.



Şək.7 Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇ amorf birləşməsi üçün ARPƏ.

Yb3-xSmxAs4S9 birləşməsinin nazik amorf təbəqələri volfram-reniyum ərintisindən hazırlanmış xüsusi sobadan Yb3-xSmxAs4S9 (x=0,02 at.%) monokristallarının yüksək vakuumda (~10⁻⁴Pa) termiki usulla buxarlandıraraq otaq temperaturunda yerləşən NaCl, KCl və amorf selluloid altlıqları üzərinə çökdürməklə alınmışdır. Alınmış $Yb_{3-x}Sm_xAs_4S_9$ birləşməsinin ~ 30 nm qalınlıqlı nazik təbəqələrinin strukturu sürətli elektronların difraksiyası metodu ilə (U_{sür.}=75kV) tədqiq edilmişdir. Kənar bucaqlardan səpilən elektronların intensivliyini qeyd etməyə imkan verən firlanan sektor metodunu tətbiq etməklə səpilmə bucağının S=120 nm-1 qiymətinə qədər intensivlik əyrisi alınmışdır. Yüksək enerjili elektronların səpilmə intensivliyində S-in aşağıdakı qiymətlərinə uyğun 7 maksimum muşahidə olunur: S₁=11,0; S₂=22,0; S₃=37,0; S₄=58,0; S₅=73,0; S₆=92,0; S₇=113,0 nm⁻¹. İtterbiyum, arsen, kükürd atomlarının səpilmə qabiliyyəti üçün Куь=1,768, KAs=0,958, Ks=0,541 qiymətləri hesablanmışdır. Tədqiq olunan amorf təbəqələrin $\rho_0 =$ 0,423 nm -3 -dır. Yb3-xSmxAs4S9 birləşməsi üçün a=0,123-ə bərabərdir. İntensivliyin eksperimental qiymətlərini və yuxarıdakıları (1) – də nəzərə alaraq ARPƏ – si ARPƏ – dən birinci və ikinci qurulmuşdur (şək.8). koordinasiya sferalarının radiusları təyin olunmuşdur. $4\pi r^2 \sum c_i k_i k_i \rho_{ii}(r)$



Şək.8. Yb_{3-x}Sm_xAs₄S₉ amorf birləşməsi ücün ARPƏ.

Birinci koordinasiya sferasının radiusu 0,228 nm-ə, ikinci koordinasiya sferasının radiusu isə 0,350 nm-ə bərabərdir. ARPƏ - dəki birinci maksimum As - S atomları arasındakı məsafəni əks etdirir. Bu ondan irəli gəlir ki, As və S atomlarının kovalent radiuslarının cəmi $r_{As}^{kov} + r_{S}^{kov} = 0,121$ nm + 0,117 nm = 0,238 nm, birinci koordinasiya sferasının radiusuna yaxındır. İzolə olunmuş birinci maksimuma uyğun orta məsafə bu məsafədə yerləşən atomların kovalent rabitə ilə bir-biri ilə bağlı olduğunu göstərir. Yb2+ ionları ikinci koordinasiya sferasında yerləşir və kükürd atomlarının yaxın ətrafındadır. Birinci koordinasiya sferasının radiusu və Yb²⁺ ion radiusunun cominin ($r_1+r_{Yb}=0,228+0,107=0,335$ nm), ikinci koordinasiya sferasının radiusuna ($r_2 = 0,350$ nm) yaxın olması buna sübutdur

 atomları yaxın qonşu atomlardır, Yb ionları isə arsen atomlarının II koordinasiya sferasında yerləşir və 3 kükürd atomu ilə əhatə olunur.

Yb(Sm)-As-Se sistemi

Yb_{1-x}Sm_xAs₄Se₇ birləşməsinin nazik amorf təbəqələrinin strukturu analoji üsulla öyrənilmişdir. Fırlanan sektor metodunu tətbiq etməklə elektronların səpilmə intensivliyinin səpilmə bucağından (S_{max}=112nm⁻¹)asılılıq əyriləri alınmışdır[16]. İntensivliyin eksperimental qiymətlərini, ρ_0 , α , Kyb, KAs, Kse (1)-də nəzərə alaraq ARPƏ-si hesablanmışdır.ARPƏ-dən As – Se atomları arasındakı məsafə 0,245 nm, As – Yb²⁺ atomları arasındakı məsafə isə 0,365 nm təyin edilmişdir. Birinci və ikinci koordinasiya sferasında koordinasiya ədədləri (4) formulu ilə hesablanmışdır n₁₂= 0, n₁₃ = 3, n₂₁= 0, n₂₃ = 3, n₃₁=1, n₃₂ = 3, n₁₁= n₂₂= n₃₃= 0.



Şək.9. Yb_{1-x}Sm_xAs₄Se₇ amorf nazik təbəqəsindən alınan elektronoqramma

Yb(Sm)-As-Te sistemi

Yb_{1-x}Sm_xAs₂Te₄ amorf nazik təbəqələrindən elektronoqrammalar alınmış (şək.10) və elektronların səpilməsinin intensivlik əyriləri səpilmə bucağından (S_{max}=120 nm⁻¹) asılı olaraq qurulmuşdur. Yb_{1-x}Sm_xAs₂Te₄ nazik təbəqələrində atomların radial paylanma əyrisi hesablanmış və koordinasiya sferalarının radiusları təyin edilmişdir[18]. Birinci koordinasiya sferasının radiusu 0,245 nm-ə, ikinci koordinasiya sferasının radiusu isə 0,372 nm-ə bərabərdir



 $\label{eq:sphere:sph$

Yb_{1-x}Sm_xAs₄Te₇ birləşməsinin ~ 30 nm qalınlıqlı nazik təbəqələrindən səpilmə bucağının S=152,0nm-1 qiymətinə qədər intensivlik əyrisi alınmışdır. Atomların radial paylanma funksiyası hesablanmış və koordinasiya təyin edilmişdir. sferalarının radiusları Birinci koordinasiya sferasının radiusu 0,270 nm-ə, ikinci koordinasiya sferasının radiusu isə 0,425 nm-ə bərabərdir.

Yb(Sm)-As-S(Se,Te) sistemlərinin amorf təbəqələrinin kristallasma kinetikası

Bu bölmədə həm adi şəraitdə, yəni heç bir xarici təsir olmadan, həm də intensivliyi 3000 V·sm-1 olan elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış və qalınlığı 25 – 30 nm olan amorf təbəqələrin kristallaşma kinetikası öyrənilmişdir. Nazik amorf təbəqələr vakuumda təzyiqi 10-4 Pa olan maddələrin mühitdə sintez olunmuş termiki buxarlandırılması üsulu ilə yanaşı, həmçinin üç mənbədən evni zamanda buxarlandırılması nəticəsində alınmışdır. Amorf təbəqələrin kristallaşması zamanı baş verən faza cevrilmələrinin kinetikası kinematik elektronografiya metodunun tətbiqi ilə yerinə yetirilmişdir. [19-20]. Bu metod istənilən tərkibli amorf təbəqələrin kristallasması və ya bir kristallik modifikasiyadan digər kristallik modifikasiyaya çevrilmələsi üçün tələb olunan aktivasiya enerjilərinin stasionar qiymətlərinin təyin edilməsinə imkan verir.

Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄. Xarici təsir olmadıqda və sabit intensivliyi 3000V/sm olan elektrik sahəsində alınan Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ amorf təbəqələrinin kristallaşma kinetikası prosesini tədqiq etmək üçün, 533-560 K temperatur intervalında kristallaşan təbəqələrdən alınan kinematik elektronogramlar (şək.11.) əsasında kristallaşma kinetikasının izotermik əyriləri tədqiq olunan temperatur intervalında qurulmuşdur (şək.12.). $\ln(V_o/(V_o - V_t))$ -nin Int-dən asılılıqları 533 K, 548 K, 560 K temperaturlarında kristallaşan amorf təbəqələr üçün hesablanmışdır (şək.13). Müxtəlif temperaturlar üçün alınan eksperimental nöqtələrin bir düz xətt üzrə yerləşməsi onu göstərir ki, termik işləmə zamanı faza çevrilmələrinin kinetikası Avrami – Kolmoqorovun qanunauyğunluğuna tabe olub, $V_t = V_0 [1 - exp(-kt)^m]$ analitik tənliyi ilə təsvir olunur. Bu tənlikdə m-in qiymətləri üçün aşağıdakılar tapılmışdır. m=4,05 T=560 K; m=3,98 T=548 K; m=3,92 T=533 K. Alınan qiymətlər kristalliklərin üçölçülü böyüməsini göstərir.



Şək.11. 548 K temperaturda kristallaşan amorf Yb_{1-x}Sm_xAs₂S₄ təbəqənin izotermik kinematik elektronoqramması

Vt. 10-9, sm3









Yb_{1-x}Sm_xAs₄S₇. 523-573 K temperatur intervalında kristallaşan təbəqələrdən kinematik elektronoqramlar əsasında kristallasma kinetikasının izotermik əvriləri tədqiq olunan temperatur intervalında qurulmuşdur (sək.14.). $\ln\ln(V_0/(V_0 - V_t))$ -nin lnt-dən asılılıqları 523K, 548 K, 573 K temperaturlarında kristallaşan amorf təbəqələr üçün hesablanmışdır (şək.15). Müxtəlif temperaturlar üçün alınan eksperimental nöqtələrin bir düz xətt üzrə yerləşməsi onu göstərir ki, termik işləmə zamanı faza çevrilmələrinin kinetikası Avrami Kolmoqorovun qanunauyğunluğuna tabe olub, $V_1 = V_0 [1 - exp(-kt)^m]$ analitik tənliyi ilə təsvir olunur. Bu tənlikdə m-in qiymətləri üçün aşağıdakılar tapılmışdır. m=3,10 T=573 K; m=3,05 T=548 K; m=2,90 T=523 K. Alınan qiymətlər kristalliklərin ikiölçülü böyüməsini Kristallasma göstərir. prosesinin ümumi (E_{üm}), rüşeymlərin əmələ gəlməsinin (Er) və rüseymlərin böyüməsinin (Eb) aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır:

 E_{um} =112,4 kkal/mol, E_r =39,1 kkal/mol, E_b =34,2 kkal/mol.







Şək.15. ln ln(V_o/(V_o - V_t))-in ln t –dən asılılığı

Yb_{3-x}Sm_xAs₄S₉. Adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf təbəqələrin kristallaşma kinetikasinin izotermik əyriləri tədqiq olunan temperatur intervalında qurulmuş (şək.16.) və $lnln(V_o/(V_o - V_t))$ -nin lnt-dən asılılıqları hesablanmışdır (şək.17.). Göstərilmişdir ki, kristallaşma kinetikası Avrami – Kolmoqorov qanunauyğunluğuna tabedir. m-in qiymətləri üçün aşağıdakılar tapılmışdır. m=4,05 T=698,0 K; m=3,98 T=683 K; m=3,92 T=673 K. Alınan qiymətlər kristalliklərin üçölçülü böyüməsini göstərir. Aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri üçün aşağıdakılar hesablanmışdır $E_{üm}=124,6$ kkal/mol, $E_r=36,4$ kkal/mol, $E_b=29,4$ kkal/mol.

Yb_{1-x}**Sm**_x**As**₄**Se**₇ Adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında formalaşan amorf nazik təbəqələrin kristallaşma kinetikasının parametrlərini təyin etmək üçün 373K, 393K, 423 K temperaturlarda kinematik elektronoqrammalar alınmış və izotermik əyrilər qurulmuşdur. [21]. Alınan eksperimental nəticələr əsasında kristalliklərin böyümə ölçüsü m=4 və aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir: E_{iim} = 80,8 kkal/mol, E_r =26,2 kkal/mol, E_b = 18,2 kkal/mol.

 $Yb_{3-x}Sm_xAs_4Se_9$ T=523,T=548, T=573 K temperaturlarda kristallaşan, adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında alınan $Yb_{3-x}Sm_xAs_4Se_9$ amorf təbəqələrin kristallaşma kinetikasinin izotermik əyriləri alınmış, $lnln(V_0/(V_0 - V_t))$ -nin Int-dən asılılıqları qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, kristallaşma kinetikasi m-in 3,80; 3,95; 3,93 qiymətlərində Avrami-Kolmoqorov qanunauyğunluğuna tabedir. Kristallaşma zamanı aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri hesablanmışdır : E_{um} = 98,2 kkal/mol, E_r =30,4 kkal/mol, E_b = 22,6 kkal/mol.





Şək.16. Yb_{3-x}Sm_xAs₄S₉ amorf təbəqələrində kristallaşma kineti kasının izotermik əyriləri



Şək. 17. $\ln \ln(V_o/(V_o - V_t))$ -nin $\ln t$ -dən asılılığı.

 $Yb_{1-x}Sm_xAs_2Te_4$ Elektrik sahəsi olmadıqda və həm də elektrik sahəsinin intensivliyi 3000 V/sm olduğu halda alınan $Yb_{1-x}Sm_xAs_2Te_4$ amorf təbəqələrdə faza keçidlərinin kinetikası kinematik elektronoqafiya üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. İlk dəfə olaraq amorf təbəqələrin kristallaşmasının kinetik parametrləri təyin olunmuşdur: E_{iim} = 78,2 kkal/mol, E_r = 25,7 kkal/mol E_b = 17,5 kkal/mol, kristalliklərin böyümə ölçüsü m=4.

Yb_{1-x}**Sm**_x**As**₄**Te**₇ Adi şəraitdə və elektrik sahəsinin təsiri altında formalaşan amorf nazik təbəqələrin kristallaşma kinetikasının parametrlərini təyin etmək üçün 523 K, 548 K, 573 K temperaturlarda kinematik elektronoqrammalar alınmış və izotermik əyrilər qurulmuşdur [22]. Alınan eksperimental nəticələr əsasında kristalliklərin böyümə ölçüsü m=4 və aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir: E_{um} = 79,6 kkal/mol, E_r = 26,2 kkal/mol, E_b = 17,8 kkal/mol.

Birləşmələr	Elek. sahəsinin	Böyümə	E _{üm}	Er	Eb
	intensivliyi	ölçüsü	kkal/mol	kkal/mol	kkal/mol
Yb ₁ .	U=0	m=4	128,4	37,2	30,4
$_{x}Sm_{x}As_{2}S_{4}$	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	115,8	32,4	27,8
Yb ₁ .	U=0	m=3	112,4	39,1	34,2
$_{x}Sm_{x}As_{4}S_{7}$	U=3000v·sm ⁻¹	m=3	100,2	35,3	29,6
Yb ₃₋	U=0	m=4	124,6	36,4	29,4
_x Sm _x As ₄ S ₉	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	112,2	32,7	26,5
Yb ₁ .	U=0	m=4	80,8	26,2	18,2
_x Sm _x As ₄ Se ₇	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	73,2	23,7	16,5
Yb ₃₋	U=0	m=4	98,2	30,4	22,6
_x Sm _x As ₄ Se ₉	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	89,3	26,9	20,8
Yb ₁	U=0	m=4	78,2	25,7	17,5
_x Sm _x As ₂ Te ₄	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	70,6	23,2	15,8
Yb ₁	U=0	m=4	79,6	26,2	17,8
_x Sm _x As ₄ Te ₇	U=3000v·sm ⁻¹	m=4	70,8	23,1	15,9

Amorf təbəqələrin kristallaşmasının kinetik parametrləri

Cədvəldən göründüyü kimi, elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf nazik təbəqələrin kristallaşmasının aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri adi şəraitdə alınan amorf nazik təbəqələrin kristallaşmasının aktivləşmə enerjilərinin qiymətlərindən ~ 10 - 12% kiçikdir.

Elektrik sahəsinin amorf təbəqələrin kritallaşmasına göstərdiyi bu cür effekti elektrik sahəsinin buxar fazasında olan ionlaşmış atomlara və altlıqda mövcud olan elektriklə yüklənmiş nöqtəvi defektlərə təsiri ilə izah olunur. Bizim eksperimentllərdə elektrik yük mənbələri qismində altlıq şəklində istifadə etdiyimiz NaCl, KCl tipli qələvi – halogen ion kristalının məxsusi potensialı, həmçinin də kondensə edilmiş maddənin ionlaşmış atomlarının özləri iştirak edirlər. Betqe belə hesab edir ki, NaCl duzlarının səthındə intensivliyi $10^5 - 10^6$ V/m tərtibdə olan elektrik sahəsi mövcud ola bilər [23]. Distlerin fikrincə rüşeyməmələgəlmə ilk növbədə elektrik yüklü nöqtəvi defektlərdə yəni "elektrik aktiv" nöqtələrdə baş verir [24]. Məlumdur ki, altlıqda yaranan kristalliklər elektriklə stimullaşdırılmış və ya termiki

- [1]. *И. В. Золотухин* Физические свойства аморфных металлических материалов. М. Металлургия, 1986, 176 с.
- [2]. П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, Т. Х. Курбанов Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку, Елм, 1981, 214 с.
- [3]. В. И. Балакший, В. И Парыгин, Л. Е. Чирков Физические основы акустооптики. М. Радио и связь, 1985, 278 с.
- [4]. E.Ş. Hacıyev, A.İ. Mədədzadə, C.İ. İsmayılov As₂S₃ -Yb_{1-x}Sm_x sisteminin nazik təbəqələrində fazaəmələgəlmə Fizika,c.XIV, №2, 2008, s.56-58
- [5]. П. Г. Рустамов, Т.М. Ильясов и Л.А. Мамедова Журнал неорг. химии, 30 (1985), 2987.
- [6]. *П. Г. Рустамов, Т.М. Ильясов.* Журнал неорг. химии, 29 (1984), 2975.
- [7]. А.с. № 1374695. Халькогенидные стекло. Рустамов П.Г., Сардарлы Р.М., Ильясов Т.М., Мамедов А.И., Шарифов Я.Н., 1987
- [8]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д. И. Исмаилов Фазообразование в тонких пленках систем As₂Se₃ – Yb_{1-x}Sm_x Изв.АН Азерб.сер.физ. – техн.и.мат.наук, T.XXVIII, №2, 2008, с. 83 – 85
- [9]. Рустамов П. Г., Ильясов Т.М. Система As₂Se₃ YbSe // Журн. неорган. химии. 1984, Т.29. №11. c.2975 – 2977.

aktivləşdirilmiş miqrasiyaya məruzdurlar. Miqrasiya nəticəsində mikrokristalların əmələgəlmə mərkəzlərindən yerini dəyişməsi yeni rüşeymlərin əmələgəlmə aktının təkrarlanmasına səbəb olur. Elektrik sahəsinin təsiri altında miqrasiya güclənir və kristallaşma prosesi sürətlənir.

NƏTİCƏ

Yb(Sm) - As - S(Se, Te) sistemlərinin komponentlərinin ardıcıl və eyni anda müxtəlif sobalardan buxarlandırılaraq NaCl və KCl altlıqları üzərinə çökdürməklə alınan nazik təbəqələr arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində yaranan fazalar tarazlığı tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan sistemlərdə ilkin yaranan faza $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7(Se_7, Te_7)$ -dir. Göstərilmişdir ki, nazik təbəqə şəklində yaranan fazalar massiv halından daha aşağı temperaturda formalaşır.

Yb(Sm) - As - S(Se, Te) sistemlərinin amorf nazik təbəqələrinin yaxın nizam quruluşu: atomlarası məsafə və koordinasiya ədədləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir, kristallik və amorf təbəqələrin vaxın nizam qurulusu oxsardır. fərq əlaqələr arasındakı məsafədədir. A morf təbəqələrin matrisləri tetraedrik və oktaedrik ətraflı atomlardan ibarətdir. Yb(Sm) - As - S(Se, Te) sistemlərinin adi və elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf nazik təbəqələrin kristallaşması zamanı faza keçidlərinin kinetikası Avrami qanununauyğunluğuna tabedir Kolmoqorov və $V_t = V_o(1 - \exp(-kt)^m)$ analitik tənliyi ilə ifadə olunur. Göstərilmişdir ki, elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf təbəqələrin kristallaşması daha böyük sürətlə baş verir rüşeyməmələgəlmənin və böyümənin aktivləşmə və enerjilərinin qiyməti adi halda alınan amorf təbəqələrin kristallaşmasının uyğun qiymətlərindən ~10÷12% kiçikdir.

- [10]. Э.Ш. Гаджиев Образование фаз при взаимодействии пленок систем As₂Te₃-Yb_{1-x}Sm_x Изв.АН Азерб.сер.физ.-техн. и.мат.наук,T.XXVIII, №5, 2008, с.158-160
- [11]. А. Ф. Скрышевски Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. С. 328.
- [12]. *Л. И. Татаринова* Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983, 151 с.
- [13]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде Электронографическое исследование ближнего порядка в аморфных пленках соединений Yb_{1-х} Sm_xAs₂S₄ ФТП, т.42, в.5, 2008, с.608-611
- [14]. E. G. Efendiyev and E. Sh. Hajiyev. Short range order parameters in amorphous YbAs2S4 and YbAs4S7 films. J. of Non – Crystalline Solids 163 (1993), p. 29–34.
- [15]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д. И. Исмаилов Ближний порядок в пленках соединений Yb_{1-х} Sm_xAs₄S₇ Fizika, XIII, №1-2, 2007, s.282-283
- [16]. Э.Ш.Гаджиев, А.И.Мададзаде, Д.И. Исмаилов Электронографи-ческое исследование структуры ближнего порядка в аморфных пленках Yb_{1-х} Sm_xAs₄Se₇ Неорганические материалы, №8, том 44, 2008, ст.1151-1153

- [17]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д. И. Исмаилов Ближний порядок в тонких аморфных пленках Yb_{3-x}Sm_xAs₄Se₉ (x=0,02 at.%) XIII Национ. Конф. по росту кристалликов. НКРК – 2008. Москва 17-22 ноябрь ст.399
- [18]. E.Sh.Hajiyev S.Z.Jafarova I.Kh.Mamedov Atom radial distribution in amorphous films of Yb₁. _xSm_xAs₂Te₄ (x=0,02 at.%). Fizika, XIV, №4, 2008, s.46-47
- [19]. Р.Б. Шафизаде Фазообразование и кинетика фазовых превращений в тонких пленках А^I – В^{VI}, Баку. ЭЛМ, 1983, 168 с.
- [20]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде Кинетика фазовых превращений в аморфных пленках YbAs₄S₇ Поверхность, №10, 2007, с.96-98

- [21]. Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д. И. Исмаилов Кинетика изотермической кристаллизации аморфных пленок Yb_{1-x}Sm_xAs₄Se₇ Fizika, XIV, №3, 2008, s.128-129
- [22]. E.Sh.Hajiyev Kinematic electron diffraction study of crystallization kinetics of amorphous Yb_{1-x} Sm_xAs₄Te₇ Fizika, XIV, №1, 2008, s.3-4
- [23]. *H.Bethge, K.W. Keller, E. Zieyler* //J. Crystal Growth. - 1968. - v.34. - p.184
- [24]. Г.И. Дистлер //В кн.; Проблемы современной кристаллографии. М.; Наука. 1975. с.197-206