

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TƏKMİLLƏŞDİRİLMİŞ ELEKTRON-DİFRAKSIYA METODLARI İLƏ (Fe,Ga,In)₂S₃ VƏ Cd(Mn,Mg)-In-Ga-S SİSTEMLƏRİNDƏ YENİ POLİTİPLƏRİN AŞKARLANMASI

İxtisas: 2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Sitarə Murtuz qızı Rzayeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: fizika elmləri doktoru, dosent
Mahmud Həşim oğlu Kazimov

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın həqiqi üzvü, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Təyyar Cümşüd oğlu Cəfərov

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor
Kamal Əsgər oğlu Əsgərov

fizika-riyaziyyat elmləri namizədi
Azər Sabir oğlu Əmirov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurası.

Dissertasiya şurasının

sədri:

Akademik

Arif Məmməd oğlu Həşimov

Dissertasiya şurasının

elmi katibi:

fizika elmləri doktoru, dosent

Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva

Elmi seminarın

sədri:

fizika elmləri doktoru, professor

İmaməddin Rəcəbəli oğlu Əmiraslanov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Elektronikanın yüksək inkişafı əsasən onun material bazasının yeni perspektivli yarımkeçirici materiallarla təminatından asılıdır. Laylı yarımkeçirici kristalların müxtəlif xassələrini xarakterizə edən fiziki parametrlər geniş spektrə malikdir və bu parametrlər asanlıqla idarə olunur. Fiziki xassələrinin anizotropluğuна görə laylı kristallar fotodetektorların, elektron açarların, fotovoltaiк elementlərin və s. hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. Göstərilmişdir ki, kimyəvi və elektrokimyəvi metodlarla müxtəlif ion və molekullar bu birləşmələrin paketləri arasına yerləşdirilə bilər və nəticədə bu materiallar tətbiq üçün daha yararlı olar.

Quruluş tədqiqatları materialların tədqiqində önəmli yer tutur. Belə ki, kristallik quruluşu bilməklə materiallarda müşahidə olunan bir çox fiziki xassə və prosesləri izah etmək mümkündür. Ancaq bəzi hallarda materialların düzgün kristal quruluşu məlumatlarının olmaması onların fiziki xassələri haqda ədəbiyyatlarda bir-birinə zidd olan fiziki nəticələrin yayılmasına səbəb olur. Ona görə də, çox vaxt müxtəlif politiplərin qarışığından, bəzi hallarda isə hətta polimorf fazaların qarışığından təşkil olunan laylı kristallar üçün kristal quruluşu diaqnostikası çox vacib əhəmiyyətə malikdir.

Axırıncı onilliklərdə ovuntu rentgen difraksiyası (ORD) metodunun etibarlı rentgenquruluş analizi metoduna çevrilməsinə baxmayaraq, onun hələ də çoxlu ciddi çatışmazlıqları qalmaqdadır. Rentgen ovuntu metodunda üçölçülü difraksiya məlumatlarının (reflekslərin) hamısı bir istiqamətdə yığılır. Bu səbəbdən müstəvilərarası məsafələrin (d) qiymətləri eyni və ya yaxın olan müxtəlif reflekslər bir – birini örtə və bəzi hallarda isə hətta bir – birinin üzərinə düşə bilər (xüsusilə də qəfəs parametrlərinin qiymətləri böyük olduqda). Nano ovuntuların öyrənilməsi zamanı reflekslərin genişlənməsi hesabına bu örtmələr və bir-birinin üzərinə düşmələr daha da çoxalır. Öyrənilən nümunələr çoxfazlı qarışıqdan ibarət olduqda rentgenoqrammalar fazaların hamısından alınan difraksiyaları özündə cəmləşdirdiyindən kristal quruluşun araşdırılması daha da çətinləşir.

Rentgen difraksiya metodları incə quruluş effektlərini (məsələn:

ifrat qəfəsləri, modulyasiyaları və s.) hiss etməyə bilər. Ona görə də mütləq əlavə olaraq elektron difraksiya tədqiqatları aparmaq lazımdır. Monokristal elektron difraksiya metodları belə əlavə quruluşların (ifrat quruluşların) və effektlərin tədqiqi üçün ideal metoddur.

Kristallik quruluşun dəqiq təyini və fiziki xassələrin düzgün izah olunmasının vacibliyi indiyə qədər məlum olan metodların çatışmamazlıqlarını aradan qaldıran yeni elektron difraksiya metodlarının yaradılmasını stimullaşdırdı. Ancaq elektron selinin sahəsi nano-metrlərlə ölçüldüyündən, son zamanlardakı nano-texnologiyalara keçid yeni elektron difraksiya metodlarının yaradılmasını daha da aktuallaşdırır.

Rentgen və neytron şüalarının difraksiya məlumatlarının yığılımı və araşdırılması müxtəlif proqramların tətbiqi ilə yerinə yetirilir. Müxtəlif proqramlardan istifadə etməklə elektron-difraksiya məlumatlarının yığılımının və araşdırılmasının avtomatlaşdırılması kristalların quruluş tədqiqatlarını xeyli asanlaşdırır.

Dünyada bir çox elmi qrupların bu işlə məşğul olmasına baxmayaraq elektron şüalarının difraksiya məlumatlarının yığılımı və araşdırılması hələ ki, yarı avtomatik vəziyyətdədir. Məqsəd bir-birinin üzərinə düşməyən və tam qeyd olunmuş halda (yarımçıq deyil) olan mümkün qədər daha çox reflekslər yığmaqdan ibarətdir. Məsələn, precession elektron difraksiya (PED)¹ refleksləri çevrənin daxilində (sıfırıncı Laue zonada) və halqanın daxilində (ikinci, üçüncü və s. Laue zonalarda) yerləşirlər. Bu halda (PED-də) nazik monokristal təbəqə müstəvisinə perpendikulyar yerləşmiş kristal qəfəs parametrinin qiymətindən asılı olaraq elektron şüası üçün elə dönmə bucaqları (2° - 3° -dən kiçik) seçilir ki, müxtəlif Laue zonalar bir-birini örtməsinlər. Ona görə də bu halda kristalın seçimi həmçinin onun qəfəs parametrinin qiymətindən asılıdır. Elektronogrammalarda hər bir Laue zonanın sərhədlərində çoxlu sayda qismən qeyd olunmuş reflekslər var (bu halda Evald müstəvisi fırlanaraq tərs qəfəs (TQ) düyünləri həcmnin ancaq bir hissəsini qeyd edir).

¹ R.Vincent, P.A.Midgley. Ultra-microscopy, 1994, 53, p. 271-282.

M.H.Kazımov və başqalarının^{2,3,4} işlərində kristaltutanın (KT) səthinə paralel şəkildə yerləşdirilmiş nazik monokristallik təbəqələrdən alınmış müxtəlif fırlanma elektronogrammaları təqdim olunur. Amma tez-tez hansısa səbəbdən nazik monokristallik təbəqəni və ya nano-nümunəni KT-nın səthinə tam paralel yerləşdirmək mümkün olmur. Əlimizdə olanla kifayətlənməli oluruq: KT-nın səthinə tam paralel yerləşməyən nümunələri tədqiq etmək, bunun üçün nümunələri müxtəlif üsullarla fırlatmaq, bu fırlanmaları izah edən və qeyri-standart reflekslərin (məsələn, ellipslərin xətlərindən kənarında yerləşən reflekslər) asanlıqla araşdırılmasına kömək edən sxemləri vermək⁵.

Tədqiqat obyektini və predmetinin seçilməsi laylı kristalların asanlıqla laylanması ilə əlaqədardır və ona görə də onlardan çox asanlıqla nano qalınlıqları olan tekstura (istiqləşən polikristal) və monokristal təbəqələri hazırlamaq mümkündür.

Tədqiqatın obyektini və predmetini: Məlum elektron difraksiya fırlanma metodlarını inkişaf etdirmək, yeni elektron difraksiya fırlanma sxemləri yaratmaq və bu metod və sxemləri tətbiq edərək, $(\text{Fe,Ga,In})_2\text{S}_3$ və $\text{Cd}(\text{Mn,Mg})\text{-In-Ga-S}_4$ sistemlərinə daxil olan kristallardan elektronogrammalar alaraq yeni politiplər aşkar etmək.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:

İşin məqsədi fırlanma elektron difraksiya metodlarını inkişaf etdirərək və yeni fırlanma sxemləri hazırlayaraq onların ixtiyari olaraq istiqamətlənmiş monokristallik təbəqələrin kristal quruluşlarının tədqiqinə tətbiqi ilə yeni politiplər aşkar etməkdir.

Məqsədə çatmaq üçün **aşağıdakı məsələlər** həll olunmuşdur:

1. CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , MnGaInS_4 , $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$ laylı birləşmələrin və $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$, $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$, $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$ bərk məhlulların qalın nümunələrindən qalınlığı 50 nm-dən kiçik olan

² B. B. Zvyagin, A. P. Zhukhlistov, M. G. Kyazumov, and A. M. Fominenkov, Kristallografiya, 1990, 35 (3), p. 602

³ M. G. Kyazumov, B. B. Zvyagin, A. P. Zhukhlistov, and A. M. Fominenkov, USSR Inventor's Certificate no. 1649397 (1991).

⁴ Кязумов М.Г. Кристаллография, 2014, 59(4), с.549-555.

⁵ M. G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, and A. S. Avilov, Crystallogr. Rep. 2022, 67 (6), p. 833-837.

monokristal təbəqələr və həmçinin nano qalınlıqlı zərrəciklərdən təşkil olunmuş istiqamətlənmiş polikristal təbəqələr (teksturalar) almaq.

2. Texniki məsələləri həll edərək təklif edilən fırlanma elektron difraksiya metodlarını inkişaf etdirərək bu kristalların nazik monokristal təbəqələrini tədqiq etmək.

3. Məlum difraksiya metodlarının zəif tərəflərini nəzərə alaraq, ixtiyari olaraq istiqamətlənmiş təbəqələrin tədqiqi üçün bu çatışmazlığı aradan qaldıran yeni elektron difraksiya sxemlərini yaratmaq.

4. Bu sxemlərdən istifadə edərək kristalların kristal qəfəs və quruluş tiplərini müəyyən etmək, qəfəs parametrlərini və fəza qruplarını təyin etmək və həmçinin kristallik quruluşunu araşdırmaq.

5. Bu kristalların ifrat (alt) qəfəs və ifrat quruluş xüsusiyyətlərini tədqiq etmək.

6. Alınmış elektronogrammaların başqa metodlarla alınan elektronogrammalardan üstünlüklərini göstərmək.

Tədqiqat metodları: Kristallar müxtəlif metodlarla sintez olunmuşdur. Monokristal təbəqələr KT-ın səthinə paralel və onunla müəyyən bucaq təşkil etməklə yerləşdirilərək tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatların bir hissəsi plastinka formalı teksturalardan alınan elektronogrammalar, bir hissəsi isə plastinka və iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammaları xatırladan, amma xüsusi üstünlükləri olan, monokristal fırlanma elektronogrammaları əsasında yerinə yetirilmişdir. Monokristal fırlanma elektronografik metodlarını inkişaf etdirərək, KT-ın səthinə müəyyən bucaq altında yerləşdirilən nazik monokristal təbəqələrdən alınan elektronogrammalar da öyrənilmişdir.

Elektronografik tədqiqatların vacib hissələrindən biri, kristallik quruluşun təyininin dəqiqliyi və etibarlılığının asılı olduğu, nazik monokristal təbəqələrin alınmasıdır. Nazik monokristal təbəqələr laylı kristalların qalın təbəqələrindən yapışan lentlərlə laylandırma yolu ilə alınmışdır. Qoniometrin stolunda nümunənin döndərilməsi üçün iki dönmə oxunun olması (EG-400 və ER-102M elektronograflarında) kristaltutarı elektron şüası altında müxtəlif üsullarla döndərərək və fırladaraq, plastinka və iynə formalı teksturalardan alınan

elektronoqrammaları xatırladan, elektronoqrammalar almağa imkan vermişdir. Lazım olan miqdarda refleksləri olan elektronoqrammalar almaq üçün monokristal təbəqəni KT-nin müstəvisi üzərində və ona perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırladılmışdır. Dissertasiyada istifadə olunan metodların hər biri paralel elektron şüalarının difraksiyasına aiddir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Politip qarışıqlarının tədqiqi zamanı yeni elektron difraksiya metodlarının üstünlüklərinin təcrübi əsaslandırılması.

2. Monokristal təbəqə (MT) kristaltutanın (KT) səthi üzərində bucaq altında yerləşdikdə, MT-nin və ya KT-ın səthinə perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırlanmaları və həmçinin tərs qəfəs düyünlərinin ona maili olaraq yerləşmiş Evald müstəvisi (EM) üzərində yığılmalarını izah edən sxemlər. Elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 60^\circ$ bucağı qədər döndərildikdən sonra MT-yə (MT kristaltutanın səhinə paralel yerləşdirilmişdir) perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodları ilə $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ – dən alınmış elektronoqrammalar əsasında aşkar olunmuş yeni 2H politipi.

3. Monokristal təbəqənin KT-nin müstəvisi üzərində (MT kristaltutanın səhinə paralel yerləşdirilmişdir) yerləşən oxlar ətrafında fırlanması ilə alınan elektronoqrammalardan $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ kristallarının aşkar olunmuş yeni 2H politipi

4. $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ və MnGaInS_4 kristallarından alınan elektronoqrammalarda qeyri standart vəziyyətlərdə (ellipslərin xətlərindən kənarında) yerləşən reflekslərin mənşəyini izah edən və həmçinin onların asan araşdırılmasına kömək edən sxemlər.

Bu sxemlər KT üzərində ixtiyari istiqamətlənmiş nanonümunələrin gələcək elektronoqrafik tədqiqatlarında mühüm əhəmiyyətə malikdirlər.

5. İxtiyari istiqamətlənmiş nümunələrdən alınan elektronoqrammalar əsasında MnGaInS_4 və $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ kristallarında müşahidə olunan yeni 2H politipləri və həmçinin $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ və $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ kristallarında müşahidə olunan ədəbiyyatdan məlum olan 3R politipi. Yeni sxemlərin araşdırmalarda rolu.

Elektronoqrammalar, çəkilişə başlamazdan əvvəl KT-nin MT ilə birlikdə (MT kristaltutanın səthi üzərində θ bucağı altında yerləşir) düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 60^\circ$ bucağı qədər döndərilərək, çəkiliş zamanı KT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladılaraq, alınmışdır.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. Fırlanmadan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 60^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ -ün nazik MT-nin (MT kristaltutanın səthinə paralel yerləşib) çəkiliş zamanı onun səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanmasından alınmış elektronoqrammalar əsasında yeni 2H politipinin aşkar olunması.

2. Kristaltutanın səthinə paralel yerləşən nano-qalınlıqlı monokrisral təbəqənin kristaltutanın səthi üzərində yerləşən ox ətrafında fırlanması zamanı $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ kristallarından alınan elektronoqrammalar əsasında yeni 2H politipi aşkar olunmuşdur. Bu metodla alınan elektronoqrammalar iynə formalı teksturalardan alınan elektronoqrammaları xatırladır, amma çoxlu kristalliklərə aid olan ümumiləşmiş məlumatı deyil, ayrıca götürülmüş bir kristallikə aid olan konkret məlumatı verir;

3. Əvvəlcədən (fırlanmaya və çəkilişə qədər) düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 60^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş MnGaInS_4 , $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ və $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ -ün monokristal təbəqələrinin (MT ilk dəfə olaraq kristaltutanın səthinə $\theta \leq 5^\circ$ bucağı altında yerləşdirilib) KT-in səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladılması zamanı alınmış elektronoqrammalar əsasında yeni 2H politiplərinin aşkar olunması;

4. $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ və MnGaInS_4 kristallarından alınan elektronoqrammalarda ellipslərin xətlərindən kənarında yerləşən reflekslərin hansı seriyaya aid olmasını izah edən və onların asanlıqla indekslənməsinə kömək edən sxemlər verilmişdir. Belə sxemlər KT-nin səthində ixtiyari olaraq yerləşdirilmiş nano-nümunələrin gələcək elektronoqrafik quruluş tədqiqatlarında istifadə oluna bilər;

5. CdInGaS_4 kristalları üçün aparılmış elektronoqrafik faza analizi, politip qarışıqlarından ibarət olan laylı kristalların öyrənilməsində öz effektivliyini təsdiq etdi. Məli tekstura elektron-

difraksiya və müxtəlif oxlar ətrafında monokristal fırlanma metodlarının birgə tətbiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan CdInGaS₄ nümunələri 3*T* politipi deyil 1*T* və 3*R* politiplərinin qarışığından və 6*T* politipi deyil 2*H* və 3*R* politiplərinin qarışığından ibarətdir;

6. Qəfəs parametrləri $a=3.82 \text{ \AA}$, $c=63.41 \text{ \AA}$, f. qr. *R3m* və quruluş tipi TO \bar{T} BOOB olan Ga_{1.29}In_{3.38}S₇ kristallarının $A_{1,2}=\sqrt{7} a$, $A_3=2a$ və $A_1^{\wedge}A_2=22^{\circ}$ parametrlili ifrat (alt) kristal qəfəslərinin və tərs qəfəslərinin yaranma sxemləri verilmiş və əsaslandırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Ga_{1.29}In_{3.38}S₇ kristallarından kükürd çatışmazlığı səbəbindən yaranmış yeni tərkibli Ga_{1.30}In_{3.40}S₇ və Ga_{1.32}In_{3.45}S₇ kristallarında TO \bar{T} B paketinə daxil oktaedrlərdəki ¼ boş olan yerlərin qismən dolması ilə $A_3=2a$ parametrlili ifrat qəfəsdən olan reflekslər uyğun olaraq, zəifləyir və yox olur.

Tədqiqatın praktiki və elmi əhəmiyyəti:

1. Nazik monokristal təbəqə KT-nin səthi ilə bucaq təşkil etdikdə KT-nin səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanmaları və həmçinin tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin KT-na maili yerləşmiş Evald müstəvisi üzərində qeyd olunmalarını izah edən sxemlər verilmişdir. Bu sxemlər KT-nin səthində ixtiyari olaraq istiqamətlənmiş nano zərrəciklərin gələcək elektron-quruluş tədqiqatlarında istifadə oluna bilər.

2. Teksturadan alınan elektronogrammalardan fərqli olaraq alınmış monokristal fırlanma elektronogrammaları daha böyük keyfiyyətə və məlumatlılığa malikdirlər və ən başlıcası isə çoxlu kristalliklərə aid olan ümumiləşmiş məlumatları deyil, ayrıca bir kristallikə aid olan yığcam və incə quruluş məlumatlarını verir;

3. Yeni elektron difraksiya metodları elektron mikroskoplarla müqayisədə alınan difraksiya məlumatlarının dəqiqliyinin və xırdalıqlarının yüksəldilməsinə və həmçinin daha tam quruluş məlumatının alınmasına görə elektronqrafların imkanlarını genişləndirir. Bu metodlar fizikada, kimyada, kristalloqrafiyada, biologiyada, metallurjiyada və başqa sahələrdə müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər;

4. Qeyd olunmuş yeni kristalların təyin olunmuş qəfəs parametrləri, fəza qrupu, quruluş tipi, anionların yığılma tipi və

kristallik quruluşları bu kristalları və onların izostruktur analoglarını öyrənən tədqiqatçılar üçün vacib məlumat materiallarıdır;

5. $Ga_{1.29}In_{3.38}S_7$ kristallarının $A_{1,2}=\sqrt{7} a$, $A_3=2a$ və $A_1 \wedge A_2 = 22^\circ$ parametrlı ifrat qəfəslərinin və onların tərs qəfəslərinin verilmiş və əsaslandırılmış yaranma sxemləri bir neçə ifrat quruluşa malik olan laylı kristalların gələcək tədqiqatlarında müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd olunan Beynəlxalq və Respublika elmi konfranslarında – “XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ 2020)” (Черноголовка, 2020), “V Российское совещание по глинам и глинистым минералам, посвященное 100-летию с дня рождения Б.Б. Звягина” (Москва, 2021), “1st International symposium on recent advances in fundamental and applied sciences” (Erzurum, 2021), “International Conference on Molecular Spectroscopy dedicated to the 100th anniversary of academician L.M. Imanov” (Baku, 2022), “XXIX Российская конференция по электронной микроскопии” (РКЭМ 2022)” (Черноголовка, 2022 online), “Dedicated to the 100th anniversary of National Leader Heyder Aliyev Conference on Development of the Theoretical and Applied Physics” (Baku, 2023), The Third International Forum “Physics -2024” (Samarkand, 2024) – məruzələr edilmişdir.

Dissertasiya mövzusu üzrə təqdim edilən dissertasiyanın sonunda siyahısı dərc olunan məqalələr aşağıdakı jurnallarda çap olunmuşdur:

Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, Physics and Astronomy, 2020; Azerbaijan Journal of Physics 2022; Известия Нахчыванского отделения Национальной Академии Наук Азербайджанасерия естественных и технических наук, 2021; Gənc tədqiqatçı Elmi-praktiki jurnal 2021; Кристаллография və Crystallography Reports 2021, 2022; Crystallography Reports 2023;

Dissertasiyanın mövzusunə uyğun olaraq 15 elmi iş, 7 məqalə Azərbaycan AAK-nın zəmanət verdiyi yerli və əcnəbi jurnallarda dərc olunub, onlardan 3-ü “Кристаллография” və “Crystallography

Reports” və 8-i konfrans materiallarıdır. Dərc olunmuş işlərin siyahısı dissertasiyanın sonunda verilib.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi:

Dissertasiya işinə giriş, dörd fəsil, əsas nəticələr və ədəbiyyat siyahısı daxildir. İşin məzmunu 16 şəkil, 5 cədvəl və 227 adda ədəbiyyat siyahısı daxil olmaqla 150 səhifədə şərh olunub. Dissertasiyanın həcmi (məndəki boşluqlar və şəkillər, cədvəllər, grafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) – 189390 işarədir (giriş – 29988, I fəsil – 57596, II fəsil – 32809, III fəsil 29766, IV fəsil 32510, nəticə - 2907 işarə).

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

Giriş. Seçilmiş mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, məqsəd və qarşıya qoyulmuş məsələlər formalaşdırılmış, elmi yenilik, işin praktiki və elmi əhəmiyyəti göstərilmiş, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar sadalanmış və dissertasiya işinin fəsilləri ayrılıqda qısa şəkildə şərh olunmuşdur.

Birinci fəsil elektron difraksiya metodlarının və çoxkomponentli laylı yarımqeçiricilərin kristal quruluşlarının araşdırılmasına həsr edilmişdir. Plastinka və iynə formalı teksturaların alınma üsulları və onlardan təcrübi məlumatların alınması və araşdırılması metodları təqdim olunmuşdur. Həmçinin monokristalın diskret və kəsilməz elektron difraksiya metodları araşdırılmış, onların bir-birindən, həmçinin maili tekstura metodundan fərqli və üstün cəhətləri göstərilmişdir. Kəsilməz (davamlı) elektron difraksiya metodlarının əvəzolunmaz üstünlükləri, xüsusilə də bizim tədqiqatlarımız üçün, təsdiqlənmişdir.

Müxtəlif eksperimental qurğuların və məlumatların toplanması metodlarının, o cümlədən presessiya elektron difraksiyası (PED), avtomatlaşdırılmış difraksiya tomoqrafiyası (ADT), elektron difraksiya tomoqrafiyası (EDT), monokristal elektron difraksiyası

(SCED), presessiya elektron difraksiya tomoqrafiyası (PEDT), fırlanan (diskret) elektron difraksiyası (FED, DFED), kəsilməz (davamlı) fırlanan elektron difraksiyası (KFED), mikrokristal elektron difraksiyası (MicroED), kəşişən şüaların elektron difraksiyası (KŞED) rolu araşdırılmışdır. Üçölçülü elektron difraksiya (3ED) metodlarının, xüsusən də davamlı fırlanma ilə 3ED metodlarının üstünlükləri və çatışmazlıqları, keçən əsrin 80-ci illərindən başlayaraq M.H. Kazımov və başqalarının^{6,7,8} tərəfindən iynəformalı və plastinkaformalı teksturaların elektronogrammalarını xatırladan, monokristallardan alınmış çoxlu sayda kəsilməz fırlanma elektronogrammalarının çəkilərək asanlıqla təhlil edilməsi göstərilmişdir. Fırlanmalar kristaltutanın səthi üzərində yerləşən və ya ona perpendikulyar olan oxlar ətrafında aparılmışdır. Kristal və tərs qəfəsin koordinat oxları bu oxların üzərinə gətirilərək fırlanmalar aparılmışdır. Təqdim olunan işdə, nanonümunələrin kristaltutanın səthində dəqiq yerləşdirilməsi həmişə mümkün olmadığına görə, fırlanmalar kristal qəfəsin ixtiyari oxları (qeyri koordinat) ətrafında da həyata keçirilmiş və qeyri-standart yerlərdə yerləşən reflekslərin mənşəyini asanlıqla izah edən sxemlər təqdim olunmuşdur və bu sxemlərin köməyi ilə reflekslərin hamısı asanlıqla indeksləşdirilmişdir⁹.

Bu fəsildə həmçinin sıx yığılmanın və politipizmin əsas prinsiplərinə də baxılmışdır. Laylı kristalların politiplərinin kristal quruluşları və ümumiyyətlə politipiya hadisələri Ramsdel, Hegg, Jdanov, Belov (və eyni zamanda Pauling, Wyckoff və Yaqodzinski) sayda ikiqat, üçqat, və dördqat laylı yarımqəçiricilərin qəfəs parametrləri və kristal quruluşları haqqında ədəbiyyat məlumatları verilmişdir.

İkinci fəsildə $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$, $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ və CdInAlS_4 laylı yarımqəçiricilərinin politiplərinin kristal quruluş tədqiqatlarının

⁶ B. B. Zvyagin, A. P. Zhukhlistov, M. G. Kyazumov, and A. M. Fominenkov, *Kristallografiya*, 1990, 35 (3), p. 602.

⁷ M. G. Kyazumov, B. B. Zvyagin, A. P. Zhukhlistov, and A. M. Fominenkov, *USSR Inventor's Certificate no. 1649397* (1991).

⁸ Кязумов М.Г. Кристаллография, 2014, 59 (4), с. 549 -555.

⁹ M. G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, and A. S. Avilov, *Crystallogr. Rep.* 2022, 67 (6), p. 833-837.

nəticələri təqdim olunur. Bu fəsildə təqdim olunan tədqiqatlarda monokristal təbəqələr kristaltutanın səthinə paralel yerləşdirilmişdir.

Monokristal təbəqə (MT) onun səthinə maili düşən elektron şüası altında fırlanıqda (MT-nin səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında) tərs qəfəsin (TQ) müxtəlif düyün cərgələri Evald müstəvisində (EM) ellipslər boyunca qeyd olunur. Qeydə alınmış düyünlərin sayı dönmə bucağı φ -nin və fırlanma bucağı ω -nın qiymətindən asılıdır. Fırlanma bucağı ω -nin ($\omega \geq 60^\circ$) qiymətinin artması ilə əlaqədar olaraq, TQ-in müxtəlif düyün cərgələri EM-nin (ellipslərin) eyni yerlərində qeyd olunurlar, intensivlikləri isə toplanır.

Həm KT-ın səthində yerləşən, həm də onun səthinə perpendikulyar olan oxlar ətrafında MT-nin fırlanması və maili yerləşmiş EM-də TQ düyünlərinin qeydiyyatı sxemləri təqdim olunur.

$\omega \leq 60^\circ$ olduqda fırlanma oxundan (TQ-in c^* oxu) bərabər məsafədə yerləşən müxtəlif düyün cərgələrinin (məsələn: 10, 01, $\bar{1}1$, $\bar{1}0$, $0\bar{1}$ və $1\bar{1}$) müxtəlif hissələri bir-biri ilə üst-üstə düşmədən ellipslərin müxtəlif hissələrinə yığılır. $\omega(\omega > 60^\circ)$ bucağının qiyməti artdıqca müxtəlif düyün cərgələrinin müxtəlif hissələri bir-biri ilə üst-üstə düşməyə başlayırlar. Heksaqonal quruluşlarda qeyd olunan bu reflekslər seriyalarının hamısı eyni intensivliyə malikdir, lakin triqonal və romboedrik quruluşlarda qeyd olunan reflekslər seriyalarının intensivlikləri fərqlidir və ona görə də ellipsin hansı hissəsinin hansı seriyaya aid olduğunu bilmək lazımdır. Bunlar reflekslərin intensivliklərinin eksperimental qiymətlərini, onların seçilmiş quruluş modeli üçün hesablanmış qiymətləri ilə müqayisə etməklə, müəyyən edilə bilər.

MT fırlanıqda, dönmə oxunun mövqeyindən asılı olaraq, EM-də ellipslər boyunca, əvvəlcə bir düyün cərgəsinə aid olan düyünlərin bir hissəsi, sonra isə digər düyün cərgələrinə aid olan düyünlərin digər hissələri qeydə alınır. MT tam olaraq KT-nın müstəvisində yerləşirsə, düyün cərgələri KT-ın müstəvisinə perpendikulyar olur və ona görə də fırlanma zamanı TQ-in düyünləri EM-də ellipslərin xəttində qeyd olunur və bir-birini bərabər şəkildə əvəz edir.

$\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ kristallarının ovuntu rentgen difraksiya metodu ilə tədqiqi göstərdi ki, onlar əsas, məlum olan politipdən və az miqdarda naməlum fazadan ibarətdir. $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ –ün nazik

monokristal təbəqələrindən, əvvəlcədən (ekspozisiyadan əvvəl) düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 70^\circ$ bucağı qədər döndərildikdən sonra, çəkiliş (ekspozisiya) zamanı kristaltutunun müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında $\omega \leq 60^\circ$ bucağa qədər fırladılmaqla, elektronogrammalar alınmışdır.

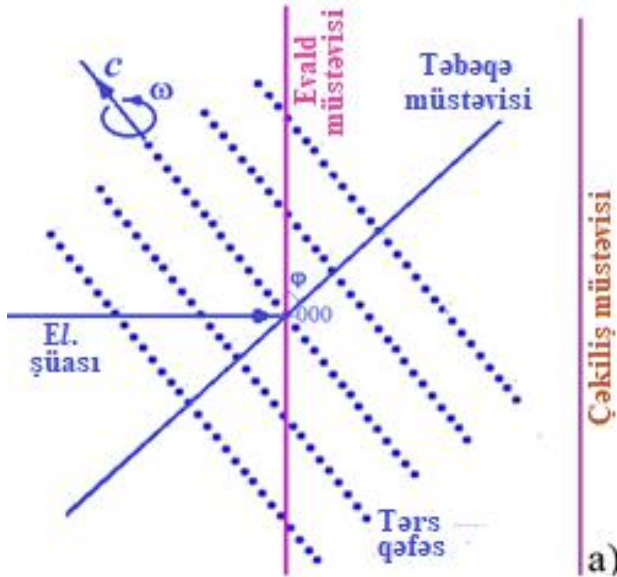
Difraksiya nümunələrinin araşdırılması maili teksturadan alınan elektronogrammalar üçün olan məlum düsturlardan istifadə etməklə aparılmışdır¹⁰:

$$d_{100} = \sqrt{3} a/2 = 2L\lambda h/2R_{h00} \quad (1)$$

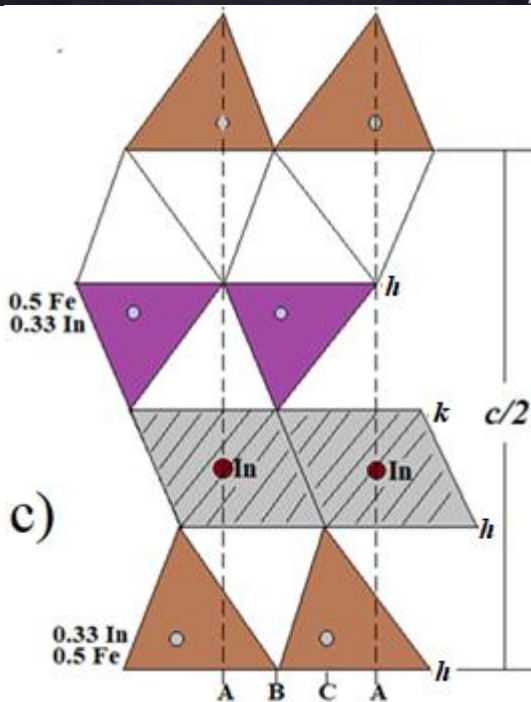
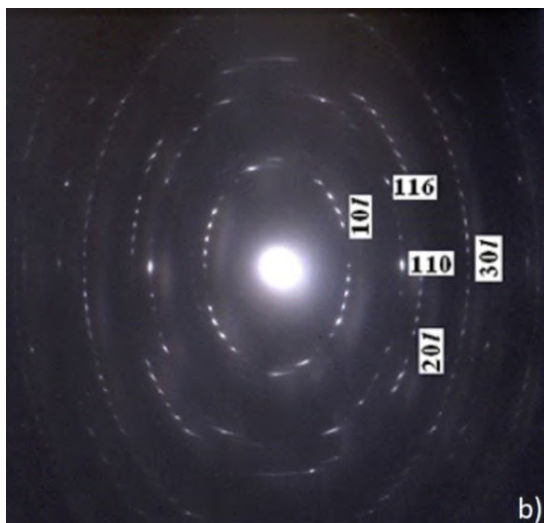
$$D_{hk} \mathbf{I} = (R_{hkl}^2 - R_{hk0}^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta D = c^* L \lambda = (D_{hkl} - D_{hk(l-1)}) \quad (3)$$

$$d_{001} = c = 1/c^* = L\lambda / \Delta D \quad (4)$$



¹⁰ B. Zvyagin, Electron Diffraction and Structural Crystallography of Clay Minerals (Moscow, 1964).



Şəkil 1.a) Tərs qəfəsin c oxu ətrafında fırlanması və onun düyünlərinin məli yerləşmiş Evald müstəvisi üzərində yığılma sxemi. Burada, ω fırlanma bucağı, φ -nazik monokristal

təbəqənin difraksiyanın çəkilişinə qədər elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən dönmə bucağı, b) Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS₃-ün nazik monokristal təbəqələrindən alınan fırlanma elektronogrammaları ($\varphi=40^\circ$, $\omega=45^\circ$), c) Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS₃ -ün ikipaketli heksaqonal (2H) politipinin kristal quruluşunun ($11\bar{2}0$) müstəvisinə proyeksiyasıdır.

Burada h, k, l - Miller indeksləri, $2R$ – elektronogrammada reflekslər arasındakı məsafə, R_{hk0} - ellipslərin kiçik oxları, d_{hkl} – müstəvilər arası məsafə, D_{hkl} - $h, k = \text{const.}$ olduqda $L\lambda$ məşabında hkl düyünləri ilə tərs qəfəsin ($hk0$) müstəvisi arasında məsafə, ΔD - $L\lambda$ məşabında c^* oxu boyunca qonşu düyünlər arasındakı məsafə, c^* - tərs qəfəs parametridir.

R_{hk0} məsafələrinin $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}=R_{100}:R_{110}:R_{200}:R_{210}$ nisbəti kristal qəfəsin heksaqonal olmasını təyin etdi. Birinci ellipsdə (seriya $10\bar{1}l$) yerləşən reflekslər arasındakı $L\lambda\Delta D_{10l}$ məsafələrindən qəfəs parametrləri $a = 3,78 \text{ \AA}$ və $c = 24,44 \text{ \AA}$, ümumi tip reflekslərdə olan sönmələrə görə isə f.qr. $P6_3mc$ müəyyən edilmişdir. İkinci ellipsdə (seriya $11\bar{2}l$) tək l indeksli reflekslərin olmaması bu nümunənin quruluşunun iki paketdən ibarət olduğunu göstərir. İkinci ellipsdəki (seriya $11\bar{2}l$) reflekslər arasındakı $L\lambda\Delta D_{11l}$ məsafələrinə əsasən, paketlərin qalınlığı ($12,22 \text{ \AA}$) və bu seriyadakı ikinci güclü refleks $11\bar{2}6$ -nın $l=6$ indeksinə görə quruluş modulu ${}_hT{}_hO{}_kT{}_hB$ müəyyən olunmuşdur¹¹. Beləliklə, yeni iki paketli heksaqonal (2H) politipi aşkar edilmişdir. Burada T və O – uyğun olaraq tetraedrlərin və oktaedrlərin ikiözlüclü laylarıdır, B - paketlərarası boş fəza, h və k- isə müvafiq olaraq, kükürd laylarının heksaqonal və kubik şəkildə yığılmasıdır.

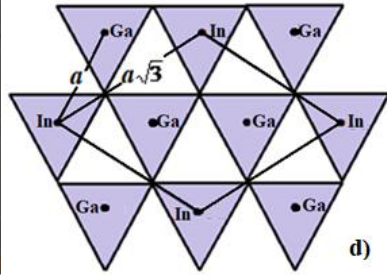
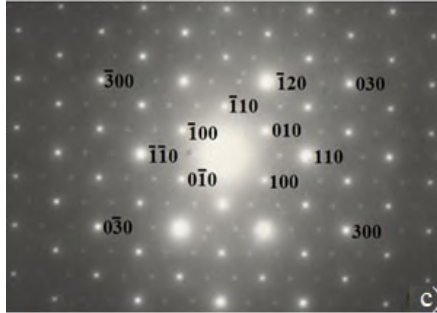
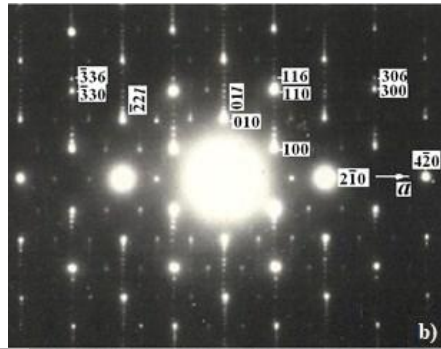
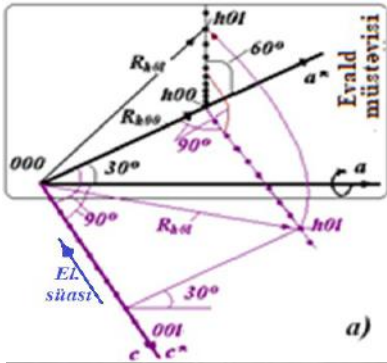
Bu fəsildə həmçinin Ga_{0,8}In_{1,2}S₃ –ün nanoölçülü monokristal təbəqələrinin (təbəqə KT-ın səthinə paralel yerləşir) KT-ın müstəvisi üzərində yerləşən oxlar ətrafında fırlanması ilə əldə edilən elektronogrammalar əsasında aşkar edilmiş yeni ikipaketli heksaqonal 2H politipi təqdim olunur. Kristal qəfəsin parametrləri $a = 3,82 \text{ \AA}$, $c =$

¹¹ M.G. Kyazumov, Crystallogr. Rep. 2014, 59 (5), p.705-712.

24,53Å və fəza qrupu P6₃mc –dir.

Bu üsulla əldə edilən elektronogramlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogramları xatırladır.

Quruluş vahidləri TOTB, TOTTTB və TTOTTB tip paketlərdən biri olan quruluşlarda paket-paket keçidləri *hh* tipinə uyğun olaraq baş verir. Ona görə də *c* oxu istiqamətində paketlərarası tetraedrlərin mərkəzləri onlara bitişik paket daxilində olan tetraedrlərin mərkəzləri ilə üst-üstə düşür.



Şəkil 2.a) Heksaqonal kristalın (rəngli düyünlər) tərs qəfəsinin düyün cərgələrinin (DC) düzlüüşü və düz qəfəsin *a* oxu ətrafında fırlanması zamanı DC-nin Ewald müstəvisində (qara düyünlər) qeydiyyatı. Elektron şüası fırlanma oxuna perpendikulyardır, b) Ga_{0.8}In_{1.2}S₃-ün 2H politipindən alınan fırlanma elektronogramması və c) tərs qəfəsin *hk0* müstəvisinə uyğun gələn elektronogramma, d) yuxarı tetraedrlər layımın quruluşunun şaquli proyeksiyası.

Bu isə paketlərarası tetrahedral mövqələrin kationlarla qismən doldurulmasına və nəticədə paketlər arasındakı əlaqələrin əhəmiyyətli dərəcədə möhkəmlənməsinə kömək edir.

Üçüncü fəsildə $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$, $MnGaInS_4$ və $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$ kristallarının monokristal təbəqələrinin elektron difraksiya tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunur. Monokristal təbəqələr kristaltutanın səthi üzərinə müəyyən θ bucağı altında yerləşir.

$Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ (şək.3a) və $MnGaInS_4$ -dən olan elektronogrammalarda reflekslərin əksəriyyəti ellipslər boyunca yerləşir və asanlıqla indeksləşdirilir. Ellipslərin xətləri üzərində olmayan əlavə reflekslərin mənşəyini izah edən diaqramlar təqdim olunub (şək.3b). Bu sxemlər KT-in üzərində ixtiyari bucaq altında yerləşmiş nazik monokristal təbəqələrin və təbəqə sistemlərinin öyrənilməsində böyük əhəmiyyətə malikdirlər.

Əgər MT kristaltutanın müstəvisinə bucaq altında yerləşirsə, $hk0$ düyünləri KT-in müstəvisindən müxtəlif hündürlüklərdə yerləşirlər və düyün cərgələri KT-in müstəvisinə perpendikulyar deyil. Bu halda, vizual qiymətləndirmə ilə müəyyən edilə bilər ki, ellipslər üzərində reflekslər arasındakı məsafələr pozulur, bu da səhv olaraq kristal qəfəsin aşağı simmetriyasını göstərir. Bəzi reflekslər ellipslər xəttindən kənarında qalır, bu da səhv olaraq digər fazaların və ya faza qarışıqlarının olması nəticəsinə gətirir. Amma əslində düyünlərin radius vektorlarının uzunluqları dəyişmir. Ona görə də, reflekslərin ellipslərin kiçik oxundan olan hündürlükləri azaldıqca, onlar (reflekslər) ellipslərin böyük oxundan daha da uzaqlaşır və ellipslərin xəttindən kənarında qalır.

Tərs qəfəsin düyün cərgələrinin üç fərqli mövqeyini ayırmaq (qeyd etmək) olar:

1. Kristaltutanı düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 70^\circ$ bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-in müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları R_{hk0} ($h = nh_1$, $k = nk_1$, $h_1, k_1 = \text{const.}$, $n=1,2,3\dots$) təbii dönmə (əvvəldən olan dönmə) oxuna perpendikulyar olan, heksaqonal TQ –in hk düyün cərgələri (məsələn, şək.3b -də: $10l$ və $\bar{1}0l$) konusların səthləri boyunca hərəkət edəcəklər. Konusların təpələri fırlanma oxu üzərində

tərs qəfəsin mərkəzindən $(ha^* + ka^*)\text{ctg}\theta$ məsafədə yerləşəcəklər. Bir-birinin əksinə yerləşmiş bu konusların EM-si ilə maili en kəsiyi, ellipslərin böyük oxları boyunca növbə ilə əks tərəflərə sürüldürülmüş ellipslərdir. θ -nın kiçik qiymətlərində $(ha^* + ka^*)\text{ctg}\theta$ məsafəsi çox böyük olduğundan onları deformasiya olunmuş silindrlər kimi də qəbul etmək olar, ancaq ellipslərin və uyğun olaraq reflekslərin əyilmələri (sürüşmələri) nəzərə alınmalıdır.

2. Kristaltutani düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 70^\circ$ bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-nin müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları \mathbf{R}_{hko} ($h = nh_l, k = nk_l, h_l, k_l = \text{const.}, n=1,2,3\dots$) təbii dönmə oxu üzərində olan heksaqonal TQ-in hk düyün cərgələri (məsələn: $\bar{1}2l, \bar{2}4l$ və b., şəkl. 3b-də göstərilməyib), mərkəzləri TQ-in mərkəzində və təpələri isə hiperboloidlərin həqiqi oxları olan, fırlanma oxundan $(ha^* + ka^*)$ məsafədə yerləşən hiperboloidlərin səthləri boyunca hərəkət edəcəklər. Bu eyni oxlu hiperboloidlərin Evald müstəvisi ilə maili kəsikləri, mərkəzləri TQ-in mərkəzində olan, konsentrik ellipslərdən ibarətdir.

3. Kristaltutani düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən $\varphi < 70^\circ$ bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-in müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları \mathbf{R}_{hko} ($h = nh_l, k = nk_l, h_l, k_l = \text{const.}, n=1,2,3\dots$) təbii dönmə oxu üzərində və həmçinin ona perpendikulyar olmayan, heksaqonal TQ-in hk düyün cərgələri (məsələn, şəkl. 3b: $01l$ və $\bar{1}1l$), mərkəzləri, fırlanma oxu üzərində, amma TQ-in mərkəzində olmayan və təpələri isə fırlanma oxundan müxtəlif məsafələrdə yerləşən, hiperboloidlərin səthləri boyunca hərəkət edəcəklər.

Kiçik θ ($\theta < 3^\circ$) bucaqlarında bu konuslar və hiperboloidlər deformasiyaya uğramış koaksial silindrlər, onların maili kəsikləri isə, mərkəzləri TQ -in mərkəzində yerləşən deformasiya olunmuş konsentrik ellipslər kimi təqdim oluna bilər.

Bu hiperboloidlərin (θ -nın əhəmiyyətli qiymətlərində) Evald müstəvisi ilə maili kəsikləri, bir-birinin əksi istiqamətdə ellipslərin böyük oxları boyunca fərqli sürüşmələrə məruz qalan, müxtəlif konsentrik ellips qrupları verir.

MnGaInS_4 və $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ -ün nazik monokristal

təbəqələrindən, plastinka formalı teksturalardan alınan elektronogrammları xatırladan elektronogrammlar alınmışdır. MT-ləri müvafiq olaraq $\varphi=40^{\circ}$ və $\varphi=35^{\circ}$ bucağa qədər döndərdikdən sonra, çəkiliş zamanı onları KT-ın müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, uyğun olaraq, $\omega=70^{\circ}$ və $\omega=60^{\circ}$ bucağa qədər sonrakı fırlanmalar ilə elektronogrammlar alınmışdır.

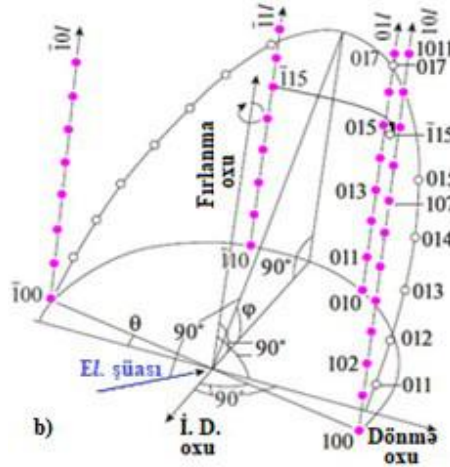
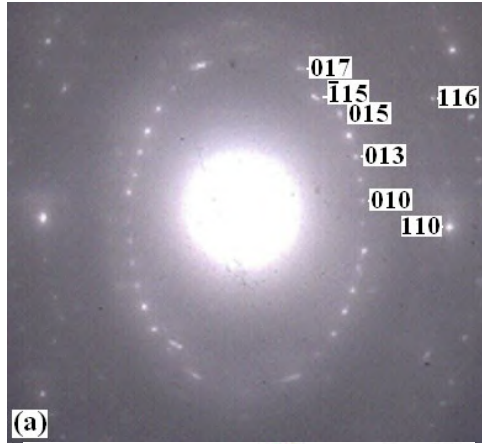
Nazik monokristal təbəqə öz səthi ilə KT-ın səthinə paralel yerləşsəydi, KT-ın səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma zamanı, c oxundan və təbəqə müstəvisindən məsafələri eyni olan 015 və $\bar{1}15$ tərs qəfəs düyünləri bir-birinin üzərinə düşərdi. Hazırkı halda (şək.3) isə $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ -ün monokristal təbəqəsi öz səthi ilə KT-ın səthinə maili yerləşdiyindən 015 və $\bar{1}15$ tərs qəfəs düyünləri müxtəlif hündürlüklərdə və müxtəlif radiuslu çevrələr boyunca Evald müstəvisinin müxtəlif yerlərində qeyd olunurlar (şək.3b). Göründüyü kimi $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ -ün fırlanma elektronogrammasının (şək.3a) birinci ellipsində $\bar{1}1l$ seriyasından ancaq $\bar{1}15$ refleksi var. $MnGaInS_4$ -ün fırlanma elektronogrammasının birinci ellipsində isə $\bar{1}1l$ seriyasından iki, $\bar{1}15$ və $\bar{1}16$, refleksləri var (şəkil dissertasiyada təqdim olunur).

Bu elektronogrammlar əsasında quruluş modulu ${}_hT_hO_kT_hB$, fəza qrupu $P6_3mc$ və qəfəs parametrləri, müvafiq olaraq, $a = 3.80 \text{ \AA}$, $c = 24.55 \text{ \AA}$ və $a = 3.80$, $c = 24.39 \text{ \AA}$ olan yeni iki paketli heksaqonal (2H) politiplər aşkar edilmişdir.

Elektronogrammalarda reflekslərin əksəriyyəti ellipslər boyunca yerləşir və onlar asanlıqla indeksənir. Ellipslərin xəttindən kənarında yerləşən əlavə reflekslərin mənşəyini izah edən diaqramlar təqdim olunur. Prinsipcə, bu sxemlər ixtiyari oriyentasiyada KT-ın səthində yerləşən nanometr qalınlığında nazik təbəqələrin, həmçinin nazik təbəqə sistemlərinin, nanonümunələrin, nanoboruların və s.-nin kristal quruluşlarını öyrənməkdə kömək etməlidir.

Yuxarıda qeyd olunan elektron difraksiya fırlanma metodu ilə tədqiqatlar $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$ kristalları üçün də aparılmışdır. Bu halda monokristal təbəqə KT-ın səthi üzərində müəyyən bucaq ($4^{\circ} < \theta < 5^{\circ}$) altında yerləşdirilmişdir. Bu halda fırlanmanın daha da mürəkkəbləşməsinə baxmayaraq asan araşdırılma sxemi verilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$ kristallarının kristal quruluşu qəfəs parametrləri $a=3.78\text{Å}$, $c=36.78\text{Å}$ və fəza qrupu $R3m$ olan TOTB quruluş tipli 3R politipinə uyğun gəlir.



Şəkil 3.a) $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$ ($\varphi = 35^\circ$, $\omega = 60^\circ$) -ün 2H-politipinin nazik monokristal təbəqəsindən alınan fırlanma elektronogramması, (b)- tərs qəfəsin fırlanması və onun düyünlərinin Evald müstəvisi üzərində yığılması sxemi. Tərs qəfəs düyünləri qırmızı rənglə işarələnib və $000l$ oxuna paraleldir. Fırlanma zamanı EM-si üzərində yığılan $01l$ tipli düyünlər və $\bar{1}1l$ -dən isə $\bar{1}15$ düyünü isə içi boş olan çevrələrlə göstərilmişdir.

I.D. oxu- kristaltutanın müstəvisinə nəzərən təbəqənin ilkin dönmə oxu, θ –kristaltutanın və MT-nin müstəviləri arasındakı bucaqdır.

Heksaqonal kristal halında ən azı bir R_{hk0} ($h, k = \text{const.}$) məsafəsini bilərək digər R_{hk0} məsafələrini tapa bilərik. Pifaqor düsturlarını reflekslər seriyalarının hamısına tətbiq etməklə c parametrini tapmaq və bütün refleksləri indeksləşdirmək mümkündür.

Dördüncü fəsildə kimyəvi daşıma reaksiyası üsulu ilə alınmış CdInGaS_4 birləşməsinin laylı kristallarında politipizmin tədqiqinin nəticələri təqdim olunur. Maili yerləşmiş plastinka formalı teksturalardan alınan elektronogrammlar və həmçinin nazik monokristal təbəqələrdən alınan fırlanma elektronogrammları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ancaq maili teksturadan alınan elektronogrammlardan istifadə olunduqda məlum politiplər $1T$, $2H$ və $3R$ ilə yanaşı, səhv olaraq $3T$ və $6R$ politipləri də müəyyən edilir. Nazik monokristal təbəqələrdən alınan fırlanma elektronogrammlarını tədqiq etməklə müəyyən edilmişdir ki, səhv olaraq qeyd olunmuş $3T$ (şək.4a) və $6R$ politipləri əslində uyğun olaraq, $1T$ və $3R$ (şək.4b), $2H$ və $3R$ politiplərinin qarışığından ibarətdirlər¹².

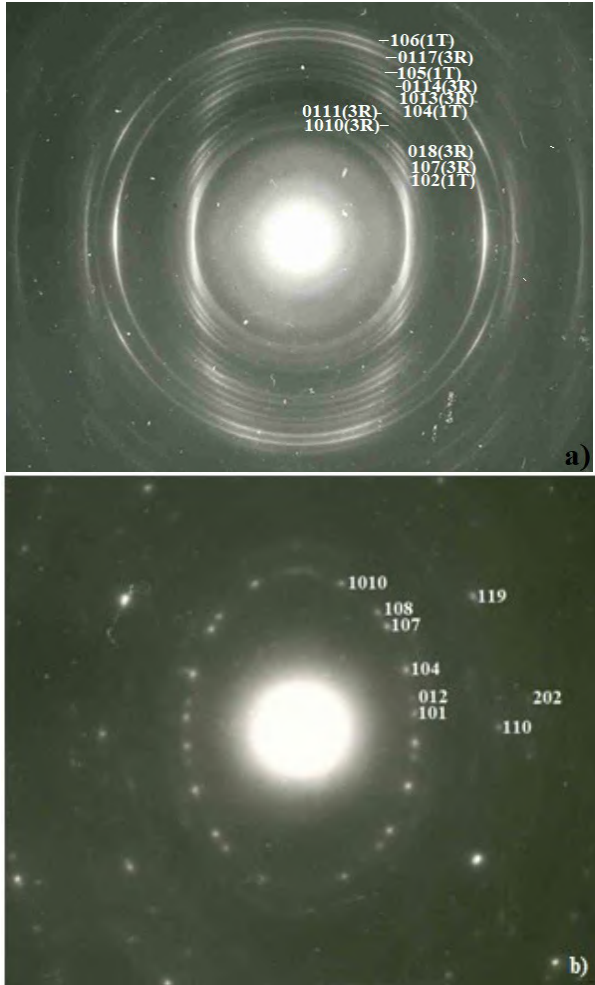
Aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərir ki, nəinki müxtəlif ampulalardan və eyni ampulanın müxtəlif yerlərindən seçilmiş kristallar quruluş baxımından fərqlənə bilər, həm də eyni bir kristal da müxtəlif politiplərin qarışığından təşkil oluna bilər:

$2H$ və $3R$, $1T$ və $3R$ və ya $1T$ və $2H$ CdInGaS_4 kristallarının müxtəlif politip modifikasiyaları laylara perpendikulyar istiqamətdə böyüyür. Məlum olub ki, eyni ampulada olan nümunələrin 50%-dən çoxu müxtəlif politiplərin qarışıqlarından ibarətdir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, laylı kristallarda elementar qəfəsləri böyük c parametrinə malik olan çoxlu politiplər müşahidə olunur. Onların arasında həm əsas olan, həm də sübut olunmamış politiplər var. Bu işin nəticələri məntiqi sual qoymağa imkan verir:

¹² M. G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, A. S. Avilov. Crystallography Reports, 66 (6) 2021, p. 906–912.

ədəbiyyatda təqdim olunmuş bəzi yeni böyük c parametrlı politiplər kiçik c parametrlı müxtəlif politiplərin qarışıqları deyilmi?



Şəkil 4. CdInGaS₄ -ün elektronogrammaları: a) – teksturaların qarışıqları, 1T və 3Rpolitipləri; b) – nazik monokristal təbəqə, 3R-politipi

Məlumdur ki, bir çox hallarda laylı kristalların sintezi zamanı ampulada az da olsa halkogen atomları qalır və onların miqdarı sintez şəraitindən asılı olaraq dəyişir. Qeyd olunan quruluşlarda anionlar sıx yığılır. Ona görə də onlarda böyük miqdarda anion çatışmazlığı (boşluğu) ola bilməz. Qeyd etmək lazımdır ki, anion çatışmazlığına kation artıqlığı kimi də baxmaq olar.

Bir ampuladan götürülmüş üç nümunədən elektronogrammalar alınmışdır. Bu elektronogrammalarda kükürd atomlarının sıx yığılmasından yaranan $a=3.826 \text{ \AA}$ parametrlı elementar bazisdən alınan güclü reflekslərdən təşkil olunmuş setkalardan əlavə, bu setka ilə qanunauyğun bağlılıqları olan, zəif reflekslərdən təşkil olunmuş setkalar da var.

$\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ monokristallarından alınan elektronogramma əsasında, OOB paketinə daxil olan oktaedrlərin (O) 6/7 hissəsinin indium (In) atomları ilə və öz bazisləri ilə OOB paketinə toxunan, paketlərarası $B_1(\text{T})$ və $B_2(\bar{\text{T}})$ tetraedrlərinin isə 1/7 -nin qallium atomları ilə tutulması nəticəsində yaranan $A_{1,2}=\sqrt{7} a$ parametrlı ifrat qəfəslər aşkar olunmuşdur. Həmçinin bu elektronogramma əsasında, $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{B}$ paketlərinə daxil olan oktaedrlərin $3/4$ hissəsinin In atomları ilə doldurulması və onların 1/4 -nin boş qalması nəticəsində yaranan $A_3=2a$ parametrlı ifrat qəfəs də aşkar olunmuşdur.

Miqdarı kristaldan kristala dəyişən kükürd atomlarının çatışmamazlığı səbəbindən, TOTB paketlərindəki oktaedrik (O) yerlərin kationlarla dolma miqdarı dəyişir. Növbəti iki nümunənin miqdari analizi göstərdi ki, onların kimyəvi tərkibi $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$ və $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$ kimidir. $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$ və $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$ -nin teksturalarından alınan elektronogrammaların araşdırılma nəticələri göstərdi ki, onların kristallıq quruluşları $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ -nin quruluşu ilə eynidir.

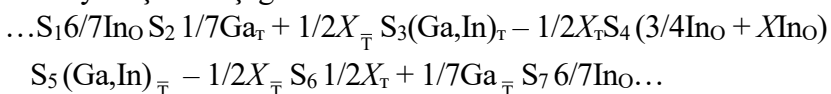
$\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ -dən alınan və $A = 2a$ ifrat qəfəs parametrlı ifrat quruluşa aid olan güclü reflekslər, $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$ -dən alınan elektronogrammalarda zəifləyir, $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$ -dən alınan elektronogrammalarda isə tamamilə yox olur.

Metal artıqlığı olduqda TOTB paketlərindəki $1/4$ boş qalan oktaedrik (O) yerlərin bir hissəsi kationlarla dolur və nəticədə $A=2a$ parametrlı ifrat qəfəsə aid olan reflekslər zəifləyir (və ya tamamilə yox

olur). Bu halda paketə düşən müsbət yüklərin miqdarı mənfi yüklərin miqdarından çox olur. Paketin elektroneytrallığının təmin olunması üçün tipik T və \bar{T} tetraedrlərində olan kationların bir hissəsi, uyğun olaraq, tipik olmayan $B_1(\bar{T})$ və $B_2(T)$ paketlərarası tetraedrlərə keçirlər. Eyni atomlar arasında metallik əlaqələr yaranır və nəticədə paketlərdəki elektroneytrallıq bərpa olunur.

$Ga_{1.32}In_{3.45}S_7$ nümunələrində kation artıqlığı $X = 4.77 - 4.67 = 0.1$ qədərdir.

... $OB_1(T, \bar{T})TO\bar{T}B_2(T, \bar{T})O...$ paketində c oxu boyunca atomların yerləşməsi aşağıdakı kimidir:



$TO\bar{T}B$ paketində, $(3/4 In_O + X In_O)$ ilə dolu olan oktaedrlərin təpələrinə, hər iki tərəfdən öz təpələri ilə T $[(Ga, In)_T - 1/2 X_T]$ və \bar{T} $[(Ga, In)_{\bar{T}} - 1/2 X_{\bar{T}}]$ tetraedrləri birləşirlər. T və \bar{T} tetraedrləri bir-biri ilə inversiya mərkəzi ilə bağlıdırlar. Burada, $B_1(T, \bar{T})$ və $B_2(T, \bar{T})$ sıx yığılmış anionların, bir-birinin əksinə yönəlmiş və 1/3-dən çox olmayaraq dolmuş. $[1/7 Ga_T + 1/2 X_{\bar{T}}]$ və $[1/2 X_T + 1/7 Ga_{\bar{T}}]$ tetraedrik yerləridir.

In və Ga atomları 3 müsbət valentə malik olduqlarından $TOTB_1OOB_2$ paketi, 4.77 (müsbət ionların sayı) $\times 3$ (valentliyi) = 14.31 (yükün miqdarı), müsbət yükə və $7 \times 2 = 14$ mənfi yükə malikdir. Deməli müsbət yüklərin sayı mənfi yüklərin sayından çoxdur ($14.3 - 14 = 0.3$). Paketin elektroneytrallığının bərpası üçün $TOTB$ paketinin T və \bar{T} tetraedrlərinin hər birindən $0.5X = 0.05$ miqdarda üçvalentli metal $B_1(\bar{T})$, $B_2(T)$ və $B(O)$ -lara keçməlidir. $B_1(\bar{T})$ ilə $B_1(T)$ və $B_2(T)$ ilə isə $B_2(\bar{T})$ metalları metallik əlaqələr (qantellər) yaradaraq onların hər biri öz valent elektronlarından birini istifadə edirlər. Nəticədə artıq olan müsbət yüklər itirilir. $B(O)$ oktaedrinə olan kationlar isə, əksinə, OOB paketində itirilən yükləri bərpa edir. Nəticədə paketin (quruluş vahidinin) elektroneytrallığı bərpa olunur¹³.

¹³ M. G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, A. S. Avilov. Crystallography Reports, 2023, 68 (7), p. 1005–1009.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Düşən elektron şüasına perpendikulyar olan mövqedən $\varphi = 40^\circ$ bucağı qədər döndərildikdən sonra, çəkiliş zamanı $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ -ün nazik monokristal təbəqəsinin kristaltutanın səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında $\omega=45^\circ$ bucağı qədər fırladılması ilə əldə edilən elektronogrammalar əsasında qəfəs parametrləri $a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 24.44 \text{ \AA}$ və f. qr. $P6_3mc$ olan yeni 2H politiipi aşkar edilmişdir. (Monokristal təbəqə kristaltutanın səthinə paralel yerləşdirilmişdir);

2. Çəkiliş zamanı $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ -ün nazik monokristal təbəqəsinin, kristaltutanın səthi üzərində yerləşən və düşən elektron şüasına perpendikulyar olan ox ətrafında, $\varphi=70^\circ$ bucağı qədər fırladılması ilə əldə edilən elektronogrammalar əsasında qəfəs parametrləri $a = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 24.53 \text{ \AA}$, f. qr. $P6_3mc$, quruluş modulu ${}_h\text{T}_h\text{O}_k\text{T}_h\text{B}$ və ifrat qəfəsinin parametri $A = \sqrt{3} a$ olan yeni ikipaketli heksaqonal (2H) politip aşkar edilmişdir (MT kristaltutanın səthinə paralel yerləşdirilib);

3. Monokristal təbəqə kristaltutanın səthində ixtiyari bucaq altında yerləşdiyi halda kristaltutanın səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanmasını və maili yerləşmiş Evald müstəvisində tərs qəfəsin (TQ) düyünlərinin qeydiyyatını izah edən sxemlər təqdim olunmuş, bu sxemlər əsasında çox sayda elektronogrammalar çəkilmiş və araşdırılmışdır. Sxemlər kristaltutanın səthinə ixtiyari bucaq altında yönəlmiş nanoobyektlərin gələcək elektron quruluş tədqiqatlarında istifadə oluna bilər;

4. Kristaltutanın MT ilə birlikdə xüsusi dönmə və sonrakı fırlanması ilə alınmış elektronogrammaların köməyi ilə aşağıdakı kristalların yeni 2H-politipi (f. qr. $P6_3mc$) aşkar edilmişdir:

- $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$, qəfəs parametrləri: $a = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 24.39 \text{ \AA}$,

- MnGaInS_4 , qəfəs parametrləri: $a = 3,80 \text{ \AA}$, $c = 24,55 \text{ \AA}$

Hər iki halda qeyri-standart yerlərdə yerləşən reflekslərin mənşəyini izah edən və elektronogrammaların çox asan araşdırılmasına kömək edən sxemlər verilmişdir. (MT-lər KT-ın səthinə bucaq altında yerləşdirilib).

Həmçinin aşağıdakı kristalların məlum 3R-politipləri (f. qr. $R3m$) müəyyən edilmişdir:

- $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$, qəfəs parametrləri: $a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 36.78 \text{ \AA}$,

-Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS₃, qəfəs parametrləri: $a = 3.78\text{Å}$, $c = 36.66\text{Å}$;
MT-lər KT-ın səthinə ixtiyari bucaq altında yerləşdirilib.

5. Kimyəvi daşıma reaksiyası üsulu ilə alınmış CdInGaS₄ birləşməsinin laylı kristallarında politipizmin tədqiqinin nəticələri göstərdi ki, ancaq maili teksturadan alınan elektronogrammalardan istifadə olunarsa, məlum politiplər 1T, 2H və 3R ilə yanaşı, səhv olaraq 3T və 6R politipləri də müəyyən edilir. Nazik monokristal təbəqələrdən alınan fırlanma elektronogrammalarını tədqiq etməklə müəyyən edilmişdir ki, səhv olaraq qeyd olunmuş 3T və 6R politipləri əslində, uyğun olaraq, 1T və 3R və 2H və 3R politiplərinin qarışığından ibarətdir.

6. Qəfəs parametrləri $a = 3.82\text{Å}$, $c = 63.41\text{Å}$, f. qr. $R3m$ və quruluş tipi $TO\bar{T}BOOB$ olan Ga_{1.29}In_{3.38}S₇ kristallarının $A_{1,2} = \sqrt{7}a$, $A_3 = 2a$ və $A_1 \wedge A_2 = 22^\circ$ parametrlili ifrat (alt) kristal qəfəslərinin və tərs qəfəslərinin yaranma sxemləri verilmiş və əsaslandırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Ga_{1.29}In_{3.38}S₇ kristallarında kükürd çatışmazlığı səbəbindən yaranmış yeni tərkibli Ga_{1.30}In_{3.40}S₇ və Ga_{1.32}In_{3.45}S₇ kristallarında $TO\bar{T}B$ paketinə daxil oktaedrlərdəki 1/4 boş yerlərin qismən dolması ilə $A_3 = 2a$ parametrlili ifrat qəfəsdən olan reflekslər (uyğun olaraq) zəifləyir və yox olur.

Dissertasiyanın mövzusunə üzrə dərc olunmuş elmi əsərlərin siyahısı

1. М.Г. Кязумов, С.М. Рзаева, Л.В. Рустамова. «Преимущество совместного применения различных дифракционных методов при исследовании смесей разных фаз $\text{Ga}_{0,83}\text{In}_{0,83}\text{Fe}_{0,34}\text{S}_3$ ». Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, Physics and Astronomy, 2020, №5, с.98-101.
2. М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова, С.М. Рзаева. «Электроннографическое исследование случайно ориентированных нано размерных образцов». XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ 2020). г. Черноголовка, 5-10 сентября 2020 года, Тезиси докладов, с.25-26
3. M. G. Kyazumova, S. M. Rzayeva, A. S. Avilov. “Investigation of the Polytypism in Layered CdInGaS_4 Crystals by Electron Diffraction Methods”. CrystallographyReports, Vol. 66, No.6, 2021, p. 906–912. DOI: 10.1134/S1063774521060213.
4. М.Г. Кязумов, С.М. Рзаева, Л.В. Рустамова. «Изоструктурные аналоги глинистых минералов в слоистых полупроводниковых кристаллах». V Российское совещание по глинам и глинистым минералам, посвященное 100-летию с дня рождения Б.Б. Звягина – «ГЛИНЫ-2021» 15-19 ноября 2021, Москва, Россия. с.60-61.
5. M.G.Kyazumov, S.M.Rzayeva, L.V. Rustamova “Establishment of 2H polytype $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$ and $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$ by new electron-diffraction rotation method”. 1st International symposium on recent advances in fundamental and applied sciences (ISFAS-2021), 10-12 September 2021, Erzurum, Turkey. p.72.
6. Рзаева С.М. «Установления 2H политипа $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$, с помощью нового электрон-дифракционного метода вращения». Известия Нахчыванского отделения Национальной Академии Наук Азербайджана, серия естественных и технических наук, 2021, №4, т. XVII, с. 216-219.
7. Рзаева С.М. «Установления 2H политипа $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$, с

- помощью новых электрон-дифракционных методов вращения». “Gənc tədqiqatçı” Jurnal, cild VII, №2, 2021, s.17-20.
8. M.G. Kyazumov, S.M. Rzayeva, L.V. Rustamova. “The investigation of thin single-crystal films of $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$, MnGaInS_4 and $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ crystals by rotation electron diffraction pattern”. Azerbaijan Journal Physics, FIZIKA, 2022, vol. XXVIII, №1, section En, p.46-51.
 9. M.G. Kyazumov, S.M. Rzayeva, E.A. Isayeva, L.V. Rustamova, N.A. Aliyeva. “The investigation of the $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ thin crystal films by means of electron diffraction method of rotation”. AJP FIZIKA sec. C: International Conference on Molecular Spectroscopy dedicated to the 100th anniversary of academician L.M. Imanov, 21-22 september 2022, p.52-54.
 10. M.G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, A.S. Avilov. Study of polytype crystals CdInAlS_4 , $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$, and $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ using rotation electron diffraction patterns. Crystallography Reports, Vol. 67, №6, 2022, pp. 833–837. doi.org/10.1134/S1063774522040125
 11. М.Г. Кязумов, С.М. Рзаева, А.С. Авилов. «Структурная диагностика политипов в смеси с помощью электронно-дифракционных методов вращения». XXIX Российская конференция по электронной микроскопии, 29-31 августа 2022, с. 367-369.
 12. М.Г. Кязумов, С.М. Рзаева, А.С. Авилов. «Электроннографическое исследование тонких пленок кристаллов MnGaInS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$, $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ и $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ по новым схемам вращения». XXIX Российская конференция по электронной микроскопии, 29-31 августа 2022, с. 370-371.
 13. M.G. Kyazumov, S.M. Rzayeva, E.A. Isayeva, L.V. Rustamova, N.A. Aliyeva. “New rotation electron-diffraction methods and their applications”. AJP FIZIKA sec. C: Dedicated to the 100th anniversary of National Leader Heyder Aliyev Conference on Development of the Theoretical and Applied Physics, 08-09 June 2023, p. 31-34.
 14. M. G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, A. S. Avilov. “Effect of Sulfur

Deficiency on the Structural and Superstructural Features of $Ga_{1.29}In_{3.38}S_7$ ". Crystallography Reports, 2023, Vol. 68, No. 7, pp. 1005–1009. DOI:10.1134/S1063774523600862

15. M.G. Kyazumov, S. M. Rzayeva, A.S. Avilov, L.V. Rustamova. "Establishment of new polytypes in Cd(Mn,Mg)-In-Ga-S system by new electronno diffraction methods". Forum "Physics -2024", 23-25April 2024, Samarkand. p.57



Dissertasiyanın müdafiəsi 09 oktyabr 2024-cü il tarixində saat 09:30 da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az-1073, Bakı şəh., H.Cavid pr. 131

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 06 sentyabr 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.08.2024

Kağızın formatı: A5

Həcm: 38469

Tiraj: 100