

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**TƏKMİLLƏŞDİRİLMİŞ ELEKTRON-DİFRAKSIYA METODLARI İLƏ  
(Fe,Ga,In)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> VƏ Cd(Mn,Mg)-In-Ga-S SİSTEMLƏRİNDƏ YENİ  
POLİTIPLƏRİN AŞKARLANMASI**

İxtisas: 2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası  
Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuşdur

**D İ S S E R T A S İ Y A**

İddiaçı:



**Sitarə Murtuz qızı Rzayeva**

Elmi rəhbər:



**Mahmud Həşim oğlu Kazımov**



Bakı – 2024

## Mündəricat

<b>GİRİŞ</b>	.....	5
<b>I FƏSİL</b>	<b>ÇOXKOMPONENTLİ LAYLI YARIMKEÇİRİCİLƏRİN ELEKTRON-DİFRAKSIYA METODLARININ VƏ KRİSTAL QURULUŞLARIN XÜLASƏSİ</b>	
	.....	22
1.1.	Üçölçülü elektron difraksiya metodlarının xülasəsi.....	24
1.1.1	Elektron difraksiya metodları .....	24
1.1.2	Diskret elektron difraksiyasının fırlanma metodları .....	27
1.1.3.	Fırlanmanın kəsilməz elektron difraksiya üsulları.....	28
1.1.4.	3ÜED ilə strukturun təyini .....	30
1.1.5.	Məlumatların toplanması və emalı üsullarının inkişafı.....	31
1.2	Çoxkomponentli laylı yarımkeçiricilərin kristal strukturlarının qısa xülasəsi.....	32
1.2.1	Laylı kristalların politipizmi.....	32
1.2.2	Çoxkomponentli kükürd birləşmələrinin kristal quruluş verilənləri.....	39
1.2.3	Cd(Co,Cu,Fe) –Ga(Al,Fe) –In –S sistemlərinə daxil olan laylı kristalların kristal quruluşları.....	49
1.2.4	Yuxarıda göstərilən kristalların bəzi fiziki xüsusiyyətləri.....	56
<b>II FƏSİL</b>	<b>İYİNƏ VƏ PLASTİNKƏ FORMALI TEKSTURALARDAN ALINAN ELEKTRONOQRAMMALARI XATIRLADAN MONOKRİSTAL FİRLANMA ELEKTRONOQRAMMALARI İLƏ <math>Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3</math> VƏ <math>Ga_{0.8}In_{1.2}S_3</math> KRİSTALLARININ TƏDQIQI Monokristal təbəqələr kristaltutanın (KT) müstəvisində düz oturur.....</b>	
2.1.	Giriş. Teksturalar və onlardan elektronların difraksiyası ....	59

2.2.	Kristaltutanın (KT) səthində düz yerləşən nazik MT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma və maili yerləşmiş EM-də tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin qeydiyyatı sxemi.....	64
2.3.	Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi.....	66
2.3.1	CdInAlS <sub>4</sub> -ün monokristal təbəqəsinin elektronografik tədqiqi.....	67
2.3.2	Fe <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> InS <sub>3</sub> -ün nazik monokristal təbəqələrinin fırlanma elektron difraksiya metodu ilə tədqiqi.....	69
2.3.3	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>1,2</sub> S <sub>3</sub> -ün nazik monokristal təbəqələrinin elektronografik tədqiqi.....	73
2.3.4	Nəticə.....	79
<b>III</b>	<b>Kristaltutanın müstəvisinə müəyyən bucaq altında yerləşən</b>	
<b>FƏSİL</b>	<b>Mg<sub>0.7</sub>Ga<sub>1.4</sub>In<sub>0.8</sub>S<sub>4</sub>, MnGaInS<sub>4</sub> və Fe<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,5</sub>In<sub>1,25</sub>S<sub>3</sub> nazik monokristal təbəqələrinin elektron difraksiya tədqiqatları.....</b>	<b>81</b>
3.1.	Giriş.....	81
3.2.1	Kristaltutanın müstəvisinə bucaq altında yerləşən MT-nin, onun müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, fırlanma və tərs qəfəs düyünlərinin, maili yerləşmiş EM-si üzərində, qeydiyyatı sxemləri.....	83
3.2.2	Kristaltutanın müstəvisinə bucaq altında yerləşən MT-nin, kristaltutanın müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, fırlanma və tərs qəfəs düyünlərinin, maili yerləşmiş EM-si üzərində, qeydiyyatı sxemləri.....	85
3.3.	Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş Mg <sub>0.7</sub> Ga <sub>1.4</sub> In <sub>0.8</sub> S <sub>4</sub> -ün monokristal təbəqəsinin elektronografik tədqiqi.....	86
3.4	Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş MnGaInS <sub>4</sub> -ün monokristal təbəqəsinin elektronografik tədqiqi.....	90
3.5	Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş Fe <sub>0,25</sub> Ga <sub>0,5</sub> In <sub>1,25</sub> S <sub>3</sub> -ün	

	nazik monokristal tədqəsinin elektronografik tədqiqi.....	93
3.6	Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş $Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS_3$ -ün nazik monokristal tədqəsinin elektronografik tədqiqi.....	97
3.7	NƏTİCƏ.....	98
<b>IV</b>	<b>ELEKTRON DİFRAKSIYA METODLARI İLE LAYLI</b>	
<b>FƏSİL</b>	<b><math>CdInGaS_4</math> KRİSTALLARINDA POLİTİPİZMİN</b>	
	<b>ÖDƏNİLMƏSİ.....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Giriş.....	102
4.1.2.	Təcrübi hissə.....	105
4.1.3	Nəticələr və onların təhlili.....	107
4.1.4.	Nəticələr.....	116
4.2.	Kükürd çatışmamazlığının $Ga_{1,29}In_{3,38}S_7$ kristallarının quruluş və alt quruluşlarına təsiri.....	117
	ƏSAS NƏTİCƏLƏR .....	123
	İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT .....	125
	ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI .....	149

# GİRİŞ

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Elektronikanın yüksək inkişafı əsasən onun material bazasının yeni perspektivli yarımkəçirici materiallarla təminatından asılıdır. Laylı yarımkəçirici kristalların müxtəlif xassələrini xarakterisə edən fiziki parametrlər geniş spektrə malikdir və bu parametrlər asanlıqla idarə olunur. Fiziki xassələrinin anizotropluğuна görə laylı kristallar fotodetektorların, elektron açarların, fotovoltaik elementlərin və s. hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. Göstərilmişdir ki, kimyəvi və elektrokimyəvi metodlarla litium (Li) ionları, həmçinin başqa ionlar və molekullar bu birləşmələrin paketləri arasına yerləşdirilə bilər ki, bu da tədqiq olunan materialların batareyalarda tətbiqinin əlçatanlığını təmin edə bilər.

Yarımkəçirici materiallarda aparılan quruluş tədqiqatları sayəsində kristallik quruluşun müəyyənləşdirilməsi onlarda müşahidə olunan müxtəlif fiziki xassə və proseslərin təbiətini izah etməyə imkan verir. Ancaq bir çox hallarda bu və ya digər materiallarda düzgün kristal quruluşu məlumatlarının olmaması ədəbiyyatlarda tamamilə bir-birinin əksinə olan kristal quruluşu və fiziki nəticələrin yayılmasına səbəb oldu. Ona görə də kristal quruluşun dəqiq diaqnostikası mühüm əhəmiyyətə malikdir. Xüsusən də eyni bir tədqiq olunan laylı kristal maddənin əksər hallarda müxtəlif politiplərin qarışığından, bəzi hallarda isə hətta polimorf fazaların qarışığından təşkil olunması qeyd olunan quruluş tədqiqatlarının aparılması üçün xüsusi yanaşma tələb edir.

Son onilliklər ərzində ovuntu rentgen difraksiyası (ORD) metodunun etibarlı rentgenquruluş analizi metoduna çevrilməsinə baxmayaraq onun ciddi çatışmazlıqları hələ də qalmaqdadır. Rentgen ovuntu metodunda üçölçülü difraksiya məlumatlarının (reflekslərin) hamısı bir istiqamətdə yığılır. Ona görə də müstəvilərarası məsafələrinin ( $d$ ) 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 isə reflekslərin genişlənməsi hesabına bu örtmələr və bir-birinin üzərinə

düşmələr daha da çoxalır. Öyrənilən nümunələr çoxfazlı qarışıqdan ibarət olduqda isə rentgenoqrammalar fazaların hamısından alınan difraksiyaları özündə cəmləşdirir ki, bu da istənilən kristal quruluşun araşdırılmasını daha da çətinləşdirir.

Rentgen difraksiya metodları incə quruluş effektlərini (məsələn: ifrat qəfəsləri, modulyasiyaları və s.) ayırd etməyə də bilər. Ona görə də mütləq əlavə olaraq elektron difraksiya tədqiqatları aparmaq lazımdır. Monokristal elektron difraksiya metodları belə əlavə quruluşların (İfrat quruluşların) və effektlərin tədqiqi üçün ideal metoddur.

Kristallik quruluşun dəqiq təyin edilməsi sayəsində maddələrin fiziki xassələrin düzgün izah olunmasının zəruriliyi hazırki dövrə qədər məlum olan metodların çatışmamazlıqlarını aradan qaldırmağa imkan verən yeni elektron difraksiya metodlarının yaradılmasını stimullaşdırdı. Bu baxımdan son zamanlar bərk cisimlərin tədqiqi sahəsində nano-texnologiyalara keçidin baş verməsi elektron selinin sahəsi nano-metrlərlə ölçülən yeni elektron difraksiya metodlarının yaradılmasını daha da aktuallaşdırır.

Məlumdur ki, rentgen və neytron şualarının 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 çox asanlaşdırır bilər.

Elektron şualarının difraksiya məlumatlarının yığılımı və araşdırılması hələ ki, yarı avtomatik vəziyyətdədir. Bütün dünyada bir çox qruplar bu işlə məşğuldurlar. Onların məqsədi bir-birinin üzərinə düşməyən və tam qeyd olunmuş halda (yarımçıq deyil) olan mümkün qədər daha çox reflekslər yığmaqdan ibarətdir. Məsələn, presession elektron difraksiya (PED) 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 ( $2^{\circ}$  - $3^{\circ}$  -dən kiçik) seçilir ki, müxtəlif Laue zonalar bir-birini örtməsinlər.

Ona görə də bu halda kristalın seçimi həmçinin onun qəfəs parametrlərinin 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).

M.H.Kazımov və başqalarının [44] və M.H.Kazımovun [169] işlərində kristaltutanın (KT) səthinə paralel şəkildə yerləşdirilmiş nazik monokristallik təbəqələrdən alınmış elektronogrammalar təqdim olunur. Bu hallarda KT nazik monokristallik təbəqə ilə birlikdə  $70^\circ$  - yə qədər döndərilir. 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 vermək.

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

**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 məqsədi və vəzifələri:**

Tədqiqatın məqsədi təkmilləşdirilmiş fırlanma elektron difraksiya metodlarını və yeni fırlanma sxemlərini tətbiq edərək  $(\text{Fe,Ga,In})_2\text{S}_3$  və  $\text{Cd}(\text{Mn,Mg})\text{-In-Ga-S}_4$  maddələrinin ixtiyari olaraq istiqamətlənmiş monokristallik təbəqələrin kristal quruluşlarının tədqiqi ilə yeni politiplərin aşkar olunmasıdır

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

1.  $\text{CdInGaS}_4$ ,  $\text{CdInAlS}_4$ ,  $\text{MnGaInS}_4$ ,  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$  laylı birləşmələrini 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 məhlullarının qalın nümunələrindən qalınlığı 50 nm-dən kiçik olan monokristal təbəqələr və həmçinin nano qalınlıqlı zərrəciklərdən təşkil olunmuş istiqamətlənmiş polikristal təbəqələr (teksturalar) alınması.

2. Texniki məsələləri həll edərək M.H.Kazımov və b. tərəfindən hazırlanmış fırlanma elektron difraksiya metodlarını inkişaf etdirərək bu kristalların nazik monokristal təbəqələri 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 kristaltutanın (KT) səthinə iki cür yerləşdirilərək tədqiq olunmuşlar: KT-nin səthinə paralel və onunla müəyyən bucaq təşkil etdiyi hallarda. Tədqiqatların bir hissəsi plastinka formalı teksturalardan alınan maili elektronogrammalar və bir hissəsi 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-nin səthinə müəyyən bucaq altında yerləşdirilən nazik monokristal təbəqələrdən alınan elektronogrammalar da öyrənilmişdir.



Elektronoqrafik tədqiqatların vacib hissələrindən biri, hansından ki, kristallik quruluşun təyininin dəqiqliyi və etibarlılığı asılıdır, nazik monokristal təbəqələrin alınmasıdır. Nazik monokristal təbəqələr laylı kristalların qalın təbəqələrindən yapışan lentlərlə laylandırma yolu ilə alınmasıdır. Qoniometrin stolunda nümunənin döndərilməsi üçün iki dönmə oxunun olması (EG-400 və ER-102M elektronoqraflarında) imkan verdi ki, kristaltutani elektron şüası altında müxtəlif üsullarla döndərərək və fırladaraq, plastinka və iynə formalı teksturalardan alınan elektronoqrammaları təqlid edən (xatırladan), elektronoqrammalar alağ [5, s.1-3], [6, s. 14], [7, s. 120-160]. Lazım olan miqdarda refleksləri olan elektronoqrammalar almaq üçün monokristallik təbəqəni KT-nın müstəvisi üzərində və ona perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırlatdıq [2, s. 1139-1140], [5,s. 1-9], [6, s. 14]. Dissertasiyada istifadə olunan metodların hər biri paralel elektron şüalarının difraksiyasına aiddir.

### **Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1. Laylı kristallarda tez-tez səhv olaraq böyük  $c$  parametrli politiplər aşkar olunur. Politip qarışıqlarının tədqiqi zamanı yeni elektron difraksiya metodlarının üstünlüklərinin təcrübi əsaslandırılması.

2. Monokristal təbəqə (MT) kristaltutunun (KT) səthi üzərində bucaq altında yerləşdikdə, MT-nin və ya KT-nın 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 kristaltutunun səthinə 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 müstəvisi üzərində (MT kristaltutunun səthinə 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.  $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$  və  $MnGaInS_4$  kristallarından alınan elektronogrammlarda qeyri standart vəziyyətlərdə (ellipslərin xətlərindən kənarında) yerləşən refleklərin mənşəyini izah edən və həmçinin onların asan araşdırılmasına kömək edən sxemlər.

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

5. İxtiyari istiqamətlənmiş nümunələrdən alınan elektronogrammlar əsasında  $MnGaInS_4$  və  $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$  kristallarında müşahidə olunan yeni 2H politipləri və həmçinin  $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$  və  $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$  kristallarında müşahidə olunan ədəbiyyatdan məlum olan 3R politipi. Yeni sxemlərin araşdırmalarda rolu

Elektronogrammlar, cəkiliş başlamazdan əvvəl KT-nı MT ilə birlikdə (MT kristaltutanın səthi üzərində  $\theta$  bucağı altında yerləşir) düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən  $\varphi < 60^\circ$  bucağı qədər döndərilərək, cəkiliş 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  $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ -ün nazik monokristal təbəqəsinin (MT) (MT kristaltutanın səthinə paralel yerləşib) cəkiliş zamanı onun səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanmasından alınmış elektronogrammlar əsasında yeni 2H politipinin aşkar olunması. Teksturadan alınan elektronogrammlardan fərqli olaraq alınmış monokristal fırlanma elektronogrammları daha böyük keyfiyyətə və daha çox məlumatlılığa malikdirlər və ən başlıcası isə çoxlu kristalliklərə aid olan ümumiləşmiş məlumatları deyil, ayrıca bir kristallikə aid olan yığcam məlumatları və həmçinin incə quruluş məlumatlarını verir;

2. Kristaltutanın səthinə paralel yerləşən nano-qalınlıqlı monokristal təbəqənin kristaltutanın səthi üzərində yerləşən ox ətrafında fırlanması zamanı  $Ga_{0.8}In_{1.2}S_3$  kristallarından alınan elektronogrammlar əsasında yeni 2H politipi aşkar olunmuşdur. Bu metodla alınan elektronogrammlar iynə formalı teksturalardan

alınan elektronogrammları 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  $\text{MnGaInS}_4$ ,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  və  $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$ -ün monokristal təbəqələrinin (MT birinci dəfə olaraq kristaltutanın səthinə  $\theta \leq 5^\circ$  bucağı altında yerləşdirilib) KT-nin səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladılması zamanı alınmış elektronogrammlar əsasında yeni 2H politiplərinin aşkar olunması;

4.  $\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,8}\text{S}_4$  və  $\text{MnGaInS}_4$  kristallarından alınan elektronogrammlarda 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 elektronografik quruluş tədqiqatlarında istifadə oluna bilər;

5.  $\text{CdInGaS}_4$  kristalları üçün aparılmış elektronografik faza analizi, politip qarışıqlarından ibarət olan laylı kristalların öyrənilməsində öz effektivliyini təsdiq etdi. Maili tekstura elektron- difraksiya və müxtəlif oxlar ətrafında monokristal fırlanma metodlarının birgə tətbiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan  $\text{CdInGaS}_4$  nümunələri 3T politipi deyil 1T və 3R politiplərinin qarışığından və 6T politipi deyil 2H və 3R politiplərinin qarışığından ibarətdir;

6. Qəfəs parametrləri  $a = 3.82$ ,  $c = 63.41 \text{ \AA}$ , f. qr.  $R3m$  və quruluş tipi  $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{BOOB}$  olan  $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_7$  kristallarının  $A_{1,2} = \sqrt{7}a$ ,  $A_3 = 2a$  və  $A_1^{\wedge}A_2 = 22^\circ$  parametrli ifrat (alt) kristal qəfəslərinin və tərs qəfəslərinin yaranma sxemləri verilmiş və əsaslandırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_7$  kristallarında kükürd çatışmamazlığı səbəbindən yaranmış yeni tərkibli  $\text{Ga}_{1,30}\text{In}_{3,40}\text{S}_7$  və  $\text{Ga}_{1,32}\text{In}_{3,45}\text{S}_7$  kristallarında  $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{B}$  paketinə daxil oktaedrlərdəki  $\frac{1}{4}$  boş olan yerlərin qismən dolması ilə  $A_3 = 2a$  parametrli ifrat qəfəsdən olan reflekslər, uyğun olaraq, zəifləyir və yox olur.

**Tədqiqatın praktiki və elmi əhəmiyyəti:**

1. Ədəbiyyatlardan məlumdur ki, laylı kristallarda böyük  $c$  parametrli elementar qəfəsə malik olan çoxlu sayda politiplər müşahidə olunur. Onların içərisində kifayət qədər əsaslandırılanları, həmçinin sübut olunmayanları da var. Bizim tədqiqatlarla sübut olundu ki, bu politiplərin çoxu sadəcə olaraq kiçik  $c$  parametrli elementar qəfəslərə malik olan politiplərin qarışığından ibarət ola bilər;

2. Nazik monokristal təbəqə KT-nin səthinə paralel yerləşdikdə təbəqənin səthinə və həmçinin monokristal təbəqə KT-nin səthi ilə bucaq təşkil etdikdə isə KT-nin səthinə perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırlanmaları və həmçinin monokristal təbəqə KT-nin səthi ilə bucaq təşkil etdikdə tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin TQ-sə maili yerləşmiş Evald müstəvisi üzərində qeyd olunmalarını izah edən sxemlər verilmişdir.  $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ ,  $MnGaInS_4$ ,  $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$  və  $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$  kristallarından bu sxemlə elektronogrammlar çəkilmiş və araşdırılmışdır.  $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$  və  $MnGaInS_4$  halları üçün standart olmayan yerlərdə (ellipslərin xətlərindən kənarında) yerləşən bir sıra reflekslərin təbiətini (hansı siriyyəyə aiddirlər) izah edən və onların asanlıqla araşdırılmasına kömək edən sxemlər verilmişdir. Bu sxemlər KT-nin səthində ixtiyari olaraq istiqamətlənmiş nano-nümunələrin gələcək elektron-quruluş tədqiqatlarında istifadə oluna bilər;

3. Müəyyən edilmişdir ki, laylı kristalların politip qarışıqlarında müxtəlif politip modifikasiyalar laylara perpendikulyar olaraq böyüyür;

4. Teksturadan alınan elektronogrammlardan fərqli olaraq alınmış monokristal fırlanma elektronogrammları daha böyük keyfiyyətə və daha çox məlumatlılığa malikdirlər və ən başlıcası isə çoxlu kristalliklərə aid olan ümumiləşmiş məlumatları deyil, ayrıca bir kristallığa aid olan yığcam və incə quruluş məlumatlarını verir;

5. Yeni elektron difraksiya metodları elektron mikroskoplarla müqayisədə alınan difraksiya məlumatlarının dəqiqliyinin və xırdalıqlarının yüksəldilməsinə və həmçinin daha tam quruluş məlumatının alınmasına görə elektronografların imkanlarını genişləndirir. Elektronografin KT-nin hərəkətliliyi elektron mikroskopun qoniometrinin hərəkətliliyinə nisbətən daha çoxdur. Bu isə imkan verir ki, monokristal təbəqənin tədqiqi zamanı KT-nin lazım olan dönmə və fırlanmalarını

və həmçinin müxtəlif istiqamətlərdə hərəkətlərini yerinə yetirək və nəticədə TQ-in bizə lazım olan kəsiklərinin yığımını alaıq, hansılar ki, bizə böyük miqdarda lazımı və asanlıqla araşdırıla bilən məlumatları verir. Bu metodların mikroskoplarda müvəffəqiyyətlə tətbiqi üçün qoniometrlərdə bir sıra dəyişikliklər etmək lazımdır. Bu metodlar fizikada, kimyada, kristaloqrafiyada, biologiyada, metallurğiyada və başqa sahələrdə müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər;

6. Təyin olunmuş qəfəs parametrləri və həmçinin müəyyən edilmiş fəza qrupu, quruluş tipi, anionların yığılma tipi, bir sıra hallarda isə yuxarıda qeyd olunmuş yeni kristalların kristallik quruluşları bu kristalları və onların izostruktur analoqlarını öyrənən tədqiqatçılar üçün vacib məlumat materiallarıdır.

7.  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  kristallarının  $A_{1,2} = \sqrt{7} a$ ,  $A_3 = 2a$  və  $A_1 \wedge A_2 = 22^\circ$  parametrli ifrat qəfəslərinin və onların tərs qəfəslərinin (elektronoqrammalarının) yaranma sxemləri verilmiş və əsaslandırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kiçik anion çatışmamazlığı hesabına yaranan kation artıqlığı,  $A_3 = 2a$  parametrli ifrat qəfəsin zəifləməsi və yox olmasına səbəb olur. Bu nəticələr bir neçə ifrat quruluşa malik olan laylı kristalların gələcək tədqiqatlarında müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər.

### **Dərc olunmuş işlər.**

Dissertasiyanın mövzusuna uyğun olaraq 15 elmi iş, 7 məqalə Azərbaycan AAK-nın zəmanət verdiyi yerli və əcnəbi jurnallarda dərc olunub, onlardan 3-ü “Кристаллография” jurnalında (həmçinin Crystallography Reports -da) və 8-si konfrans materiallarıdır. Dərc olunmuş işlərin siyahısı dissertasiyanın sonunda verilib.

**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), “1<sup>st</sup> International symposium on recent advances in fundamental and applied sciences” (Erzurum, 2021), “International Conference on Molecular Spectroscopy dedicated to

the 100<sup>th</sup> anniversary of academician L.M. Imanov” (Bakı, 2022), “XXIX Российская конференция по электронной микроскопии” (PKЭМ 2022”) (Черноголовка, 2022, online), “Dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of National Leader Heyder Aliyev Conference on Development of the Theoretical and Applied Physics” (Bakı, 2023), The Third International Forum “Physics -2024” (Samarkand, 2024) – məruzə 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 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.

## **İŞİN 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 izah olunmuşdur.

### **Birinci fəsildə**

Birinci fəsil elektron difraksiya metodlarının və çoxkomponentli laylı yarımqeçiricilərin kristal quruluşlarının nəzərdən keçirilməsinə həsr edilmişdir. Plastinka və iynə formalı teksturaların alınma üsulları və onlardan təcrübi məlumatların alınması və araşdırılması metodları təqdim olunmuşdur. Həmçinin monokristal diskret və kəsilməz elektron difraksiya metodları araşdırılmış, onların bir-birindən və həmçinin maili tekstura metodundan fərqli və üstün cəhətləri

araşdırılmışdır. Kəsilməz (davamlı) elektron difraksiya metodlarının əvəzolunmaz üstünlükləri, xüsusilə də bizim tədqiqatlarımız üçün təsdiqlənmişdir.

Müxtəlif eksperimental qurğuların və məlumatların toplanması metodlarının, məsələn: presessiya elektron difraksiyası (PED), avtomatlaşdırılmış difraksiya tomoqrafiyası (ADT), elektron difraksiya tomoqrafiyası (EDT), monokristallik elektron difraksiyası (MED), presessiya elektron difraksiya tomoqrafiyası (PEDT), fırlanan (diskret) elektron difraksiyası (DED), davamlı fırlanan elektron difraksiyası (CRED), mikrokristal elektron difraksiyası (MikroED) və kəsişən şüaların elektron difraksiyasının (KŞED) rolu araşdırılmışdır. 3ED üsullarının, xüsusən də davamlı fırlanma ilə 3ED üsullarının üstünlükləri və çatışmazlıqları göstərilir. Keçən əsrin 80-ci illərində f.e.d. M.H. Kazımov və başqaları (“Кристаллография” 1990, 2014) tərəfindən, iynəformalı və plastinkaformalı teksturaların elektronoqrammalarını xatırladan, çoxlu sayda ardıcıl fırlanma elektronoqrammaları çəkilmiş və asanlıqla təhlil etdilmişdir. Bu işdə fırlanma ixtiyari oxlar ətrafında da həyata keçirilmişdir (nanonümunələrin kristal tutucunun səthində dəqiq yerləşdirilməsi həmişə mümkün olmadığına görə) və qeyri-standart yerlərdə yerləşən reflekslərin mənşəyini asanlıqla izah edən sxemlər təqdim olunur və bunların köməyi ilə reflekslərin hamısı asanlıqla indekslənilir (Kyazumov M, G., Rzayeva S., Avilov A.S. Crystallography Reports 2022).

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) simvollarını istifadə etməklə asanlıqla izah edilir. Bu fəsildə çoxlu sayda ikiqat, üçqat, kvazi-üçqat (dördqat) laylı yarımkeçiricilərin qəfəs parametrləri və krisral 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  $\text{CdInAlS}_4$  laylı yarımkeçiricilərinin politiplərinin kristal quruluş tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunur. Bu fəsildə təqdim olunan tədqiqatlarda monokristal təbəqələr kristaltutunun səthinə paralel yerləşdirilmişdir.

Monokristal təbəqə (MT) maili düşən elektron şüası altında fırlandıqda, tərs qəfəsin (TQ) müxtəlif düyün cərgələrinin (məsələn: 10, 01,  $\bar{1}1$ ,  $\bar{1}0$ ,  $0\bar{1}$  və  $1\bar{1}$ ) müxtəlif hissələri Evald müstəvisində (EM) ellipslərin müxtəlif hissələri boyunca qeyd olunur. Qeydə alınmış düyünlərin sayı dönmə bucağı  $\varphi$  -nin və fırlanma bucağı  $\omega$  -nin qiymətindən asılıdır. Fırlanma bucağının ( $\omega \geq 60^\circ$ ) qiymətindən asılı olaraq, TQ-in müxtəlif düyün cərgələri EM-nin (ellipslərin) eyni yerlərində qeyd olunur, intensivlikləri isə toplanar. Həm KT-nın səthində yerləşən və 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. 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 olduğu bilmək lazımdır. Bunlar isə, reflekslərin intensivliklərinin eksperimental qiymətlərini, onların seçilmiş quruluş modeli üçün hesablanmış qiymətləri ilə müqayisə etməklə, müəyyən edilə bilər.  $\omega(\omega > 60^\circ)$  bucağının qiyməti artdıqca müxtəlif düyün cərgələrinin müxtəlif hissələri bir-biri ilə üst-üstə düşməyə başlayır.

MT fırlandıqda, 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, onda düyün cərgələri KT-nın müstəvisinə perpendikulyar olar, ona görə də fırlanma zamanı TQ-in düyünləri EM-də ellipslərin xəttində qeyd olunur və bir-birini bərabər şəkildə əvəz edir. Əgər MT kristaltutunun müstəvisinə bucaq altında yerləşirsə,  $hk0$  düyünləri KT-nın müstəvisindən müxtəlif hündürlüklərdə yerləşirlər və düyün cərgələri KT-nın 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 kənarda 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 kənarda qalır.

$\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  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, cəkiliş (ekspozisiya) zamanı kristaltutunun müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega \leq 60^\circ$  bucağa qədər fırladılmaqla, elektronogrammlar alınmışdır. Bu elektronogrammlar əsasında Fe–Ga–In–S sistemində quruluş modulu  ${}_h\text{T}_h\text{O}_k\text{T}_h\text{B}$  olan yeni iki paketli heksaqonal (2H) politipi aşkar edilmişdir. Burada T və O – uyğun olaraq tetraedrlərin və oktaedrlərin ikiölçülü laylarıdır, B- paketlərarası boş fəzadır, h və k- isə müvafiq olaraq, kükürd laylarının heksaqonal və kubik şəkildə yığılmasıdır.

Bu fəsildə həmçinin  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$  –ün nanoölçülü monokristal təbəqələrinin (təbəqə KT-nın səthinə paralel yerləşir) KT-nın müstəvisi üzərində ( həmçinin MT-nin üzərində) yerləşən oxlar ətrafında fırlanması ilə əldə edilən elektronogrammlar əsasında aşkar edilmiş yeni ikipaketli heksaqonal 2H politipi təqdim olunur. Bu üsulla əldə edilən elektronogrammlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammları xatırladır.

Quruluş vahidləri TOTB, TOTTTB və TTOTTB tip paketlərdən biri olan quruluşlarda paket- paket keçidləri  $hh$  tipinə uyğun olaraq həyata keçirilir. Ona görə də paketlərarası tetraedrlərin mərkəzləri və öz bazis müstəviləri ilə onlara bitişik, paket daxilində olan tetraedrlərin, mərkəzləri ilə üst-üstə düşür. Bu isə nəticədə, paketlərarası tetrahedral mövqelərin 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  $\theta$  bucağı altında yerləşir.

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

1. Kristaltutanı (KT) düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-nın müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1$ ,  $k = nk_1$ ,  $h_1, k_1 = \text{const.}$ ,  $n=1,2,3\dots$ ) təbii dönmə (əvvəldən olan dönmə) oxuna perpendikulyar olan, heksaqonal tərs qəfəsin (TQ)  $hk$  düyün cərgələri (məsələn, şəkl. 8b və 9b-də:  $10l$  və  $\bar{1}0l$ ) konusların səthləri boyunca hərəkət edəcəklər. Konusların təpələri fırlanma oxu üzərində tərs qəfəsin (TQ) mərkəzindən  $(ha^* + ka^*)ctg\theta$  məsafədə yerləşəcəklər. Bir-birinin əksinə yerləşmiş bu konusların EM-si ilə maili en kəsiyi, ellipslərin böyük oxları boyunca növbə ilə əks tərəflərə sürüşdürülmüş, ellipslərdir.  $\theta$ -nın kiçik qiymətlərində  $(ha^* + ka^*)ctg\theta$  məsafəsi çox böyük olduğundan onları deformasiya olunmuş silindrlər kimi də qəbul etmək olar, ancaq ellipslərin və uyğun olaraq reflekslərin əyilmələri (sürüşmələri) nəzərə alınmalıdır.

2. Kristaltutanı düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-nın müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1$ ,  $k = nk_1$ ,  $h_1, k_1 = \text{const.}$ ,  $n=1,2,3\dots$ ) təbii dönmə oxu üzərində olan heksaqonal TQ-in  $hk$  düyün cərgələri (məsələn:  $\bar{1}2l$ ,  $\bar{2}4l$  və b., şəkil 8b və 9b-də göstərilməyib), mərkəzləri TQ- sin 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. Kristaltutanı düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərdikdə və çəkiliş zamanı KT-nın müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1$ ,  $k = nk_1$ ,  $h_1, k_1 = \text{const.}$ ,  $n=1,2,3\dots$ ) təbii dönmə oxu üzərində və həmçinin ona perpendikulyar olmayan,

heksaqonal TQ-in  $hk$  düyün cərgələri (məsələn, şəkil 8b və 9b:  $01l$  və  $\bar{1}1l$ ), məkəzləri, fırlanma oxu üzərində, amma TQ- sin məkəzində olmayan və təpələri isə fırlanma oxundan müxtəlif məsafələrdə yerləşən, hiperboloidlərin səthləri boyunca hərəkət edəcəklər.

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

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

Bu elektronogrammlar, TQ-in  $hk0$  müstəvisini düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərdikdən sonra onun düz qəfəsin  $c$  oxu ətrafında  $\omega$  bucağı qədər sonrakı fırlanması ilə əldə edilən, monoklinik və triklirik kristalların monokristal təbəqəsindən alınan elektronogrammlara müəyyən dərəcədə oxşardır.

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.

$\text{MnGaInS}_4$  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- ri müvafiq olaraq  $\varphi=40^\circ$  və  $\varphi = 35^\circ$  bucağa qədər döndərdikdən sonra, çəkiliş zamanı onları KT-nın müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, uyğun olaraq,  $\omega=70^\circ$  və  $\omega = 60^\circ$  bucağa qədər sonrakı fırlanmalar ilə elektronogrammlar alınmışdır. Bu elektronogrammlar əsasında quruluş modulu  ${}_{\text{h}}\text{T}_{\text{h}}\text{O}_{\text{k}}\text{T}_{\text{h}}\text{B}$ , fəza qrupu  $\text{P6}_3\text{mc}$  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.

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

Yuxarıda qeyd olunan elektron difraksiya fırlanma metodu ilə tədqiqatlar  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  kristalları üçün də aparılmışdır. Bu halda monokristallik təbəqə kristaltutanın səthi üzərində müəyyən bucaq ( $\theta < 5^\circ$ ) 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  $a = 3.78\text{\AA}$ ,  $c = 36.78\text{\AA}$  və fəza qrupu R3m olan TOTB quruluş tipli 3R politipinə uyğun gəlir.

**Dördüncü fəsildə** kimyəvi daşıma reaksiyası üsulu ilə alınmış  $\text{CdInGaS}_4$  birləşməsinin laylı kristallarında politipizmin tədqiqinin nəticələri təqdim olunur. Maili yerləşmiş plastinka formalı teksturalardan alınan elektronoqrammalar və həmçinin nazik monokristal təbəqələrdən alınan və onları xatırladan, fırlanma elektronoqrammaları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ancaq maili teksturadan alınan elektronoqrammalardan istifadə olunarsa, o zaman məlum politiplər 1T, 2H və 3R ilə yanaşı, səhv olaraq 3T və 6R politipləri də müəyyən edilir. Nazik monokristal təbəqələrdən alınan fırlanma elektronoqrammalarını 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 ibarətdirlər.

Aparılmış tədqiqatların nəticələri onu 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.  $\text{CdInGaS}_4$  kristallarının müxtəlif politip modifikasiyaları laylara perpendikulyar istiqamədə 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 əsası olan, həm də sübut olunmamış politiplər var. Bu işin nəticələri məntiqi sual qoymağa imkan verir: ədəbiyyatda təqdim olunmuş bəzi yeni böyük  $c$  parametrli politiplər kiçik  $c$  parametrli müxtəlif politiplərin qarışıqları deyilmi?

## FƏSİL 1

### **Çoxkomponentli laylı yarımkeçiricilərin elektron-difraksiya metodlarının və kristal quruluşların xülasəsi**

Sükunətdə olan nazik monokristallik təbəqədən və ya nanonümunələrdən alınan elektronogrammlar  $L\lambda$  məşabında tərs qəfəsin mərkəzindən keçən müstəvilərdən birinə uyğun gəlir. Tərs qəfəs haqqında tam məlumat almaq üçün isə çoxlu belə elektronogrammlar alınmalıdır və onları bir-biri əlaqələndirmək lazımdır. Teksturadan alınan bir maili elektronogrammada isə tərs qəfəsin çoxlu sayda müstəviləri öz düyünləri ilə qeyd olunurlar. Belə elektronogrammlarda reflekslər müəyyən qanunauyğunluqla ( $hk=\text{const.}$  olan ellipslərdə və əksər hallarda isə lay xətləri boyunca) yerləşirlər ki, bu da onların indekslənməsini asanlaşdırır. Nəticədə kristallik quruluşun böyük bir hissəsindən kristallik qəfəs və quruluş məlumatları alınır.

Kristalliklər toplusu özlərinin eyni bir atom müstəviləri ilə tutacağı üzərində yığılaraq eyni bir istiqaməti (müstəvilərə perpendikulyar olan istiqamətləri) sabit saxlayırlar. Bu istiqamətə teksturanın oxu və belə kristalliklər toplusuna isə tekstura deyilir. Məhlulların çox yavaş sürətlə qurudulması mozaik monokristal təbəqələrin yanmasına, nisbətən sürətli qurudulma isə teksturaların yaranmasına gətirib çıxarır. Temperaturunun sonrakı artımı isə polikristalların yaranmasına səbəb olur.

Plastinka formalı teksturaların ən yaxşılari laylı kristallardan alınır. Plastinka formalı teksturalardan maili elektronogrammlar alındığına görə (teksturanın oxuna perpendikulyar olan çəkiliş elektronograf və mikroskopların ölü zonasına düşdüynə görə, mümkün deyil), onları maili tekstura metodu ilə alınan elektronogrammlar adlandırırırlar.

Kristalliklər toplusu eyni bir istiqamətlə (teksturanın oxu olan istiqamət) tutacağı səthinə paralel yığılaraq və onların bu oxa perpendikulyar olan eyni qəfəs müstəviləri (orta və yüksək simmetriyalı kristallarda) isə bu ox ətrafında müxtəlif azimutal dönmələrə məruz qalaraq iynəvari tekstura yaradırlar.

Tekstura nümunəsindən alınan elektronogrammların keyfiyyəti onun üzərinə düşən elektron selinin sahəsindən də asılıdır. Elektron selinin sahəsi böyük olduqda o daha çox kristalliklər toplusunu əhatə edir və nəticədə keyfiyyətli tekstura elektronogrammları alınır. Çox kiçik sahəyə (monokristal sahəyə) fokuslanma ilə alınan elektronogrammlar isə nöqtə formalı olur.

Plastinka formalı teksturalarda teksturanın oxu tutacağa perpendikulyar, iynə formalı teksturalarda isə teksturanın oxu tutacağa paraleldir. Teksturanın tərs qəfəsi ona daxil olan kristalliklərin tərs qəfəslərinin cəmidir (bir-birinin üzərinə yığılması ilə yaranır). Kristalliklərin ardıcıl azimutal yığılması bir kristallikin teksturanın oxu ətrafında fırlanmasına ekvivalentdir. Ona görə də teksturanın tərs qəfəsi bazis müstəvisindən müxtəlif səviyyələrdə yerləşən konsentrik çəvrələrdən ibarətdir. Elektron seli plastinka formalı teksturaların bazis müstəvisinə (təbəqə müstəvisinə) perpendikulyar olaraq düşdükdə, alınan elektronogrammlar konsentrik çəvrələrdən, maili olaraq düşdükdə isə konsentrik ellipslərdən ibarət olur.

Orta və yüksək simmetriyalı kristalların teksturalarından alınan elektronogrammlarda lay xətləri olur, ancaq aşağı simmetriyalı kristalların (monoklin və triklin) teksturalarından alınan elektronogrammlarda isə lay xətləri olmur.

Plastinka formalı teksturalarda atom qəfəsinin koordinat müstəvilərindən biri tutacağa paralel yerləşdiklərindən, teksturanı yaradan kristalliklərin sinqoniyasından asılı olmayaraq, onların tərs qəfəslərinin düyünləri tutacağa perpendikulyar olan düz xətlər üzərində yığılacaqlar.

Tərs qəfəsin koordinat müstəvilərindən biri teksturanın oxuna perpendikulyar yerləşdikdə isə lay müstəviləri və uyğun olaq, elektronogrammlarda lay xətləri alınır. Bu isə o halda alınır ki, düz (atom) və tərs qəfəslərin uyğun koordinat müstəviləri üst-üstə düşsün.

Fırlanma rentgenoqrammlarında fırlanma oxu kimi düz (atom) qəfəsinin oxu seçildiyindən və bu oxlar isə tərs qəfəs müstəvilərinə perpendikulyar olduqlarından rentgenoqrammların hamısında lay xətləri alınır. Teksturanın oxu isə tərs qəfəsin

oxu olduğundan aşağı simmetriyalı kristalların teksturalarından alınan elektronogramlarda lay xətləri alınmayacaq.

İynə formalı teksturanın tutacaq üzərində yerləşən oxu atom qəfəsinin oxu olduqda ondan alınan elektronogramda lay xətləri olacaq, əks hallarda isə lay xətləri olmayacaq. İynə formalı teksturanın Evald müstəvisi ilə kəsiyi  $\varphi=90^\circ$  olduğundan onun araşdırılması daha da asanlaşır (bu onunla əlaqədardır ki, tərs qəfəsin maili deyil, düz kəsiyi alınır).

Sönmə qanunlarının maskalanmasına səbəb olan amillərdən ikiölçülü difraksiya və ikiqat difraksiyadır. Kiçik qalınlıqlı monokristal təbəqələrdə ikiölçülü difraksiya hesabına tərs qəfəsin paralel müstəvilərindən birinə aid olan düyünlər uzanaraq qonşu müstəvilərin sönmüş düyünlərinin yerinə çatırlar. Nəticədə sönmüş düyünün yerində maskalanmış düyün dayanır. Məsələn, laylı kristallarda rast gəlinən, romboedrik kristalın monokristallik nazik təbəqələrdən alınan elektronogramlarda tərs qəfəsin  $hk0$  müstəvisinin üzərindəki sönmüş reflekslərin (məsələn 100, 200, 230 və s.) yerində  $hk1$  müstəvisindən olan reflekslərin uzantıları dayanır, ki bu da elektronogramların araşdırılmasını qismən çətinləşdirir.

### **§1.1. Üçölçülü elektron difraksiya metodlarının xülasəsi**

Rentgen ovuntu difraksiyasında (ROD) bütün üçölçülü difraksiya məlumatları bir istiqamətdə toplanır. Sistemli və təsadüfi piklərin üst-üstə düşməsi böyük elementar qəfəs parametrləri olan kristallarla işləyərkən problemlər yaradır. Kiçik kristal ölçüsü və defektlərin olması piklərin genişlənməsinə gətirib çıxarır ki, bu da öz növbəsində üst-üstə düşmələri artırır. Üstəlik, maraqlı doğuran nümunə çoxfazlı qarışıq olduqda onun ovuntusundan alınan rentgenoqramma, kristal komponentlərin hamısından alınan rentgenoqrammaların superpozisiyasından ibarət olur ki, bunlar da istənilən kristallik quruluşun araşdırılmasını daha da çətinləşdirir.

#### **§1.1.1. Elektron difraksiya metodları**

Qərbdə atomun quruluşunu təyin etmək üçün uyğun olan şüalanma növləri arasında sürətlənmiş elektronlar uzun müddət daha az perspektivli hesab olunurdu. Əksinə, Sovet İttifaqında isə kristalların quruluş tədqiqatlarında maili tekstura



elektronoqrafik metodu layiqli yerini tuturdu. Elektron difraksiyasının tətbiqi, əsasən difraksiya intensivliyinin sistemli toplanması və təhlili üçün üçölçülü metodların tətbiqləri ilə əlaqədar olaraq, son onillikdə sürətlə artmışdır.

Elektron difraksiya metodlarının özünəməxsus üstünlükləri var:

- ölçüləri bir neçə nanometr olan paralel elektron zondlarına malik olmaq qabiliyyəti sinxotron mikrofokuslu rentgen şüaları üçün uyğun olan həcmdən 2-3 tərtib kiçik ölçülü nümunə həcmələri ilə difraksiya məlumatlarını toplamağa imkan verir;
- eyni nanohəcmli difraksiya və təsvirlər əldə etmək imkanı əks və düz fəza haqqında məlumatları və kristalloqrafik fazaların eksperimental təyini haqqında informasiyaları birləşdirməyə imkan verir;
- məhdud kristallığa görə indiyə qədər naməlum qalan materialların quruluşunu təyin etmək imkanı;
- elektronlar və maddə arasında güclü Kulon qarşılıqlı əlaqəsi, hətta çox nazik nümunələrdən belə yaxşı siqnal/küy nisbətini təmin edir və rentgen şüaları ilə müqayisədə litium və hidrogen kimi yüngül atomların identifikasiyasını asanlaşdırır.

Bununla belə, elektronların güclü səpilməsi də çoxsaylı səpilməyə səbəb olur. Çoxsaylı səpilmə (dinamik effektlər) əks olunmaların intensivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir.

Tədqiqatçılar düşünürlər ki, ED-nin məhdudluğu əsasən məlumatların toplama strategiyası ilə əlaqəlidir. Nümunə koordinat oxu ətrafında fırlanıqda, bir çox həndəsi əlaqəli əks olunmaların eyni vaxtda həyəcanlanması səbəbindən zona daxilində dinamik təsirlər maksimuma çatır. Alternativ olaraq, Kolb və onun həmkarları [147, s. 542], [148, s. 763-765], [149, s. 507], [174, s. 758] nümunəni ixtiyari qeyri-kristalloqrafik ox ətrafında fırladaraq ED təsvirlərinin əldə edilməsini təklif etdilər.

Üçölçülü ED metodları rentgen metodları üçün tətbiqə yararsız hesab edilən əsasən qeyri-üzvi materialların [115, s. 171-175], [141, s. 1131;1133], [179, s. 3743-3745;3750], həmçinin üzvi və metal üzvi materialların quruluşunu müəyyən etməyə imkan verdi [102, s.82], [208, s. 190-195], [212, s.236], [217, s. 7018-7020].

Nəhayət, üç ölçülü ED makromolekullara [101, s. 738-743;745], [162, s. 178], [200, s.895-897;901], [221, s.667-670] və digər bioloji quruluşlarda [192, s.1132-1135], [226, s. 197-200] uğurla tətbiqini tapdı. Üçölçülü ED-ə artan diqqəti son bir ildə [98, s.1652], [99, s. 2441], [150, s.93-95], [173, s. 10241-10245], [203, s. 626], [216, s. 17429], [225, s. 19-22] müvafiq nəşrlərin sayı da təsdiqləyir. Bu metod son dövrlərin ən mühüm elmi nailiyyətlərindən biri hesab olunur [135, s. 1346-1348].

Difraksiya məlumatlarını toplamaq üçün aşağıdakı müxtəlif təcrübi metodlar hazırlanmışdır:

ADT - avtomatlaşdırılmış difraksiya tomoqrafiyası [148, s. 763-768]

EDT- elektron difraksiya tomoqrafiyası [114, s. 51-53;56]

MED -monokristal elektronografiya [98, s. 1652-1654]

PEDT - presessiya elektron difraksiya tomoqrafiyası [97, s. 6127-6131]

DED - fırlanan elektron difraksiyası (diskret) [214, s. 1863], [227, s. 94-96]

EDKF –kəsilməz fırlanma elektron difraksiyası [222, s. 105;107]

MikroED - mikrokristallarında elektron difraksiyası [63, s. 56-58], [142, s. 1587-1589].

Bu üçölçülü elektron difraksiya (3ED) metodlarının hamısında ya nümunə özü ixtiyari ox ətrafında fırladılır, ya da elektron şüası mikroskopun optik oxu ətrafında fırladılır. Nümunəni (nazik təbəqəni) fırlatdıqda, üçölçülü tərs qəfəsin düyünləri Evald sferasında qeydə alınır, şüanı fırlatdıqda isə Evald sferası tərs qəfəsin düyünlərini öz üzərində qeyd edərək fırlanır.

KŞED (kəşşən şüaların elektron difraksiyası) nanoölçülü [144, s. 71;74], [204, s.] fəza qruplarının simmetriyasını təyin etmək üçün özünü təsdiqləmiş güclü metoddur. KŞED -dən istifadə etməklə nanodomenlərin lokal kristal simmetriyası və polyarizasiyası müəyyən edilə bilər. Kristalın lokal simmetriyasını təyin etmək qabiliyyəti KŞED- i seqnetoelektrik faza keçidlərini öyrənmək üçün çox faydalıdır. Buna misal olaraq seqnetoelektrik BaTiO<sub>3</sub> monokristalının tədqiqini göstərmək olar [144, s. 71], [145, s. 107], [198, s. 708-710].

3D elektron difraksiyası monokristal rentgenoqrafiya ilə müqayisə oluna bilsə də, bu metod difraksiya məlumatlarının daha kiçik həcmədən toplanmasına imkan verir [117, s. 152; 158-162]. Üstəlik, ED həтта çoxfazlı qarışıqlarda və ya bərk matrisə yerləşdirilmiş monokristallara asanlıqla daxil ola bilər.

Üçölçülü elektron difraksiyası (3ED) metodları müxtəlif tədqiqat sahələrində nanokristallara tətbiq edilir. 3ED metodları yalnız bir neçə mikrondan böyük ölçülü kristalları tədqiq edə bilən rentgen metodlarının ölçü məhdudiyətini aradan qaldırır. Müxtəlif tədqiqatlar göstərdi ki, 3ED metodları seolitlər [99, s. 2441], MOFs [216, s. 17429-17431], [217, s. 7018] və həтта zülallar [162, s. 178;180-184], [221, s. 667-660] daxil olmaqla, müxtəlif materialların nanostrukturalarını təyin etməyə effektiv kömək edə bilər.

3ED metodları əsasən iki hissəyə bölünür, difraksiyaya məruz qalma zamanı qoniometrin və ya elektron şüasının diskret və kəsilməz fırlanması metodları.

### **§1.1.2. Diskret elektron difraksiyasının fırlanma metodları**

Bu metodlarda qoniometr və ya elektron şüa diskret addımlarla fırlanır. Tətbiq edilən avtomatik difraksiya tomoqrafiyasını (ADT) [149, s. 510-515], fırlanan elektron difraksiyasını (DED) [97, s. 6127], [227, s. 94;98-100] və s. ilkin işlərin çoxunda diskret fırlanma addımlarından istifadə edilmişdir. Daha sonra presession elektron difraksiya tomoqrafiyası (PEDT) [170, s. 126;133-135] tətbiq edilmişdir. Presessiya dinamik effektləri minimuma endirir. DED üçün diskret seçmə qoniometrin sərt əyilməsini (məsələn,  $1^{\circ}$ - $3^{\circ}$ ) və şüa əyilməsinin dəqiq addımlarını (məsələn,  $0,05^{\circ}$ - $0,10^{\circ}$ ) özündə birləşdirir.

Məlumat əldə etməyin ən sadə strategiyası, hər dönmə mərhələsində ED məlumatlarını əldə etmək üçün sabit bucaqlı addımlarla kristalı addım-addım döndərməkdir [148, s. 763-765], [149, s. 507]. Bununla belə, iki ardıcıl mövqe arasındakı kəsilmə səbəbindən qeydə alınan difraksiya intensivliyi tam dəqiq olmur [113, s. 725]. Bu çatışmayan həcm presessiya rejimində nümunələr toplamaqla fiziki olaraq doldurula bilər. Presessiya elektron difraksiya metodunda şüa elektron mikroskopun optik oxundan kənara çıxır və nümunə müstəvisində sabitlənmiş təpəsi

ilə konusvari səthdə yüksək sürətlə presessiya edir [213, s. 271;275-277]. Şüanın hərəkətinə uyğun olaraq Evald sferası (ES) da hərəkət edərək, optik oxla perpendikulyar olan müstəvi ilə aralarındakı tərs qəfəs (TQ) düyünlərini də (elektron şüası optik ox ilə kiçik də olsa bucaq təşkil etdiyindən ES ilə müstəvi arasında düyünlər yerləşən boşluq yaranır) öz üzərində qeyd edir. Bu məlumatların əldə edilməsi proseduru presessiya ilə elektron difraksiya tomoqrafiyası (PEDT) adlanır və kristallik quruluşun müəyyən edilməsi üçün yüksək müvəffəqiyyət əldə edən ilk 3ED metodudur [147, s. 548-551], [174, s. 758; 760-763].

Alternativ mərhələli yanaşma, fırlanma elektron difraksiyası (FED) adlanır, burada TEM qoniometrinin (kristaltutanının) böyük dönmələri zamanı yaranan çatışmayan tərs qəfəs zolaqları şüa dönməsinin kiçik addımları ilə doldurulur [214, s. 1865-1868;1870], [227, s. 94-98]. Şüanın dönmə bucağı addımı  $0.1^\circ$ -dən də kiçik götürülür. Beləliklə FED-in tam məlumatlarının toplanması qoniometrin ardıcıl böyük dönmələri ( $2-3^\circ$ ) və bununla da hər dəfə elektron şüasının  $0.1^\circ$  dönməsi ilə həyata keçirilir.

### **§1.1.3. Fırlanmanın kəsilməz elektron difraksiya üsulları**

Medipix detektorları kimi sürətli elektron detektorlarının inkişafı ilə kəsilməz məlumat toplamaq mümkün olmuşdur, çünki bu detektorların oxuma müddəti adətən bir neçə millisaniyədir. Kəsilməz məlumatların əldə edilməsi üsulları qoniometrin davamlı fırlanması ilə difraksiyanı qeyd edir. Qeydə alınmış məlumatlar istənilən ekspozisiya müddətinin ayrılmaz hissəsini təşkil edir, buna görə də kəsilməz məlumat üçün intensivliyin çıxarılması adətən daha asan və daha dəqiq olur. Bəzi tədqiqatlarda müxtəlif materiallara kəsilməz üsullar tətbiq edilmişdir [113, s. 718], [162, s. 178], [177, s. 1223], [199, s.], [216, s. 17429-17431], [217, s. 7018]. Metodlar fərqli adlanır, məs. MikroED [21, s. 204], KFED [11, s. 767] və s.

DFED halında, 3D intensivliyini çıxarmaq üçün hər bir əksi dəqiq şəkildə modelləşdirmək lazımdır ki, bunu da bir çox təcrübə parametrlər kifayət qədər dəqiq olmadığı üçün praktik olaraq yerinə yetirmək çox çətinidir. Bunun əvəzinə, KFED

müəyyən ekspozisiya müddətində intensivliklərin inteqralını götürür və beləliklə, bu da daha çox rentgen kristalloqrafiyasında məlumatların toplanmasına bənzəyir.

Məlumat əldə etmək üçün seçilmiş təcrübi metoddan (PEDT, DRED və ya davamlı fırlanma) asılı olmayaraq, kristal ya seçilmiş sahə rejimində (SOED) ya da paralel nanodifraksiya (NED) rejimində şüalana bilər.

SOED rejimində hədəf sahəsi seçmədən sonrakı təsvir müstəvisində yerləşən SOED diaqramı tərəfindən seçilir, buna görə də nümunənin işıqlandırılmış hissəsi difraksiya məlumatlarını toplamaq üçün istifadə edilən sahədən daha böyükdür. Nümunə şüaya həssasdırsa, şüa təkcə SOED aperturasının içərisində görünən sahəni deyil, bütün kristalı zədələyir. Əksinə, NED rejimində, difraksiya sahəsi ilkin seçilmiş kondensatora kiçik bir deşik daxil etməklə seçilir. Nümunə 50-200 nm ölçülü diapazonda kristalın qeyri-difraksiya edən hissəsinin zədələnməsinin qarşısını alan paralel şüa ilə işıqlandırılır. NED istifadə olunan şüa diametri üzərində tam nəzarət imkanı və prinsipcə, SOED ilə müqayisədə daha kiçik sahədə məlumat toplamağa imkan verir. Son nəticədə zondun ölçüsü şüanın koherentliyi və yaxınlaşması ilə məhdudlaşır. Kiçik bir kondensator aperturası [221, s. 667] ilə NED rejimində işləyərkən ən kiçik şüa ölçüsü təxminən 30-50 nm olur. Ona görə də bu üsul nanoölçüdə [112, s. 2645], [150, s. 93], [162, s. 180-184], [175, s. 163; 168-174], [178, s. ], [191, s. 223; 228-232], [218, s. 17453] aşağı kristallıq, yüksək mozaika, nizam pozğunluğu və politiplilik hallarında seçilir.

PEDT və DED hallarında kristal ümumi elektron dozasında aşkar artımla daha uzun müddət işıqlandırılır. Bunun əvəzinə, kəsilməz fırlanma metodu nümunədə həm maksimum sürəti, həm də minimum elektron dozasını təmin edir. Bununla belə, kəsilməz fırlanma kristalın izlənməsinə və mərkəzləşməsinə imkan vermədiyinə görə maraq doğuran kristal xüsusilə yüksək əyilmə zamanı işıqlandırılmış sahədən kənara çıxıb çıxara bilər. Ətraf mühitdə başqa kristallar və ya fazalar olduğu halda, bu ciddi problemə gətirib çıxara bilər.

Məlumat əldə etmək üçün təsvir edilən bütün müxtəlif təcrübi üsullar üçün ümumi olan dinamik səpilmənin düzgün inteqrasiyası və minimuma endirilməsidir. Hazırda bir neçə 3ED məlumat proqram təminat paketi mövcuddur

Bundan əlavə, rentgen kristalloqrafiyası üçün hazırlanmış proqram təminatı DIALS99, MOSFLM100 və XDS41 kimi ED məlumatlarının təhlili üçün də uyğunlaşdırıla bilər. Üçölçülü ED intensivliyi məlumatları sonradan birbaşa metodlardan istifadə edərək abinitio strukturunun kinematik "rentgenşəkilli" təyini kimi istifadə edilə bilər.

#### **§1.1.4. 3DED ilə strukturun təyini**

Sadə DED metodikası strukturun təyini üçün faydalı olsa da, onu müstəqil metod kimi həyata keçirmək çətindir, çünki intensivlik qeyri-dəqiq olduğu üçün adətən R-in yüksək qiymətləri və s. ilə nəticələnir. Buna görə də, ənənəvi DED adətən strukturun müəyyənləşdirilməsi üçün əlavə üsul kimi xidmət edir. XRD məlumatları adətən strukturu təsdiqləmək üçün dəqiqləşdirmə [224, s. 267; 270-273] məqsədilə lazım olur.

İndiki dövrdə KFED şüaya həssas materialların nanostrukturunu təyin etmək üçün effektiv üsula çevrilir. Orientasiya uyğunluğu alqoritmi də elektron difraksiya məlumatlarının dinamik emalında potensial istifadə üçün təklif edilmişdir.

Göstərilmişdir ki, sRED-in məlumatları KFED məlumatlarından daha dəqiq kadrın oriyentasiyasının nəticələrini çıxara bilər, çünki sRED kadrları sabit oriyentasiyaya malik olsalar da, KFED kadrları müəyyən oriyentasiya diapazonunda inteqrasiya edə bilər.

Avtomatik olaraq toplanan məlumat dəstləri əslində əl ilə toplanmış məlumatlarla müqayisə edilə bilən məlumat keyfiyyətinə malikdir.

EDKF metodu daha dəqiq intensivlik ölçmələrini təmin edir, çünki o, ekspozisiya müddətində inteqrasiya edir. Kameradan oxunması zamanı kiçik çatışmazlıqlar, eləcə də dinamik effektlər kiçik qeyri-dəqiqliklərlə nəticələnsə də, bütün bunlar XDS proqram təminatında tətbiq olunan intensivlik profilinin yaradılması üsullarından istifadə etməklə minimuma endirilə bilər. Son üç il ərzində cRED-dan [11, s. 767],

[12, s. 33;35], [14. s. 332-334], [36, s. 256Kitab] istifadə edərək bir sıra yeni strukturlar müəyyən edilmişdir. Daha da əhəmiyyətli, KFED məlumatları tez-tez strukturları təkmilləşdirmək üçün istifadə edilə bilər [98, s. 1652;1658-1660].

3ED, XRPD interpretasiyasının bir neçə fərqli fazadan gələn siqnalların üst-üstə düşməsinə mane olan nanokristal qarışıqların təhlili üçün seçim üsuludur. 3ED hər bir nümunə nöqtəsində bir neçə dəqiqəlik zaman çərçivələri ilə çoxsaylı monokristal dənəciklərini təhlil edərək nümunənin ilkin ekranlaşmasına imkan verir [112, s. 2645; 2648-2652], [223, s. 2048-2052]. Bu yaxınlarda nümunənin müxtəlif sahələrindən çoxsaylı məlumat toplamaq qabiliyyətinə malik daha sürətli avtomatlaşdırılmış sistemlər təklif edilmişdir [98, s. 1652], [104, s. 77;79].

Bundan əlavə, elektronlar yüngül atomlara daha həssas olduqları üçün litium [147, s.542] və hidrogen [100, s. 506;510-514], [137, s. 5016-5017], [175, s. 163; 168-172] kimi hissəcikləri daha asan aşkar edə bilər.

### **§1.1.5. Məlumatların toplanması və emalı üsullarının inkişafı**

Elektron difraksiyası kristalloqrafiyada nisbətən yeni bir sahə olduğundan, məlumatların emalının böyük bir hissəsi hələ də yaxşı işlənmiş rentgen kristalloqrafiya proqramı ilə həyata keçirilir. Baxmayaraq ki, DED məlumatları ilə işləmək üçün bir neçə proqram hazırlanmışdır. Optimallaşdırılması vacib olan bir çox təcrübə parametrlər olduğu üçün bu proqramların bəzilərinin əlavə inkişafa ehtiyacı var. Bununla belə, müasir tendensiya məlumatların emalı üçün rentgen kristalloqrafiyası üçün hazırlanmış proqram təminatından istifadə etməkdən ibarətdir. [100, s. 506]. XDS [143, s. 128-130] və DIALS [219, s. 85; 95] kimi proqram təminatları ED ilə təcrübələrə uyğunlaşmaq üçün müəyyən parametrləri tənzimləməyi təmin edir.

Kəsilməz məlumatların əldə edilməsində [177, s. 1223], iştirak etməyən zolaq, rentgen şüalarının monokristal rəqs difraksiyasında olduğu kimi, qoniometrin fırlanması zamanı difraksiya olunmuş intensivlikləri qeydə alan detektor tərəfindən bilavasitə ölçülür. Rentgen şüalarından fərqli olaraq, mexaniki qeyri-sabitliyi

minimumuna endirmək üçün məlumatların alınması zamanı fırlanma heç vaxt dayanmır. Davamlı məlumatların toplanması qoniometrin yüksək sabitliyindən asılıdır. Kəsilməz dövrə məlumatlarının toplanması MikroED [176, s. 927-929], IEDT [113, s. 718] və ya EDKF [217, s. 7018-7019] kimi müxtəlif adlarla tanınır.

Rentgen şüalarının səpilməsinin fizikası dərindən tədqiq edilmişdir; məlumatların toplanması metodları optimallaşdırılmış və müvafiq məlumatların emalı nəzəri hesablama ilə təcrübi müşahidə arasındakı fərq 1%-dən az ola biləcək qədər dəqiq aparılmışdır.

Hal-hazırkı dövrdə ED məlumatların emalı əsasən rentgen kristalloqrafiya proqramından asılıdır. Bununla belə, elektronların maddə və rentgen şüaları ilə qarşılıqlı təsiri arasında bəzi əsaslı fərqlər var. Bir çox hallarda məlumatların emalı əvvəlki kimi nəticəyə yönəlir və rentgen şüaları üçün hazırlanmış bəzi məlumatların emalı parametrləri elektronlara gəldikdə heç bir məna kəsb etmir. Üstəlik, elektronlar maddə ilə rentgen şüalarından daha güclü qarşılıqlı əlaqədə olduğundan, elektronografiyada çoxsaylı səpilmə nəzərə alınmalı olsa da, rentgen şüaları üçün kinematik yaxınlaşma çox vaxt kifayət edir.

## **Fəsil 1**

### **§1.2. Çoxkomponentli laylı yarımkəçiricilərin kristal strukturlarının qısa xülasəsi**

#### **§1.2.1. Laylı kristalların politipizmi.**

Politipiya polimorfizmin xüsusi bir halı olub, eyni ardıcılıqla yerləşən, hər biri üçün ümumi olan ikiölçülü struktur vahidlərinin (İSV) olması ilə xarakterizə olunan eyni tərkibli kristal quruluşların müxtəlifliyi və yalnız müəyyən kristal kimyəvi şərtlərə və məhdudiyyətlərə tabe olan qarşılıqlı düzülüşü ilə fərqlənməsidir.

Ümumi İSV-lərin və onların qarşılıqlı yerləşməsinin ümumi xüsusiyyətlərinin (kristal kimyəvi və həndəsi) mövcud olması müxtəlif politip modifikasiyaları arasında kiçik enerji fərqləri ilə nəticələnir, bunun sayəsində onların davamlı mövcudluğunun fiziki-kimyəvi sahələri üst-üstə düşür və metastabil hallarının ehtimalı artır [46, s. 312 kitab].



Politiya nəzəriyyəsinə istiqad edərək, nəzəri cəhətdən mümkün olan bütün politipləri əldə etmək və onların difraksiya xüsusiyyətlərini hesablamaq olar ki, bu da daha sonra obyektlərin quruluşunun çox aşağı mükəmməllik dərəcəsi ilə müəyyən edilməsi üçün əsas yaradır.

Politipləri təsvir edərkən çoxlu sayda oxşar quruluş əlaqə və birləşmələrini ayırd etmək üçün şərti işarələrdən istifadə olunur. Ramsdel [186, s.68-70] SiC politiplərini elementar özək olan təbəqələrin sayı ilə xarakterizə etmiş, H (heksoqonal) və ya R (romboedrik) hərflərini əlavə edərək, bununla da qəfəs tipini göstərmişdir. Bu qeyd ümumiləşdirilmiş və bütün politipik maddələrə şamil edilmiş, eyni zamanda simmetriya təyinatı üçün digər simvollarından istifadə edilmişdir (məsələn, M - monoklinik, Ts - triklinik və s.). Bu qeydlər qısa və sadə olsa da, elementar özəkdə təbəqələrin həqiqi paylanması haqqında heç nə demir. Bununla belə, bu, qeyri-müəyyən struktura, lakin məlum qəfəsə malik politiplər üçün yeganə mümkün qeyddir.

Anionların sıx yığılması ilə xarakterizə olunan politip quruluşları sıx yığılmanın heksoqonal elementar özəyində ABC laylarının yerləşmə ardıcılığını göstərməklə təsvir edilə bilər. Kristallik quruluşun elementar layları çox atomlu da ola bilər. Bu halda A, B və C hərfləri elementar layda olan bir növ atomların (anionların) yerlərini göstərir, başqa növ atomların (kationların) yerləri isə bu atomların vəziyyətlərinə (yerlərinə) nəzərən fiksə olunur. Belə simvollar (işarələr) quruluşu tam təsvir etməyə imkan versə də, onlar simmetriya və ya qəfəs tipini birbaşa əks etdirmir və politiplərin elementar qəfəslərində layların sayı artdıqca daha çox yer tutur.

Layların ardıcılığını göstərmək üçün Heqq [133, s.1-4] + işarəsi ilə A–B, B–C, C–A keçidlərini + işarəsi ilə işarəsi ilə, A–C, C–B, B–A keçidlərini isə - işarəsi ilə təyin etməyi təklif etmişdir. Beləliklə, ABAB... quruluşu + +-..., ABCABC... quruluşu isə +++... kimi göstərilə bilər.

Jdanov [32, s.235-236], cüt ədəddən ibarət simvollarından istifadə etməyi təklif etmişdir. Bunlardan birincisi dərhal bir-birinin ardınca gələnlərin sayını, üstəgəl işarələrini, ikincisi isə ardınca gələn mənfi işarələrin sayını ifadə edir. Belə ki , SiC

quruluşunda 6H (+++---) tipi (33) kimi, 15R tipi isə (+++ - -)<sub>3</sub> isə (32)<sub>3</sub> kimi işarələnir [37, s. 422-423] [38, s. 192-194]. Bu şərti işarələr c böyük dövrlərində politiplərin quruluşlarını xarakterizə etmək üçün əlverişli sayılır.

Polinq [181, s.], Uaykoff [220, s. 322], Belov [17, s.237] və Yaqodzinski [140, s. 201-204] bir-birlərindən asılı olmayaraq sıx yığılmaları təsvir etmək üçün hər bir layın özünün hər iki tərəfində yerləşən layların mövqelərini xarakterizə edən simvollar təklif etdilər. Deməli, özündən əvvəlki və sonrakı layları eyni mövqeyə malik olan laylar *h* hərfi ilə, fərqli mövqələrə malik olan laylar isə *k* hərfi ilə işarələnir. Məsələn, A layı BAB və ya CAC ardıcılığında *h* kimi, BAC və ya CAB ardıcılığında isə *k* kimi işarələnir. Bu işarələnmə nizamsız birölcülü quruluşların konfigurasiyasının statistikasını təsvir etmək və laylar arasında qarşılıqlı təsir enerjisini hesablamaq üçün xüsusilə əlverişlidir.

Politipizmin ən sadə forması, məsələn, bir sıra metalların və ərintilərin quruluşlarını xarakterizə edən ən yaxın sferik yığılmaların müxtəlifliyidir [17, s. 237], [75, s. 204]. Quruluş vahidləri sıx yığılmış atom təbəqələri şəklində olan laylardır.

Politipizm bu forması ilə çoxlu sayda politip quruluşlar sıx əlaqədardır. Burada atomlardan biri və ya bir neçəsi laylar şəklində sıx yığılmanın A, B və C yerlərində (pozisiyalarında) yerləşir, digər atom qrupları isə onların yaratdıqları tetraedrik və oktaedrik a, b, c və ya  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  boşluqlarını doldurur. Klassik nümayəndələrə karborundun politipləri SiC (politipizm dövrü əslində onlarla başladı) və tetraedrik təbəqələrdən əmələ gələn ZnS aiddir, hansı ki, onların təpələrində bir atom (məsələn, S), mərkəzlərində isə digərləri (Zn) var. [41, s. 673; 6776-679].

Sıx yığılma qanunlarına uyğun düzülmüş oktaedrik layların politipləri kadmium və qurğuşun halogenidləri [24, s. 274], [76, s.402] iki və üçvalentli metalların oksidləri və hidrokidləri [82, s. 206] üçün xarakterikdir. Onların bəzilərində oktaedral boşluqlar bütün mərtəbələrdə tamamilə və ya qismən tutulur, digərlərində tutulan təbəqələr və boş oktaedrlərin laylararası bir-birini əvəz edir, müvafiq olaraq AsB və AB kimi simvollarla xarakterizə olunur. CdJ<sub>2</sub> politiplərinin xüsusi halında oktaedrlər hər mərtəbədə bir Cd atomları ilə tutulur [83, s. 376].

Hər bir lay (paket, struktur vahid) J ionlarının iki sıx yığılmış atom müstəvisi arasında yerləşən Cd ionlarının bir layından ibarətdir. Belə Forti layı “minimal sendviç” adlanır. "Minimal sendviç" daxilində əlaqələr sırf ion xarakteri daşıyır; onlar qonşu "sendviçlər" arasındakı laylardan qat-qat güclüdürlər ki, bu da əsasən eyni atomları bağlayan Van-Der Vaals qüvvələri ilə bağlıdır. Kristalın heterodesmik təbiəti ona laylı strukturların mükəmməl laylara ayrılma kimi xarakterik xüsusiyyətlərini verir. Politip modifikasiyaları J ionlarının sıx yığılması yolu ilə fərqlənir; bu zaman Cd ionlarının yerləri avtomatik müəyyən edilir. İkilyalı A B A B ... strukturunun heksoqonal elementar özəyinin parametrləri bərabərdir:  $a=4,24\text{Å}$ ,  $c=6,84\text{Å}$ .

Qurğuşun selenidinin və onun PbS, PbSe, SnTe, SnAs analoqlarının quruluşu NaCl tipinə aiddir. Oktaedrik quruluşların geniş ailəsi  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tipini təşkil edir. Buraya  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  və s. Daxildir. Dövri sistemə görə, bu birləşmələrdə üfüqi və diaqonal əvəzetmələr də edilə bilər və çox vaxt əmələ gələn bu quruluşların sələfləri ilə çoxlu ümumi cəhətləri olur. Beləliklə, maraqlı çoxlaylı yığılmalar  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{AgBiTe}_2$  və s. əmələ gətirir [47, s.287] [48, s. 972]. Ümumi düsturdakı kationların və anionların sayı müvafiq olaraq kationlarla doldurulmuş oktaedrik n layların ümumi sayını xarakterizə edir.

Bütün oktaedrik boşluqların kubik sıx yığılmada yerləşdirilməsi NaCl quruluş tipini, heksoqonal yığılmada yerləşdirilməsi isə NiAs tipini verir. Qeyd etmək lazımdır ki, oktaedrik boşluqlarda yerləşən atomların mərkəzləri özləri sıx yığılma qanununa uyğun olaraq yerləşirlər və bütün quruluşa isə eyni dərəcədə kationların yığılmasında anionların boşluqlara yerləşdirilməsi kimi baxmaq olar. Hər iki növün atom mərkəzləri eyni qəfəsləri əmələ gətirir, lakin bu iki qəfəs bir-birinə nəzərən yerini dəyişir. Əgər heksoqonal yığılmada oktaedrik boşluqların yarısı tutulursa,  $\text{CdJ}_2$  tipi alınır, boşluqların üçdə ikisinin korund motivi ilə tutulması  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tipini verir. Bütün tetraedrik boşluqların kubik sıx yığılmalarda yerləşdirilməsi  $\text{Li}_2\text{O}$  tipli quruluşu verir [23, s. 359].

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  korundun quruluşu, Na və ya Cl ionunun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qrupu ilə əvəz olunduğu rombedrik deformasiya edilmiş NaCl quruluşu kimi təsvir edilə bilər. İkivalentli oksigen ionları təqribən heksoqonal sıx yığılma ...ABABAB... əmələ gətirir, üçvalentli alüminium ionları isə  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  istiqamətlərində yerləşən oktaedrik boşluqların 2/3 hissəsini doldurur. Tutulmuş oktaedr cütləri tutulmamış ilə növbələşərək, c oxu boyunca korund yığılma motivini xarakterizə edən  $3_1$  vintlili (spiral) oxlar yaradır. Quruluş vahidlərinin c oxu boyunca düzülüşü altı aralıq alüminium ionları layı ilə altı oksigen ion layından bir təkrarlanır.

Korund  $\bar{3}m$  triqonal sinqoniya sinfində kristallaşır, fəza qrupu  $R\bar{3}c$  olub, c oxu boyunca qəfəs parametri  $12,97\text{Å}$ -a bərabərdir.

Alüminium kationları və oksigen anionları arasında güclü elektrostatik cazibə sayəsində oksigen layları ideal heksoqonal sıx yığılmada yerləşməsi ilə müqayisədə bir qədər yaxın olur, alüminium ionları isə (0001) müstəvisinə görə yerdəyişmə edir: onlar növbə ilə təxminən oksigen ionlarının təbəqələri arasındakı məsafənin 1/3 və 2/3 hissəsinə bərabər olan hündürlüklərdə yer tuturlar.

$\text{Al}(\text{OH})_3$  politipləri halında, dioktaedral qanuna görə oktaedrlər hər mərtəbədə 2/3 Al atomu ilə tutulur. Bayerit (AcBAcB), gibbsit (AcBBcA) və norstrandit (AcBBaCCvA) üç  $\text{Al}(\text{OH})_3$  politipindən - yalnız birincisində bütün OH hidrosilləri ən sıx şəkildə yığılır, digər iki qapanmış laylarda isə iki eyni ardıcıl hərf (BB, SS, AA) ilə ifadə olunan sıx yığılma pozuntuları ilə qovşaqla yığılır [46, s. 312].

Ən sıx yığılmada olan pozuntular, lakin artıq tutulmuş təbəqənin həddlərində, tutulmuş triqonal prizmaların sıx yığılmalarından tikilmiş (AbABaB) molibden disulfid (molibdenit) və renium, niobium və tantalın diselenidləri politipləri ilə fərqlənir. Bəzi politiplər həm oktaedral, həm də prizmatik laylardan ibarət olur ( $\text{TlSe}_2$  AcBAcABcABcB).

$x - M - M - x$  tipli cüt metal atomları ilə tutulan prizmatik təbəqələr bir çox GaS, GaSe, InSe politiplərinin quruluşlarını təşkil edir. Ən sadə politiplər 2H, AbbAB aaB (f.q.  $P6_3/mmc$ ), 2T, AbbABccB ( $P\bar{6}m2$ ) və 3R AbbABccBCaaC ( $R3m$ )

-dir. Bundan başqa, 9R, 12R, 18R<sub>1</sub>, 18R<sub>2</sub>, 21R, 6H və s. politipləri vardır [179, s. 587-589].

$Zn_mIn_2S_{3+m}$ , harada ki,  $m=1, 2, 3$  [29, s. 663], [30, s. 854], [31, s. 666], [33, s. 816], [34, s. 813], [35, s. 143], [39, s. 40], [78, s. 11], [79, s.146], [107, s. A49], [146, s. K5], [183, s. 385], [184, s. K123], [185, s. K129] olan sistemlərin politipləri, həmçinin bu işdə obyekt olaraq tədqiq etdiyimiz birləşmələrin politipləri olduqca diqqətəlayiqdir. Burada bütün anionlar sıx şəkildə yığılmışdır. Paketlər kationlarla dolu üç, dörd və beş mərtəbədən ibarətdir və doldurulmamış tək mərtəbələrlə ayrılır. Mərkəzi mərtəbə oktaedrik (O) adlanıb və indium atomları ilə doludur. Ona hər iki tərəfdən (yuxarı və aşağı) tək və ya cüt, və ya bir tərəfdən tək təbəqələr, digər tərəfdən isə cüt kationla dolu tetraedrik təbəqələri (T) ilə birləşir.

Bu tetraedrik təbəqələrə hər iki tərəfdən tək boş aralıq laylar birləşir. Ən sadə  $ZnIn_2S_4$  politipi bir üçmərtəbəli paketə (TOT) (2:1) və  $P3m1$  fəza qrupuna malik olub,

$\begin{matrix} A & b & B & c & A & a & B \\ h & h & h & h & h & h & h \end{matrix}$  simvolu ilə təsvir olunur.

Digər politiplər üçün, prinsipcə, ardıcıl 2:1 təbəqələrin yığılmasının təbiəti, S 2:1 təbəqə daxilində sıx yığılması və In və Zn atomları tərəfindən tetraedrlərin qütblü (polyar) tutumunun istiqaməti dəyişə bilər [29, s. 663], [34, s. 813], [39, s. 40-42], lakin əslində laylar unikal şəkildə elə birləşir ki, S sərhəd atom müstəviləri “r” vəziyyətində olsun.

[17, s. 237]-də N.V. Belov bu da n-laylarının verilmiş dövrləri ilə ən sıx yığılmaların bütün mümkün hallarını tez bir zamanda müəyyən etməyə imkan verən sadə və eyni zamanda çox qiymətli qaydaları müəyyən etmişdir . Bu tədqiq aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir

1.3-ə bölünməyən r və  $\sum k$  cüt rəqəmli k və r hərflərinin bütün  $n/3$  kombinasiyaları seçilir. Nəticə (son üçlükdən sonra) n dövrünün və  $C_{3v}^5 = R3m$ ,  $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ ,  $O_h^5 = Fm\bar{3}m$  simmetriyalı bütün rombedral yığılmalar olur.

2. r tək rəqəmli k və r hərflərindən  $n / 2$  birləşmələri seçilir. Nəticə dişli oxları (vintli, üçgirişli  $6_3$ ), olan məhz  $P6_3mc$  və  $P6_3/mmc$  simmetriyalı bütün yığılmalar olur.

3. 3-ə bölünməyən  $r$  və  $\sum k$  cüt rəqəmli  $k$  və  $r$  hərflərinin bütün  $n$  kombinasiyaları seçilir. Nəticə  $P3m1(C_{3v}^1 = C3m)$ ,  $P\bar{3}m1(D_{3d}^3 = C\bar{3}m)$  və  $P\bar{6}m2(D_{3d}^1 = C\bar{6}m2)$  simmetriyalı bütün triqonal yığılmalar olur.

Belə şərtlərin iki və istənilən sayda üst-üstə qoyulmuş layları üçün 3 oxu və  $m$  müstəvisi ümumi olur. Beləliklə, ən sıx şərt yığılmaların kosmik simmetriya qrupları  $R3m1$  alt qruplarına malik olan bütün qruplardır; bunlar (özündən başqa)  $R3m$ ,  $Pm1$ ,  $Rm$ ,  $Pm2$ ,  $P63mc$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $Fm3m$  qruplarıdır. Onlardan ilki [23, s. 359] olmaqla, səkkizdir.

32 nöqtəvi qrup olsa da, yalnız 11-də inversiya mərkəzləri var. Beləliklə, difraksiya simmetriyasının cəmi 11 müxtəlif halı (difraksiya simmetriyasının sinifləri) mövcuddur.

Difraksiya effektinin mərkəzi simmetriya qanunu kristalın nöqtəvi simmetriya qrupunu təyin etmək imkanlarına məhdudiyət qoyur. Lakin bu məhdudiyət mütləq deyil. Burada söhbət yalnız difraksiya nümunəsinin simmetriyasından nöqtəvi qrupun müəyyən edilməsindən gedir. Difraksiya nümunələrini indiki və olmayan əkslərin sistematikasına uyğun olaraq indeksləşdirdikdən sonra kristalın fəza qrupu haqqında müəyyən nəticələr çıxarmaq olar və bir çox hallarda fəza qrupu (və deməli, nöqtəvi qrup) birmənalı olaraq müəyyən edilir. Bundan əlavə, difraksiya edilmiş şüaların intensivliyindən istifadə edərək, prinsipcə, əksolunma sistematikasının birmənalı fəza qrupu vermədiyi hallarda belə, kristalın quruluşunu və nəticədə, simmetriyasını təyin edə bilərik. Müxtəlif intensivliklərin əksolunma statistikasını [77, s. 632] və atomlararası funksiyanın paylanması təhlili [20, s. 488] əsasında inversiya mərkəzinin aşkarlanması üsulları da mövcuddur.

Təcrübədə müşahidə edilən politipləri difraksiya nümunələrinin həndəsi və intensivliyində əvvəlcədən çıxarılan xarakterik fərqlər ilə eksperimental olaraq müəyyən etmək olar. Sonuncu ehtimal kristal quruluşların tədqiqində sınaq və xətalərin ən müasir və səmərəli forması kimi görünür. O, kor-koranə deyil, şüurlu şəkildə, etibarlı seçilmiş, əsaslı mümkün variantlar arasından axtarışı və onun hətta

az, lakin unikal əlamətdar xüsusiyyətləri ilə son dərəcə zəif difraksiya nümunələri verən çox struktur cəhətdən qeyri-mükəmməl obyektlərə tətbiqi ilə seçilir.

Mineralların politipizminin elektron difraksiyasının öyrənilməsi təcrübəsi, əvvəlcə fraqmentar adlanan, lakin sonralar onlar üçün daha uyğun bir şərh- modulyar şərh seçilən kristal quruluşlar haqqında fikirlərin inkişafına böyük töhfə verdi. Bu o deməkdir ki, quruluşlar bəzi standart modullardan qurulur ki, fraqmentlərdən fərqli olaraq onlar həm də qurma funksiyasına malikdir. Ümumi halda, bir və ya iki ölçüdə sonsuz və ya strukturların sonlu hissələri (laylar) modul kimi xidmət edə bilər, lakin laylı strukturlar ən əhəmiyyətli və səciyyəvidir. Laylı quruluşların daha dolğun şəkildə təmsil olunduğu modul strukturların mümkün sistematikasını [43, s. 104]-də təklif edilmişdir. O, kristal kimyasının polisomatizm [207, s. 239; 241-244], qarışıq lay [36, s. 256], politipizm və OD [108, s. 107] kimi fundamental anlayışları ilə işarələnən modulluğun xüsusi təzahürlərinin ardıcılığını ehtiva edir.

Modul strukturların nomenklatura statusu onları təşkil edən struktur bölmələrinin xüsusi seçiminin (təsvirin aydınlığı, simmetriyanın, qəfəs və ya difraksiya xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi) müəlliflərin maraqları ilə diktə edilməsindən və ya bu və ya digər şəkildə faydalı olmasından asılı ola bilər. Bu cür sərbəstlik sabit strukturun təbəqələrinin müxtəlif birləşmələrdə müntəzəm olaraq görünən atomlararası əlaqələrin gücü ilə aydın şəkildə fərqləndiyi strukturlar üçün də mövcuddur [45, s. 614].

### **§1.2.2. Çoxkomponentli kükürd birləşmələrinin kristal quruluş verilənləri**

Bu kristallarda əsasən aşağıdakı quruluş tiplərinə rast gəlinir: şpinel, tioqalat və bir çox quruluş tipinə malik laylı quruluşlar. Şpinel quruluşu əsasən indiumlu birləşmələrdə müşahidə olunur. Tioqalat, yəni, sfaleritin defekt quruluş tipi əsasən qalium birləşmələrində, laylı tipləri isə hər iki elementin iştirakı ilə müşahidə olunur.

Bütün bu quruluş tipləri aşağıdakı ümumi keyfiyyətlərə malikdir. Anionlar sıx yığılma əmələ gətirir, kationlar isə özlərinin yaratdığı tetraedrik (T) və oktaedrik (O) boşluqları doldurur. Bu quruluşlar arasındakı fərq əsasən oktaedrik koordinasiyalı kationların tetraedrik koordinasiyalı kationlara nisbəti ilə bağlıdır. Laylı quruluşlar

üçün bu nisbət şpinel və tioqalat tipləri arasındadır. Tioqalatın quruluş tipində kationlara yalnız tetraedrik mövqələrdə rast gəlinir. Laylı birləşmələrdə tetraedrik kationların oktaedrik kationların sayına nisbəti aşağıdakı kimidir: *TTOTTB* tipi üçün 4:1, *TOTTB* tipi üçün 3:1, *TOTB* tipi üçün 2:1, *TOOTB* və *TOTBOOBTOTB* quruluş tipləri üçün 1:1 və *TOTBOOB* tipi üçün 2:3.

Şpinel quruluş tipi üçün bu nisbət 1:2-ə bərabərdir. Göründüyü kimi oktaedrik kationların sayı artır.

Qeyd etmək lazımdır ki, yalnız laylı silikatlar üçün daha iki quruluş növü xarakterizə olunur: tetraedrik və oktaedrik kationların sayının nisbəti *TOB* və *TOTBOB* üçün 1:1,  $Cr_3S_4$  üçün isə 0:3-dür.

İlk dəfə Zn-In-S sistemindəki üçlü kristalla alınaraq tədqiq edilən  $ZnInS_4$ -dür. Bu birləşmənin kristal quruluşu ilk dəfə F.Lappe və b. [162, s.178] tərəfindən öyrənilmişdir. Onlar hər bir paketi dörd sıx yığılmış laydan ( $-hkkh$  tipli) kükürd anionlarından ibarət olan üç paketli romboedrik (3R) politip tapdılar. Paketlərdə dörd kükürd layları arasında əmələ gələn üç boşluq Zn və In kationları ilə dolur, dördüncüsü isə boş qalır.

$ZnIn_2S_4$  kristalının quruluşunu öyrənərkən Donika F.G., Semiletov S.A. və başqaları  $P\bar{3}m1$  fəza qruplu, anionların  $hhhh$  tip sıx yığılması ilə xarakterizə olunan yeni birpaketli triqonal (1T) politip [34, s. 813], və bir-birindən anionların sıx yığımları (uyğun olaraq  $- hhhh$  və  $hhhh$ ) və kationların kükürdlərarası layların doldurulması ilə fərqlənən iki ikipaketli politip askar etdilər:  $2T$  (f. qr.  $P\bar{3}m1$ ) kationların yığılımı  $...S Zn S In S In S B S In S In S Zn S B...$  [38, s.192] və  $2H$  (f. qr.  $P6_3mc$ ) kationların yığılımı  $...S Zn S In S In S B S Zn S In S In S B...$  [37, s. 422]

Göründüyü kimi iki ikipaketli politiplərdən yalnız  $2T$  politipində simmetriya mərkəzi var və bu mərkəz paketlər arasında oktaedrin mərkəzində yerləşir. Birpaketli (1T) və üçpaketli (3R) politiplərdə isə paketdaxili oktaedrik atomun mövqeyinə görə bütün atomların mövqələri mərkəzə simmetrik ( $hh_xhh$  və  $hk_xkh$ ) yerləşir, yalnız tetraedrdəki kationların düzülüşündəki fərq bu simmetriya mərkəzini pozur.



[96, s. 295] məqaləsində müəlliflər  $ZnIn_2S_4$  politipinin 3R dəqiq rentgen difraksiya tədqiqatının nəticələrini təqdim etdilər. Onlar tədqiq etdikləri kristalda tetraedrik mövqelərin statistik olaraq Zn və In atomları tərəfindən eyni şəkildə doldurulduğunu aşkar etdilər. Paket və nəticədə bütün quruluş simmetriya mərkəzinə malik olduğu göstərildi.

F.G.Donika, S.A.Semiletov və başqaları Zn-In-S sistemə daxil olan kristalların tədqiqini davam etdirərək,  $Zn_2In_2S_5$  birləşmələri üçün iki politipli modifikasiyanı-  $P6_3mc$  fəza qruplu iki paketli heksoqonal (2H) [31, s. 666] və  $R3m$  fəza qruplu üç paketli rombedrik (3R) [33, s. 816]. Paketlər sıx yığılmış beş kükürd layından ibarətdir və bu beş laylararası boşluqdan yalnız dördü kationlarla doludur, beşincisi isə boşdur. Laylararası boşluqların yalnız birində kationlar oktaedrik mövqeləri tutur, digərlərində isə tetraedrik mövqelər kationlarla dolur. Oktaedrik laya bir tərəfdən bir, digər tərəfdən isə iki tetraedrik lay birləşir, yəni paket *TOTTB* tipli olur. 2H politipində anionların yığılması müvafiq olaraq *hhhh* tipinə, 3R politipində isə *hkhh* tipinə malikdir, hər iki halda kükürdün laylarında kationların düzülüşü aşağıdakı kimidir: ...S Zn S In<sub>o</sub> S Zn S In S B... .

$Zn_3In_2S_6$  birləşməsi üçün yalnız  $P\bar{3}m1$  fəza qruplu birpaketli triqonal (1T) politip müəyyən edilmişdir [29, s. 663], [146, s. K5], . Həm də elementar özək olan paket altı sıx yığılmış kükürd layından ibarətdir. Mərkəzi laylararası oktaedral sahələr kationlarla doludur və iki tetraedrik lay hər iki tərəfdən oktaedrik təbəqəyə bitişikdir və altıncı kükürd ara qatı boşdur və interpaketdir. Kükürdün qablaşdırılması *yyyy* tipinə malikdir və ara qatların kationlarla doldurulması aşağıdakı formaya malikdir:

Göründüyü kimi  $Zn_3In_2S_6$ -da paket və deməli, elementar özək oktaedrin mərkəzində yerləşən simmetriya mərkəzinə malikdir.  $Zn_2In_2S_5$  kristallarında isə paketlərin simmetriya mərkəzi yoxdur. Simmetriya mərkəzi yalnız iki paketli politipin paketləri arasında oktaedrin mərkəzində ola bilər. Belə struktur bu yaxınlarda  $Zn_{1,25}In_{2,5}S_3Se_2$  kristalında aşkar edilmişdir [123, s. 171-173]. Müəlliflər paketin inversion çevrildiği, simmetriya mərkəzi olan  $P\bar{3}m1$  fəza qruplu, iki paketli

triqonal (2T) politipi müşahidə ediblər. Kükürdün yığılması *hhhh* tipinə uyğun, kationlarla laylararasının doldurulması aşağıdakı kimidir:

...S (Zn, In) S Zn S In S (Zn, In) S B S (Zn, In) S In S Zn S (Zn, In) S B ...

Kükürdlərin *hhhh* tip yığılması  $P\bar{3}m1$  fəza qrupuna yox,  $P6_3mc$  fəza qrupuna uyğun gəlir. Göründüyü kimi, bu halda, sıx yığılma prinsipləri pozulur, lakin müəlliflər məqalədə bunu qeyd etmirlər.

Həmin bu məqalədə [123, s. 171-173]  $Cd_{0,5}Ga_2InS_5$  və  $Hg_{0,8}Ga_{1,6}In_{1,2}S_5$  tozlarının rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatının nəticələrini təqdim edilir. Müəlliflər bu kristalların quruluşlarının  $Zn_{1,25}In_{2,5}S_3Se_2$  quruluşuna izotip (izotop) olduğunu irəli sürürlər. Bu kristalların daha əvvəl Attolini və başqaları [94, s.399] tərəfindən tədqiq edilərək  $Zn_2In_2S_5$  (II a) kristalına izotip fəza qruplu iki paketli heksoqonal quruluşun (2H) müəyyən edilməsinə baxmayaraq, Haeuseler və başqaları [123, s. 171] öz nəticələrini izah edərkən əsasən  $Cd_{0,5}Ga_2InS_5$  və  $Hg_{0,8}Ga_{1,6}In_{1,2}S_5$  kristallarının toz nümunələrində, müvafiq olaraq, 113 (birinci nümunə üçün) və 007 (ikinci üçün) çox zəif refleks xətlərinin olmasını vurğulayırlar. Bu xətlər keçmiş  $P6_3mc$  fəza qruplu quruluşlar üçün ödənilir.

Göründüyü kimi, yuxarıda nəzərdən keçirilən kristallarda paketlər müvafiq olaraq aşağıdakı tip strukturlara malikdir:  $TO\bar{T}B$ ,  $TO\bar{T}\bar{T}B$  və  $TTO\bar{T}\bar{T}B$ , harada  $T$ ,  $\bar{T}$  və  $O$  müvafiq olaraq kationlarla dolmuş tərs düzülmiş tetraedrik və oktaedrik təbəqələrdir,  $B$  isə kationlarla doldurulmamış boş paketlərarası laydır.  $ZnIn_2S_4$  -də sonuncu haldan [23, s. 359] başqa,  $T$  və  $\bar{T}$  tetraedrlər onlarda kationların paylanması müxtəlifliyinə görə fərqlənirlər. Tədqiq olunan  $CdInAlS_4$  [56, s. 26], [84, s. 303],  $CdInGaS_4$  [65, s. 28-30], eləcə də  $MnGaInS_4$  [127, s. 145] və digər kristalların paketlərinin strukturu da  $T$  və  $\bar{T}$  tetraedrləri fərqlənən  $TO\bar{T}B$  tipinə malikdirlər, yəni, paketlərdə simmetriya mərkəzi yoxdur (təbii ki, ikinci fəsilə nəzərdən keçiriləcək xüsusi hallar nəzərə alınmadan).

Həmçinin çoxlu sayda laylı yarımkəçirici kristallar mövcuddur ki, onların paket strukturu da  $TOTB$  tiplidir, lakin  $T$  və  $\bar{T}$  tetraedrdəki kationlar məzmunca eynidir. Bir çox tədqiqatçılar belə quruluşları  $ZnIn_2S_4$  quruluş tipindən ayırır və  $\alpha$ -

$FeGa_2S_4$  [164, s. 415;417], [165, s. 861; 864] ( $1T$ ,  $P\bar{3}m1$  və  $MgAl_2S_4$  [136, s. 392] ( $3R$ ,  $R\bar{3}m$  f.qr.) tipi adlandırılırlar. Bu kristallarda, müvafiq olaraq, Fe və Mg atomları oktaedrik, Ga və Al atomları isə tetraedrik mövqələrdə yerləşirlər. Göründüyü kimi,  $T$  və  $\bar{T}$  tetraedrləri eyni şəkildə doldurulur: birinci kristalda Ga, ikincisində isə Al atomları ilə. Buna görə də paket və deməli, elementar özək simmetriya mərkəzinə malikdir.  $\alpha$ -  $FeGa_2S_4$  tipinə  $NiGa_2S_4$  [105, s. 149], [122, s. 15],  $CoGaInS_4$  [167, s. 118], [201, s. 215],  $MnGa_{1,6}Te_{0,4}S_4$  [119, s. 195],  $MnGa_{1,6}Sc_{0,4}S_4$  [128, s. 243] və başqaları,  $MgAl_2S_4$  - tipinə isə  $MnIn_2Se_4$  [121, s. 737; 740-743],  $MgAl_2Se_4$  [201, s. 215-217],  $MgIn_2Se_4$  [188, s. 1363] və başqa kristallar daxildir.

$Zn_2In_2S_5$  kristalından əlavə,  $TO\bar{T}\bar{T}$  tip paketli  $Zn_{1,25}In_{2,5}S_3Se_2$ ,  $Cd_{0,5}Ga_2InS_5$ ,  $Hg_{0,8}Ga_{1,6}In_{1,2}S_5$  [123, s. 171],  $CuIn_5S_4Se_4$ ,  $CuIn_5S_2Se_6$  [121, s.737]  $AgGa_3In_2S_8$  [125, s. 1204] və başqa kristallar da var. Bundan başqa elə kristallar da var ki, onların paket quruluşu kükürdün beş qatından ibarətdir, lakin onlar kationlar iki oktaedral təbəqəni doldurması, yəni, paketlərin  $TOOTB$  quruluş tipinə malik olması ilə fərqlənirlər. Bu tipə  $Fe_2Ga_2S_5$  [166, s. 372], [180, s. 2050-2052],  $Mn_2In_2S_{2,5}Se_{2,5}$  [189, s.],  $Mn_2In_2Se_5$  [187, s. 355],  $Mg_2Al_2Se_5$  [109, s. 260] və s. kristalları daxildir.

Göründüyü kimi,  $TOTTB$  paketində simmetriya mərkəzi yoxdur,  $TOOTB$  paketi isə anion yığılma növündən asılı olaraq simmetriya mərkəzinə malik ola bilər. Cədvəl 1-də bu tip quruluşlara malik kristallar verilmişdir.

Bütün bu polimorf və politipik quruluşların ümumi cəhəti qonşu paketlərin kükürdün (selenin) sərhəd laylarının həmişə  $hh$  tipinə uyğun olaraq yığılmasıdır.

Cədvəl 1.

Üçlü və dördlü sulfidlərin quruluş tipləri və qəfəs parametrləri.

Birləşmələr	Quruluş tipləri	Qəfəs parametrləri				Ədəb.
		A (Å)	c (Å)	A (Å)	c (Å)	
$MgGa_xCr_{2-x}S_4$ $1,5 \leq x \leq 1,7$	$FeGa_2S_4$	3,709	12,187	3,711	12,193	[126, s. 457]
$Mg_{0,5}Ga_xIn_{2-x}S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,772	36,680	3,849	37,120	[126, s.

$0,6 \leq x \leq 1,4$						457]
$Mg_{0,5}Ga_2InS_5$				3,810	12,200	[172, s. 781]
$MgGaInS_4$				3,810	30,600	[172, s. 781]
$MnGa_xSc_{2-x}S_4$ $1,4 \leq x \leq 1,6$	$FeGa_2S_4$	3,735	12,227	3,751	12,21	[129, s. 253]
$MnGa_xTi_{2-x}S_4$ $1,6 \leq x \leq 1,7$	$FeGa_2S_4$	3,707	12,184	3,709	12,190	[120, s. 1057]
$MnGa_xCr_{2-x}S_4$ $1,5 \leq x \leq 1,7$	$ZnIn_2S_4$	3,701	36,491	3,698	36,460	[118, s. 939]
$MnGa_xIn_{2-x}S_4$ $0,4 \leq x \leq 1,6$	$ZnIn_2S_4$	3,749	36,579	3,850	37,097	[132, s. 145]
$FeGa_xIn_{2-x}S_4$ $0 \leq x \leq 0,4$	$FeGa_2S_4$	3,654	12,056	3,716	12,148	[124, s. 205]
$CoGa_xIn_{2-x}S_4$ $0,4 \leq x \leq 1,6(800^\circ C)$	$FeGa_2S_4$	3,700	12,106	3,814	12,282	[122, s. 15]
$CoGa_xTi_{2-x}S_4$ $1,7 \leq x \leq 1,8$	$FeGa_2S_4$	3,641	12,07	3,643	12,058	[130, s. 1371]
$CoGa_xV_{2-x}S_4$ $1,0 \leq x \leq 1,8$	$FeGa_2S_4$	3,645	12,038	3,640	12,036	[131, s. 324]
$CoGa_xCr_{2-x}S_4$ $1,4 \leq x \leq 1,6$	$FeGa_2S_4$	3,639	12,011	3,6353	12,00	[131, s. 324]
$NiGa_xIn_{2-x}S_4$ $0 \leq x \leq 1,0$	$FeGa_2S_4$	3,706	12,087	3,625	11,996	[124, s. 205]
$NiGa_xCr_{2-x}S_4$ $0 \leq x \leq 1,0$	$FeGa_2S_4$	3,625	11,996	3,617	11,973	[202, s.151]

Cədvəl 2.

Üçlü və dördlü sulfidlərin quruluş tipləri və qəfəs parametrləri.

Birləşmələr	Quruluş tipləri	Qəfəs parametrləri		Ədəb.
		A (Å)	c (Å)	
$CdGaInS_4$	$ZnIn_2S_4$	3,858	37,000	[196, s. K77]
$HgGaInS_4$		3,900	31,400	[171,s.1433, [172,s.781]
$MgAl_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,674	36,100	[110, s. 632]
$MgAl_2S_4$	$MgAl_2S_4$	3,674	36,100	[136, s. 392]
$MnAl_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,696	36,290	[110, s. 632]
$FeAl_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,639	35,700	[110, s. 632]
$MnGa_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,695	36,350	[110, s. 632]
$Zn_{0,6}Mn_{0,4}In_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,875	37,208	[190, s. 1-5]
$FeGa_2S_4$	$FeGa_2S_4$	3,654	12,056	[165, s. 861]
$NiGa_2S_4$	$FeGa_2S_4$	3,625	11,996	[167, s. 118]
$ZnAl_2S_4$	$ZnIn_2S_4$	3,620	12,070	[172,s.781]
$AgGa_3In_2S_8$	$Zn_2In_2S_5(IIa)$	3,808	30,764	[121, s. 737] [125,s.1204]
$AgGa_2In_3S_8$	$Zn_2In_2S_5(IIa)$	3,778	30,667	[121, s. 737] [125,s.1204]
$CuGa_2In_3S_8$		3,8028	30,734	[121, s. 737] [125,s.1204]
$CuGaln_4S_8$		3,8538	31,045	[121, s. 737] [125,s.1204]
$CdInGaS_4$	$ZnIn_2S_4$	3,868	12,34	[139,140]
		3,868	24,68	
		3,868	37,02	

$CdInAlS_4$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,867	36,978	[141]
$CdInAlS_4$	$ZnIn_2S_4(I)$	3,867	12,326	[142]
$CdInAlS_4$	$ZnIn_2S_4(II)$	3,867	24,652	[143]

Cədvəl 3

Üçlü və dördlü sulfidlərin quruluş tipləri və qəfəs parametrləri.

Birləşmələr	Quruluş tipləri	Qəfəs parametrləri		Ədəb.
		A (Å)	c (Å)	
$CoGaInS_4$		3,758	12,135	[144]
		3,758	36,405	
$Ga_2In_2S_6$	$Zn_3In_2S_6(I)$	3,81	18,19	[145]
$(Ga,In)_2S_3$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,816	36,793	[146]
$Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$	TOTB <sub>1</sub> OOB <sub>1</sub>	3,82	63,41	[147]
$CuGa_{0,5}In_{1,167}S_3$	$Zn_2In_2S_5(II)$	3,861Å	30,910	[152]
$CuGa_{0,833}In_{0,833}S_3$	$Zn_2In_2S_5(III)$	3,829	46,469	[152]
$Cu_{0,5}Ga_{0,25}In_{1,42}S_3$		3,890	9,494	[154]
$Fe_{0,5}Ga_{0,5}InS_3$	$ZnIn_2S_4(I)$	3,765	12,202	[156,157]
$Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,783	36,775	[156,157]
$Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS_3$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,781	36,662	[156,157]
$Ga_{0,5}Fe_{1,5}S_{2,8}$	$Zn_2In_2S_5(II)$	3,650	29,682	[158]
	$FeGa_2S_4(I)$	3,650	12,030	
$FeGaS_{2,7}$	$Zn_2In_2S_5(II)$	3,653	29,736	[159]
	$FeGa_2S_4(III)$	3,653	36,100	

Cədvəl 4

Üçlü və dördlü selenidlərin quruluş tipləri və qəfəs parametrləri

Birləşmələr	Quruluş tipləri	Qəfəs parametrləri		Ədəb.
		a (Å)	c (Å)	

$MgAl_2Se_4$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,880	38,340	[109, s. 260]
$MgAl_2Se_4$	$MgAl_2S_4$			[188,s.1363]
$MgIn_2Se_4$	$ZnIn_2S_4(III)$	4,070	39,500	[109, s. 260]
$MgIn_2Se_4$	$MgAl_2S_4$			[188,s.1363]
$MnCr_xGa_{2-x}Se_4$ $1,3 \leq x \leq 1,6$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,866	38,430	[201, s. 215]
$CoCr_{0,5}Ga_{1,5}Se_4$	$ZnIn_2S_4(III)$	3,805	37,700	[201, s. 215]
$FeCr_{0,8}Ga_{1,2}Se_4$	$MgAl_2S_4$	3,8284	37,430	[168, s. 207]
$Mg_2Al_2Se_5$	$hTkOkTkThB$	3,880	16,000	[109, s. 260]
$Mn_2In_2Se_5$	$kThOkTkThB$	4,016	48,734	[187, s. 355]
$MnIn_2Se_4$	$MgAl_2S_4$			[106,s. 593], [121, s. 737]
$Ga_{0,33}In_{1,67}S_2Se$	$Zn_3In_2S_6(I)$	7,636	18,563	[149]
$Zn_{1,5}In_3Se_6$		4,045	59,292	[150,151]
$Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$	$Zn_3In_2S_6(I)$	3,866	18,695	[155]
$Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$	$ZnIn_2S_4(III)$	3, 931	38,769	[160]

[125, s. 1204]-da  $CuGa_5S_8-CuIn_5S_8$  və  $AgGa_5S_8-AgIn_5S_8$  sistemlərinin monokristalları və отожженные toz nümunələri rentgen şüalarının difraksiya üsulları ilə tədqiq edilmişdir.  $AgGa_xIn_{5-x}S_8$  sistemində şpinel tipli fazaların  $x < 2$  konsentrasiyasında əmələ gəldiyi təsbit olunmuşdur. Heksoqonal laylı quruluşda kristallaşan tərkib  $2 < x < 3$  konsentrasiyasında alınmışdır. Monokristal  $AgGa_3In_2S_8$  nümunəsinin tərkibinin kristal quruluşu izah edilmişdir: f.qr.  $P6_3mc$ ,  $Z=2$ ,  $a=3,808$  Å,  $c=30,764$  Å. Bu quruluş  $Zn_2In_2S_5(IIa)$  tipinə izotipdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $CuGa_xIn_{5-x}S_8$  sistemində  $1 \leq x \leq 2$  konsentrasiyasında laylı quruluşa malik aşağıdakı

parametrlərlə heksoqonal sinqoniyada kristallaşan yeni tərkib əmələ gəlir:  $a=3,803 \text{ \AA}$ ,  $c=30,734 \text{ \AA}$ .

$Zn_mIn_2S_{3+m}$  sistemlərinin kristal quruluşu [19, s. 617], [29, s. 663], [31, s. 666], [33, s. 816], [34, s. 813], [35, s. 143], [107, s. A49] -də ətraflı öyrənilmişdir. Burada  $Zn_mIn_2S_{3+m}$  ( $m=1, 2, 3$ ) kristallarının müxtəlif politip modifikasiyalarının kristal quruluşları izah edilmişdir. Onlardakı quruluş vahidləri (paketlər) bir dolmamış mərtəbə ilə ayrılan kationlarla dolmuş üç, dörd və beş mərtəbədən ibarətdir. Mərkəzi mərtəbə oktaedrik olub, indium atomları ilə doludur. Bu mərtəbəyə hər iki tərəfdən (yuxarı və aşağı) bir və ya iki cüt yaxud da bir tərəfdən iki, digər tərəfdən In və Zn atomlarının tetrahedrik layı (mərtəbəsi) birləşir.

[19, s. 617] ədəbiyyatında qəfəs parametrləri ilə  $ZnIn_2S_4$  (VI) rombedrik fazası göstərilmişdir:  $c=74,15 \text{ \AA}$ ,  $a=3,87 \text{ \AA}$ , f.qr.  $R3m$ ,  $z=6$ . Quruluş kükürd atomlarından ibarət 24 laylı rombedrik yığılmaya əsaslanır.

### **§1.2.3. Cd(Co,Cu,Fe) –Ga(Al,Fe) –In –S sistemlərinə daxil olan laylı kristalların kristal quruluşları.**

Ədəbiyyatda praktiki olaraq müxtəlif müəlliflər tərəfindən eyni vaxtda yerinə yetirilən iki məqalə vardır [8, s. 238], [40, s. 371]. Peritektik reaksiyadan alınan  $GaInS_3$  kristallarının kristal qəfəs parametrləri uyğun gəlmir:

1. Heksoqonal:  $a=3,88 \text{ \AA}$ ,  $c=17,46 \text{ \AA}$ ,  $z=2$

2. Heksoqonal :  $a=3,86 \text{ \AA}$ ,  $c=18,50 \text{ \AA}$ ,  $z=2$ .

[26, s. 243]-da  $GaInS_3$  rombik fazasının kristal quruluşu  $a=19,06 \text{ \AA}$ ,  $b=6,194 \text{ \AA}$ ,  $c=3,811 \text{ \AA}$ ,  $Bb2_1m$  f.qr.,  $z=4$  qəfəs parametrləri ilə izah edilmişdir. Ga və In elementləri təxminən 1:1 nisbətindədirlər. Kristallar laylıdır, parçalanma (001)-ə uyğun olaraq aparılır.

[27, s. 854] işi müvafiq kristal qəfəs parametrləri aşağıdakı kimi olan  $GaInS_3$  və  $GaInSe_3$  heksoqonal fazalarının kristal quruluşlarının təyin edilməsinə həsr olunub:  $a=6,653 \text{ \AA}$ ,  $c=17,921 \text{ \AA}$ ,  $P6_1$  f.qr. və  $a=6,923 \text{ \AA}$ ,  $c=18,829 \text{ \AA}$ ,  $S6_1$  f.qr.  $GaInS_3$ -ün monokristalları açıq sarı rəngdədir, laylı deyil, piramidal və rombedrik formalara malikdir,  $GaInSe_3$  isə heksoqonal piramida şəklində, laylı olmayan, tünd qırmızı



rəngdədir. GaInSe<sub>3</sub> monokristalları dayanıqsızdır, havada uzunmüddətli saxlama zamanı məhv olurlar.

[9, s. 39], [11, s. 767]-da GaInS<sub>3</sub> (b, III) rentgen şüalarının difraksiya (rentgen quruluş) analizinin nəticələri təqdim edilmişdir. GaInS<sub>3</sub> (b, III) kristalları sarı rəngdə olub, (0001) müstəvisi boyunca mükəmməl laylara parçalanma qabiliyyətinə malikdirlər. Kristal qəfəs parametrləri belədir: a=3.808Å, c=45.894Å, sp.qr. R3m f.qr., V=576.37Å<sup>3</sup>. GaInS<sub>3</sub> (b, III) quruluşu Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> quruluşunun izostruktur variantıdır [27, s. 854], [33, s. 816-818].

[10, s. 1012]-da tünd qırmızı rəngə malik laylı GaInS<sub>3</sub> (c, I) kristalları da öyrənilmişdir. Heksoqonal qəfəsin parametrləri: a=3.819Å, c=21.12Å, P $\bar{3}$ m1 f.qr., z=2,33. Quruluşun modeli təklif olunsada, izahı tam verilməmişdir.

[10, s. 1012]-da GaInS<sub>3</sub> (c, I) kristallarının kristal quruluşunun tədqiqi davam etdirilmişdir. Yeni iki paketli (quruluşları eyni olmayan) model təklif edilmişdir. Birinci paket (Ga<sub>0,28</sub>In<sub>1,72</sub>S<sub>3</sub>)  $\gamma$ - In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quruluşu ilə izostruktur, ikinci paket (Ga<sub>1,43</sub>In<sub>1,24</sub>S<sub>4</sub>) isə (ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) və CdInGaS<sub>4</sub> quruluşları ilə izostrukturdur.

[15, s. 1298]-də heksoqonal qəfəs parametrləri a=3,8134Å, c=30,656Å, P<sub>6</sub>mc f.qr., z=10/3, kükürd atomlarının yığılması h<sub>T</sub>k<sub>O</sub>k<sub>T</sub>h<sub>T</sub>h (o-oktaedrik mövqe) olan GaInS<sub>3</sub> (b, II) kristal birləşməsinin rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatının nəticələri verilmişdir.

[12, s. 33]-də qəfəs parametrləri a=3,838Å, c=12,226Å, P $\bar{3}$ m1 f.qr., z=4/3, kükürd atomlarının yığılması h<sub>T</sub>h<sub>O</sub>h<sub>T</sub>h... olan Ga<sub>0,5</sub>In<sub>1,5</sub>S<sub>3</sub> kristal quruluşu RDA metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bu quruluş daha əvvəl izah etdiyimiz üç paketli rombedrik fazanın (Ga, In)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [5, s. 19] politip modifikasiyasıdır.

[13, s. 642]-də rombik GaInS<sub>3</sub> ( $\ell$ ) modifikasiyasının quruluşuna tablama təsirinin öyrənilməsinin nəticələri təklif edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 960°C temperaturda a=7,62Å, c=36,6Å qəfəs parametrləri ilə rombedrik fazaya keçid baş verir. Göründüyü kimi, müəlliflər tərəfindən aşkar edilmiş a=7.62Å parametrinin qiyməti əvvəllər bizim tərəfimizdən GaInS<sub>3</sub>-ün monokristallarında ifratqəfəs parametri kimi müəyyən edilmişdir: a<sub>i.q.</sub>=2a=7.62Å [5, s.19], [13, s. 642], [44, s.

1290]. Monkristallardan alınan bir sıra elektronogramlarda üst quruluş refleksləri güclü (lakin əsas reflekslərlə müqayisədə zəif qalan), digər elektronogramlarda zəif şəkildə aşkarlanmış, bəzi nümunələrdə isə tamamilə yox olmuşdur.

[15, s. 1298], [16, s. 148]-da monokristal şəkildə sintez edilmiş üzvi molekullu laylı yarımkəçiricilərin interkalyatlarının rentgen difraksiya analizinin nəticələri təqdim edilmişdir. Ga-In-S sisteminin iki müxtəlif modifikasiyası matris kristalı kimi istifadə edilmişdir: a) rombik  $\text{GaInS}_3(\ell)$  b) heksoqonal  $\text{GaInS}_3$  (b, II) və qonaq molekullar olan 4-  $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$  (4-aminopiridin).

[14, s. 332]-də qəfəs parametrləri  $a=3,814\text{\AA}$ ,  $c=100,04\text{\AA}$ ,  $R\bar{3}m$  f.qr.,  $z=11$  olan  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$  birləşməsinin tam kristal quruluşu, kükürd atomlarının yığılması və strukturların asılı olmayan hissəsində kationlar izah edilmişdir:

...O O B(T) T O T B(TOT) T O T B(T)...

k k k h h k h h h h h

Mötərizələr qismən (30%-dən az) dolmuş tetrahedrik (T) və oktaedrik (O) mövqeləri göstərir.

ZnS kimi CdS birləşməsi də vurtsit və sfalerit (sink qarışığı) kimi quruluşlarda kristallaşır.

$\text{CdGa}_2\text{S}_4$  birləşməsi ilk dəfə CdS və  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  binar birləşmələrinin tozlarının qızdırılıb birləşməsi yolu ilə əldə edilmişdir [134, s. 241;250-253]. Rentgen analizi nəticəsində qəfəsin parametrləri müəyyən edilmiş və  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ -ün  $S_4^2$  fəza qrupunda kristallaşdığı göstərilmişdir. [134, s. 266-269] işində həm də  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  kristallarının rentgen şüalarının difraksiya analizi aparılmışdır.  $A^2B^2C_4^6$  birləşmələrinin əksəriyyətinin kristallaşdığı  $S_4^2$  fəza qruplu quruluşa tioqallat quruluş deyilir, belə ki, ilk dəfə kadmium tioqallat  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ -də müşahidə edilmişdir.  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  kristalları da bu quruluşa malikdir ( $S_4^2$  f.qr.). Bu quruluş, atomların fəza qrupuna uyğun olaraq paylandığı tetrahedrik boşluqlarda olan xalkogen atomlarının sıx kubik yığılmasına əsaslanır. Bu quruluş sink qarışığı strukturundan aşağıdakı kimi əldə edilə bilər.

Sfaleritin  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  (elementar qəfəsdə hər iki  $A^{\text{II}}$  и  $B^{\text{VI}}$  atomundan 4 var) elementar qəfəsini iki dəfə artıraraq, və hər iki  $A^{\text{II}}$  atomunu  $A^{\text{I}}$  və  $A^{\text{III}}$  atomları ilə

əvəz edərək, xalkopiritin ( $A^I A^{III} B_2^{VI}$ ) quruluşunu alırıq. Xalkopiritin elementar qəfəsində səkkiz  $B^{VI}$  atomu və  $A^I$  və  $A^{III}$  atomlarının hər birindən isə dördü var. Sonra isə bu dörd  $A^I$  atomunu iki  $A^{II}$  atomu ilə əvəz edərək tioqallatın  $A^{II} A_2^{III} B_4^{VI}$  (elementar qəfəsdə səkkiz  $B^{VI}$ , iki  $A^{II}$  və dörd  $A^{III}$  atomu var) quruluşunu alırıq.

[134, s. 241-245]-ə əsasən  $CdIn_2S_4$  birləşməsi  $O_h^7$ -Fd3m ( $z=8$ ) f.qr-da kristallaşır, qəfəs sabiti:  $a=10,797\text{Å}$ . Sadə rombedrik özəkdə iki Cd atomu, 4 In və 8 kükürd atomu var. İkivalentli Cd atomları tetraedrik düyünləri, üçvalent In atomları isə oktaedrik mövqeləri tutur (normal şpinel quruluşu).  $Yb^{3+}$  ilə legirə olunduqda istilik tutumunun, fotolüminessensiyanın və elektron spin rezonansının ölçülməsinin nəticələrindən belə bir fikir yarandı ki,  $CdIn_2S_4$  qismən inversion şpinel quruluşunda kristallaşır. Bu halda tetraedrik mövqelər eyni ehtimalla iki və üçvalentli metal atomları ilə doldurulur. Bu nəticələr IQ və Raman spektrlərinin öyrənilməsi ilə təsdiqləndi.

$CdS$ - $In_2S_3$ - $Ga_2S_3$  binar komponentli sistemi öyrənərkən,  $CdIn_2S_4$  və  $CdGa_2S_4$  tərkibinə uyğun gələn artıq məlum olan fazalara əlavə olaraq, ekvimolekulyar nisbətdə qəbul edilir, V.A. Şand [196, s. K77], [197, s. 203] ilk dəfə  $CdInGaS_4$  birləşməsinə uyğun tərkibli faza kəşf etmişdir.

Yeni birləşmənin monokristalları laylı quruluşda kristallaşır. Altıbucaqlı sistemdə rentgen difraksiya analizinin ilkin məlumatlarına görə elementar özək parametrləri aşağıdakı kimidir:  $a=4\text{Å}$ ,  $c=40\text{Å}$ ; rombedrik sistemdə:  $a_1=a_2=a_3=12\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=18^\circ$ , simmetriya fəza qrupu –  $C_{3v}^5$ . Ox parçalanma səthinə perpendikulyar yönəldilmişdir.

$A^2 B^2 C_4^6$  birləşmələri qrupundan  $ZnIn_2S_4$  birləşməsinin kristalları oxşar elementar özək parametrləri və f. qr. simmetriyasına malikdirlər. Görünür, bu hal V.A. Şandı hər iki birləşmənin quruluş analogiyası fərziyyəsinə gətirmişdir .

Şandın fərziyyəsi onunla əlaqədar idiki  $ZnIn_2S_4$ -də In atomlarından biri Ga atomları ilə əvəz olunur.

V.A. Şandın fərziyyəsinə görə, In atomlarından birinin yerini Ga atomu tutur. O,  $ZnIn_2Se_4$  və  $CdInGaS_4$  birləşmələrinə aşqar kimi daxil edilən europiumun

səviyyələrini ayıraraq Starkovski təcrübələrinə görə bu fikri əsaslandırmağa çalışdı.  $ZnIn_2Se_4$  və  $CdInGaS_4$ -ün lüminessensiya spektrlərinin olduqca oxşar olması nadir torpaq ionunun hər iki quruluşda eyni mövqeləri tutduğunu göstərir. Məlum olduğu kimi, nadir torpaq ionunun oktaedrik boşluqları tutduğu evropiumla aşqarlanmış  $CdInGaS_4$ -ün lüminessensiya spektrləri ilə müqayisə göstərir ki,  $ZnIn_2S_4$  və  $CdInGaS_4$  quruluşlarında evropium ionu oktaedrik boşluğu tutur və Ştarkın parçalanma səviyyələrindən təxmin edilir ki, hər iki birləşmənin kristallik sahəsinin həcmi təxminən eynidir.

Elmi işlərdə  $CdGa_2S_4$  -  $CdIn_2S_4$  sisteminin hal diaqramının tədqiqi göstərdi ki,  $CdGa_2S_4$  tərəfindən həllolma 5 at. %-ə,  $CdIn_2S_4$  tərəfindən isə 30 at. %-ə çatır.

[169, s. 503] işində yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik elektron mikroskopdan istifadə etməklə  $CdInGaS_4$  kristallarının nizamlı fazalarının kristal və domen quruluşları tablama temperaturundan asılı olaraq tədqiq edilmişdir. 1:2 və ya 2:1 nisbətində götürülmüş Ga və In kationlarının qarışığının sıralanması ilə əlaqədar olaraq tetraedrik təbəqələrdəki elektron difraksiya qanunlarında aşağıdakı parametrlərə uyğun üst quruluş əks olunması müşahidə edilmişdir:  $a_{i,q}^1 = \sqrt{3} a_0$ . 450°C temperaturda uzunmüddətli tablamadan sonra aşağıdakı parametrlərə malik uzunmüddətli ifratqəfəs əmələ gəlir:  $a_{i,q}^1 = 16a_0$  və  $a_{i,q}^3 = 32a_0$ . Uzun dövrü nizamlamalar bazis müstəvidə müxtəlif istiqamətlərdə böyüyə bilər (müşahidə edilən istiqamətlər/oriyentasiyalar bir-biri ilə 120° bucaq yaradır).

Tablama temperaturunun 500°C -ə qədər artması ilə ifratqəfəsdən uzun müddət ərzində əks olunan reflekslər yox olur,  $a_{i,q}^1 = \sqrt{3} a_0$  parametrlərinə uyğun gələn reflekslər isə hələ də müşahidə olunur. Daha yüksək temperaturda tetraedrik təbəqələrdə kationların düzülməsinin pozulması ilə bu reflekslər tədricən yox olur.

[69, s.19] -də iki paketli triqonal 2T politip  $CdInGaS_4$ -ün kristal quruluşu təqdim olunur.

[65, s.28-30] -da  $\text{CdInGaS}_4$ -ün monokristalları əyri teksturaların elektron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir.  $\text{CdInGaS}_4$  kristallarının üç müxtəlif politipi olduğu müəyyən edilmişdir:

Birlaylı triqonal politipin (1T); qəfəs parametrləri -  $a = 3.87$ ,  $c = 12.34 \text{ \AA}$ ,  $P3m1$  f.qr., quruluş modulu -  $hT_hO_hT_hB$  ( $h$  və  $\kappa$ , uyğun olaraq, S atom müstəvilərinin heksoqonal və kubik paketləridir)

-ikilaylı heksoqonal politip (2H); qəfəs parametrləri -  $a = 3.87$ ,  $c = 24.68 \text{ \AA}$  və  $P6_3mc$  f.qr, quruluş modulu -  $hT_hO_\kappa T_hB$ .

-üçlaylı romboedrik politip (3R); qəfəs parametrləri -  $a = 3.87$ ,  $c = 37.02 \text{ \AA}$  və  $R3m$  f.qr, quruluş modulu -  $hT_\kappa O_\kappa T_hB$ .

Yeni fırlanma üsulları ilə alınmış monokristal nazik təbəqələrin elektronogramlarında  $\text{CdInGaS}_4$ -in [50, s. 36] 2H politipinin tədqiqində  $hh2hl$  və  $h-k=3n$  sıralarında  $6_3$  əməliyyatının təsiri ilə ləğv edilməli  $h2n$  qiymətli zəif reflekslər müşahidə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, metalların  $6_3$  əməliyyatla müəyyən edilən mövqeləri tərkibcə eyni deyil.

[84, s. 303]-də əyri teksturalı elektron difraksiya üsulundan istifadə etməklə qəfəs aşağıdakı parametrlər ilə üçlaylı romboedrik (3R)  $\text{CdInAlS}_4$  politipi təyin olunmuşdur:  $a = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $c = 36,978 \text{ \AA}$  və  $R3m$  f.qr.

[55, s. 116], [56, s. 26], -də  $\text{CdInAlS}_4$  monokristalının fırlanmasının elektron difraksiya üsullarından müvafiq olaraq aşağıdakı qəfəs parametrləri olan birlaylı triqonal politip (1T) və ikilaylı heksoqonal politip (2H) yaratmaq üçün istifadə edilmişdir:  $a = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,326 \text{ \AA}$ ,  $P3m1$  f.qr və  $a = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,652 \text{ \AA}$ ,  $P6_3mc$  f.qr. [57, s. 617]-də aşağıdakı qəfəs parametrləri ilə  $\text{CoInGaS}_4$ -ün müvafiq olaraq 1T və 3R politip modifikasiyaları əyri teksturaların elektron difraksiya metodu ilə müəyyən edilmişdir:  $a = 3,758 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,135 \times n \text{ \AA}$  ( $n=1,3$ ),  $P3m1$  və  $R3m$  f.qr. Heksoqonal bazisdə parametrləri  $A = \sqrt{19} a$ ,  $B = \sqrt{13} a$ ,  $\gamma = 110,485^\circ$  olan unikal monoklinik ifratqəfəs var, hansı ki, əsas qəfəslə rəasional nisbətlərdədir:  $A = [520]$ ,  $B = [\bar{1} 30]$ .

$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{S}_6$  kristalları [25, s. 26-27]-də toz rentgen difraksiyası və əyri teksturalı elektron difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir.  $\text{Ga}_2\text{In}_2\text{S}_6$  kristalının  $a=3,81\text{\AA}$ ,  $c=18,19\text{\AA}$ ,  $P\bar{3}m1$  f.qr. şəbəkə parametrləri və TTOTTB quruluş tipi ilə tək paketli triqonal politipi (1T) yaradılmışdır.

[5, s. 19]-da əyri teksturaların elektron difraksiya üsulu ilə:  $a=3,816\text{\AA}$ ,  $c=36,793\text{\AA}$ ,  $R3m$  g.qr. qəfəs parametrlərinə malik  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$  üçqatlı rombedral politip müəyyən edilmişdir.

[66, s. 57-59]-də əyri tekstura üsulu ilə alınmış  $\text{Ga}_{1.3}\text{In}_{3.4}\text{S}_7$  kristallarından elektron difraksiya nümunələrindən istifadə edərək  $a=3,82\text{\AA}$ ,  $c=63,41\text{\AA}$  və s. gr.  $R3m$  f.qr. və  $\text{TOTB}_1\text{OOB}_1$  quruluş tipi ilə üçqatlı rombedrik politip (3R) yaradılmışdır.

[64, s. 18]-də  $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,75}\text{S}_3$ -in teksturalarının elektronogramlarından monoklin qəfəsin aşağıdakı parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 6,552\text{\AA}$ ,  $b = 3,783\text{\AA}$ ,  $c = 12,621\text{\AA}$ ,  $\beta = 99,997^\circ$ ,  $C2/m$  f.qr..

[63, s. 56]-də  $\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,67}\text{S}_2\text{Se}$ -in monokristal və teksturalarının elektronogramlarından elementar özəyin  $a = 7,636\text{\AA}$ ,  $c=18,563\text{\AA}$ ,  $P\bar{3}m1$  f.qr. parametrləri və  $a_{i,q} = \sqrt{3} a$  ifratqəfəsin parametrləri müəyyən edilmişdir.

[61, s. 31], [86, s. 309; 312-314] işlərində  $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$  kristalları üçün əyri teksturaların elektron difraksiya üsullarından və monokristal fırlanma üsullarından istifadə edərək :  $a=4,045$  ,  $c=59,292\text{\AA}$ ,  $R3m$  f.qr. qəfəs parametrləri və TTOTTB quruluş tipi ilə üçqat rombedrik politip (3R) yaradılmışdır.

[49, s. 78]-də əyri teksturalardan elektron difraksiya nümunələrindən istifadə etməklə kristal qəfəsin parametrləri qurulmuş və  $\text{Cu}_{0,33-n}\text{Ga}_x\text{In}_{1,67-x}\text{S}_3$ -ün kristallik quruluşu ( $n=1; 1,5; 3$ ;  $X=0,5; 0,7; 0,833$ ), həmçinin qalıq kationların onlara təsiri izah edilmişdir.

[68, s. 80]-də  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,967}\text{S}_3$ -ün əyri teksturalarının elektronogramlarından istifadə edərək, tək paketli triklinik (1Tr) qəfəsin  $a=6,592\text{\AA}$ ,  $b=3,806\text{\AA}$ ,  $c=15,669\text{\AA}$ ,  $\alpha=90,221^\circ$ ,  $\beta=96,904^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  parametrləri və  $\text{TOTTB}$  quruluş tipi müəyyən edilmişdir: Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,167}\text{S}_3$  1Tr və 2H (iki paketli heksoqonal) politiplərin qarışığından ibarətdir.

[51, s. 148]-də müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$  kristalları iki polimorf fazanın qarışığından ibarətdir. Əsas fazanın aşağıdakı elementar özək parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 3.89\text{Å}$ ,  $c = 9.494\text{Å}$  və  $P$  m1 f.qr..

[54, s. 139]-də teksturaların elektronqramlarından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir ki, TOTB və TOTBOOB quruluş tipləri ilə xarakterizə olunan  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ , kristallarının quruluşu qalium (Ga) atomlarının 1/3-i mis (Cu) atomları ilə əvəz edildikdə TOTB tipinə ( $a = 3,861\text{Å}$ ,  $c = 30,915\text{Å}$ ,  $P63mc$  f.qr.) ,sonradan kükürd (S) atomlarının 1/6 hissəsinin selenium (Se) ilə əvəzlənməsində isə  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$  TTOTTB tipinə malik olur ( $a=3.866\text{Å}$ ,  $c=18.695\text{Å}$ ,  $P$  m1 f.qr.). İndium (In) atomlarının 1/9-i qalay (Sn) atomları ilə əvəz edildikdə, alınmış  $\text{Ga}_{0,5}\text{Sn}_{0,25}\text{In}_{1,33}\text{S}_3$  kristalının quruluşu  $a=7,611\text{Å}$ ,  $c=36,456\text{Å}$ ,  $R3m$  f.qr. qəfəs parametrlərinə malik TOTB tipli struktura çevrilir.

[54, s. 139]-də Fe-In-Ga-S sistemlərinə daxil olan kristalların rentgen tədqiqatlarının nəticələri təqdim edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{InS}_3$  ( $x=0,25; 0,5; 0,75$ ),  $\text{Ga}_{0,25}\text{Fe}_x\text{In}_{1,75-x}\text{S}_3$  ( $x=0,25; 0,5$ ) və  $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  kristalları təmiz 1T ( $P3m1$ ), 2H ( $P6_3mc$ ) və 3R ( $R3m$ ) politipləri, bəzi hallarda isə onların qarışıqlarından ibarətdir. Bu politiplər uyğun olaraq  $a=7,572\text{Å}-7,624\text{Å}$  və  $c=12,176n\text{Å}-12,30n\text{Å}$  ( $n=1,2,3$ ) qəfəs parametrlərinə malik TOTB quruluş tiplərinə aiddir.

[67, s. 129-132 ]-da  $\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{InS}_3$ ,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  və  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$ -ün teksturalarının elektronqramlarından aşağıda müvafiq olaraq paketlərdə kükürd anionlarının kristal qəfəslərinin, fəza qruplarının, struktur tiplərinin və yığılma növlərinin aşağıdakı parametrləri alınmışdır.

$a=3,765\text{Å}$ , $c=12,202\text{Å}$	$P3m1$ f.qr.	TOTB	$h h h h$
$a=3,783\text{Å}$ , $c=36,775\text{Å}$	$R3m$ f.qr.	TOTB	$h \kappa \kappa h$
$a=3,781\text{Å}$ , $c=36,662\text{Å}$	$R3m$ f.qr.	TOTB	$h \kappa \kappa h$

[28, s. 1]-də  $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{InS}_3$  və  $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  tərkibləri toz rentgen difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir.  $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{InS}_3$  tərkibi üçün  $P3m1$  fəza qruplu və  $a=(3,796 \times 2) \text{Å}$ ,  $c=12,210 \text{Å}$  qəfəs parametrləri olan bir paketli triqonal politip,

$Ga_{0,5}Fe_{0,25}In_{1,25}S_3$  üçün isə R3m fəza qruplu,  $a=(3,786 \times 2) \text{ \AA}$ ,  $c=36,606 \text{ \AA}$  qəfəs parametrləri olan üç paketli rombedrik politip müəyyən olunmuşdur.

[53, s. 113-115]-də  $Ga_{0,5+X}Fe_{1,5-X}S_3$  ( $X=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) tərkibləri toz rentgen difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir. MS- 46 “*Cometa*” mikrozondu ilə aparılan nümunələrin kəmiyyət kimyəvi analizi göstərdi ki, hazır tərkibdə kükürd atomlarının əhəmiyyətli hissəsi yoxdur.  $Ga_{0,5}Fe_{1,5}S_{2,8}$  kristalı üçün heksoqonal kristal qəfəsin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a=3,65 \text{ \AA}$ ,  $c=29,682 \text{ \AA}$ , P6<sub>3</sub>mc f.qr.. Poliedrlərdə (çoxüzlü) paket strukturu...<sub>h</sub>T<sub>h</sub>O<sub>h</sub>T<sub>h</sub>T<sub>h</sub>B... . x artdıqca qarışıq şəkildə ...<sub>h</sub>T<sub>h</sub>O<sub>h</sub>T<sub>h</sub>B.... struktur tipli ikinci polimorf triqonal faza əmələ gəlir. FeGaS<sub>2,8</sub> teksturasının elektronqramlarına əsasən ikinci fazanın kristal qəfəsinin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a=3.65 \text{ \AA}$ ,  $c=12.03 \text{ \AA}$ , P3m1 f.qr..

[60, s.108]-da FeGaS<sub>2,7</sub>-nin tərkibi elektron difraksiya və rentgen şüalarının difraksiya üsulları ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $Fe^{2+}Fe_{0,84}^{3+}Ga_{1,84}^{3+}S_5^{2-}$  kimyəvi formullu və TOTB struktur tipli fazanın bazasında 2,5% kükürd atomlarının çatışmaması səbəbindən Fe kationlarının valentliyi dəyişir və nəticədə  $Fe^{2+}Fe_{0,5}^{3+}Ga_{1,50}^{3+}S_4^{2-}$  formullu və TOTB struktur tipli digər polimorf faza formalaşır. Bu fazaların elementar özək parametrləri müvafiq olaraq aşağıdakı kimidir:  $a=3.653 \text{ \AA}$ ,  $c=29.736 \text{ \AA}$ , P6<sub>3</sub>mc f.qr. və  $a=3.653 \text{ \AA}$ ,  $c=36.100 \text{ \AA}$ , Rm f.qr.. İkivalentli Fe atomları oktaedrik, üçvalentli Fe və Ga atomları isə tetraedrləri tutur. Bu fazalar c oxuna perpendikulyar olaraq lay-lay dəyişir.

[62, s. 77]-da  $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$  teksturalarının elektronqramlarından  $a=3.931 \text{ \AA}$ ,  $c= 38.769 \text{ \AA}$ , R3m f.qr. kristal qəfəs parametrləri, TOTB struktur tipi və hkkh kükürd anionlarının yığılma növü əldə edilmişdir. T, O və B müvafiq olaraq tetraedr, oktaedr və boş çoxüzlü, h və κ – kükürd təbəqələrinin heksoqonal və kubik paketləridir.

#### §1.2.4. Yuxarıda göstərilən kristalların bəzi fiziki xüsusiyyətləri

İndiyədək laylı kvazi-üçqat halkogenidlərin maqnit, optik və elektrik xassələri kifayət qədər öyrənilməmişdir.  $MnGa_{1,5}Cr_{0,5}S_4$  kristallarında 77-300K temperatur diapazonunda maqnit ölçmələri  $\theta=-88K$  və  $C=4,418 [111]$  ilə paramaqnit davranışı,



oktaedrlərdə yerləşən manqan və xrom atomlarının antiferromaqnit qarşılıqlı təsirlərinin üstünlük təşkil etdiyini göstərir.  $Ga_{1,66}CrS_4$  kristallarında isə [111, s. 1483] (130-300K) temperatur diapazonunda paramaqnit hal  $C=1,83$ ,  $\theta=67^\circ K$  ilə müşahidə edilir ki, bu da əsasən xrom atomları arasında ferromaqnit qarşılıqlı əlaqəni göstərir.

$CdInGaS_4$  kristallarının 80K-də qadağan olunmuş zonasının düz kənarının eni 2.85eV- dur. Bununla belə, sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, bu kristallar yarımkeçiricilərdir və 2,57 eV qiyməti olan düz olmayan kənara malikdirlər [87, s. K69], [209, s. 747; 749-750].  $ZnIn_2S_4$  və  $CdInGaS_4$  kristalları üçün zolaq boşluğunun temperaturdan və hidrostatik təzyiqdən asılılığı [91, s. 747], [209, s.747], [210, s. 291]-da verilmişdir. Bu nəticələr göstərir ki, qadağan olunmuş zonanın eni temperaturun artması ilə azalır və əksinə, artan təzyiqlə artır.(temperaturla tərs, təzyiqlə düz mütənasibdir)

$ZnIn_2S_4$ -ün (III) elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi belə nəticəyə gətirib çıxardı ki, elektrik keçiriciliyinin anizotropiyası üçüncü-dördüncü tərtibə malikdir ( $\alpha \sim 10^3-10^4$ ) [90, s. 595], [89, s. 731]. Müəlliflər bu yüksək anizotropiya fenomenini elektron mikroskoplardan istifadə etməklə müşahidə edilən  $ZnIn_2S_4$ -ün özəkləri arasında tərkib defektlərinin olması ilə izah edirlər. Ancaq Seo və başqaları [194, s. 602], müəyyən etdilər ki, 400-600°C temperatur intervalında  $\alpha$  elektrik keçiriciliyinin anizotropiyası iki ( $10^2$ ) tərtibə malikdir. Oxşar ölçmələr  $CdInGaS_4$  kristallarında [90, s. 595] aparılmışdır və  $\alpha \sim 10$  qiyməti müəyyən edilmişdir.  $CdIn_2S_2Se_2$  kristallarında daşıyıcıların yürüklülüyünə dair dərc edilmiş məlumatlar da elektrik keçiriciliyinin aşağı anizotropiyasından xəbər verir, çünki otaq temperaturunda yürüklülük demək olar ki, keçiriciliyin istiqamətindən asılı deyildir [95, s. 40], [182, s. 369; 374-378]. Bununla belə, c oxuna paralel və perpendikulyar aparılan ölçmələr yürüklüyün əks temperaturdan fərqli xətti artımını göstərir.

Şmidt və Haeuseler [193, s. 585]  $MnIn_2S_{4-x}Se_x$  ( $0,4 \leq x \leq 2,4$ ) monokristallarında fotokeçiriciliyi tədqiq etmişlər.

$CdInGaS_4$  [138, s. 881] və  $Cd_3InGaS_6$  [92, s. 2803] kristallarında fotolüminessent tədqiqatlar aparıldı, burada intensiv yaşıl şüalanma spektrləri müşahidə edildi.

Ədəbiyyatda [1, s. 648], [3, s. 68], [4, s. 2479], [6, s. 14], [7, s. 177], [74, s. 201], [93, s. 231], [103, s. 379], [116, s. 213], [205, s. 595]  $CdInGaS_4$  birləşməsinin elektrik, optik və fotoelektrik xassələrinə dair çoxsaylı məlumatlar verilmişdir.  $CdInGaS_4$  birləşməsi yüksək müqavimətli ( $\rho \sim 10^8 \text{ om}\cdot\text{cm}$ ) [6, s. 14], spektrin görünən oblastında işığa həssas olan n tipli materialdır və otaq temperaturunda spektrin geniş qırmızı oblastında güclü lüminesansiya nümayiş etdirir [129, s. 253].

[1, s. 648], [85, s. K81], [88, s. K31] işində  $CdInGaS_4$  birləşmələrinin İQ və Raman spektrlərinin tədqiqinin nəticələri təqdim edilmişdir. Spektrlərdə (paketlərarası dalğalanmaları xarakterizə edən)  $\omega < 30 \text{ sm}^{-1}$  tezliyinin görünməsindən asılı olaraq, müəlliflər bir paketli (bir laylı) və ya çoxlaylı quruluş təklif edirlər.

[196, s. K77]-də otaq temperaturunda geniş spektr oblastında  $CdInGaS_4$  kristallarında qırmızı fotolüminessensiya müşahidə olunur. [139, s. 2002]-da aşağı temperaturlarda (2.38 eV) əlavə olaraq yaşıl şüalanma da müşahidə edilmişdir. Bu tədqiqatlar [138, s. 881] işində davam etdirilmişdir. Müxtəlif kristallardan alınan spektrlərdə şüalanma intensivliyi bir-birindən çox fərqlənir. Müəlliflər bunu daha çox Cd atomları olan kristalların intensiv yaşıl şüalanmaya malik olması ilə izah edirlər.

## FƏSİL 2

### İYNƏ VƏ PLASTİNKƏ FORMALI TEKSTURALARDAN ALINAN ELEKTRONOQRAMMALARI XATIRLADAN MONOKRİSTAL FİRLANMA ELEKTRONOQRAMMALARI İLƏ $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ VƏ $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ KRİSTALLARININ TƏDQIQI.

**Monokristal təbəqələr kristaltutanın (KT) müstəvisində düz oturur.**

#### §2.1. Giriş. Teksturalar və onlardan elektronların difraksiyası

Çox vaxt kristallar tutacağıın səthi üzərində müəyyən atom koordinat müstəviləri ilə kristallaşırlar. Bu halda sükunətdə olan orta və yüksək sinqoniyalı qəfəslərə malik kristalların nazik monokristal təbəqələrindən alınan elektronogrammalar tərs qəfəsin koordinat müstəvisinə (məsələn:  $hk0$  müstəvisinə) uyğun gəlir. Ona görə də kristal qəfəsin iki parametri asanlıqla təyin edilə bilər. Üçüncü parametri təyin etmək üçün monokristal təbəqəni  $\varphi=90^\circ$  döndərüb çəkiliş aparmaq lazımdır. Belə çəkiliş elektronograf və həmçinin elektron mikroskopun ölü zonasına düşdüynə görə mümkün deyil. Lakin monokristal təbəqəni  $\varphi=70^\circ - 80^\circ$  -yə qədər döndərmək olar. (Vaynşteyn)- də diskret çəkilişlərdən alınan elektronogrammaların araşdırılması təqdim olunmuşdur. Bu zaman tərs qəfəsin ən azı üç müstəvisi çəkilməlidir. Lakin bu da az ola bilər. Monokristal təbəqəyə perpendikulyar istiqamətdə qəfəs parametri adətən böyük olduğundan biz təsadüfən ancaq l-i cüt olan müstəviləri çəkə bilərik və nəticədə təyin etdiyimiz parametr həqiqi qiymətindən iki dəfə böyük alınar. Diskret çəkilişin digər əsas mənfi cəhəti isə ondan ibarətdir ki, belə çəkilişlər zamanı Evald müstəvisi tərs qəfəs düyünlərinin böyük bir hissəsinin mərkəzindən keçmir, bir çox hallarda isə ona ancaq toxunur. Bu halda isə reflekslərin intensivlikləri həqiqəti əks etdirmir.

Kəsilməz (davamlı) elektron fırlanma üsulları bu çatışmamazlıqları aradan götürdü. Belə qanunauyğun yığılmalarla nəticələnən və çox sadə düsturlarla asan araşdırıla bilən (heç bir proqramdan istifadə olunmadan asanlıqla qəfəs parametrləri və fəza qrupları təyin olunur) kəsilməz elektron fırlanma metodları Kazımov və b. tərəfindən yaradılmışdır. Bu halda hesablamalar kor-korənə proqrammaların

ixtiyarına verilmir, heç bir proqramdan istifadə olunmadan asanlıqla qəfəs parametrləri və fəza qrupları təyin olunur. 1994-cü ildə (PED ) presessiya elektron difraksiya metodu və sonrakı illərdə isə başqa metodlar yaradıldı. Ancaq bu metodlar difraksiya məlumatlarının müxtəlif proqrammalar əsasında qeydiyyatı və həmçinin onların araşdırılmasına aid idi. Hal hazırda da araşdırmaların çoxu rentgen şüalarının difraksiyası üçün yazılmış proqrammalar əsasında yerinə yetirilir.

Elektronoqrafın kristaltutanının elektron şüasına perpendikulyar olan müstəvisi üzərində iki istiqamətdə sürüşmələrdən başqa, elektron şüasına perpendikulyar olan ox ətrafında dönmələr və həmçinin şüanın oxu ətrafında fırlanmalar da aparmaq mümkün olduğundan biz tərs qəfəsin istənilən müstəvilərini (əlbətdə, elektronoqrafın ölü zonasına daxil olmayan) çəkə bilərik. Ekranada nazik monokristal nümunədən olan nöqtəvi elektronoqrammanı müşahidə edərək, azimutal fırlanma ilə elektronoqrama üzərində olan istənilən istiqaməti (məsələn, koordinat oxunu) kristaltutanın dönmə oxuna paralel vəziyyətə gətirib, dönmə oxu ətrafında fırlanmalar aparmaq olar. Nəticədə, ekranada tərs qəfəs müstəvilərinin elə yığımlarını alırıq ki, burada seçilmiş istiqamət və onun üzərindəki tərs qəfəs düyünləri müstəvilərin hamısı üçün ümumi olaraq qalır.

Kəsilməz elektron difraksiya metodları ilə nazik monokristal təbəqədən elektronoqrammaların alınması tərs qəfəsin qeydiyyatı (çəkilişi) mümkün olan həcmnin tam qeydiyyatı ilə deyil, tərs qəfəsin simmetriyası nəzərə alınmaqla onun ancaq bir hissəsinin, yəni onun simmetrik asılı olmayan hissəsinin qeydiyyatı ilə aparılmalıdır. Simmetrik asılı olmayan hissədə kristalloqrafik asılı olmayan tərs qəfəs düyünləri yerləşər. Fırlanma bucağının intervalının qiyməti fırlanma oxuna perpendikulyar olan tərs qəfəs müstəvisinin simmetriyasından asılıdır:  $C_4$  və  $C_{2v}$  - üçün  $90^\circ$ ,  $C_{3v}$  və  $C_6$  - üçün  $60^\circ$ ,  $C_{6v}$  - üçün  $30^\circ$ ,  $C_{4v}$  - üçün  $45^\circ$ ,  $C_3$  - üçün  $120^\circ$ ,  $C_2$  - üçün  $180^\circ$ . Əgər tərs qəfəs  $C_{3v}$  və  $C_6$  simmetriyasına malikdirsə  $60^\circ$  intervalında fırlanmalar aparmaqla tərs qəfəsin simmetrik asılı olmayan hissəsinin çəkilişini apara bilərik, sonrakı fırlanmalar isə bu simmetrik asılı olmayan hissənin təkrarından ibarət olacaq və  $360^\circ$  fırlanmada 6 dəfə təkrarlanacaq (təkrarlanma faktoru,  $p = 12$ ).

Aşağı simmetriyalı kristallarda düz və tərs qəfəsin koordinat oxları əsasən üst-üstə düşür. Triklin sinqoniyaya malik qəfəsdə onların heç biri, monoklin sinqoniyaya malik qəfəslərdə isə ancaq  $b$  və  $b^*$  oxlarının istiqamətləri üst-üstə düşür,  $a$  və  $a^*$ ,  $c$  və  $c^*$  oxlarının istiqamətləri isə üst-üstə düşür. Ona görə də tərs qəfəsin  $a^*$  və  $c^*$  oxlarını elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətə gətirmək üçün kristaltutanın (qoniometrin) dörd hərəkəti kifayət deyil. Bunun üçün eyni zamanda birinci dönmə oxunun və elektron şüasının istiqamətlərinə perpendikulyar olan beşinci hərəkət (dönmə) də lazımdır.

Düz (atom) və ya tərs qəfəslərin elektron şüasına perpendikulyar olan oxlarından birinin ətrafında fırlanma zamanı alınan elektronoqrammalar iynə formalı teksturaların düz kəsiyindən alınan elektronoqrammaları xatırladır.

Ortoqonal (düzbucaqlı) kristal qəfəslərə malik olan kristallarda düz və tərs qəfəs müstəviləri üst-üstə düşdüyündən onların koordinat müstəvilərinin (100, 010, 001 və uyğun olaraq- 0kl, h0l, hk0 ) ikisindən elektronoqrammalar almaqla aşağıdakı düsturlarla asanlıqla tərs və düz qəfəs parametrlərini hesablamaq olar:

$$a = 2R_{h00} / 2L\lambda h, \quad b = 2R_{0k0} / 2L\lambda k, \quad c = 2R_{00l} / 2L\lambda l$$

Məsafələrin ölçülmə dəqiqliyini artırmaq üçün düsturlarda simmetrik reflekslər arasındakı  $2R$  məsafəsi götürülür və ona görə də  $L\lambda$  sabiti də 2-yə vurulur.

Ancaq bu texniki cəhətdən çətin işdir. Koordinat müstəvilərindən birini elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətə gətirib elektronoqrama almaqla qəfəsin iki parametrini təyin etmək olar. Qəfəsin üçüncü parametrini təyin etmək üçün isə bu koordinat müstəvisinə perpendikulyar olan müstəvilərdən birindən də elektronoqrama alınmalıdır. Belə çəkiliş isə elektronoqrafın və qoniometrin ölü zonasına düşdüynə görə mümkün deyil. Çəpbucaqlı kristal qəfəslərə malik olan kristallarda isə bu məsələ daha da çətinləşir. (Kazımov) işlərində qəfəs parametrlərinin asanlıqla təyin edilməsi üçün qəfəs düyünlərinin müəyyən qaydalarla (qanunauyğun) yığılmasını və nəticədə isə asanlıqla araşdırılmasını təmin edən fərqli kəsilməz elektron fırlanma metodlarından istifadə olunmuşdur.

Stasionar (hərəkətsiz) monokristal təbəqələri (MT) çəkərkən ola bilər ki tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin Evald müstəvisinə (EM) yalnız toxunması və ya proyeksiyası baş versin. Kristal fırlanıqda EM tərs qəfəsin hər bir düyününün tutduğu bütün həcmdən keçir. Əgər fırlanma müntəzəm şəkildə baş verirsə və reflekslərin üst-üstə düşməsi yoxdursa, fırlanma elektronogramlarında olan reflekslərin intensivlikləri haqqında əldə edilən məlumatlar həqiqətə yaxındır. Təklif olunan sxemlərdə fırlanma (dönmə) bucaqları  $70^\circ$ -dən də çox ola bilər. Ona görə də, nazik MT-lərin müxtəlif fırlanma elektron difraksiya üsulları ilə öyrənilməsi xüsusilə vacibdir.

MT-nin, tədəqə vüstəvisi (TM) üzərində yerləşən ixtiyari oxlar ətrafında (xüsusi halda düz qəfəsin  $a$  oxu ətrafında) fırlanması zamanı (fırlanmadan əvvəl elektron şüaları TM-nə perpendikulyar düşür), TQ- in düyün cərgələri  $hk$  ( $hk=\text{const.}$ ,  $l$ -dəyişiklikləri) EM- də fırlanma oxuna perpendikulyar olan xətlər boyunca qeyd olunurlar. Belə elektronogramlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogramları xatırladır.

Difraksiya şüaları, fırlanma zamanı TQ düyünlərinin qeyd olunduğu, Evald sferasının (hazırkı halda Evald sferasının istifadə olunan hissəsi düzdür və biz onu Evald müstəvisi adlandırırıq) nöqtələrindən keçir və davam edərək. yol, fotoplastinka müstəvisində qeyd olunurlar. Fotoplastinkadakı  $R_{hkl}$  məsafələri Evald müstəvisində  $R_{hkl}/L\lambda$  məsafələrinə uyğun gəlir.

Laylı kristallarda çox vaxt onların fiziki xassələrinə güclü təsir edən müxtəlif kompozision qüsurlar [89, s. 731] və qarışıqlar [57, s. 617], [65, s. 28], [153, s. 906] olur. Bir çox hallarda kristal qəfəs parametrləri  $c$  kiçik olan müxtəlif politip qarışıqlarının difraktoqrammaları, böyük  $c$  parametrlili bəzi politiplərin difraktoqrammaları ilə üst-üstə düşür [153, s. 906]. Bu isə difraktoqrammaların araşdırılmasını çətinləşdirir.

Laylı kristalları tədqiq edərkən, xüsusən də kristallar müxtəlif politiplərin qarışıqından ibarət olduqda, elektron difraksiya üsulları daha səmərəli olur. Müasir nanotexnologiyaların inkişafı müxtəlif difraksiya üsulları ilə əldə edilən ətraflı

quruluş məlumatı olmadan mümkün deyil. Sonuncu səbəb nanonümunələrin öyrənilməsində xüsusi üstünlüklərə malik olan yeni elektron difraksiya metodlarının inkişafını stimullaşdırır [42, s. 602], [59], [154, s. 486].

Tədqiqatlar [65, s. 28], [153, s. 906] göstərmişdir ki, nazik (500 Å-dən az) monokristal təbəqələrdə yalnız bir politip modifikasiya olur. [153, s. 906-909] işində də göstərilmişdir ki, nazik monokristal təbəqələrin tədqiqində yeni fırlanma elektron difraksiya metodundan istifadə qarışıqda bir politip fazanın öyrənilməsini xeyli asanlaşdırır. Əgər qarışıqda bir faza məlumdursa, digərini də məlum etmək asandır.

Struktur təyininin dəqiqliyi və etibarlılığının asılı olduğu elektron difraksiya tədqiqatlarının mühüm aspekti nazik təbəqəli preparatların hazırlanmasıdır. Nazik monokristal təbəqələr qalın kristalın yapışan lentlərlə laylandırılması (soyulması) yolu ilə alınmışdır. Qoniometrin masasında nümunənin fırlanması üçün iki fırlanma oxunun olması nəticəsində (elektron difraksiya diffraktometrləri EG-400 və ER-102M), kristaltutanı, elektron şüası altında, müxtəlif üsullarla döndərərək və fırladaraq iynə və plastinka formalı teksturalardan alınan elektronogrammaları xatırladan monokristal fırlanma elektronogrammaları aldıq [42, s. 602], [59], [154, s. 486]. Elektronogrammalarda kifayət qədər reflekslər yığılı əldə etmək üçün monokristal təbəqəni, kristaltutanın müstəvisində yerləşən və ona perpendikulyar olan, oxlar ətrafında fırlatdıq [42, s. 602], [57, s. 617], [59].

Laylı kristalların elektron difraksiya quruluş analizi praktikasında tez-tez rast gəlinir ki, laylı yarımqeçiricilərin bazal müstəvisi üzərində yerləşən kristal qəfəs parametrlərinin (heksaqonal və triqonal qəfəslərdə  $a$  parametri) qiymətləri bir neçə, bəzən isə onlarla dəfə,  $c$  parametrindən daha azdır. Müvafiq  $c$  oxu bazal müstəviyə perpendikulyar və ya maili ola bilər. Düyün cərgələri  $hk$  ( $h$  və  $k$  sabitdir, yalnız  $l$ -dəyişir) bir-birindən uzaqdır,  $c^*$  oxu boyunca cərgələrdə isə düyünlər sıx yerləşir. Bu vəziyyət monokristal fırlanma elektronogrammalarında  $hk$  düyün cərgələrini ayırd etməyi asanlaşdırır ki, bu da onların indeksləşdirilməsini və son nəticədə elektronogrammaların araşdırılmasını xeyli asanlaşdırır.

Elektron difraksiya nümunələrinin araşdırılmasını çətinləşdirən başqa səbəblərin olduğunu da qeyd etmək lazımdır. Bunlar, monokristal təbəqə kristal tutanın (KT) səthində düzgün yerləşmədiyi (KT-nın səthinə parallel olmayan yerləşmə) və əsas kristalloqrafik müstəvilərin bu səthə müəyyən bucaq altında yerləşdiyi hallardır. Bu məsələ ayrıca nəzərdən keçirilməsini tələb edir.

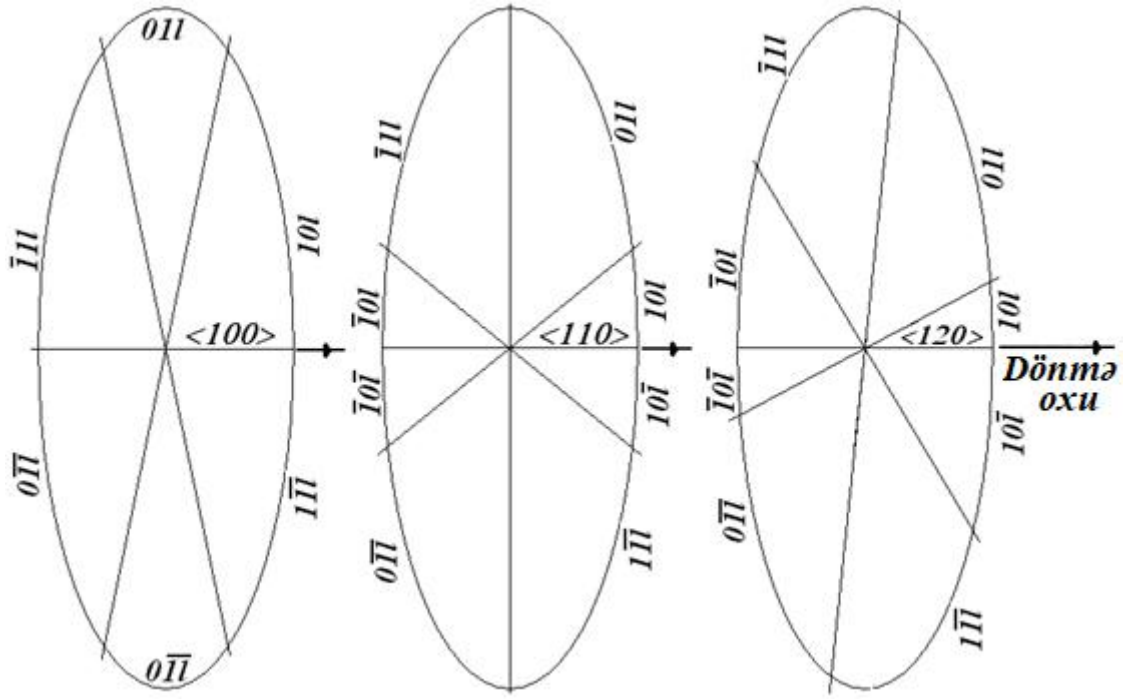
Bu iş monokristal təbəqələrin yeni fırlanma sxemlərinin yaradılmasına və plastinkaformalı teksturaları imitasiya edən (xatırladan, təqlid edən) elektronogrammaların alınmasına, həmçinin bu elektronogrammaların köməyi ilə  $\text{CdInAlS}_4$ ,  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  və  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ -ün monokristal təbəqələrinin kristal quruluşlarının tədqiqinə həsr olunur.

## **§2.2. Kristaltutunun (KT) səthində düz yerləşən nazik MT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma və maili yerləşmiş EM-də tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin qeydiyyatı sxemi**

MT maili düşən elektron şüası altında fırlandıqda, düyün cərgələrinin müxtəlif hissələri ellipslərin müxtəlif hissələri (məsələn: 10, 01, , , və ) Evald müstəvisində ellipslərin müxtəlif hissələri boyunca qeyd olunurlar. Düyün cərgələrinin hansı hissələrinin, ellipslərin hansı hissələrində qeyd olunacağı isə əsasən tərs qəfəsin  $hk0$  müstəvisi üzərində yerləşən dönmə oxunun vəziyyətindən asılıdır. Qeydə alınmış düyünlərin say həddi dönmə bucağı  $\varphi$ -nin və fırlanma bucağı  $\omega$ -nin qiymətlərindən asılıdır. Fırlanma bucağının ( $\omega$ ) qiymətindən asılı olaraq, TQ -in düyünləri bir-biri ilə üst-üstə düşə bilər.  $\omega \leq 60^\circ$  olduqda kiçik  $h, k$  qiymətlərində heksaqonal tərs qəfəsin düyünləri üst-üstə düşür. Evald müstəvisində ellipslər boyunca müxtəlif düyün cərgələrinin yalnız müxtəlif hissələri qeyd olunur.

Heksaqonal quruluşa malik kristalların MT-dən alınan elektronogrammalarda düyün cərgələrinin (seriyaların) hamısında reflekslərin intensivliyi eyni olmalıdır və ona görə də, bu halda, hansı düyün cərgələrinin ellipslərin hansı hissələrində yerləşməsinin əhəmiyyəti yoxdur. Triqonal quruluşa malik kristalların monokristal təbəqələrindən alınan elektronogrammalarda isə üç





**Şəkil 2.2.1. Heksaqonal kristalın nazik monokristal təbəqəsindən (MT) alınan, maili tekstura tipli, fırlanma elektroqramlarının sxemləri. MT krisaltutunun səthində düz şəkildə yerləşir. Müxtəlif oxlar (100, 110 və 120) ətrafında dönmə və ardıcıl fırlanmalarda, ellipslər boyunca EM-də müxtəlif düyün cərgələrinin müxtəlif hissələrinin qeydiyyatı.**

seriya  $10l, \bar{1}1l$  və  $0\bar{1}l$ , həmçinin  $01l, \bar{1}0l$  və  $1\bar{1}l$  reflekslərinin intensivlikləri eyni olmalıdır. Maili teksturadan alınan elektroqramlarda olan reflekslərin təcrübi intensivliklərinin qiymətləri bir seriyaya aid olan reflekslərin hesablanmış intensivliklərinin qiymətlərini (məsələn  $\dot{I}_{10l}$ ) altıya vurularaq müqayisə olunurdu. İndiki halda isə reflekslərin indekslərini dəqiqləşdirmək üçün reflekslərin təcrübi intensivlikləri  $\dot{I}_{10l}$  və  $\dot{I}_{01l}$  təqdim olunan modellər üçün hesablanmış  $\dot{I}^h_{10l}$  və  $\dot{I}^h_{01l}$  qiymətləri ilə ayrı-ayrılıqda müqayisə etmək lazımdır.

$\omega \leq 60^\circ$  olduqda fırlanma oxundan (tərs qəfəsin  $c * oxu$ ) eyni məsafədə yerləşən müxtəlif düyün cərgələrinin müxtəlif hissələri (məsələn:  $10, 01, \bar{1}1, \bar{1}0, 0\bar{1}$  və  $1\bar{1}$ ) hər biri digəri ilə üst-üstə düşmədən ellipslərin müxtəlif hissələrində toplanırlar. Heksaqonal quruluşlarda bütün bu qeyd olunmuş reflekslər seriyaları eyni intensivliyə malikdirlər, lakin triqonal və romboedrik quruluşlarda isə qeyd olunan

reflekslər seriyalarının intensivlikləri fərqlidir və buna görə də ellipsin hansı hissəsinin hansı sərəya aid olduğunun xüsusi əhəmiyyəti var. Bu, reflekslərin intensivliklərinin təcrübi qiymətlərini seçilmiş quruluş modelləri üçün onların hesablanmış qiymətləri ilə müqayisə etməklə müəyyən edilə bilər.  $\Omega$  ( $\omega > 60^\circ$ ) bucağının qiymətinin artması ilə müxtəlif düyün cərgələrinin müxtəlif hissələri bir-biri ilə üst-üstə düşməyə başlayır. Heksaqonal quruluşa malik kristallar üçün  $\omega = 360^\circ$ -də 10l, 11l, 20l və s. kimi reflekslər seriyaları üçün təkrarlanma əmsalı 6-dır və 21l (21l, 12l, 3) l, 3 l, 12l, 21l, 3l, 3l, 12l, 21l, 3l, 3l) və s. reflekslər seriyaları üçün isə 12-ə bərabərdir. Bu halda yalnız bir reflekslər seriyalarının intensivliyini hesablamaq və onları təkrarlanma əmsalına vurmaq (müvafiq olaraq 6 və ya 12) və sonra isə bu reflekslərin intensivliklərinin qiymətlərini onların təcrübədən alınan qiymətləri ilə müqayisə etmək lazımdır.

Dönmə oxunun vəziyyətindən asılı olaraq, monokristal təbəqə (MT) firlandıqda EM-də ellipslər boyunca əvvəlcə bir düyün cərgəsinə aid olan reflekslərin bir hissəsi, sonra isə digər düyün cərgələrinə aid olan reflekslərin digər hissələri qeydə alınır. MT düz olaraq kristaltutanın (KT) müstəvisində yerləşirsə, düyün cərgələri KT-nın müstəvisinə perpendikulyardır və buna görə də EM-də ellipslər boyunca bir-birini əvəz edir. Əgər MT kristaltutanın müstəvisinə bucaq altında yerləşirsə, hk0 düyünləri KT-nın müstəvisindən fərqli hündürlüklərdədir və düyün cərgələri KT-nın müstəvisinə perpendikulyar deyil. Bu halda, vizual qiymətləndirmə ilə müəyyən edilə bilər ki, ellipslər üzərindəki reflekslər arasındakı məsafələr pozulur ki, bu da səhv olaraq kristal qəfəsin aşağı simmetriyasını göstərir. Əslində isə reflekslərin radius vektorlarının uzunluqları dəyişmir. Ona görə də reflekslərin ellipslərin kiçik oxundan olan hündürlükləri azaldıqda, reflekslər ellipslərin böyük oxundan daha da uzaqlaşır və ellipslərin xəttindən kənar qalır (və tərsinə).

### **§2.3. Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi**

Hazırkı tədqiqatlarda nazik monokristal təbəqələr, düz səthi ilə metal tora və ya şaybaya yapışdırılmış qalın kristallardan yapışan lentlərlə lay-lay qopardılaraq alınmışdır. Giriş deşiyinin diametri təxminən 0,8-1 mm və çıxış deşiyinin diametri isə

təxminən 1.5-2 mm olan şaybalar kristaltutanın səthinə paralel yerləşdirilmişdir. Monokristal təbəqə iki cür yerləşmə halında öyrənildi: kristal tutanın müstəvisində və ona müəyyən bir bucaq altında yerləşdikdə.

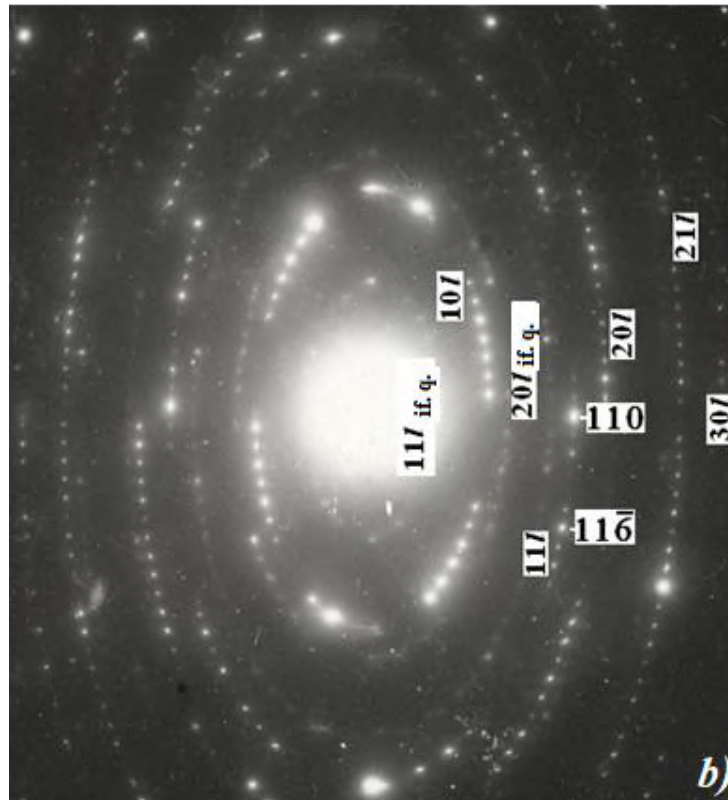
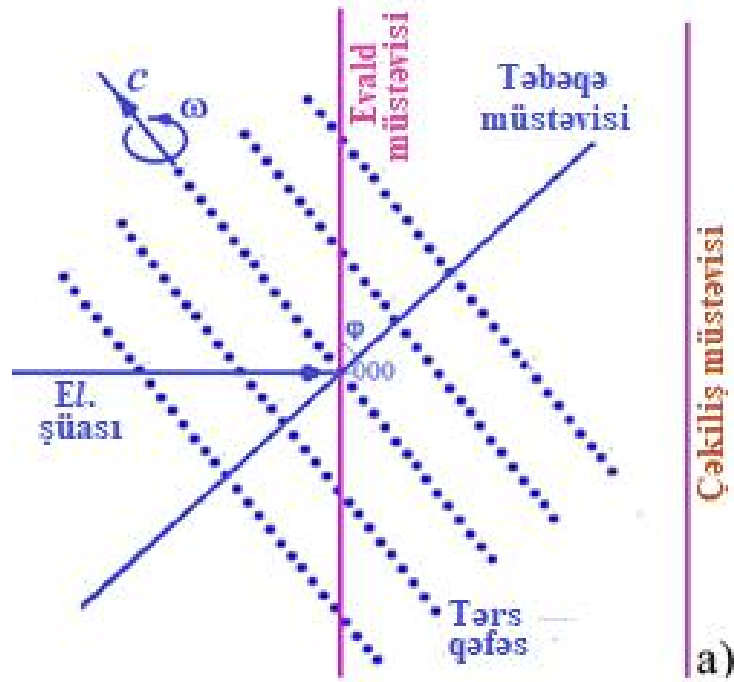
### **§2.3.1. CdInAlS<sub>4</sub>-ün monokristal təbəqəsinin elektronografik tədqiqi.**

CdInAlS<sub>4</sub> –ün monokristal təbəqələri yuxarıda göstərilən üsulla kristal tutucunun səthində alınmışdır. Ona görə də kristaltutan, düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətə nisbətən  $\varphi$  bucağı qədər döndərilmiş, öz müstəvisinin normalı ətrafında fırlanıqda tərs qəfəsin hk0 düyünləri ((hk0) müstəvisi üzərində yerləşən) elektronogrammada ellipslərin kiçik oxu boyunca qeyd olunacaq və eyni Laue zonasına aid digər düyünlər isə - ellipslərin kiçik oxuna paralel lay xətlərində qeyd olunacaqlar. Elektronogrammalar 75 kV sürətləndirici gərginlikdə ER-102M elektronografında alınmışdır.

Şəkil 2a- da plastinka formal teksturadan maili alınmış elektronogrammaları xatırladan monokristal fırlanma elektronogrammalarının alınma sxemi göstərilmişdir. Monokristal təbəqənin döndərilməsi tərs qəfəsin hk0 müstəvisi üzərində yerləşən və düşən elektron şüasına perpendikulyar olan oxlar ətrafında aparılır. Gördüyünüz kimi, Evald müstəvisi (EM) və çəkiliş müstəvisi (ÇM) bir-birinə paraleldir. Ona görə də  $L\lambda$  miqyası elektronogrammalarda bütün istiqamətlərdə saxlanmalıdır. Burada L nümunədən foto lövhəyə qədər olan məsafədir (ÇM-nə qədər),  $\lambda$ - düşən elektronların dalğa uzunluğudur.

Şəkil 2b.-də CdInAlS<sub>4</sub> –ün nazik monokristallik təbəqəsindən alınan elektronogramma göstərilmişdir. Burada monokristallik təbəqə düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən  $\varphi \approx 60^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra ekspozisiya zamanı təbəqə müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega \approx 45^\circ$  bucağı qədər fırladılır. Müxtəlif reflekslər seriyalarının bir-birinin üzərinə düşdüyü maili teksturadan alınan elektronogrammalardan fərqli olaraq, bu halda onlar müxtəlif seriyalar bir-birindən ayrılırlar. Difraksiya nümunələrinin araşdırılması maili

teksturadan alınan elektronogrammalar üçün olan məlum düsturlardan istifadə etməklə aparılmışdır [46, s. 312]:



Şəkil 2.3.2 a) tərs qəfəsin(TQ) fırlanması və onun düyünlərinin Evald müstəvisi üzərində yığılma sxemi. Burada,  $\omega$  fırlanma bucağı,  $\varphi$ - nazik monokristal təbəqənin və həmçinin TQ-sin, difraksiyanın çəkilişinə qədər dönmə bucağı, b) CdInAlS<sub>4</sub>-ün nazik monokristal təbəqəsindən alınan fırlanma elektronogramması ( $\varphi = 60^\circ$ ,  $\omega = 45^\circ$ ).

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

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

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

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

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

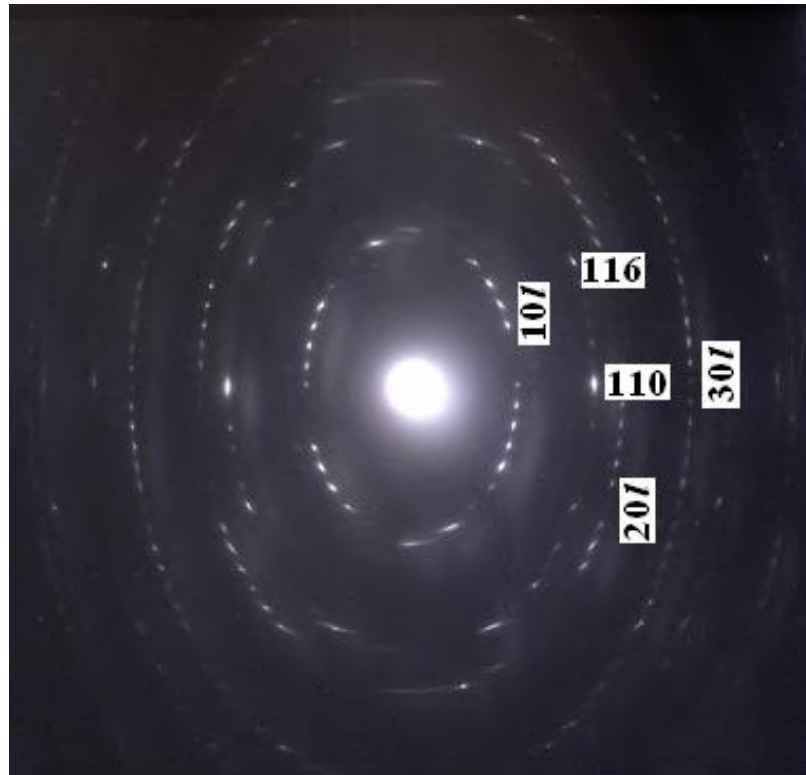
Əsas kristal qəfəsin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 3,87 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,65 \text{ \AA}$ , f.qr.  $P6_3mc$ . "Zəif" (birinci, üçüncü, dördüncü, yeddinci, səkkizinci və digər) ellipslərdə yerləşən reflekslər yalnız  $A_{\text{super}} = \sqrt{3} a$  parametrlili super qəfəsə aiddir.

Parametr  $c = 24,65 \text{ \AA}$  səkkiz sıx yığılmış kükürd qatının qalınlığına uyğundur. Məlum olduğu kimi [158, s. 705],  $11\bar{2}l$  seriyasında ikinci güclü refleks, yəni refleks  $11\bar{2}6$  quruluş tipini təyin edən indigator- refleksdir.  $l = 6 = 2 \times 3$  -in qiyməti elementar qəfəsin iki  $TO\bar{T}B$  tipli paketdən ibarət olduğunu göstərir, burada,  $O, T$  və  $\bar{T}$  - müvafiq olaraq oktaedr və bir-birinin əksi istiqamətdə yönəlmiş iki tetraedr laylarıdır,  $B$ - laylararası (paketlərarası) boşluqdur. Bu politip ikipaketli heksaqonal  $ZnIn_2S_4(II)a$  [37, s. 422] politipinin izostruktur analogudur. Kükürd anionlarının yığılma növü  $hhkh$ -dir, burada  $h$  və  $k$  -təbəqələrin müvafiq olaraq heksaqonal və kubik yığılmasıdır.

### **§2.3.2. $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ -ün nazik monokristal təbəqələrinin fırlanma elektron difraksiya metodu ilə tədqiqi.**

[27, s. 854], [54, s. 230]-də  $Fe-Ga-In-S$  sisteminə daxil olan bəzi kompozisiyalar Bridgman üsulu və  $I_2$  daşıyıcı kimi istifadə olunmaqla kimyəvi nəql reaksiyası ilə sintez edilmiş və Debay-Şerrer metodu ilə (ovuntudan difraksiya

metodu) tədqiq edilmişdir. O cümlədən müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ga}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{InS}_3$ ,  $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$  və  $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{InS}_3$  kristalları təmiz bir paketli triqonal (1T) politiplərdən ibarətdir;  $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$  kristalları əsas faza olan 3R (üç paketli romboedrik) və az miqdarda bir paketli fazanın qarışıqlarında təşkil olunub,  $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{InS}_3$  kristalları isə 3R politipinin (əsas faza) və az miqdarda iki paketli fazanın qarışıqlarından ibarətdir. Bu politiplər TOTB struktur tiplərinə aiddir. Burada T və O- yuxarıda olduğu kimi, müvafiq olaraq, tetraedrik və oktaedrik təbəqələr, B- isə pakrtlərarası boşluqdur. İkinci fazalar çox az miqdarda olduqlarına görə debayeqrammalarda onlardan ancaq iki və ya üç refleks olur. [67, s. 129]-da təqdim olunmuş yüksək keyfiyyətli tekstura elektronogrammaları göstərdi ki,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{InS}_3$  nümunəsi təmiz 1T politipi,  $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$  və  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  nümunələri isə təmiz 3R politipləridir.



**Şəkil 2.3.3  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ -ün nazik monokristal təbəqələrindən alınan fırlanma elektronogrammaları ( $\varphi = 40^\circ$ ,  $\omega = 45^\circ$ ).**

Bu işdə  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  –ün altı nazik monokristal təbəqə nümunəsi alınmışdır. Elektronogrammalar əvvəllər işlənib hazırlanmış fırlanma elektron difraksiya metodundan istifadə etməklə alınmışdır. Qalınlığı 50 nm-dən az olan təbəqələr tədqiq edildiyi üçün bir fazanı digərindən ayırmaq mümkün oldu. Bütün nümunələrdən yalnız birinin yeni ikipaketli heşaqonal (2H) politip olduğu ortaya çıxdı (Şəkil 3). Qalan nümunələrin üçpaketli romboedrik politip 3R olduğu aşkar olundu. Bu politip növbəti fəsildə təqdim olunacaq.

Şəkil 3-də düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi = 40^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra, təbəqə müstəvisinə olan normal ətrafında  $\omega = 45^\circ$  bucağı qədər fırladılan nazik monokristal təbəqədən alınan elektronogramma göstərilmişdir. Göründüyü kimi, elektronogramma kristal quruluşun simmetrik asılı olmayan hissəsini əhatə etmir. Sadəlik üçün şəkildə  $i$  indeksləri buraxılıb. Ellipslərin kiçik oxunda yerləşən reflekslər arasındakı  $R_{hk0}$  məsafələrinin  $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$   $=R_{100}:R_{110}:R_{200}:R_{210}$  nisbəti kristal qəfəsin heşaqonal olmasını təyin etdi.

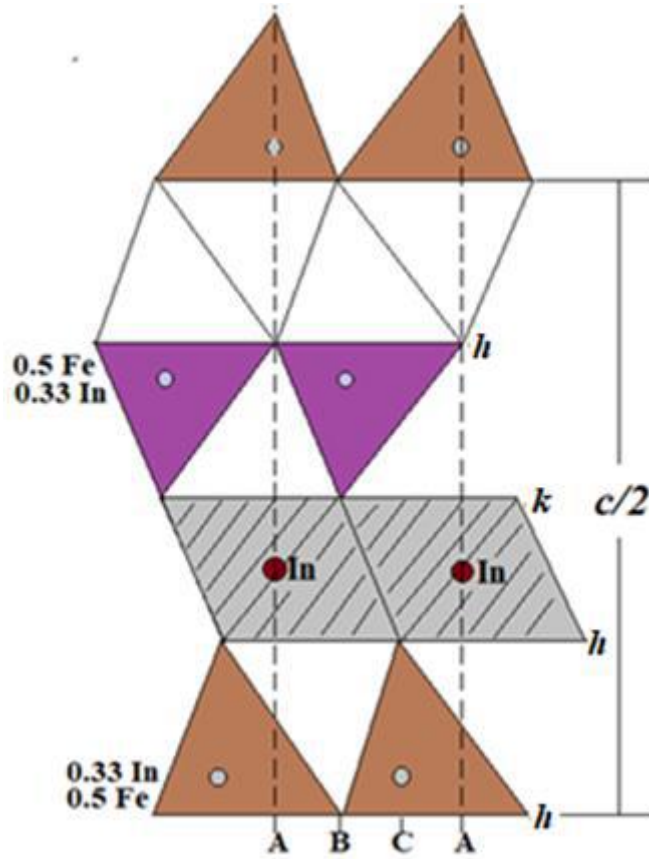
Tədqiq olunan kristalın fəza qrupu müəyyən reflekslərin sönmələri ilə təyin edilir. Kristalın yayım (translyasiya) qrupunu (Brave qəfəslərini) təyin edən sönmələr tərs qəfəs fəzasında müxtəlif düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə xarakterizə olunur. Tədqiq olunan kristallarda sürüşmə müstəvi simmetriyasının olmasını xarakterizə edən sönmələr ancaq tərs qəfəsin (hk0), (0kl), (h0l) və yaxud ((hhl) müstəviləri üzərindəki düyünlərdə ola bilər. Kristallik quruluşda vint oxu simmetriyasının olması isə tərs qəfəs oxlarının üzərindəki düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə əlaqədardır.

Birinci ellipsdə (seriya  $10\bar{1}l$ ) yerləşən reflekslər arasındakı  $R_{10l}$  məsafələrindən qəfəs parametrləri  $a = 3,78$  və  $c = 24,44$  Å, 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  $R_{11l}$  məsafələrinə əsasən, paketlərin qalınlığı (12,22 Å) və bu seriyadakı ikinci güclü

refleks  $11\bar{2}6$  -nın  $l = 6$  indeksinə görə TOTB quruluş tipi müəyyən olundu [158, s. 705].

Paketlər hər iki tərəfdən tetraedrik (T) layların birləşdiyi mərkəzi oktaedrik (O) laylardan ibarətdir və sonuncu paketlərarası lay boşdur (B). Quruluş vahidinin TOTB, TOTTB və TTOTTB paketlərindən biri olduğu quruluşlarda pakətdən pakətə keçidlər  $hh$  tipinə uyğun olaraq həyata keçirilir, yəni, paketlərin təpə hissələrində (düyünlərində) yerləşən anionlar  $hh$ -ə görə qablaşdırılır. Bunu və N.V Belovun sıx yığılma haqqında vacib qaydalarını nəzərə alaraq [18, s. 88], müəyyən edilmişdir ki,  $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$  kristalında kükürd anionları  $hhkh$  tipi ilə yığılır. Hər bir ionun ion radiuslarının ölçülərini və valentliklərini nəzərə alaraq, təklif etdiyimiz quruluş modellərində üçvalent indium ionlarının bir hissəsi oktaedrlərdə, qalan ionlar isə tetraedrlərdə yerləşir. Şəkil 4-də  $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ -ün 2H politipinin kristallik quruluşunun  $(11\bar{2}0)$  müstəvisinə proyeksiyası göstərilmişdir, harada ki, anionlar  $A(0; 0)$ ,  $B(1/3; -1/3)$  və  $C(-1/3; 1/3)$  kimi sıx yığılmanın xüsusi mövqələrini tutur, kationlar isə anionların yaratdığı tetraedr (T) və oktaedrlərin (O) mərkəzlərində paylanırlar.  $10\bar{1}l$  və  $\bar{1}01l$  reflekslərin təcrübi intensivliklərinin ( $I_{tac}$ ) onların modellər üçün hesablanmış qiymətləri ilə müqayisəsi təklif olunan modelin düzgünlüyünü göstərdi.





**Şəkil 2.3.4.  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$  -ün ikipaketli heksaqonal (2H) politipinin kristal quruluşunun  $(11\bar{2}0)$  müstəvisinə proyeksiyası.**

$\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$  kristalında kükürd atomları  $(1/3; -1/3; -0,125)$  və  $(-1/3; 1/3; -0,042)$ ,  $(1/3; -1/3; 0,042)$ ,  $(0; 0; 0,125)$  mövqələri, tetraedrlərdə yerləşən kationlar  $(-1/3; 1/3; -0,104)$  və  $(1/3; -1/3; 0,104)$  mövqələri və oktaedrlərdə yerləşən indium kationları isə  $(0; 0; 0)$  mövqələri tutur.

Bu politip  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})a$  [37, s. 422] və  $\text{CdInGaS}_4$  [65, s. 28], [153, s. 906] kristallarının 2H politipinin izostruktur analogudur.

### **§2.3.3. $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$ -ün nazik monokristal təbəqələrinin elektronqrafik tədqiqi.**

Adətən müxtəlif politiplərin qarışıqlarından ibarət olan laylı kristalların ovuntuları və ya qalın nümunələri müxtəlif difraksiya üsulları ilə öyrənilir: rentgen, elektron, neytron və s. Qalınlığı  $500\text{Å}$ -dən az olan nazik monokristal təbəqələr isə yalnız təmiz politiplərdən ibarətdir

Sukunətdə olan monokristal təbəqələri (MT) çəkərkən tərs qəfəs (TQ) düyünlərinin Evald müstəvisinə (EM) yalnız toxunması və ya proyeksiyası baş verə bilər. Kristal fırlanıqda, EM-si tərs qəfəsin hər bir düyününün tutduğu bütün həcmdən keçir. Əgər fırlanma bərabər sürətlə baş verirsə və reflekslərin bir-birini örtməsi yoxdursa, reflekslərin intensivlikləri haqqında əldə edilən məlumatlar həqiqətə yaxındır. Təklif olunan sxemlərdə fırlanma bucaqları (dönmələri)  $70^\circ$ -dən çox ola bilər. Ona görə də, nazik MT-lərin müxtəlif fırlanma elektron difraksiya üsulları ilə öyrənilməsi xüsusilə vacibdir.

Monokristal təbəqə onun müstəvisi üzərində yerləşən hər hansı oxlar ətrafında (xüsusən də düz qəfəsin  $a$  oxu ətrafında) fırlanıqda (fırlanmadan əvvəl, elektron şüaları təbəqə müstəvisinə perpendikulyar düşür), tərs qəfəsin düyün sıraları  $hk$  ( $hk = \text{const.}$ ,  $l$ -dəyişiklikləri) EM-si üzərində fırlanma oxuna perpendikulyar olan xətlər boyunca PE-də qeydə alınır. Belə elektronogrammlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammları xatırladır.

İynə formalı teksturanın tutacaq üzərində yerləşən oxu atom qəfəsinin oxu olduqda ondan alınan elektronogrammada lay xətləri olacaq, əks hallarda isə lay xətləri olmayacaq. İynə formalı teksturanın Evald müstəvisi ilə kəsiyi  $\varphi = 90^\circ$  qiymətində olduğundan onun araşdırılması daha da asanlaşır (bu onunla əlasqədardır ki, tərs qəfəsin maili deyil, düz kəsiyi alınır).

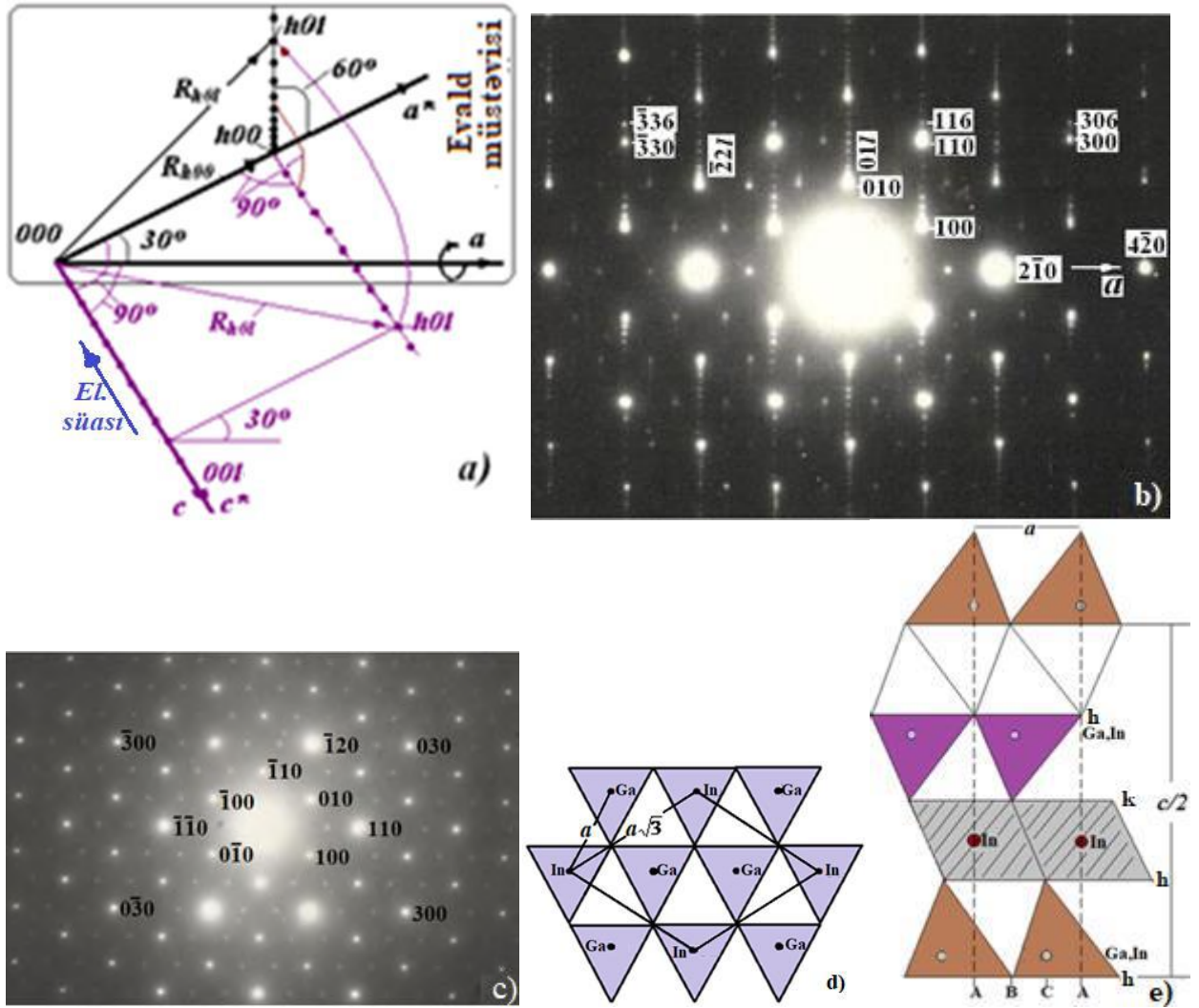
Yuxarıda qeyd olunan kəsilməz monokristal fırlanma metodunda isə fırlanma oxunun istiqamətini və onun EM-si ilə kəsiyinin növünü də biz özümüz seçirik, və ona görə bizim kəsilməz monokristal fırlanma metodu ilə aldığımız elektronogrammlarda lay xətləri alınır.

Difraksiya şüaları Evald sferasının  $o$  nöqtələrindən keçir ki, (hazırkı halda Evald sferasının istifadə olunan hissəsi düzdür və buna görə də biz onu Evald müstəvisi adlandırırıq), harada ki MT-nin fırlanması zamanı tərs qəfəs düyünləri qeydə alınıb, sonra isə davam edərək fotoplastinka lövhəsinin müstəvisində qeyd olunurlar. Fotoplastinkadakı  $R_{hkl}$  məsafələrinə Evald müstəvisində  $R_{hkl} / L\lambda$  məsafələrinə uyğun gəlir.

[5, s. 19] işində  $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3$  kristalının qəfəs parametrləri  $a = 3.816 \text{ \AA}$ ,  $c = 36.793 \text{ \AA}$ , f.gr.  $R3m$ , quruluş tipi.  ${}_hT_kO_kT_h$  olan üçpaketli rombedrik  $3R$  politipinin kristal quruluşu verilmişdir.

Nazik MT-lər qalın kristalın yapışan lentlə soyulması (laylandırılması) yolu ilə əldə edilmişdir. Elektron difraksiya nümunələri  $V=350 \text{ kV}$  sürətləndirici gərginlikdə EG-400 elektron difraksiya qeyd cihazında əldə edilmişdir. Sadəlik üçün  $R_{hkl}$  vektorlarına olan  $1/L\lambda$  vurğusu fırlanma sxemindən çıxarılmışdır (şəkil 4a). Qeyd etmək lazımdır ki, şəkildəki rəngli xətlər düyün cərgələrini və tərs qəfəs vektorlarını göstərir. Qara xətlər fırlanmanın başlanğıcında mövqeləri Evald müstəvisi (PE) ilə üst-üstə düşən vektorları və düyünləri və fırlanmadan sonra EM-də qeydə alınan düyünləri və vektorları göstərir.

Tərs qəfəsin  $h0l$  ( $h=\text{const.}$ ,  $l$ -dəyişir, rəngli düyünlər) düyün cərgələri mövqeləri EM-si ilə üst-üstə düşən  $R_{h00}$  radius-vektorlarına ( $h$ -dəyişir, qara xətlər) perpendikulyardır. Ona görə də,  $R_{h00}$  ( $h$ -dəyişir, qara xətlər), onun və  $h0l$  ( $h=\text{const.}$ ,  $l$ -dəyişir, rəngli düyünlər) düyün cərgələrinin əsasında qurulmuş, hər bir düzbucaqlı üçbucağın ümumi kateti,  $R_{h0l}$  (rəngli düyünlər) düyünlər isə bu düzbucaqlı üçbucaqların hipotenuzalarıdır.  $h0l$  düyün cərgələrinin EM-də qeydə alınmış  $R_{h0l}$  ( $h, l = \text{const.}$ ,  $l$ -dəyişir, qara xətlər) vektorlarının uzunluqları dəyişməz qalır. Ona görə də şəkildə üçbucağın düzbucaqlı olmamasına (bucaq  $120^\circ$ ) baxmayaraq (şək. 5a, b.), Pifaqor teoremi hələ də tətbiq oluna bilər [153, s. 906], [154, s. 486].



Şəkil 2.3.5. a) Heksaqonal kristalın (rəngli düyünlər) tərs qəfəsinin düyün cərgələrinin düzülüşü və düz qəfəsin  $a$  oxu ətrafında fırlanma zamanı onların Ewald müstəvisində (qara düyünlər) qeydiyyatı. Elektron şüası fırlanma oxuna perpendikulyardır, b) və c)  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_3$ -ün 2H politipində elektronogrammlar: b) bu sxemə ((a) sxeminə) uyğun olaraq fırlanma elektronogramması, c) tərs qəfəsin  $hk0$  müstəvisinə uyğun gələn elektronogramma, d) yuxarı tetraedrlər layının quruluşunun  $c$  oxu istiqamətində proyeksiyası. e) 2H politipinin kristal quruluşunun  $11\bar{2}0$  müstəvisinə proyeksiyası.

Laylı kristalların hamar səthləri metal setka və ya şaybanın (halqa) səthinə yapışdırılır və onlardan yapışqan lentlə soyularaq (laylandırılaraq) nazik MT-lər alınır. Şaybalar tam olaraq kristaltutanın (KT) səthinə yerləşdirilir və elektron şüasının təsiri altına, KT-nın fırlanması ilə asanlıqla araşdırıla bilən elektronogrammlar alınır. Bu fırlanma elektronogrammları iynəformalı (iynəvari) teksturalardan alınan elektronogrammları xatırladır [57, s. 617], [65, s. 28].

Şəkil 5b-də  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$  –ün monokristal təbəqəsinin düşən elektron şüasına (EŞ) perpendikulyar yerləşmiş düz qəfəsin  $a$  oxu ətrafında fırlanması nəticəsində əldə edilən elektronogramma göstərilmişdir. Qeydiyyat tərs qəfəsin  $hk0$  müstəvisindən (MT müstəvisi) başladığına görə bu müstəvinin EŞ altında kifayət qədər gecikməsinə səbəb olub. Müxtəlif düyün cərgələri (reflekslər seriyası) ayrı-ayrılıqda çıxır, lakin hər bir  $hk$  ( $h, k = \text{const}, l$ - dəyişilir) düyün cərgəsində  $l$ -lərinin qiymətləri kiçik olan düllünlər birləşir. Birləşən düyünlərin sayı  $c^*$ - nin qiymətindən və  $hk$  düyün cərgəsinin fırlanma oxundan ( $a$  oxundan) məsafəsindən asılıdır.

Elektronogrammaların araşdırılması maili tekstura üçün yuxarıda verilən düsturlarla yerinə yetirilmişdir [46, s. 312].

İkinci ellipsdə (seriya  $11\bar{2}l$ ) ikinci güclü refleks  $l = 6 = 2 \times 3$  olan refleksdir. Burada, 2-paketlərin sayını,  $m = 3$  isə paketlərin TOTB tipini göstərir [158, s. 705]. Kristal qəfəsin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 3,82\text{Å}$ ,  $c = 24,53\text{Å}$ .

$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$ -ün iki paketli politiplərinin kristal quruluşlarının modelləri  $\text{CInGaS}_4$  –ün iki paketli triqonal (2T) və iki paketli heksaqonal (2H) politiplərinin kristal quruluşlarına oxşarlığa əsaslanaraq qurulmuşdur [65, s. 28-30], [69, s. 19-20].

1. ... $A_b B_c A_a B_B A_B B_c A_a B_B$ ...
2. ...  $A_b B_c A_a C_B A_c C_b A_a B_B$ ...

Harada, A, B, C- kükürd anionlarının sıx yığılmada mövqeləri, a, b, c - Ga və In kationlarının kükürd anionlarının əmələ gətirdiyi tetraedrlər və oktaedrlərdə müvafiq mövqeləri, b-boş laydır.

Elektronogrammada (şək. 5b)  $l \neq 2n$  tip sönmələrin olması birinci modeli, iki paketli triqonal politipi aradan çıxarır.

İntensivliklərin qiymətləri vizual olaraq müəyyən edilmişdir. Quruluş faktorlarına (amplitudlarına) keçid aşağıdakı düsturla aparılmışdır [22, s.314]:

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 P d_{hko} d_{hkl}$$

Burada:  $I_{hkl}$  - reflekslərin lokal intensivliklərinin qiyməti;  $F_{hkl}$  –struktur (quruluş) faktoru; P - təkrarlanma faktoru (əmsalı); d – müstəvilər arası məsafə.

Quruluş faktorlarının (amplitudlarının) hesablanmış qiymətlərinin təcrübi intensivliklərlə müqayisəsi (atomların koordinatları çoxüzlülərin mərkəzlərinin mövqelərinə uyğundur) quruluş modelinin düzgün seçildiyini göstərdi.

Cədvəl 5.

Ga<sub>0,8</sub>In<sub>1,2</sub>S<sub>3</sub>-ün ikipaketli heksaqonal(2H) politipində atomların koordinatları.

Atomlar	Atomların kordinatları 2H Ga <sub>0,8</sub> In <sub>1,2</sub> S <sub>3</sub>		
	x/a	y/b	z/c
S <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,062
S <sub>2</sub>	0,333	0,667	0,194
S <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,500
S <sub>4</sub>	0,667	0,333	0,438
In, Ga	0,667	0,333	0,250
In	0,333	0,667	0,094
Ga, In	0,000	0,000	0,406

Nazik monokristal təbəqələrdən alınan elektronogrammalarda zəif ifratquruluş refleksləri var (şək.5c). Müəyyən edilmişdir ki, bu zəif reflekslər  $a$  parametrinin  $\sqrt{3}$  dəfə böyüməsinə uyğundur  $a_{i,q} = \sqrt{3} a$ .

Qallium indiumla əvəz olunduqda laylarda kükürd atomlarının valentlik balansında dəyişiklik olmur. Bu halda onların ionlarının radiusları əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. İndium atomları (ion radiusu- 0,92Å) oktaedrik layların oktaedrlərində, qalium atomları (ion radiusu - 0,62Å) və qalan indium atomları isə yuxarı və aşağı tetraedrik layların tetraedrlərində yerləşir. Bunu nəzərə alaraq, ifratquruluş reflekslərinin təbiətinin daha inandırıcı izahı, yuxarı (və yaxud aşağı) tetraedrik laylarda tetraedrlərin 2/3-nin qallium atomları, 1/3 hissəsinin isə indium atomları tərəfindən tutulması oldu. (Şəkil 5d).

Yeni ikipaketli 2H politipinin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 3.82\text{Å}$ ,  $c = 24.53\text{Å}$ , f. qr. P6<sub>3</sub>mc və quruluş modulu ... <sub>h</sub>T<sub>h</sub>O<sub>k</sub>T<sub>h</sub>B..., eləcə də ifratqəfəsin

parametri:  $A = \sqrt{3} a$ . Harada ki, T və O, müvafiq olaraq, iki ölçülü tetraedrik və oktaedrik laylardır, B- boş paketlərarası lay, h və k müvafiq olaraq kükürd təbəqələrinin heksaqonal və kubik yığılmasıdır. Şəkil 4e  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$ -ün iki paketli heksaqonal (2H)  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$  politipinin kristal quruluşunun  $(11\bar{2}0)$  müstəvisinə proyeksiyasını göstərir.  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$ -ün 2H politipi  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})a$  [37, s. 422] və  $\text{CdInGaS}_4$  [65, s. 28] kristallarının 2H politiplərinin izostruktur analoqudur.

## §2.4. NƏTİCƏ

Plastinka formalı teksturalardan maili alınan elektronogrammları xatırladan monokristal fırlanma elektronogrammlarından aşağıdakı kristalların fəza qrupları  $P6_3mc$  olan 2H politipləri müəyyən edilmişdir:  $\text{CdInAlS}_4$  ( $a = 3.87$ ,  $c = 24.65 \text{ \AA}$ ) və  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$  ( $a = 3.78$ ,  $c = 24.44 \text{ \AA}$ ). Monokristal təbəqələr kristaltutunun səthində düz yerləşmişlər.

$\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$ -ün ovuntularının rentgen tədqiqatı göstərdi ki, onlar əsas məlum politipdən və az miqdarda naməlum fazadan ibarətdir. Plastinka formalı teksturaları xatırladan monokristal fırlanma metodundan istifadə etməklə Fe–Ga–In–S sistemində quruluş modulu  ${}_h\text{T}_h\text{O}_k\text{T}_h\text{B}$  olan yeni ikipaketli heksaqonal (2H) politipi müəyyən edilmişdir.

$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{1,2}\text{S}_3$  monokristal təbəqələrinin (MT), düşən elektron şüasına perpendikulyar olan və MT müstəvisi üzərində yerləşən oxlar ətrafında  $\varphi=70^\circ$  bucağa qədər fırlanması ilə alınan elektronogrammlar tədqiq edilmişdir. Yeni ikipaketli 2H politipinin parametrləri müəyyən edilmişdir:  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.53 \text{ \AA}$ , f. qr.  $P6_3mc$  və struktur modulu  $\dots {}_h\text{T}_h\text{O}_k\text{T}_h\text{B}\dots$ , eləcə də ifratqəfəs parametrləri:  $A = \sqrt{3} a$ . Reflekslərin mənşəyini izah edən sxem verilmişdir. Belə elektronogrammlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammları xatırladır.

İynə formalı teksturanın tutacaq üzərində yerləşən oxu atom qəfəsinin oxu olduqda ondan alınan elektronogrammada lay xətləri olacaq, əks hallarda isə lay xətləri olmayacaq. İynə formalı teksturanın Evald müstəvisi ilə kəsiyi  $\varphi=90^\circ$  qiymətində olduğundan onun araşdırılması daha da asanlaşır (bu onunla əlaqədardır ki, tərs qəfəsin maili deyil, düz kəsiyi alınır).

Yuxarıda qeyd olunan kəsilməz monokristal fırlanma metodunda isə fırlanma oxunun istiqamətini və onun EM-si ilə kəsiyinin növünü də biz özümüz seçirik, və ona görə bizim kəsilməz monokristal fırlanma metodu ilə aldığımız elektronogrammalarda lay xətləri alınır.

Təklif olunan sxemlərdə dönmə bucaqları  $70^\circ$  -dən çox ola bilər. Nəticə etibarilə qeyd olunmuş düyünlərin sayı, dönmə bucağı  $\sim 3^\circ$  olan PED halında qeydə alınmış düyünlərin sayından qat-qat çox olacaq.

Müxtəlif düyün cərgələri (reflekslər seriyası) ayrı-ayrılıqda çıxır, lakin  $a \ll c$  olduqda  $hk$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$ -dəyişir) düyün cərgələrində  $l$  -nin qiymətləri kiçik olan reflekslər bir-birinin üzərinə yığılır və  $hk$  düyün cərgələrinin fırlanma oxundan məsafəsi nə qədər böyükdürsə, daha çox reflekslər üst-üstə düşəcək. Bu çatışmazlıqları necə düzəltmək olar?

MT-ni təbəqə müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında döndərməklə, tədqiq olunan  $hk$  düyün cərgəsini fırlanma oxuna qədər elə məsafəyə yaxınlaşdırmaq olar ki, fırlanma zamanı reflekslər ayrı-ayrılıqda alınsın.

Heksaqonal və daha yüksək simmetriyaya malik kristalların MT-nin tərs qəfəsin (TQ) koordinat oxları ətrafında fırlanması zamanı (məsələn,  $a^*$ ), müxtəlif düyün cərgələri, məsələn,  $hkl$  və  $h, k + 1, l$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$  - dəyişir)  $l$  -in böyük qiymətlərində bir-biri ilə birləşə bilər. Bundan əlavə, belə dönmələr zamanı tərs qəfəsin müxtəlif müstəviləri növbə ilə EM-də qeyd olunur. Bu baxımdan, ikincil elektron difraksiyası reflekslərin hamısının intensivliyinə güclü təsir göstərə bilər.

Monokristal təbəqə koordinat oxları ətrafında deyil, TQ-sin koordinat müstəvisində yerləşən oxlar ətrafında fırlandıqda, alınmış elektronogrammalarda reflekslərin  $l$ -rinin qiymətləri böyük olduqda üst-üstə düşmələr baş vermir. Bundan əlavə, belə fırlanmalarda EM-də eyni vaxtda yalnız bir neçə TQ düyünü qeyd olunur. Aydındır ki, bu halda kinematik səpilmə üstünlük təşkil edir.



## FƏSİL 3

# KRISTALTUTANIN MÜSTƏVISİNƏ MÜƏYYƏN BUCAQ ALTINDA YERLƏŞƏN $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ , $MnGaInS_4$ VƏ $Fe_{0.25}Ga_{0.5}In_{1.25}S_3$ NAZIK MONOKRISTAL TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRON DIFRAKSIYA TƏDQIQATLARI

### §3.1. GİRİŞ

Laylı kristallarda çox vaxt kompozision qüsurlar (defektlər) [89, s. 731] və müxtəlif politiplərin qarışıqları [57, s. 617], [65, s. 28], [153, s. 906] olur ki, bunlar da kristalların fiziki xassələrinə güclü təsir göstərir. Bir çox hallarda kiçik kristal qəfəs parametrləri  $c$  olan müxtəlif politiplərin qarışıqlarının difraksiya şəkilləri (difraktoqrammaları) və  $c$  parametrinin qiyməti böyük olan bəzi politiplərin difraksiya şəkillələri ilə reflekslərin həndəsi yerləşmələrinə görə tam şəkildə üst-üstə düşür [153, s. 906-909]. Bu isə difraktoqrammaların araşdırılmasını çətinləşdirir. Qarışıqdakı hər bir politipin təxminən bərabər faizi ilə müxtəlif politiplərdən alınan reflekslərin intensivlikləri fərqlənir. Ona görə də düzgün politipi müəyyən etmək qeyri-mümkün olur. Qarışıqdakı hər bir politipin tərkibinin faizləri çox fərqlidirsə, müxtəlif politiplərdən olan əks olunmaların (reflekslərin) intensivliyi də çox fərqli olacaqdır. Ona görə də, difraktoqrammaların (bizim halda isə elektronogrammaların) daha diqqətli təhlili ilə həqiqi politiplər müəyyən edilə bilər. Qarışıqdakı hər bir politipin tərkibinin faizləri çox fərqlidirsə, bu politiplərdən birinin əks olunma intensivliyi əhəmiyyətsiz dərəcədə olacaq (fon səviyyəsində) və bu politip aşkar edilməyəcəkdir.

Laylı kristalları tədqiq edərkən elektron difraksiya üsulları, xüsusən də onlar müxtəlif politiplərin qarışığından ibarət olduqda, daha səmərəli olur. Müasir nanotexnologiyaların inkişafı müxtəlif difraksiya üsulları ilə əldə edilən ətraflı kristal quruluşu məlumatı olmadan mümkün deyil. Sonuncu hal nanonümunələrin tədqiqində digər difraksiya üsullarından xüsusi üstünlüklərə malik olan yeni elektron difraksiya üsullarının işlənilməsinə stimullaşdırır [42, s. 602], [59], [154, s. 486].

[65, s. 28], [153, s. 906] ədəbiyyatlarında verilən tədqiqat nəticələri göstərdi ki, nazik (500 Å-dən az) monokristal təbəqələrdə (MT) yalnız bir politip modifikasiyası qalır. Həmçinin [153, s. 906]-də göstərilmişdir ki, nazik monokristal təbəqələrin öyrənilməsində yeni fırlanma elektron difraksiya metodundan istifadə qarışıqdakı bir politip fazanın aşkarlanmasını xeyli asanlaşdırır. Əgər qarışıqda bir politip məlumdursa, digəri də asanlıqla aşkar olunur.

Elektron difraksiya tədqiqatlarında vacib bir məqam (kristal quruluşun təyininin dəqiqliyi və etibarlılığı ondan asılıdır) nazik təbəqəli nümunələrin hazırlanmasıdır. Tədqiqatlarımızda nazik monokristal təbəqələr qalın kristalın yapışqan lentlərlə soyulması (laylandırılması) ilə əldə edilir. Laylı kristalın düz səthli metal setka və ya şaybaya yapışdırılır və onlar yapışqan lentlə soyularaq nazik monokristal təbəqələr alınır. Şaybalar kristaltutanın (KT) səthinə yerləşdirilir, burada giriş çuxurunun diametri təxminən 0,8 - 1 mm, çıxış çuxuru isə təxminən 1,5 mm-dir. Qoniometr stolunda nümunənin iki fırlanma oxunun olması səbəbindən (EG-400 və ER-102M elektron difraksiya yazıcılarında) elektron şüası altında müxtəlif üsullarla, KT-ni döndərməklə və fırlatmaqla, plastinka formalı və iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammaları xatırladan elektronogrammalar alınır. [42, s. 602], [59], [154, s. 486]. Elektronogrammalarda lazımi miqdarda reflekslər dəsti əldə etmək üçün nazik monokristal təbəqə (MT) kristaltutanın (KT) müstəvisi üzərində yerləşən və ona perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırladılır [42, s. 602], [59], [57, s. 617].

Laylı kristalların (o cümlədən yarımkəçiricilərin) elektron difraksiya quruluş analizi praktikasında laylı kristalların bazal müstəvi üzərində yerləşən kristal qəfəs parametrlərinin qiymətlərinin (heksaqonal halda  $a$  parametri) bir neçə, bəzən isə on dəfələrlə krisral qəfəsin  $c$  parametrinin qiymətindən az olması hallarına tez-tez rast gəlinir. Bunula belə,  $c$  oxu bazal müstəvisinə perpendikulyar da və maili (müəyyən bucaq altında) də ola bilər. Düyün cərgələri  $hk$  (onlarda  $h$  və  $k$  sabitdir və yalnız  $l$ -dəyişir) bir-birindən kifayət qədər çox uzaqda yerləşir, düyünlərin özləri isə tərs qəfəsin  $c^*$  oxu boyunca uzanan  $hk$  düyün cərgələrində çox sıx yerləşirlər. Məhz bu hal monokristal fırlanma elektronogrammalarında  $hk$  düyün cərgələrinin ayırd

edilməsini asanlaşdırır ki, bu da  $hk$  düyün cərgələrinin indeksləşdirilməsini və son nəticədə elektronogrammların şərhini xeyli asanlaşdırır.

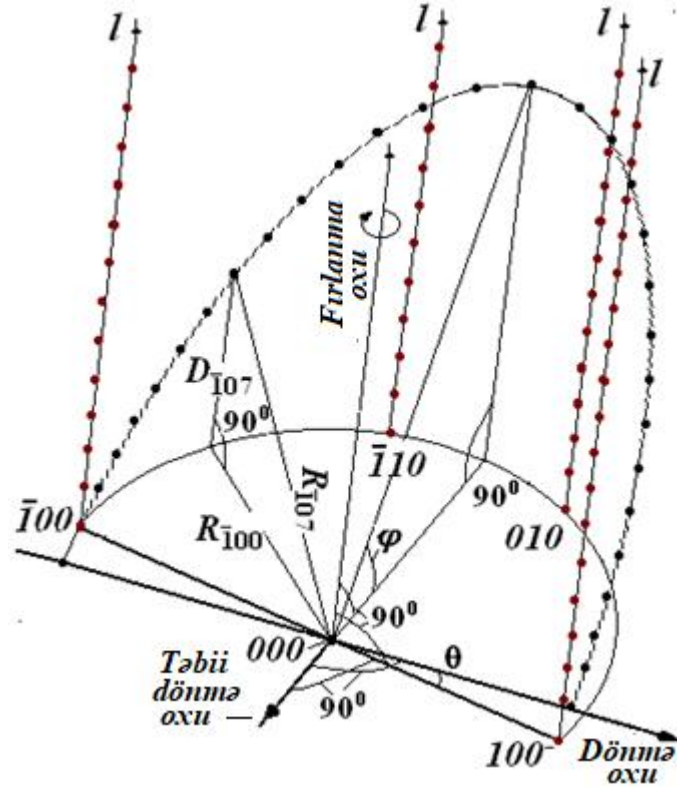
Elektronogrammların araşdırılmasını çətinləşdirən bir vəziyyətin (səbəbin) olduğunu da qeyd etmək lazımdır. Bu, nazik təbəqənin KT-nın səthinə bucaq altında yerləşməsi və nəticədə əsas kristalloqrafik müstəvilərin bu KT –nın səthinə müəyyən bucaq altında yerləşməsi hallarıdır. Bu məsələ ayrıca nəzərdən keçirilməsini tələb edir.

Bu fəsil monokristallik təbəqələrdən (MT), deformasiyaya uğramış plastinka formalı teksturalardan alınan elektronogrammları təqlid edən, fırlanma elektronogrammlarının alınmasının yeni sxemlərinin işlənilib hazırlanması və onların  $Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS_3$ ,  $MnGaInS_4$  və  $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$  –nin MT-nin kristallik quruluşlarının tədqiqinə tətbiqinə aiddir.

### **§3.2.1. Kristaltutannın müstəvisinə bucaq altında yerləşən MT-nin, onun müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, fırlanma və tərs qəfəs düyünlərinin maili yerləşmiş EM-si üzərində qeydiyyatı sxemləri**

Fərz edək ki, heksaqonal kristalın monokristal təbəqəsi (MT) tam olaraq kristaltutannın (KT) müstəvisində yerləşir. MT elektron şüasının perpendikulyar olan ilkin mövqeyindən (difraksiyaya məruz qalmadan əvvəl)  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra MT öz müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanır. Alınmış elektronogrammlarda konsentrik ellipslər ( $h, k = \text{konst.}, l - \text{dəyişir}$ ) və lay xətləri ( $l = \text{const.}, h, k - \text{dəyişir}$ ) üzərində yerləşmiş reflekslər müşahidə olunur. Belə elektronogrammlar plastinka formalı teksturalardan maili alınan elektronogrammları (şək. 2 və 3) xatırladan.

Monokristal təbəqə KT-nın müstəvisinə maili olaraq yerləşib, yəni monokristal təbəqə və KT-nın müstəviləri arasında  $\theta$  bucağı var.



**Şəkil 3.2.1. KT-nin müstəvisinə maili ( $\theta$  bucağı) yerləşən monokristal təbəqənin (ilkin olaraq  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərilmiş) onun müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında fırlanması və tərs qəfəs düyünlərinin EM-də qeydiyyatı sxemi.**

İlkin olaraq (difraksiyaya məruz qalmazdan əvvəl)  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra difraksiya tədqiqatı zamanı heksaqonal kristalın nazik monokristal təbəqəsi (MT) kristaltutanla birlikdə MT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında fırlanır (şək. 6). Tərs qəfəs düyünləri (məsələn:  $10l, 01l, \bar{1}1l, \bar{1}0l, 0\bar{1}l$  və  $1\bar{1}l$ )  $l = \text{const.}$  olduqda fırlanma oxundan (heksaqonal halda  $c$  oxundan) və MT müstəvisindən (müstəvi 0001) eyni məsafədədir. Belə fırlanma zamanı tərs qəfəs düyünləri və Evald müstəvisinin səthinə nisbətən maili yerləşən koaksial silindrlərin səthində konsentrik çevrələr çəkəcəkdir. Ona görə də, elektronogrammalarda, maili yerləşmiş konsentrik ellipslər üzərində yerləşən, reflekslər ( $h, k = \text{const.}, l$  dəyişir) alınacaq. Bu cür elektronogrammalar asanlıqla araşdırıla bilər, lakin bu cür elektronogrammaları almaq texniki cəhətdən çox çətindir, çünki yalnız CD ona perpendikulyar bir  $ox$  ətrafında fırlanır. Onun üzərində maili yerləşmiş MT-ni onun

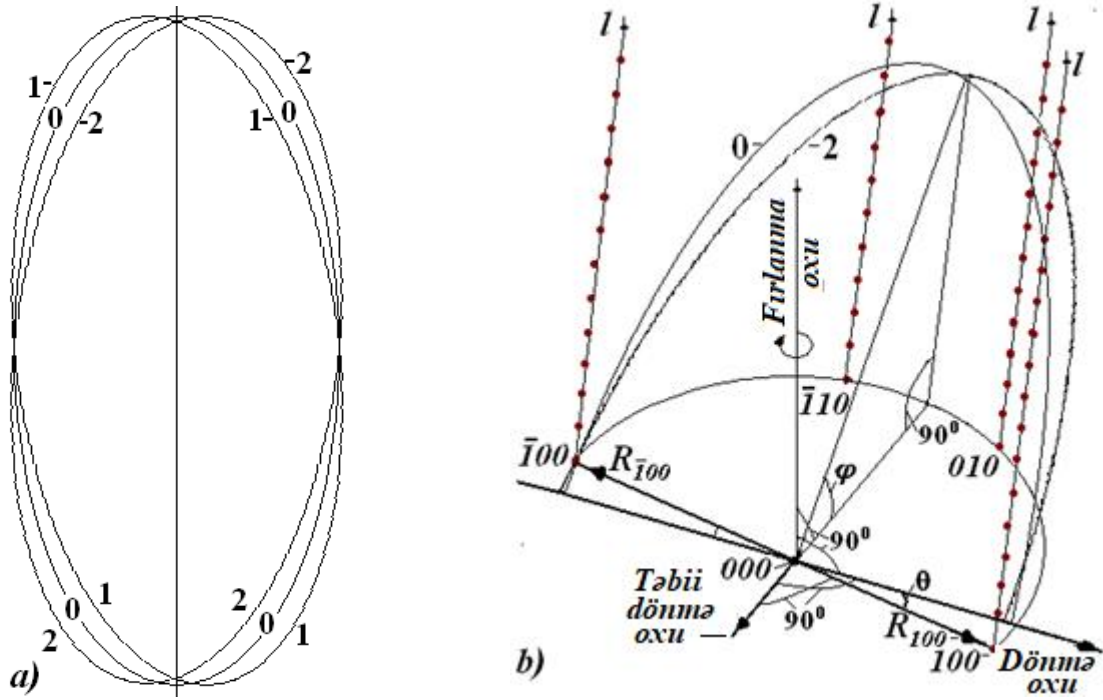
səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlatmaq üçün isə əlavə mexanizmlər lazımdır.

### **§3.2.2. Kristaltutanın müstəvisinə bucaq altında yerləşən MT-nin, kristaltutanın müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında, fırlanma və tərs qəfəs düyünlərinin, maili yerləşmiş EM-si üzərində, qeydiyyatı sxemləri**

Baxılan halda, ilkin olaraq (difraksiyaya məruz qalmazdan əvvəl)  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra, difraksiya çəkilişi zamanı kristaltutan (KT) monokristal təbəqə ilə birlikdə KT-nın müstəvisinə (MT-nin müstəvisinə deyil) perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanır (Şəkil. 7). Tərs qəfəsin  $hk0$  düyünləri KT-nın müstəvisindən müxtəlif hündürlüklərdə yerləşir və  $hk$  düyün sıraları isə KT-nın müstəvisinə perpendikulyar deyil. MT müstəvisindən və  $c$  oxundan eyni məsafələrdə yerləşən TQ düyünləri (məsələn:  $10l, 01l, \bar{1}1l, \bar{1}0l, 0\bar{1}l$  və  $1\bar{1}l, l = \text{const.}$ ), birinci haldan fərqli olaraq, fırlanma oxundan və KT-nın müstəvisindən müxtəlif məsafələrdə olacaqlar. Ona görə də, KT-nın müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma zamanı, bu düyünlər müxtəlif  $B_{hkl}$  radiuslu dairələr boyunca və KT-nın müstəvisindən fərqli məsafələrdə hərəkət edəcəklər.

Kiçik  $\theta$  ( $\theta < 5^\circ$ ) bucaqlarında alınmış elektronogrammalarda reflekslər deformasiyaya uğramış ellipslərin üzərində yerləşəcək və lay xətləri olmayacaq. Vizual qiymətləndirmə ilə belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, ellipslər boyunca reflekslər arasındakı məsafələr eyni deyil və bu səhv olaraq kristal quruluşun aşağı simmetriyasını göstərir. Amma əslində TQ-in düyünlərinin (elektronogrammada isə reflekslərin) radius vektorlarının uzunluqları dəyişmir. Ona görə də ellipslərin kiçik oxundan düyünlərin (reflekslərin) hündürlüyü azaldıqda, onlar ellipslərin böyük oxundan daha da uzaqlaşır və ellipslərin xəttindən kənarında qalırlar.

Kristaltutan öz müstəvisinə normal olan ox ətrafında  $\omega \leq 60^\circ$  bucağı qədər fırlandıqda, TQ-in düyünləri EM-si üzərində sıfır (0) və ikinci (2) ellipslər (Şəkil 7b) arasındakı yerlərdə yığılır,  $\omega > 90^\circ$  olan fırlanmalarda isə TQ-in düyünləri EM-sində birinci (1) və ikinci (2) ellipslər arasındakı yerlərdə qeyd olunurlar (şək. 7a).



Şəkil 3.2.2. a) Ellipslərin, uyğun olaraq, 0)  $\theta = 0^\circ$ , 1)  $\theta = -5^\circ$  və 2)  $\theta = 5^\circ$  bucaqlara dönmələri, b) Üzərində nazik MT-nin maili olaraq ( $\theta$  bucağı altında) yerləşdiyi KT-nın ilkin olaraq  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra, onun (KT-nın) müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma ( $\omega \leq 60^\circ$ ) və TQ düyünlərinin EM-də yığılma sxemi.

Kristaltutan öz müstəvisinə normal olan ox ətrafında  $\omega > 60^\circ$  bucağı qədər fırlandıqda,  $h$  və  $k$ -nın qiymətləri kiçik olan  $hkl$  ( $l = \text{const.}$ ) düyünləri (məsələn:  $100$ ,  $010$ ,  $\bar{1}10$ ,  $\bar{1}00$ ,  $0\bar{1}0$  və  $1\bar{1}0$ ) bir-biri ilə birləşir və ona görə də uzanır və genişlənir. Amma dönmə oxunun mövqeyindən asılı olaraq yalnız böyük  $h$  və  $k$  qiymətlərinə malik TQ-in düyünləri ayrı-ayrılıqda alınabilir.

### §3.3. Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ -ün monokristal tədqiqinin elektronqrafik tədqiqi

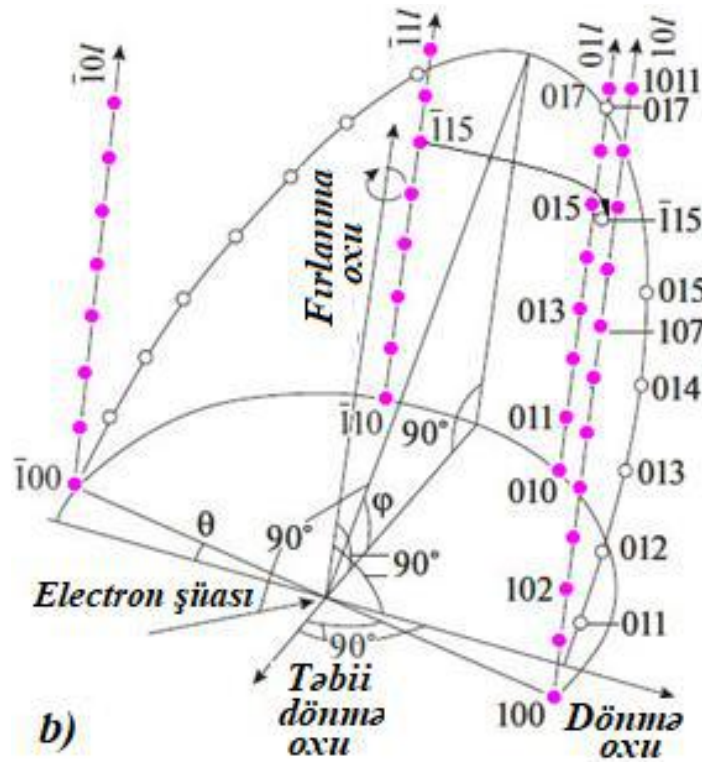
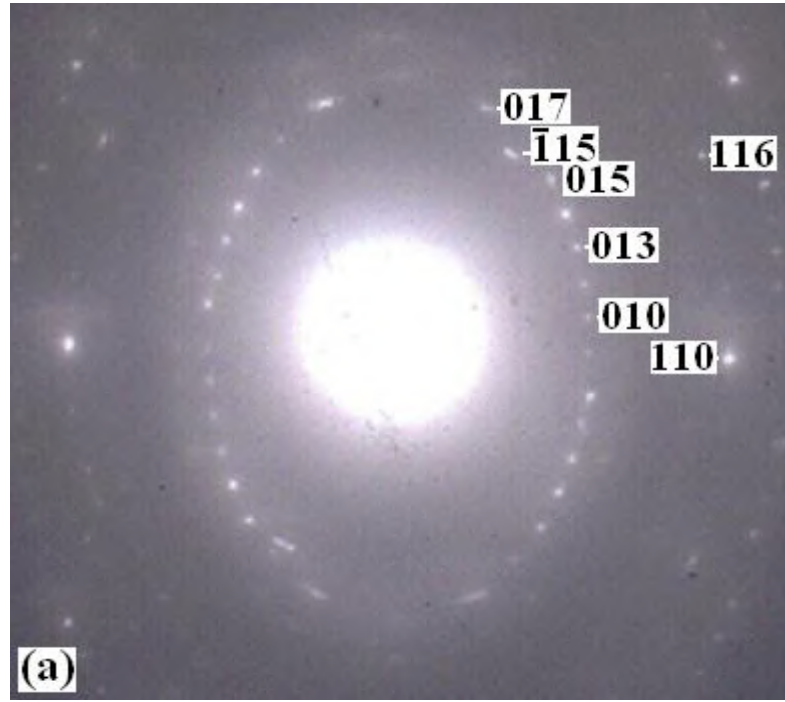
[126, s. 457] işində qəfəs parametrləri  $a = 3,77\text{--}3,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 36,628\text{--}37 \text{ \AA}$  və fəza qrupu  $R3m$  olan  $\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_4$  ( $0.6 \leq x \leq 1.4$ ) -ün üç paketli rombedral (3R) politipinin kristal quruluşu verilmişdir. Bu quruluşda elementar qəfəs 12 kükürd

atomları layından, elementar paket isə dörd kükürd layından ibarətdir. Paketlərdə tetraedrik laylar hər iki tərəfdən mərkəzi oktaedral laya bitişir. Paketlərarası oktaedrik və tetraedrik laylar boşdur.

[126, s. 457] işinədə qəfəs parametrləri  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.20 \text{ \AA}$  və f.qr .  $P3m1$  olan  $\text{MgGaInS}_4$ -ün bir paketli triqonal (1T) politipinin kristal quruluşu verilmişdir. Bu quruluşda elementar qəfəs və həmçinin paket dörd kükürd atomundan ibarətdir. [126, s. 457] işinədə həmçinin qəfəs parametrləri  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.60 \text{ \AA}$ , f.qr.  $P6_3mc$  olan  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ga}_2\text{InS}_5$  -in iki paketli heksaqonal (2H) politipinin kristal quruluşu təsvir edilmişdir. Bu quruluşda elementar qəfəs on kükürd atomu, elementar paket isə beş kükürd atomundan təşkil olunub. Paketlərdə bir tərəfdən bir tetraedrik lay, digər tərəfdən isə iki tetraedrik lay mərkəzi oktaedrik laya bitişir. Paketlərarası oktaedrik və tetraedrik laylar boşdur. Məqsəd laylı yarımkeçiricilər üçün xarakterik olan yeni politiplərin və unikal ifrat qəfəslərin müəyyən edilməsi məqsədilə müəlliflər tərəfindən işlənib hazırlanmış elektron difraksiya üsullarından istifadə etməklə  $\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_4$  kristallarının quruluş tədqiqatlarını aparmaqdır.

Təcrübə üçün kristallar müxtəlif ampulalardan və eyni ampulanın müxtəlif yerlərindən götürülüb.  $\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_4$  kristallarının düzbucaqlı şəkildə kəsilmiş hissələri elektron difraksiya tədqiqatları aparmaqdan ötrü lazım olan nazik monokristal təbəqələri almaq üçün istifadə edilmişdir. Elektron difraksiya tədqiqatları göstərdi ki, monokristal təbəqə kristal tutanın müstəvisinə maili vəziyyətdə yerləşir. Əvvəllər müəlliflər tərəfindən hazırlanmış monokristal təbəqənin ilkin olaraq dönməsindən sonra fırlanması metodu (üsulu) alınmış elektronogrammaları izah etmək üçün istifadə edilmişdir.

Şəkil 8-də ilkin olaraq düşən elektron selinə perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi = 35^\circ$  bucağı qədər döndərilmiş KT, çəkiliş zamanı əlavə olaraq nazik monokristal təbəqə ilə birlikdə KT- nin səthinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega = 60^\circ$  bucağa qədər fırladılmaqla alınan elektronogramma göstərilmişdir. Sadəlik üçün elektronogrammada  $i$  indeksləri buraxılıb.



Şəkil 3.3.3. a)  $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$  ( $\varphi = 35^\circ$ ,  $\omega = 60^\circ$ ) -ün 2H-politipinin nazik monokristal təbəqəsindən (MT) alınan fırlanma elektronogramması, (b)- tərs qəfəsin fırlanması və onun düyünlərinin Evald müstəvisi (EM) üzərində yığılması sxemi. Qırmızı ilə işarələnmiş düyünlər tərs qəfəsin  $000l$  oxuna paralel yerləşib və fırlanma zamanı EM-si üzərində yığılan  $01l$  tipli və  $\bar{1}1l$ -dən isə  $\bar{1}15$  düyünü ağ dairələrlə göstərilmişdir, T.D. oxu- kristal tutanın müstəvisinə



**nəzərən təbəqənin ilkin dönmə oxu,  $\theta$  –kristaltutanın və MT-nin müstəviləri arasındakı bucaqdır.**

İlkin olaraq  $\varphi = 35^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra (əkspozisiyadan əvvəl) elektronogrammların çəkilişi zamanı kristaltutan nazik monokristal təbəqə ilə birlikdə kristal tutanın müstəvisinə (MT-nin müstəvisinə yox) normal ətrafında fırlanır (şək. 8a,b).  $c$  oxundan və MT müstəvisindən eyni məsafələrdə yerləşən tərs qəfəsin düyünləri (məsələn, 101, 011, 1, 1, 0 1 və 1, 1 = const), MT-nin KT-nın səthi üzərində düz yerləşdiyi haldan fərqli olaraq, indiki halda (MT-nin KT-nın səthi üzərində maili yerləşdiyi halda) KT-nın səthinə normal olan ox ətrafında fırlanma zamanı düyünlər fırlanma oxu və KT-nın müstəvisindən müxtəlif məsafələrdə olacaqlar. Ona görə də, belə düyünlər üçün  $R_{hkl}$  -nin uzunluqlarının eyni olmasına baxmayaraq, kristal tutanın müstəvisinə normal ətrafında fırlandıqda, bu düyünlər kristal tutucunun müstəvisinə nisbətən müxtəlif hündürlüklərdə və müxtəlif radiuslu çevrələr boyunca hərəkət edəcəkdir.

Kiçik bucaqlarda ( $\theta < 5^\circ$ ) elektronogrammlarda deformasiyaya uğramış ellipslərdə yerləşən reflekslər görünür və bu halda lay xətləri yoxdur. Vizual qiymətləndirmə, ellipslər boyunca bəzi əkslər arasındakı məsafələrin eyni olmadığı qənaətinə gətirə bilər ki, bu da səhv olaraq kristal quruluşun aşağı simmetriyalı olmasını göstərə bilər. Əslində, düyünlərin radius vektorlarının  $R_{hkl}$  uzunluqları dəyişmədiyinə görə, ellipslərin kiçik oxuna nisbətən (əyilmə oxuna nisbətən) düyünlərin hündürlüyünün azalması ilə reflekslər ellipslərin böyük oxundan daha çox uzaqlaşır və ellipslərin xəttindən kənar qalır.

MT-nin müstəvisindən və  $c$  oxundan eyni məsafədə yerləşən 015 və  $\bar{1}15$  düyünləri, MT-nin kristaltutanın səthində düz yerləşdiyi və fırlanma zamanı düyünlərin üst-üstə düşdüyü 1-ci haldan (Fəsil 2) fərqli olaraq, bu halda elektronogrammda və sxemdə düyünlər(reflekslər) ayrı-ayrılıqda müxtəlif yerlərdə çıxırlar (şəkil 8a, b). Şəkil 8a-dan görüldüyü kimi, fırlanma zamanı elektronogrammda  $\bar{1}11$  düyün cərgəsindən yalnız  $\bar{1}15$  düyünü qeydə alınmışdır.

Elektronoqrammadan (şək. 8a) kristal qəfəsin  $a = 3,80 \text{ \AA}$  və  $c = 24,39 \text{ \AA}$  parametrləri təyin edilmişdir. Parametr  $c$  səkkiz sıx yığılmış kükürd laylarının qalınlığına uyğundur. Beləliklə, elementar qəfəsdə səkkiz kükürd atomu, elementar paketdə isə dörd kükürd atomu var.

Tədqiq olunan kristalın fəza qrupu müəyyən reflekslərin sönmələri ilə təyin edilir.

Kristalın yayım (translyasiya) qrupunu (Brave qəfəslərini) təyin edən sönmələr tərs qəfəs fəzasında müxtəlif düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə xarakterizə olunur. Kristallik quruluşda vint oxu simmetriyasının olması isə tərs qəfəs oxlarının üzərindəki düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə əlaqədardır.

İkinci ellipsdə ikinci güclü refleks  $11\bar{2}6$  -dir (şəkil 8a). Məlum olduğu kimi [28, s. 1],  $11\bar{2}l$  seriyasında ikinci güclü refleks, quruluş tipini təyin edən indikator-refleksdir. İndeks  $l = 6 = 2 \times 3$  quruluş tipinin göstəricisidir. 2 rəqəmi politipin elementar qəfəsindəki paketlərin sayını göstərir, 3 rəqəmi isə paketlərin TOTB tip olmasını göstərir [158, s. 705; 707-710].  $11\bar{2}l$  seriyasında  $l \neq 2n$  olan əkslər yoxdur. İki paketli  $P6_3mc$  politipinin kosmos qrupu əks Reflekslərdə olan sönmələr əsasında  $P6_3mc$  fəza qruplu iki paketli heksaqonal (2H) politipi müəyyən edilmişdir. Kükürd anionlarının sıx yığılma növü –  $hhkh$  -dir. Bu politip  $ZnIn_2S_4(II)a$  [37, s. 422] və  $CdInGaS_4$  [65, s. 28] [153, s. 906] –ün 2H politipinin izostruktur analoqudur.

### **§3.4. Kristaltutunun müstəvisinə maili yerləşmiş $MnGaInS_4$ -ün monokristal tədqəsinin elektronoqrafik tədqiqi**

[132, s. 145] -işində qəfəs parametrləri  $a = 3,749\text{ \AA} - 3,850\text{ \AA}$ ,  $c = 36,579\text{ \AA} - 37,097\text{ \AA}$  və f.qr.  $R3m$  olan üçpaketli rombedrik (3R)  $MnGa_xIn_{2-x}S_4$  ( $0,4 \leq x \leq 1,6$ ) politipinin kristal quruluşu verilmişdir. Bu quruluşda elementar qəfəs on iki kükürd atomu, elementar paket isə dörd kükürd atomundan ibarətdir. Paketlərdə mərkəzi oktaedrik laya hər iki tərəfdən (yuxarı və aşağıdan) öz təpələri ilə tetraedrik laylar bitişir. Paketlərarası oktaedrik və tetraedrik laylar boşdur.

Bu işin məqsədi laylı yarımkeçiricilər üçün xarakterik olan yeni politipləri müəyyən etmək üçün yeni fırlanma elektron difraksiya metodlarından (üsullarından) istifadə etməklə  $\text{MnGaInS}_4$ -ün nazik monokristal təbəqələrindən elektronogrammalar almaqla həm metodu inkişaf etdirmək, həm də yeni politip müəyyən edildikdə onun kristallik quruluşunu öyrənmək idi.

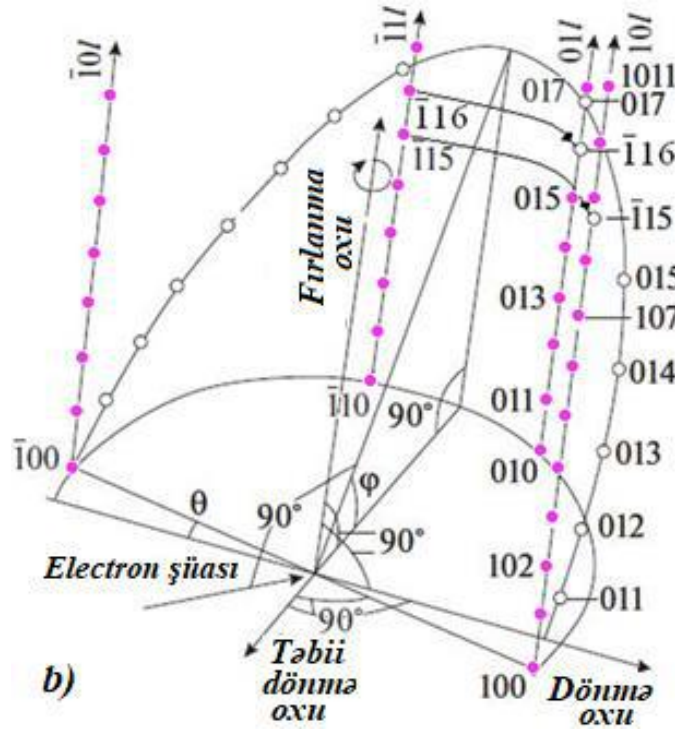
Təcrübə üçün kristallar müxtəlif ampulalardan və eyni ampulanın müxtəlif yerlərindən götürülüb.  $\text{MnGaInS}_4$  kristallarının müəyyən düzbucaqlı şəkildə kəsilmiş hissələri elektron difraksiya tədqiqatları üçün lazım olan nazik monokristal təbəqələri almaq üçün istifadə edilmişdir. Onlar yapışan lentlərlə qalın kristaldan nazik monokristal təbəqələrin soyulması yolu ilə əldə edilmişdir.

Şəkil 9-da  $\text{MnGaInS}_4$  -ün nazik monokristal təbəqəsinin (MT) ilkin olaraq düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi = 40^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra, MT -nin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega = 70^\circ$  bucağa qədər fırlatmaqla alınan elektronogramma göstərilmişdir. Sadəlik üçün Miller indeksləri  $i$  şəkildə göstərilir.

İlkin olaraq (çəkilişdən əvvəl)  $\varphi$  bucağı qədər döndərildikdən sonra elektronogrammaların çəkilişi zamanı KT monokristallik təbəqə ilə birlikdə KT-nın müstəvisinə perpendikulyar (MT-nin deyil) olan ox ətrafında fırlanır (şəkil 9a,b). Tərs qəfəsin  $c$  oxundan və MP müstəvisindən eyni məsafədə yerləşən düyünləri (məsələn:  $10l, 01l, \bar{1}1l, \bar{1}0l, 0\bar{1}l$  və  $1\bar{1}l, l = \text{const.}$ ), 1-ci haldakından (Fəsil 2) fərqli olaraq fırlanma oxundan və KT-nın müstəvisindən müxtəlif məsafələrdə yerləşir. Ona görə də, belə düyünlər üçün  $R_{hkl}$  -nin uzunluqlarının eyni olmasına baxmayaraq, KT -nin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanarkən, bu düyünlər KT -nin müstəvisindən müxtəlif hündürlüklərdə olan fərqli radiuslu çevrələr boyunca hərəkət edəcəklər.

Tərs qəfəsin  $015$  və  $\bar{1}15$  (həmçinin  $016$  və  $\bar{1}16$ ) düyünləri  $c$  oxundan və MT-nin müstəvisindən eyni məsafədə yerləşirlər, Şəkil 2 və 3-dəki vəziyyətdən fərqli olaraq, harada ki, bu reflekslər bir-biri ilə üst-üstə düşməli olduqları halda, hazırkı halda bu düyünlər EM-si üzərində müxtəlif yerlərdə yığılır (şək. 9a, b). Şəkil 9a -dan

göründüyü kimi fırlanan zamanı EM-də  $\bar{1}1l$  düyün cərgələrindən yalnız iki düyün  $\bar{1}15$  və  $\bar{1}16$  qeydə alınır.



Şəkil 3.4.4. a) politip  $MnGaInS_4$  ( $\varphi = 40^\circ$ ,  $\omega = 70^\circ$ ) -ün 2H-politipinin nazik monokristal təbəqəsindən (MT) alınan fırlanma elektronogramması, (b)- tərs qəfəsin fırlanması və onun düyünlərinin Evald müstəvisi (EM) üzərində yığılması sxemi. Qırmızı ilə işarələnmiş düyünlər tərs qəfəsin  $000l$  oxuna paralel yerləşib və fırlanma zamanı EM-si üzərində yığılan  $01l$  tipli və  $\bar{1}1l$  -dən isə  $\bar{1}15$

və  $\bar{1}16$  düyünləri ağ dairələrlə göstərilmişdir, T.D. oxu- kristal tutanın müstəvisinə nəzərən təbəqənin ilkin dönmə oxu,  $\theta$  –kristaltutunun və MT-nin müstəviləri arasındakı bucaqdır.

Elektronoqrammadan kristal qəfəsin  $a = 3,80 \text{ \AA}$  və  $c = 24,55 \text{ \AA}$  parametrləri təyin edilmişdir.  $c = 24,55 \text{ \AA}$  qiyməti səkkiz sıx yığılmış kükürd laylarının qalınlıqlarına uyğundur. Beləliklə, elementar qəfəsdə səkkiz kükürd atomu, elementar paketdə isə dörd kükürd atomu vardır.

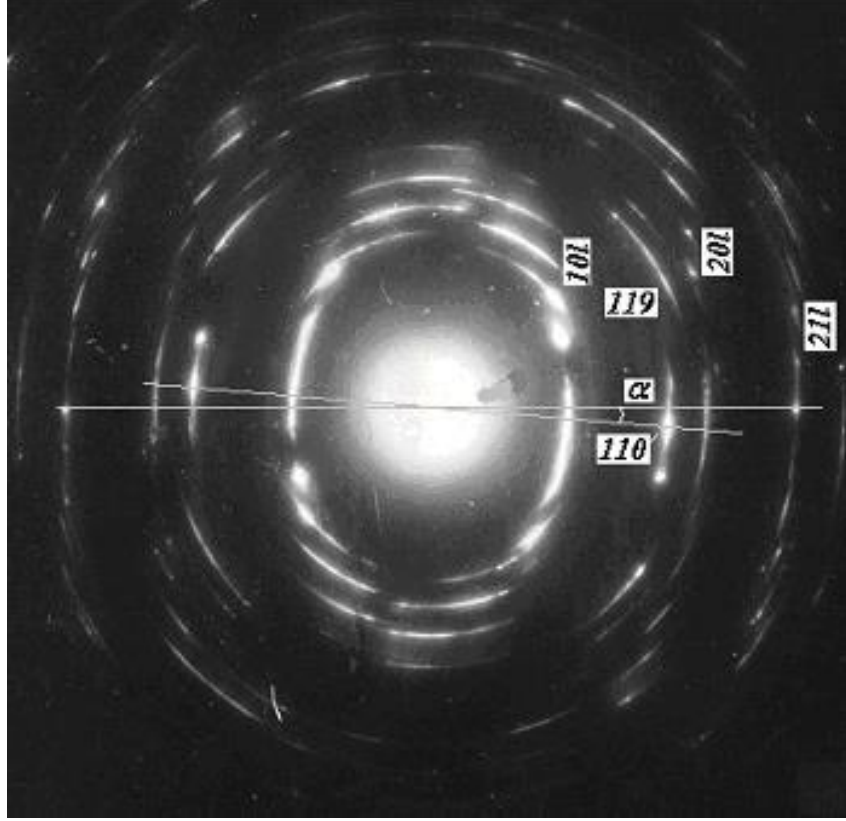
Şəkil 9a-da ikinci ellipsdə ikinci güclü refleks  $11\bar{2}6$  refleksidir. Məlum olduğu kimi [158, s. 705],  $11\bar{1}$  seriyasında ikinci güclü əks, yəni. refleks  $11\bar{2}6$  quruluş tipini təyin edən indikator- refleksdir.  $l = 6 = 2 \times 3$  qiyməti quruluş tipinin göstəricisidir. 2 qiyməti politipin elementar qəfəsindəki paketlərin sayına uyğundur, 3 rəqəmi isə quruluş tipinin TOTP tip olmasını göstərir [158, s. 705].  $11\bar{2}l$  seriyasında  $l \neq 2n$  olan reflekslər yoxdur. Reflekslərin sönmələri əsasında fəza qrupu  $P6_3mc$  olan ikipaketli heşaqonal (2H) politipi aşkar olunmuşdur. Kükürd anionlarının sıx yığılma tipi – hkhk -dır. Bu politipin kristal quruluşu  $ZnIn_2S_4(II)a$  [37, s. 422] və  $CdInGaS_4$  [65, s. 28], [153, s. 906] kristallarının 2H politipinin izostruktur analoqudur.

### **§3.5. Kristaltutunun müstəvisinə maili yerləşmiş $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ -ün nazik monokristal təbəqəsinin elektronoqrafik tədqiqi**

Şəkil 10-da nazik monokristal təbəqəsi KT-nın müstəvisi ilə  $\theta$  bucağı əmələ gətirən (təbii dönmə)  $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ -dən alınan elektronoqrama göstərilmişdir. Kristaltutan nazik monokristal təbəqə ilə birlikdə ilkin olaq (çəkilişdən əvvəl)  $\varphi \approx 55^\circ$  bucağa qədər döndərildikdən (süni dönmə) sonra KT-nı onun müstəvisinə (MT-nin müstəvisinə deyil) perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega \approx 60^\circ$  bucağa qədər ilə fırladıırıq.

Düyün cərgələri  $hk$  KT-nın müstəvisinə maili şəkildə yerləşir.  $c^*$  oxundan və tərs qəfəsin  $hk0$  müstəvisindən eyni məsafələrdə yerləşən TQ düyünləri KT-nın müstəvisindən müxtəlif hündürlüklərdə olmaqla fərqli radiuslu cevrələr boyunca hərəkət edəcəklər. Kiçik  $\theta$  ( $\theta < 5^\circ$ ) bucaqlarında, cevrələrin hündürlükləri və

radiuslarındakı kiçik fərqlə görə kiçik  $h$  və  $k$  qiymətli  $hkl$  ( $l=\text{const.}$ ) refleksləri bir-biri ilə birləşir, genişlənir və uzanırlar.



**Şəkil 3.5.5**  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  ( $\varphi = 55^\circ$ ,  $\omega < 60^\circ$ ) –ün 3R politipindən monokristal fırlanma elektronogramması. Nazik monokriktal təbəqə (MT) kristaltutanın (KT) mütəvəsinə  $\theta$  bucağı altında yerləşib (təbii dönmə). 110 refleksinin KT-nın dönmə oxunun istiqamətindən  $\alpha$  bucağı qədər dönməsi MT -nin  $\theta$  bucağı qədər dönməsi ilə əlaqədardır.

Elektronogrammada (Şək.10) deformasiya olunmuş ellipslər üzərində yerləşən reflekslər görünür və lay xətləri isə yoxdur. Vizual qiymətləndirmə səhv olaraq kristal quruluşun aşağı simmetriyalı olduğunu göstərə bilər. Əslində, reflekslərin radius vektorlarının  $R_{hkl}$  uzunluqları dəyişmədiyinə görə, reflekslərin ellipslərin kiçik oxundan hündürlüyünün azalması ilə (dönmə oxundan) onlar (reflekslər) ellipslərin böyük oxundan daha çox uzaqlaşır və ellipslərin xətlərindən kənar qalır.

Tədqiq olunan kristalın fəza qrupu müəyyən reflekslərin sönmələri ilə təyin edilir. Kristalın yayım (translyasiya) qrupunu (Brave qəfəslərini) təyin edən sönmələr tərs

qəfəs fəzasında müxtəlif düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə xarakterizə olunur. Kristallik quruluşda vint oxu simmetriyasının olması isə tərs qəfəs oxlarının üzərindəki düyünlərin qanunauyğun sönmələri ilə əlaqədardır.

Sönmə qanunlarının maskalanmasına səbəb olan amillərdən ikiölçülü difraksiya və ikiqat difraksiyadır. Kiçik qalınlıqlı monokristal təbəqələrdə ikiölçülü difraksiya hesabına tərs qəfəsin paralel müstəvilərindən birinə aid olan düyünlər uzanaraq qonşu müstəvilərin sönmüş düyünlərinin yerinə çatırlar. Nəticədə sönmüş düyünün yerində maskalanmış düyün dayanır.

$R_{110}$ -in qiymətini bilərək,  $R_{hkl}$  vektorlarının başqa qiymətləri də hesablanır.  $h - k \neq 3n$  ( $hk$ -const.,  $l$ -dəyişir) seriyalarında hər üçüncü refleks sönür,  $h-k=3n$  seriyalarında isə, əksinə, ancaq hər üçüncü refleks görünür. Bu isə kristallik quruluşun romboedrik olmasını göstərir.

Aşağıda verilən düsturlarla qəfəs parametrləri asanlıqla təyin edilir.

$$R_{100} = R_{110}/\sqrt{3}, \quad d_{110} = 2L\lambda / 2R_{110}, \quad d_{100} = \sqrt{3} d_{110},$$

$$a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 3.783\text{Å},$$

$$D_{hkl} = (R_{hkl}^2 - R_{hkl}^2)^{1/2}, \quad \Delta D = c^* L\lambda = (D_{hkl} - D_{hk(l-1)}),$$

$$c = d_{001} = 1/c^* = L\lambda/\Delta D = 36.775 \text{ Å}.$$

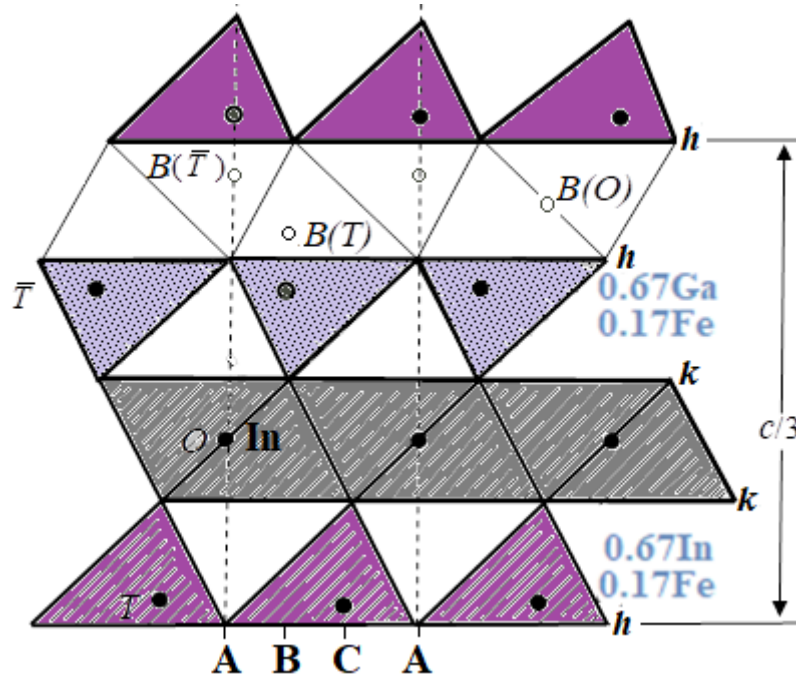
Paketlər hər iki tərəfdən tetraedrik (T) təbəqələrin birləşdiyi mərkəzi oktaedrik (O) təbəqələrdən ibarətdir və paketlərarası təbəqə (B) boşdur. Quruluş vahidinin TOTB, TOTB və TTOTB tip paketlərindən biri olduğu quruluşlarda paket- paket keçidləri  $hh$  tipinə uyğun olaraq həyata keçirilir. Yəni paketlərin təpələrində yerləşən anionlar  $hh$  tipi ilə sıx yığılırlar. Bunları və N.V. Belovun sıx yığılma haqqında vacib qaydalarını nəzərə alaraq [18, s. 88], müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  kristalında kükürd anionları  $hkh$  tipi ilə yığılırlar. Hər bir ionun ion radiuslarının ölçülərini və valentliklərini nəzərə alaraq, təklif etdiyimiz quruluş modellərində üçvalentli indium ionlarının bir hissəsi oktaedrlərdə, qalan ionların hamısı isə tetraedrlərdə yerləşir. Şəkil 11-də.  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$  -ün 2H politipinin kristallik

quruluşunun  $(11\bar{2}0)$  müstəvisinə proyeksiyası göstərilmişdir, burada anionlar  $A(0; 0)$ ,  $B(1/3; -1/3)$ ,  $C(-1/3; 1/3)$  kimi sıx yığılmanın xüsusi mövqələrini tuturlar və kationlar isə çoxüzlülərin T və O mərkəzlərində paylanırlar.

$10\bar{1}l$  və  $\bar{1}01l$  reflekslərinin təcrübi intensivliklərinin ( $I_{tac}$ ) qiymətlərinin onların hesablanmış qiymətləri ilə müqayisəsi təklif olunan modelin doğru olduğunu göstərdi.

$Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ -ün fəza qruplu  $R\bar{3}m$  olan üçpaketli romboedrik 3R politipi aşkar olunmuşdur. Bu politipin kristallik quruluşu  $ZnIn_2S_4(III)$  [37, s. 422] və  $CdInGaS_4$  [65, s. 28] kristallarının üçpaketli romboedrik 3R politipinin izostruktur analoqudur.

$Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}Se_3$  kristalında kükürd atomları  $(0; 0; -0.125)$ ,  $(-1/3; 1/3; -0.042)$ ,  $(1/3; -1/3; 0.042)$  və  $(0; 0; 0,125)$  mövqələrini, tetraedrik kationlar  $(-1/3; 1/3; -0,104)$  və  $(1/3; -1/3; 0,104)$  mövqələrini, oktaedrik indium kationları isə  $(0; 0; 0)$  mövqeyini tuturlar.



**Şəkil 3.5.6  $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$  -ün üçpaketli romboedrik 3R politipinin kristallik quruluşunun  $(11\bar{2}0)$  müstəvisinə proyeksiyası.**



### §3.6. Kristaltutanın müstəvisinə maili yerləşmiş $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$ -ün nazik monokristal tədqəsinin elektronografik tədqiqi

Kristaltutanın (KT) səthinə  $\theta \approx 5^\circ$  bucağı altında yerləşən nazik monokristal təbəqə (MT) kristaltutanla birlikdə düşən elektron selinə perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi=45^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra KT-nın səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega =35^\circ$  bucağı qədər fırladılır (şək.2.). Harada ki, 1.- MT-nin  $\theta \approx 5^\circ$  bucağı qədər təbii dönməsi ilə əlaqədar olaraq 300 refleksinin KT-nın dönmə oxundan  $\alpha=3^\circ$  bucağı qədər dönməsidir, 2- KT-nın döndərmə oxunun vəziyyəti, hansı ilə MT  $\varphi$  bucağı qədər döndərilir, 3- fırlanma oxunun Evald müstəvisi üzərinə proyeksiyasıdır

Şəkil 12-də  $hk$ -ləri sabit.,  $l$ -ləri isə dəyişən, tamamlanmamış ellipslər aydın görünür. Göründüyü kimi, deformasiyaya uğramış ellipslərin sağ tərəfində yerləşən reflekslərin radius vektorları ellipslərin sol tərəfində yerləşən reflekslərin radius vektorlarına bərabər deyil. Bu o deməkdir ki, kristallik quruluş nə heksaqonal, nə də triqonaldır. Bəzi ellipslərdə  $hk0$  reflekslərinin qeyd olunmamasına baxmayaraq,  $R_{110}$ -rin qiymətini bilməklə, digər  $R_{hk0}$ -rin də radius vektorlarının qiymətlərini asanlıqla hesablamaq olar.

Bu şəkildə  $h-k \neq 3n$  ( $hk$ -const.,  $l$ -dəyişikliklər) reflekslər seriyasında bir-birindən bərabər məsafədə olan hər üçüncü refleks sönür,  $h-k=3n$  seriyasında isə əksinə, yalnız hər üçüncü refleks müşahidə edilir. Bu isə, rombedrik quruluşa işarə edir. Bu halda hər refleks üçün  $hkl$  indeksləri asanlıqla müəyyən edilə bilər. Qəfəs parametri  $a$  - nı təyin edərkən, biz başqalarından seçilən 300 refleksinin  $R_{300}$  -nin qiymətindən istifadə etdik.

Qəfəs parametrləri aşağıdakı düsturlardan asanlıqla müəyyən edilə bilər:

$$R_{100} = R_{300}/3, \quad d_{100} = 2L\lambda / 2R_{100}, \quad a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 3,781\text{Å}$$

$$D_{hk\ l} = (R_{hkl}^2 - R_{hk0}^2)^{1/2}, \quad \Delta D = c * L\lambda = (D_{hkl} - D_{hk(l-1)}),$$

$$c = d_{001} = 1/c^* = L\lambda/\Delta D = 36,662\text{Å}$$

$\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  kristalının R3m fəza qruplu üçpaketli rombedrik 3R politipi  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$  aşkar olundu.

Kiçik  $\theta < 5^\circ$  bucaqlarında kiçik  $h$  və  $k$  qiymətləri olan  $hkl$  ( $l = \text{const.}$ ) TQ düyünləri (məsələn: 100, 010,  $\bar{1}10$ ,  $\bar{1}00$ ,  $0\bar{1}0$  və  $1\bar{1}0$ ) bir-biri ilə birləşir və ona görə də uzanır və genişlənilir. Ancaq dönmə oxunun mövqeyindən asılı olaraq yalnız böyük  $h$  və  $k$ -ları olan reflekslər ayrıca çıxır.

### 3.7. NƏTİCƏ

Düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 50^\circ$  bucağa qədər döndərilən (difraksiyaya məruz qalmazdan əvvəl) kristaltutunun müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega \leq 70^\circ$  bucağa qədər fırladılaraq  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ ,  $\text{MnGaInS}_4$  və  $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ -ün nazik monokristal təbəqələrindən elektronogrammlar alınmışdır. Monokristal nazik təbəqə KT-nın müstəvisinə müəyyən  $\theta$  bucağı altında yerləşir.

$\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ -ün nazik monokristal təbəqələri KT-nın müstəvisinə müəyyən  $\theta$  bucağı altında yerləşir. Bu təbəqələrdən plastinka formalı teksturaları təqlid edən elektronogrammlar alınmışdır. Elektronogrammlar nazik MT-lərin  $\varphi = 35^\circ$  bucağa qədər döndərildikdən sonra onların kristal tutucunun müstəvisinə normal olan  $ox$  ətrafında  $\omega = 60^\circ$  bucağa qədər fırlanması ilə əldə edilmişdir. Elektronogrammlarda əsas reflekslər ellipslər boyunca yerləşir və asanlıqla indeksləşirlər. Bu elektronogrammlar əsasında fəza qrupu  $P6_3mc$  olan yeni ikipaketli heksaqonal (2H) politipi aşkar olunub.

$\text{MnGaInS}_4$  -ün nazik monokristal təbəqələrindən plastinka formalı teksturaları təqlid edən elektronogrammlar alınmışdır. Elektronogrammlar nazik MT-lərin  $\varphi = 40^\circ$  bucağa qədər döndərildikdən sonra onların kristal tutucunun müstəvisinə normal olan  $ox$  ətrafında  $\omega = 70^\circ$  bucağa qədər fırlanması ilə əldə edilmişdir. Bu elektronogrammlarla  $P6_3mc$  fəza tipli və  ${}_h\text{T}_h\text{O}_k\text{T}_h\text{B}$  quruluş modullu yeni ikipaketli heksaqonal (2H) politipi aşkar olunub.

$\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$  və  $\text{MnGaInS}_4$ -dən olan elektronogrammlarda reflekslərin əksəriyyəti ellipslər boyunca yerləşir və asanlıqla indeksləşdirildi. Ellipslərin xətləri

üzərində olmayan əlavə reflekslərin mənşəyini izah edən diaqramlar təqdim olunub. Prinsipcə, bu sxemlər KT-nin üzərində ixtiyarı bucaq altında yerləşmiş nanometr qalınlığında olan nazik monokristal təbəqələrin və təbəqə sistemlərinin, monokristal fırlanma elektronogrammalarından istifadə etməklə  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$ -ün  $R3m$  fəza qruplu məlum üçpaketli romboedrik  $3R$  politipi aşkar olunmuşdur. Bu halda monokristal nazik təbəqə KT-nin müstəvisinə müəyyən  $\theta$  bucağı altında yerləşdirilib.

Tərs qəfəsin düyün cərgələrinin üç fərqli mövqelərini qeyd edək (araşdıraraq).

Kristaltutanın (KT) nazik MT ilə birlikdə  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər dönməsi və çəkilişə başlayan andan KT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega$  bucağı qədər fırlanması zamanı, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1, k = nk_1, h_1, k_1 = \text{const.}, n=1,2,3\dots$ ) təbii (ilkin) dönmə oxuna perpendikulyar olan, heksaqonal TQ-in  $hk$  (məsələn, şəkl.8b və 9b.:  $10l$  və  $\bar{1}0l$ ) düyün cərgələri konusların səthi boyunca hərəkət edəcəklər. Bu zaman konusların təpələri TQ-in mərkəzindən  $(ha^* + ka^*)/\sin\theta$  məsafədə fırlanma oxu üzərində yerləşəcəklər. Bu bir-birinə tərs yerləşmiş konuslar seriyalarının Evald müstəvisi ilə kəsiyi ellipslərin böyük oxu boyunca növbə ilə əks tərəflərə sürüşdürülmüş ellipslərdən ibarət olacaq.

Kristaltutanın (KT) nazik MT ilə birlikdə  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər dönməsi və çəkilişə başlayan andan KT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega$  bucağı qədər fırlanması zamanı, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1, k = nk_1, h_1, k_1 = \text{const.}, n=1,2,3\dots$ ) təbii (ilkin) dönmə oxunun üzərində olan heksaqonal TQ-in  $hk$  (məsələn,  $\bar{1}2l$  və  $\bar{2}4l$ , hansılar ki şəkl.8b və 9b- də göstərilməyib) düyün cərgələri, mərkəzləri TQ-in mərkəzində və təpələri isə hiperboloidin təbii oxu olan fırlanma oxundan  $(ha^* + ka^*)\cos\theta$  qədər məsafədə yerləşən, hiperboloidlərin səthi boyunca hərəkət edəcək. Bu eynioxlu hiperboloidlərin Evald müstəvisi ilə kəsikləri mərkəzləri TQ-in mərkəzində yerləşən eynimərkəzli (konsentrik) ellipslərdən ibarət olacaq.

Kristaltutanın (KT) nazik MT ilə birlikdə  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər dönməsi və çəkilişə başlayan andan KT-nin müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega$  bucağı qədər fırlanması zamanı, radius vektorları  $\mathbf{R}_{hko}$  ( $h = nh_1, k = nk_1, h_1, k_1 = \text{const.}, n=1,2,3\dots$ ) təbii (ilkin) dönmə oxu üzərində və ona perpendikulyar olmayan,

heksaqonal TQ-in  $hk$  (məsələn, şəkl.8b və 9b.:  $011$  və  $\bar{1}11$ ) düyün cərgələri mərkəzləri fırlanma oxu üzərində TQ-sin mərkəzindən müxtəlif məsafələrdə və təpələri isə fırlanma oxundan müxtəlif məsafələrdə yerləşən hiperboloidlərin səthi boyunca hərəkət edəcəklər. Bu hiperboloidlərin Evald müstəvisi ilə kəsiyi ellipslərin böyük oxları boyunca bir-birinə əks istiqamətlərdə müxtəlif sürüşmələrə məruz qalan müxtəlif qrup eynimərkəzli (konsentrik) ellipslərdən ibarət olacaq.

Kiçik  $\theta$  ( $\theta < 3^\circ$ ) bucaqlarında bu konuslara və hiperboloidlərə deformasiya olunmuş eynioxlu silindrlər və onların Evald müstəvisi ilə kəsiklərinə isə- mərkəzləri TQ-sin mərkəzindən hiss olunmayan dərəcədə sürüşmüş və deformasiya olunmuş eynimərkəzli (konsentrik) ellipslər kiimi baxmaq olar.

Bu elektronogrammalar, nazik monoklinik və triklinik monokristalların TQ-sinin  $hk0$  müstəvisini düşən elektron şüasına perpendikulyar mövqedən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərüb, düz qəfəsin (DQ)  $c$  oxu ətrafında  $\omega$  bucağı qədər sonrakı fırlanması zamanı alınan elektronogrammalara bənzəyir. Bu halda  $hk0$  müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma zamanı yalnız TQ-in  $h0$  ( $h$ -const.,  $l$ -dəyişir) düyün cərgələri koaksial konuslar çəkir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, monokristal nazik təbəqə KT-nin müstəvisinə perpendikulyar ox ətrafında fırlanarkən, yalnız 1-ci halda, yəni radius vektorları  $R_{hk0}$  təbii dönmə oxuna perpendikulyar olan  $hk$  ( $hk$ -const.,  $l$ -dəyişikliklər) düyün cərgələri koaksial konuslar çəkir.

Bu, 2 və 3-cü hallara da aiddir. 2-ci haldan fərqli olaraq, monoklinik kristalın nazik MT-ni TQ-sin  $hk0$  müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlatdıqda, yalnız  $0k$  ( $k$ -const.,  $l$ -dəyişir) düyün cərgələri mərkəzləri TQ-sin mərkəzində yerləşən hiperboloidlər çəkir.

Həmçinin, 3-cü haldan fərqli olaraq, monoklinik kristalın nazik MT-ni TQ-sin  $hk0$  müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlatdıqda, yalnız  $h$  və ya  $k$ -ları sıfıra bərabər olmayan  $hk$  ( $hk$ -const.,  $l$ -dəyişir) düyün sıraları mərkəzləri TQ-sin mərkəzindən müxtəlif məsafələrdə fırlanma oxu üzərində yerləşən hiperboloidlər çəkir.

Heksaqonal kristal halında ən azı bir  $R_{hko}$  ( $h, k = \text{const.}$ ) məsafəsini bilməklə başqa  $R_{hko}$  ( $h, k = \text{dəyişir}$ ) məsafələrini də asanlıqla tapmaq olar. Pifaqor düsturlarını bütün reflekslər seriyalarına tətbiq etməklə  $c$  parametrini tapmaq və bütün refleksləri indeksləmək olar. Monoklinik kristaldan alınan elektronogrammalarda isə Pifaqor düsturu yalnız  $Ok_l$  ( $k = \text{const.}$ ,  $l$ -dəyişir) reflekslər seriyalarına tətbiq edilə bilər.

## FƏSİL 4

### ELEKTRON DİFRAKSİYA METODLARI İLƏ LAYLI CdInGaS<sub>4</sub> KRİSTALLARINDA POLİTİPİZMİN ÖDƏNİLMƏSİ

#### §4.1.1. GİRİŞ

Ədəbiyyat məlumatlarından məlum olur ki, laylı kristallarda elementar qəfəslərinin  $c$  parametrləri böyük olan çoxlu politiplər mövcuddur. Onların arasında həm əsaslandırılmış, həm də sübut olunmamış politiplər var. Aşağıda bəzi politiplərin qarışıqları verilmişdir ki, onlardan alınan difraktoqrammalar böyük  $c$  parametrlə yeni təmiz politiplərdən alınan difraktoqrammalarla səhv salına bilən:

$$1T + 3R \neq 3T, (2T) + 3R \neq 6T(6H, 6R), 2H(2T) + 9R \neq 18T(18H, 18R),$$

$$3R + 4H \neq 12T(12H, 12R), 4H + 6H \neq 12T(12H, 12R).$$

Adətən, müxtəlif difraksiya üsulları ilə, məsələn rentgen, elektron, neytron və s., laylı kristalların ovuntuları və ya qalın nümunələri öyrənilir ki, onlar da çox vaxt müxtəlif politiplərin qarışıqlarından ibarət olur. Qalınlığı 500 Å-dən az olan nazik monokristal təbəqələr yalnız təmiz politiplərdən ibarətdir [65, s. 28-30], [69, s. 19].

Məlumdur ki, laylı kristalların sintezi prosesində adətən müxtəlif politiplərin qarışıqları baş verir. Ona görə də laylı kristalların təmiz politiplərini sintez etmək, xüsusən kimyəvi nəql reaksiyaları metodu ilə, çox çətinidir.

Fotoelektrik, optik, lüminessent və digər xassələrinə görə CdInGaS<sub>4</sub> kristalları optoelektronikada perspektivli yarımkeçirici kimi maraq kəsb edir. Fiziki xassələrinin anizotropiyasına görə laylı kristallar fotodetektorların, elektrik açarlarının, fotovoltaiq qurğuların və digər cihazların hazırlanmasında geniş tətbiq olunur. Müəyyən olunmuşdur ki, litium, eləcə də digər ionlar və molekullar bu birləşmələrin layları arasında kimyəvi və elektrokimyəvi metodlarla yerləşdirilir, ona görə bu materiallar batareyalarda geniş tətbiq olunur.

[65, s. 28]-dan məlumdur ki, CdInGaS<sub>4</sub> kristallarının üç müxtəlif politipi var: 1T, 2H və 3R. Bu politiplərin strukturlarında elementar paket (struktur vahidi) hər bir politipdə fərqli olaraq sıx şəkildə yığılmış kükürd atomlarının dörd layından ibarətdir.

Paketlərdə tetraedral təbəqələr hər iki tərəfdən öz təpələri ilə mərkəzi oktaedral təbəqəyə birləşir. Paketlərarası oktaedrlər və tetraedrlər boşdur.

[69, s. 19]-də CdInGaS<sub>4</sub>-ün ikipaketli triqonal 2T politipinin kristal quruluşu təqdim olunur. 2H [65, s. 28] və 2T [69, s. 19] politiplərinin kristal quruluşları onunla fərqlənir ki, 2H politipində simmetriya mərkəzi yoxdur, 2T politipində isə var. İkipaketli heksaqonal 2H politipindən alınan difraktoqrammalarda, 2T politipindən fərqli olaraq,  $000l$ ,  $hh\bar{2}hl$  və həmçinin  $hkl$  ( $h - k = 3n$  olduqda) seriyalarında  $l \neq 2n$  olan reflekslər qadağandır.

[1, s. 648], [2, s. 1139], [5, s. 19] işində göstərilmişdir ki, məlum difraksiya metodları arasında politiplərin tədqiqi üçün ən uyğun metod əyri tekstur elektronografik metodudur. Bu metodla müəyyən yolla orientasiya olunmuş polikristallik, xüsusən də teksturlaşmış nümunələr öyrənilir. Metod yüksək fəza ayırdetməsinə malik elektronografik quruluş analizi üçün üçölçülü reflekslər dəstini almağa imkan verir. Qeyd etmək lazımdır ki, teksturaların elektronogrammaları (eləcə də ovuntuların rentgenoqrammaları) mikro və nanoölçülü kristallar çoxluğu əsasında inteqral-ortalasılmış informasiyanı verir, ona görə ki, bu oblastda geniş elektron dəstəsi (diametri təqribən 0,5 mm olan) çox böyük miqdarda nanokristalların üzərinə düşür.

Lakin bu metodun da öz çatışmamazlıqları var. Birincisi, “ölü zonanın” olması onunla əlaqədardır ki, texniki olaraq teksturalaşmış təbəqənin müstəvisini elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $65^0$ - $70^0$  –ni keçən bucaq qədər döndərmək mümkün deyil. Bu zaman üçölçülü reflekslər dəstəsinin müəyyən hissəsi itir. İkinci xüsusiyyət kiçikdispers orientasiya olunmuş təbəqələrin hazırlanması ilə bağlıdır, onların da əsasını əzilmə və ultrasəs dispersləmə təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, məsələn, dispersləmə təkcə kristallik quruluşun mükəmməliyini pozmur, eləcə də bir çox hallarda faza çevrilmələrinə gətirib çıxarır. Məsələn, qrafitin əzilməsi (üydülməsi) çox zaman 2H→3R politip keçidinə səbəb olur.

Monokristalın fırlanma elektronogramı [6, s. 14-17], [7, s. 177], [8, s. 238], [9, s. 39] teksturların elektronogramları ilə müqayisədə müəyyən üstünlüklərə malikdir,

bunlardan əsası oxşar elementar qəfəs parametrlərinə malik olan quruluşlardan alınan refleksləri ayırmaq qabiliyyətidir. Bu xüsusiyyət əsasən hazırki işdə qeyd edilən poltip modifikasiyaların struktur analizi zamanı xüsusilə mühümdür. Elektronogrammaların həndəsi təhlilində nümunələrin araşdırılmasını asanlaşdıran eyni dərəcədə vacib bir vəziyyət, rentgen şüalarının difraksiya üsullarından fərqli olaraq, Evald sferasının kiçik və orta difraksiya bucaqları bölgəsində müstəvi ilə əvəz olunmasıdır.

Monokristalın fırlanma metodunu son zamanlar intensiv inkişaf edən elektron dəstəsinin konusun səthi boyunca pressesiyası – “pressesiyalı elektron difraksiya” metodu ilə müqayisə etmək məqsəduyğun olardı. Bu metodda konusun oxu kimi adətən müəyyən kristalloqrafik ox istifadə edilir [10, s. 1012]. Konusun təpəsi ayrı kristallıqda yerləşir. Bu metod fırlanma metodu kimi, lokal quruluş informasiyası almağa imkan verir. Precession elektron difraksiya metodunda difraksiya mənzərəsi konusun təpəsində müəyyən bucaqdan başlayaraq dəstənin hər bir konkret vəziyyətində tək-cə “sıfırıncı Laue” zonasının deyil, həmçinin yüksək tərtibli zonaların da reflekslərini özündə birləşdirir. Beləliklə, elektron şüası konus boyunca tamamilə fırlandıqda, konus oxuna perpendikulyar müstəvidə yerləşən elektronogramma konusun təpəsindəki bucaq ilə məhdudlaşan üçölçülü reflekslər toplusunu göstərir. Difraksiya nümunəsinin formalaşmasının xüsusi həndəsəsinə görə dinamik difraksiyanın təsirləri əhəmiyyətli dərəcədə azalır [10, s. 1012], [41, s. 673-675]. Hər iki metodda (precession elektron difraksiya və monokristalın fırlanması) Evald sferasının tərs qəfəsin bütün düyünlərindən keçən zaman reflekslərin intensivliyinin inteqrallaşması baş verir, bunun nəticəsində də struktur amplitudların təyin olunma dəqiqliyi artır. Eyni zamanda fırlanma metodunda “ölü zonaların” çoxluğuna baxmayaraq üçölçülü reflekslərin sayı precession metodla müqayisədə daha çoxdur.

Nümunənin fırlanması tətbiq edilən daha bir metod – hal-hazırda işlənən elektron-difraksiya tomoqrafiya metodudur, o həmçinin avtomatlaşdırılmışdır [11, s. 767], [12, s. 33], [13, s. 642], [14, s. 332]. Tam dəqiq quruluş analizinin aparılması



üçün maksimum sayda üçölçülü reflekslərin tam dəstinin alınması məqsədilə bu metodda nümunənin müxtəlif orientasiyalarına və uyğun olaraq tərs qəfəsin müxtəlif en kəsiklərinə uyğun olan elektronogramlar dəsti fiksə olunur. Elektronogramlar müəyyən kristalloqrafik orientasiyaya uyğun olması heç də vacib olmayan sərbəst ox ətrafında qoniometrin köməyi ilə döndərilmiş nümunələrdən alınır. Bu dönmələr müəyyən addımla həyata keçirilir, məsələn  $1^{\circ}$ , və hər addımdan sonrabirinciyə perpendikulyar ox ətrafında düşən elektron şüasının döndərilməsi nəticəsində kiçik bucaq altında ( $\sim 0,05^{\circ}$ ) ikinci dönmə baş verir. Bundan sonra elektronogram qeydə alınır. Difraksiya verilənlərinin (məlumatlarının) qeydə alınması və işlənməsi uyğun kompüter proqramlarından istifadə edilməklə yarıavtomat rejimdə həyata keçirilir [13, s. 642], [14, s. 332].

Elektron-difraksiya tomoqrafiya metodu monokristal üçün rentgen-difraksiya metodunu xatırladır. Lakin ondan fərqli olaraq, tomoqrafiya metodunda elektronogrammaların alınma bucaqları  $60^{\circ}$ - $65^{\circ}$  dərəcə qiymətləri ilə məhdudlaşır, böyük bucaqlarda nümunədən elektronların keçmə yolu çox böyükdür və qeyri-elastiki səpilmə nəticəsində yaranan fon artır. Hər bir konkret halda qeydə alınan reflekslərin sayı böyük deyil, ona görə də çoxsaylı səpilmə və dinamik effektlər nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır.

Hal-hazırkı iş maili tekstura metodu və həmçinin nazik monokristal təbəqələrdən dönmə və fırlanma metodları ilə alınan, plastinka və iynə formalı teksturaları təqlid edən, elektronogramlardan istifadə etməklə  $\text{CdInGaS}_4$  kristallarında politizm hadisəsinin və müxtəlif poltiplərin qarışıqlarının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

#### **§4.1.2. Təcrübi hissə**

$\text{CdInGaS}_4$  kristalları kimyəvi nəql reaksiyalar metodu ilə sintez olunmuşdur. Bütün alınmış kristallar lövhəvari formaya malikdir. Struktur tədqiqatlar üçün kristallar müxtəlif ampulalardan və eyni ampulaların müxtəlif yerlərindən götürülmüşdür.

İlk olaraq onlar üçün kimyəvi miqdari analiz aparılmışdır. Ölçmələr MS-46 “Cameca” mikroanalizatorunda aparılmışdır. Analizin aparılma şərtləri aşağıdakı kimidir: işçi gərginlik 20 kV, udulan elektronların cərəyanı 40 nA, zondun ölçüsü 2 mkm. Müqayisə etalonları: GaAs (GaK<sub>0</sub>), CdS (CdL<sub>0</sub>), InAs (InL<sub>0</sub>), ZnS (ZnK<sub>0</sub>). Konsentrasiyada nisbi intensivliklərin hesablanması “PUMA” proqramı vasitəsilə aparılmışdır [15, s. 1298]. Analizin nəticələri yuxarıda göstərilən tərkibi təsdiq etdi.

Faza tərkibinin təyin olunması üçün aparılan ilkin struktur tədqiqatlar ovuntu rengenografiya metodu ilə D8 ADVANCE difraktometrində aparılmışdır. Bütün alınmış difraktoqramlar çox mürəkkəb şəkllə malik idi, bir-birini örtən böyük miqdarda, xüsusilə orta və uzaq difraksiya bucaqlı reflekslərlə xarakterizə olunur. Alınmış politiplərin elementar qəfəslərinin parametrləri kifayət qədər böyük olduğuna görə, müxtəlif fazaların əksolmalarını ayırmaq mümkün olmadı.

Monokristal rentgen metodunun istifadə olunması cəhdləri oldu. Lakin tədqiqat üçün keyfiyyətli kristallar hazırlamaq mümkün olmadı. Difraktometrə yerləşdirmək üçün ondan kiçik bir kristallikin qopardılması məqsədilə nümunəyə edilən kiçik bir təsir onun laylı quruluşunda deformasiyaya səbəb oldu. Bu səbəbdən Syntax P2(2) avtomatik rentgen difraktometrində quruluş tədqiqatları üçün yararlı difraksiya nəticələri almaq mümkün olmadı. Müəyyən olundu ki, bəzi hallarda hətta qalınlığı 0,1 mm olan CdInGaS<sub>4</sub> nümunələri də müxtəlif politip qarışıqlarından ibarətdir. Elektronografiya quruluşu analizi üçün, qalınlığı bir neçə on nanometr olan və praktiki olaraq bir politipdən ibarət olan, nazik monokristallik layları ayırmaq mümkündür. Bu da fırlanma metodundan istifadə edilməklə növbəti elektronografiya analizində təsdiq edilmişdir. Ampulalardan götürülmüş nisbətən qalın nümunələrdən laylara perpendikulyar şəkildə kəsilmiş nümunələr müxtəlif politip qarışıqlarından ibarət olmuşdur.

Faza analizi üçün istifadə edilmiş plastinka formalı CdInGaS<sub>4</sub> kristalları 0,4-0,6 mm qalınlığa və 4x6 mm<sup>2</sup> sahəyə malik olmuşdur. Onlardan laylarla perpendikulyar olaraq düzbucaqlı formalı nümunələr kəsilmişdir. Daha sonra bu düzbucaqlı hissə nazik monokristallik təbəqələrin alınması üçün, nümunələrin qalan

hissəsi isə (kəsilmiş) tekstura alınması üçün istifadə olunmuşdur. Teksturalar, qalınlığı bir neçə on anqstrem olan selluloid təbəqə ilə örtülmüş metal torun üzərinə suda suspenziyadan nano və mikroskopik kristalliklərin hopdurulması ilə, alınmışdır. Kristalliklər toplusu özlərinin eyni bir atom müstəviləri ilə tutacağı üzərində yığılaraq eyni bir istiqaməti (müstəvilərə perpendikulyar olan istiqamətləri) sabit saxlayırlar. Bu istiqamətə teksturanın oxu və belə kristalliklər toplusuna isə tekstura deyilir. Hopdurulma prosesində kristalliklər bir ox boyunca – teksturanın oxu boyunca orientasiya edilmişdir.

Kristalliklərin ardıcıl azimutal yığılı bir kristallikin teksturanın oxu ətrafında fırlanmasına ekvivalentdir. Ona görə də teksturanın tərs qəfəsi bazis müstəvisindən müxtəlif səviyyələrdə yerləşən konsentrik çevrələrdən ibarətdir. Elektron seli plastinka formalı teksturaların bazis müstəvisinə (təbəqə müstəvisinə) perpendikulyar olaraq düşdükdə, alınan elektronogramlar konsentrik çevrələrdən, maili olaraq düşdükdə isə konsentrik ellipslərdən ibarət olur.

Nazik təbəqələr giriş kəsiyinin diametri təqribən 0,8 – 1 mm, çıxış kəsiyinin diametri isə təqribən 2 mm olan metallik şaybalara yerləşdirilmişdir. Bu şaybalar nümunəni  $\sim 70^\circ$  bucağa qədər döndərməyə imkan vermişdir.

$\text{CdInGaS}_4$  nümunələri iki elektron-difraksiya metodları ilə tədqiq olunmuşdur: maili tekstura metodu və monokristalların fırlanması metodu. Elektronogramlar 350kV sürətləndirilmiş gərginliyində EQ-400 elektronografında və ER-102M (75kV) elektronografında alınmışdır. Hər iki cihazda qoniometrin stolunda nümunənin döndərilməsi üçün iki oxun olması sayəsində nazik monokristal təbəqəni, nanohissəciyi və digər nümunələri döndərərək və fırladaraq qabaqcadan müəyyən edilmiş həndəsi oblastları ayırmaq və qəfəsin istənilən hissəsindən əksolmanı qeyd etmək və nəticədə elementar qəfəsin parametrlərini 0,01A dəqiqliklə təyin etmək mümkündür [6, s. 14], [7, s. 177], [8, s. 238], [9, s. 39].

#### **§4.1.3. NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN TƏHLİLİ**

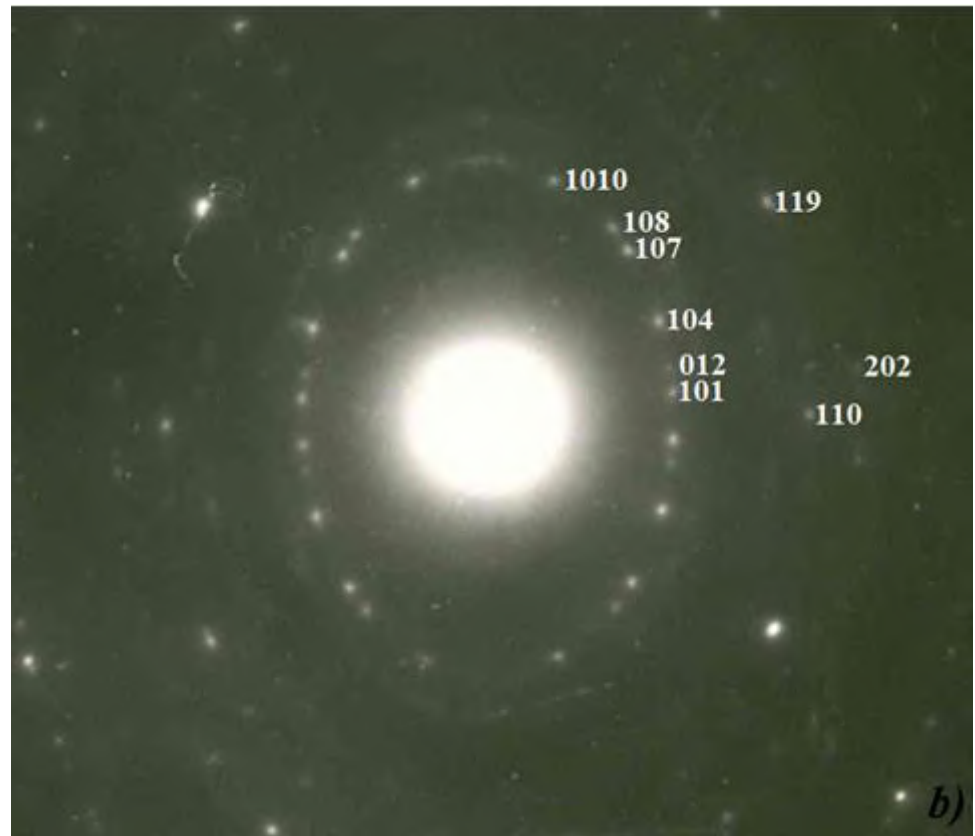
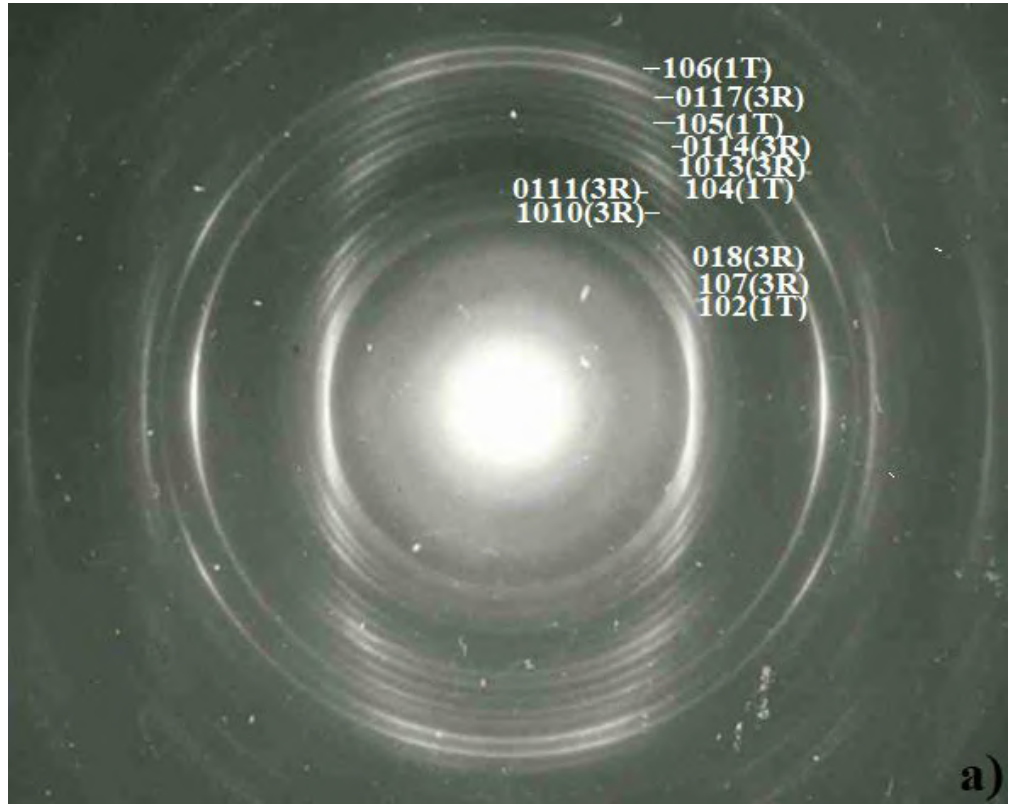
Bu politiplərin kristallik strukturu [3, s. 68] işində göstərilmişdir. Onlar quruluşca  $ZnIn_2S_4$  [17, s. 237], [18, s. 88], [19, s. 617] və  $CdInAlS_4$  [20, s. 488] birləşmələrinə uyğundur. Birpaketli triqonal 1T politipi  $a=3,87$ ,  $c=12,34$  Å qəfəsi parametrləri,  $P3m1$  fəza qrupu və quruluş modulu  $hT_hO_hT_h$  ( $h$  və  $k$  – uyğun olaraq S atom laylarının heksaqonal və kubik qablaşmasıdır) ilə xarakterizə olunur. İkipaketli heksaqonal 2H politipi  $a=3,87$ ,  $c=24,68$  Å qəfəs parametrləri,  $P6_3mc$  fəza qrupu və  $hT_hO_kT_hB$  quruluş modulu ilə xarakterizə olunur. Üçpaketli romboedrik 3R politipi heksaqonal koordinalarda  $a=3,87$ ,  $c=37,02$  Å qəfəs parametrləri,  $R3m$  fəza qrupu və  $hT_kO_kT_hB$  quruluş modulu ilə xarakterizə olunur. Politiplərin hamısında  $A=\sqrt{3}a$  parametrləri ifratqəfəs müşahidə edilir.

Şəkil 12a -da ilkin diaqnostikada qəfəs parametrləri  $a=3,87$ ,  $c=37,02$  Å, fəza qrupu  $P3m1$  olan və üçpaketli triqonal 3T politipinə uyğun gələn teksturadan alınan elektronogrammlar göstərilmişdir. İkinci ellipsdə yalnız  $l=3m$  ( $m=1, 2, 3, \dots$ ) olan reflekslər vardır, ikinci ellipsdə ikinci güclü refleks  $l = 9 = 3 \times 3 = 3m$  olan refleksdir, burada 3 paketlərin TOTP tipini göstərir [16, s. 148]. Lakin kristallik quruluş kükürd atomlarının sıx qablaşdırılmasını xarakterizə edən üç paketdən ibarət olduğundan, sıx qablaşma qanunlarına görə 3T-politipi müşahidə olunmamalıdır [21, s. 204]. Burada T və O müvafiq olaraq ikiölçülü tetraedrik və oktaedrik laylardır, B paketlərarası boşluqdur.

Reflekslər elektron şüasına perpendikulyar müstəvidə qeydə alınıb. Reflekslər  $h$ ,  $k$ -nin sabit və yalnız  $l$  dəyişdiyi konsentrik ellipslərdə və  $l$  sabit və  $h$  və  $k$ -nin dəyişdiyi laylı xətlərdə yerləşdiyinə görə, kristal qəfəsin parametrləri məlum olan düsturlarla təyin edilir. [46, s. 312]. Elektronogrammların araşdırılması əksölçüm (Evald) sferasının müstəviyə yaxınlaşması nəticəsində maili teksturalar üçün əldə edilən aşağıdakı düsturlardan istifadə etməklə yerinə yetirilmişdir [46, s. 312]:

$$d_{100} = (3/4)^{1/2}a = 2L\lambda h/2R_{h00}, \quad (1)$$

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



Şəkil 4.1.1 CdInGaS<sub>4</sub>-ün elektronogrammaları: a – teksturaların qarışıqları, 1T və 3R politipləri; b – nazik monokristal təbəqə, 3R-politipi.

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

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

Yuxarıda göstəriləyi kimi, CdInGaS<sub>4</sub> kristallarının müəyyən düzbucaqlı hissəsi elektronografik tədqiqatlar üçün yararlı nazik monokristallik təbəqələrin alınması üçün istifadə olunmuşdur. Onlar qalın kristaldan yapışqan lentin köməyi ilə nazik lövhəciklər şəklində ayrılmaqla hazırlanmışdır. Sonra lentlər monokristallik təbəqə ilə birlikdə epoksid yapışqanı ilə metallik şayba və ya mis tora yapışdırılır. Epoksid yapışqan quruduqdan sonra bir neçə saat ərzində yapışqan lentin köməyi ilə nanoqalınlıqlı monokristal layların ayrılması işi davam etdirilmişdir. Qalınlığa nəzarət qayıdan ağ işığın müxtəlif bucaqlar altında müşahidəsi zamanı nazik monokristallik laylar üzərində növbə ilə yaranan bütöv interferensiya rənglərinə əsaslanaraq aparılmışdır.

Heksaqonal kristal halında elektronogramlar nazik monokristal təbəqənin təbəqə müstəvisində yerləşən ox ətrafında və ya difraksiyanın ekspozisiyasına qədər düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi < 70^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra laylı təbəqənin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladılması nəticəsində alınmışdır. Nəticədə iynəvari (birinci halda) və lövhəvari (ikinci halda) teksturanı xatırladan elektronogramlar alınmışdır. Bu elektronogramlar əsasında kristallik qəfəsin parametrlərini asanlıqla təyin etmək və faza analizini aparmaq mümkün olmuşdur. Hər bir  $hk$  düyün sırasında (burada  $h, k = \text{const}$  və  $l$  dəyişir),  $R_{hko}$  ümumi katetin və  $R_{hkl}$  ümumi katet əsasında qurulmuş düzbucaqlı üçbucaqların  $R_{hkl}$  hipotenuzlarının uzunluqlarını qeydə almaq olar. (2)-(4) dusturlarına əsasən digər  $D_{hkl}$  (burada  $h, k$  -sabitdir və  $l$  - dəyişir) katetlərin də uzunluqları və  $c$  qəfəs parametri təyin olunmuşdur.

Şəkil 12b-də göstərilən elektronogramma EG-400 qurğusunda çəkilmişdir. Elektronogramma, ekspozisiyadan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən  $\varphi = 45^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra, ekspozisiya zamanı nazik təbəqə müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında  $\omega = 55^\circ$  bucağına qədər fırladılaraq alınmışdır. Bu fırlanmalar zamanı elektronogrammalarda müxtəlif düyün

cərgələrinə uyğun gələn reflekslər seriyaları görünür.  $-h + k + l \neq 3n$  tipli sönmələrin olması nümunənin romboedrik quruluşa, 3R politipinə uyğun gəldiyini göstərir. 1T politipindən olan reflekslər tam olaraq 3R politipində sönmüş olan reflekslərin mövqelərində yerləşir (şəkil 12a). Bu isə qarışıqda olan ikinci fazanın 1T politipinin olması nəticəsinə gətirib çıxarır.

Sonradan ampulanın başqa yerindən ilkin qalınlığı 0,6 mm və sahəsi  $4 \times 6 \text{ mm}^2$  olan başqa bir nümunə istifadə edilmişdir. Ondan təbəqələrə perpendikulyar olaraq 0,6 mm qalınlığında və sahəsi  $3 \times 4 \text{ mm}^2$  olan yeni düzbucaqlı nümunə kəsildi. Nümunənin bu hissəsindən fırlanma üsulu ilə tədqiqat üçün monokristallik nazik təbəqələr əldə etmək üçün istifadə edilmişdir. Nümunənin qalan hissələri tekstura nümunələrinin alınması üçün istifadə edilmişdir.

Şəkil 13a-da CdInGaS<sub>4</sub> teksturalarından alınan elektronogrammlar göstərilmişdir. Reflekslərin yerləşməsinə görə ilkin diaqnostikaya əsasən onu qəfəs parametrləri  $a = 3.87$ ,  $c = 74.04 \text{ \AA}$  və f.qr. R3m olan altıpaketli romboedrik 6R politipinə aid etmək olar. O [22, s. 314]-də təsvir edilən ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (VI) birləşməsinin izostruktur variantıdır. Bununla belə, elektronogramda  $-h + k + l \neq 3n$  tipli sönmələrin olmaması bu nümunənin 6R politipi olmadığını göstərir. İkinci ellipsdə (seriya  $11\bar{2}l$ ) yalnız  $l = 6n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) olan reflekslər var. İkinci ellipsdəki ikinci güclü refleks  $11\bar{2}18$  refleksidir, burada  $l = 18 = 3 \times 6$  paketin quruluş tipinin TOTB olmasını,  $m = 6$  isə elementar qəfəsdəki paketlərin sayını göstərir [16, s. 148]. Bu isə belə nəticəyə gətirib çıxarır ki, bu nümunə ya 6T politipidir, ya da 3R və 2H politiplərinin qarışıqlarından ibarətdir.

Növbəti quruluş analizi üçün bu nümunənin düzbucaqlı hissəsindən (0,6 mm qalınlığında və  $3 \times 4 \text{ mm}^2$  sahədə) nazik monokristal təbəqələr alınmışdır. Təbəqəni düz qəfəsin  $a$  və  $b$  oxlarından biri və ya tərs qəfəsin  $a^*$  və  $b^*$  oxları ətrafında fırladaraq, hər bir  $hk$  ( $h, k = \text{const}, l$ - dəyişir) düyün cərgəsini ayrıca (digər  $hk$  düyün cərgələri ilə üst-üstə düşmədən) toplamaq və onlardan istifadə etməklə asanlıqla kristal qəfəs parametrlərini təyin etmək və faza analizini aparmaq mümkündür. Şəkil

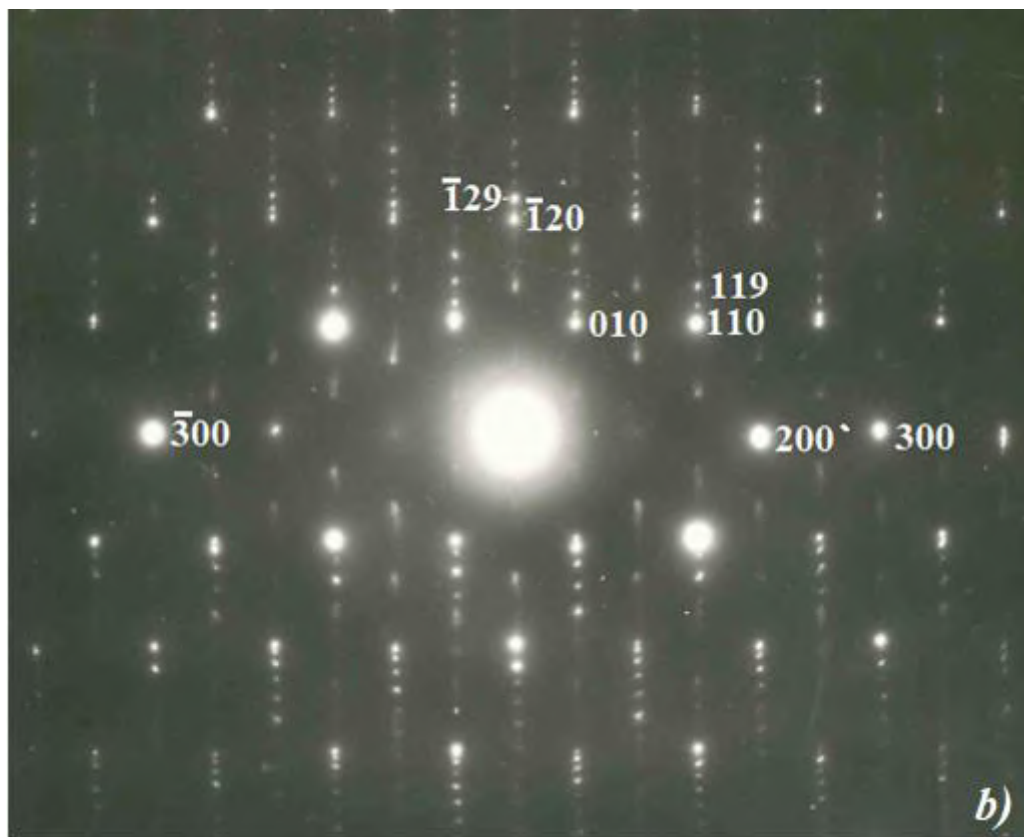
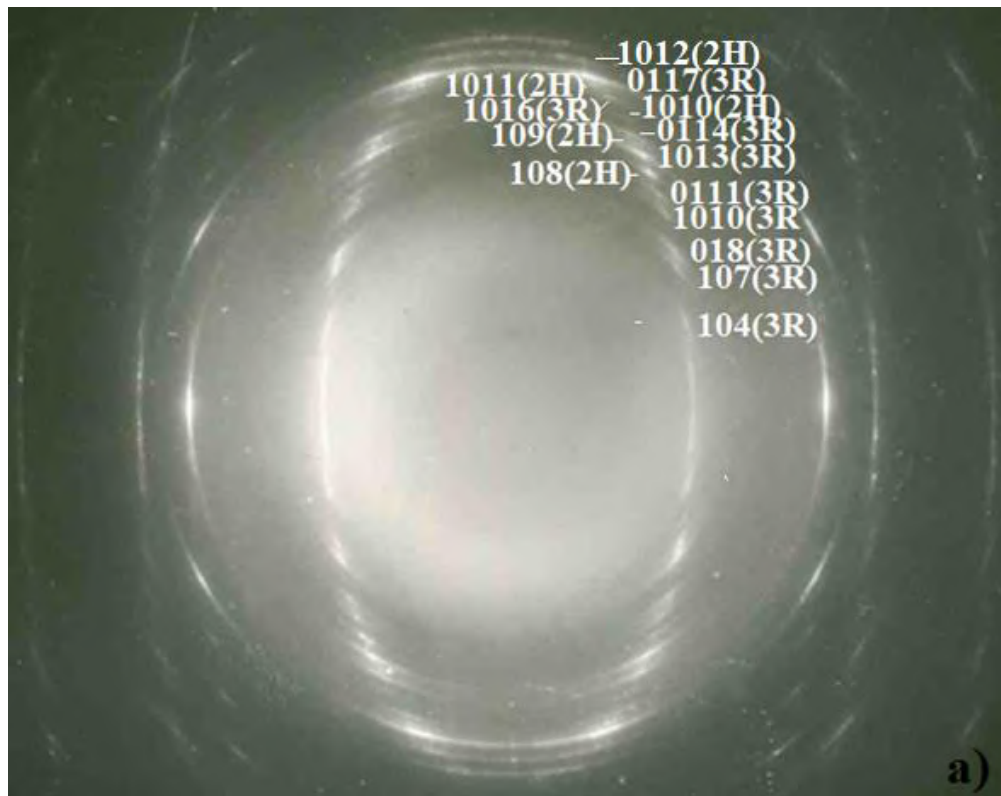
13b-də elektron şüasına perpendikulyar olan tərs qəfəsin  $a^*$  oxu ətrafında monokristal təbəqənin fırlanması ilə əldə edilən elektronogramma göstərilmişdir.

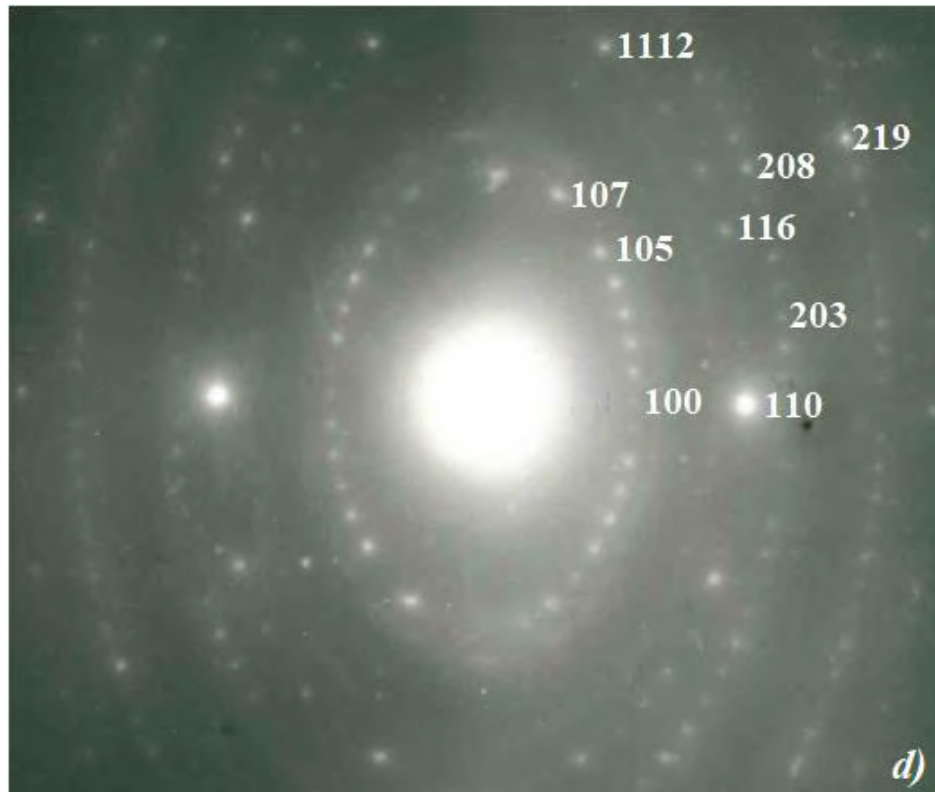
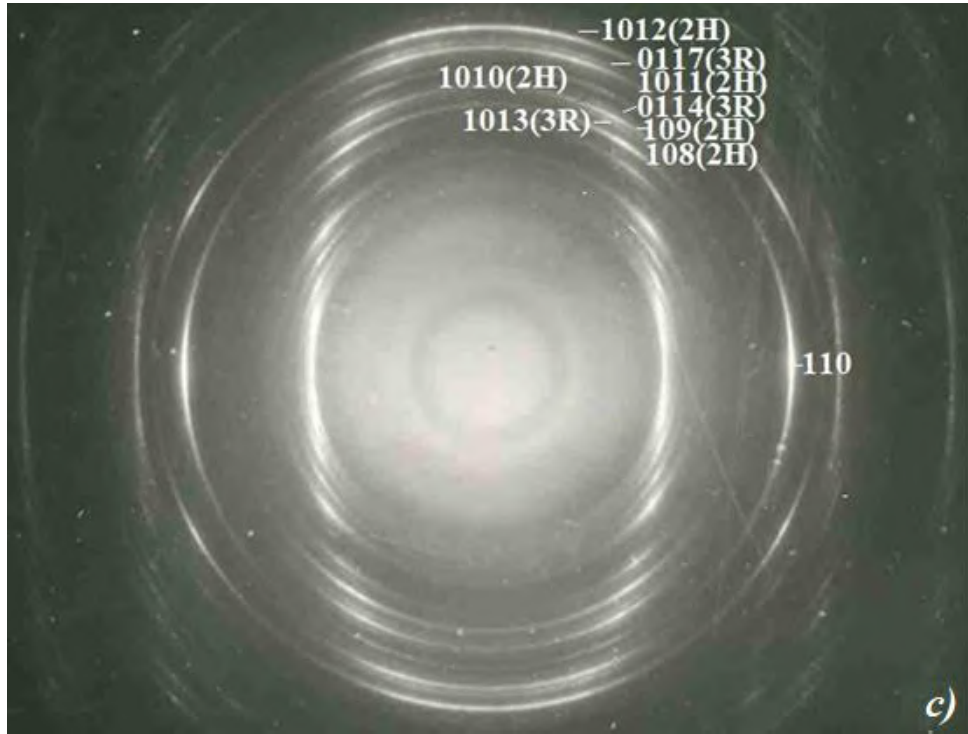
Hər bir  $hk$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$ - dəyişir) düyün cərgəsində, ümumi  $R_{hko}$  ( $hk = \text{const}$ ) katetinin uzunluğu və eyni ümumi katet üzərində qurulmuş düzbucaqlı üçbucaqların  $R_{hkl}$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$ -dəyişir) hipotenuzları qeydə alınıb. Pifaqor düsturu (düsturlar (2) - (4)) ilə, digər  $D_{hkl}$  ( $h, k - \text{const}$ ,  $l$ - dəyişikliklər) katetlərin uzunluqların və nəticədə isə qəfəs parametri  $c$ - ni müəyyən etmək mümkündür.  $-h + k + l \neq 3n$  tipli sönmələrin olması  $3R$  politipini göstərir və reflekslərin mövqeləri isə yuxarıda göstərilən qəfəs və ifratqəfəs parametrləri ilə uyğun gəlir.

Belə fırlanmaların çatışmazlıqları ondan ibarətdir ki,  $a \ll c$  olduqda  $hk$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$ - dəyişir) düyün cərgələrində  $l$  indeksinin kiçik qiymətlərində reflekslər bir-birinin üzərinə düşür və  $hk$  düyün cərgələrinin fırlanma oxundan məsafəsi nə qədər çox olarsa., üst-üstə düşən reflekslər də daha çox olar. Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün nümunəni təbəqə müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladaraq tədqiq olunan  $hk$  düyün cərgəsini fırlanma oxuna elə məsafəyə yaxınlaşdırmaq lazımdır ki, fırlanma zamanı refleksləri ayrı-ayrılıqda əldə etmək mümkün olsun.

Şəkil 13a- dan görüldüyü kimi,  $3R$  politipi qarışıqda ikinci fazadan daha çoxdur. Qarışıqdakı ikinci fazanın  $2H$  politipi olması ehtimalı daha yüksəkdir, Qarışıqda başqa fazaların olması ehtimalı istisna edilmir. Onları dəqiq müəyyən etmək üçün nümunənin qalan hissəsindən (0,3 mm qalınlığında və sahəsi  $3 \times 4 \text{ mm}^2$ ) təbəqələrə perpendikulyar olan 1 mm enində bir hissə kəsilmiş, onlardan teksturlaşmış nümunələr hazırlanmışdır. Şəkil 13c bu nümunələrdən (teksturalardan) alınan elektronogramma göstərilmişdir. Elektronogrammadakı reflekslərin mövqeləri və intensivliyi ilkin olaraq göstərir ki, bu hissə də  $2H$  və  $3R$  politiplərinin qarışıqlarından ibarətdir. Amma bu halda  $2H$  politipindən olan reflekslər  $3R$  politipindən olan reflekslərdən qat-qat güclü olur.  $2H$  politipində olan  $1T$  və  $2T$  politiplərinin qarışıqlarını reflekslərin mövqələrinə əsasən təyin etmək mümkün deyil, çünki bu politiplərdən olan reflekslərin mövqeləri tamamilə üst-







**Şəkil 4.1.2 CdInGaS<sub>4</sub>-ün elektronogrammaları: a - 3R və 2H politiplərinin teksturalarının qarışıqları, burada ki, 3R-in miqdarı 2H-dən çoxdur b - 3R politipinin nazik monokristal təbəqəsi, c - 2H və 3R politiplərinin teksturalarının qarışıqları, burada 2H-ın miqdarı 3R-dən çoxdür, d - 2H- politipinin nazik monokristal təbəqəsi.**

üstə düşür (1T-dən olan reflekslər 2H-dan olanların yarısı ilə, 2T- dən olan reflekslər isə 2H-dan olanların hamısı ilə).  $000l$ ,  $hh\bar{2}hl$  və həmçinin  $h - k = 3n$  olduqda  $hkl$  seriyalarında  $l \neq 2n$  indeksli reflekslərin olmaması, qarışıqda 2T politipinin olmamasını göstərir.

Politipləri təmiz halda (politip qarışığı olmadan) almaq üçün sonuncu nümunənin qalığından nazik monokristal təbəqələr hazırlanmışdır. Şəkil 13d-də çəkilişə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi=52^\circ$  bucağı qədər döndərildikdən sonra çəkiliş zamanı KT-nın (həmçinin, nazik təbəqənin) müstəvisinə perpendikulyar olan  $ox$  ətrafında  $\omega = 60^\circ$  bucağa qədər fırlanma nəticəsində alınan elektronogramma göstərilmişdir. Bu halda, müxtəlif reflekslər seriyası ayrıca müşahidə edilir. Zəif (birinci, üçüncü, dördüncü, yeddinci, səkkizinci və başqaları) ellipslərdə yerləşən reflekslər yalnız  $A = \sqrt{3}a$  parametrli ifratqəfəsə aiddir. CdInGaS<sub>4</sub>-ün elektronogrammasındakı (şəkil 2d) güclü ellipslərin üzərində olan reflekslərin mövqeləri və intensivliyi onun ikipaketli heksaqonal 2H politipi olmasını göstərir. Bu səbəbdən ikinci nümunə (şək. 2a) 6R politipi deyil və yalnız 3R və 2H politiplərinin qarışıqlarından ibarətdir.

Monokristaltəbəqələrin fırlanma metodunda ikincil difraksiya effektləri yarana bilər ki, bu da simmetriya ilə qadağan edilmiş reflekslərin mümkün görünüşünə səbəb olar və bu da yekun nəticələrə təsir edə bilər. Məlii tekstura elektronogrammalarını təqlid edən nazik monokristal təbəqələrdən alınan elektronogrammalarda (şək. 12b, 13d) eyni vaxtda yalnız bir neçə refleks qeydə alınır. İkinci difraksiya mənbəyinin Evald sferasından uzaqlaşması nəticəsində hələ qeydə alınmamış ikinci difraksiya refleksləri sönür [6, s. 14], ona görə də bu halda kinematik səpilmə üstünlük təşkil edir. İkinci fırlanma sxemində (şəkil 13b)  $\varphi$  bucağının dəyişməsi ilə elektronogrammalarda növbə ilə tərs qəfəsin, çoxsaylı düyünləri olan, ayrı-ayrı müstəviləri fiksə olunur (görünür). Bu halda ikinci tərtib difraksiya effektləri və dinamik səpilmənin güclənməsi mümkündür.

Monokristal təbəqəni tərs qəfəsin koordinat müstəvisində yerləşən, lakin onun düyünlərindən keçməyən (elektron tomoqrafiyada da belə olur) oxlar ətrafında fırlatdıqda elektronogrammalarda eyni vaxtda yalnız bir neçə refleks qeydə alınır, bu da kinematik səpilmənin tam üstünlük təşkil etdiyini göstərir.

#### §4.1.4. NƏTİCƏ

Müxtəlif difraksiya üsulları ilə XTR (kimyəvi daşıma reaksiyası) ilə alınan laylı CdInGaS<sub>4</sub> kristallarını tədqiq edərkən aşağıdakılar müşahidə olunur:

- onları toz rentgen difraksiya üsulları ilə tədqiq edərkən, eyni toz nümunəsində kiçik qəfəs parametrlərinə malik müxtəlif politiplərin iştirakı ilə əlaqədar olaraq, böyük qəfəs parametrlərinə malik politiplər çox vaxt səhvən müəyyən edilir;

- əyri teksturalar üsulu ilə aparılan tədqiqatda (asma bir qalın nümunədən hazırlanır və müəyyən edilmişdir ki, bu nümunələr 50% hallarda politiplərin qarışıqından ibarətdir) müxtəlif politiplərin sayı və müvafiq olaraq, bu politiplərdən əks olunma intensivliyi çox da fərqlənmir, böyük qəfəs parametrləri olan səhv politiplər qurulur;

- nazik (50 nm-dən az) monokristal plyonkaların istifadə edildiyi monokristal fırlanma üsulları ilə aparılan tədqiqatda bütün hallarda yalnız kiçik qəfəs parametrlərinə malik təmiz politiplər müşahidə edilir.

Politip qarışıqlarından ibarət olan kristalların qəfəs parametrləri və quruluş tipinin müəyyən olunması zamanı monokristal fırlanma və maili tekstura metodlarının birgə istifadəsinin üstünlükləri göstərilmişdir. Teksturadan alınan elektronogrammaların ikinci ellipslərində ( $11\bar{2}l$  seriyası) reflekslərin sonmələrinə və yerləşmələrinə görə paketlərin (layların) sayını və qalınlığını, həmçinin bu seriyada olan ikinci güclü refleksə görə (refleks-indikator) – struktur tipini (bu halda *TOTB* tipi) asanlıqla təyin etmək olar. Yalnız teksturadan olan elektronogrammaların birinci ellipslərində ( $10\bar{1}l$  seriyası) (şək.12a, 13a, 13c) olan reflekslərin yerləşmələrinə görə elementar qəfəs parametrlərinin təyini səhvlərə gətirib çıxarır. 3T və 6T politipləri səhv olaraq belə təyin olunmuşdur. Ona görə də əlavə olaraq çəkiliş zamanı CdInGaS<sub>4</sub>-ün nazik monokristal təbəqələrini təbəqə müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırladaraq (hansı ki, çəkilişdən əvvəl düşən elektron dəstəsinə

perpendikulyar olan vəziyyətdən  $\varphi$  bucağı qədər döndərilmişdir) (şək.12b, 13d) və həmçinin elektron dəstəsinə perpendikulyar olan tərs qəfəsin  $a^*$  oxu ətrafında fırladaraq (şək.2b) elektronogrammlar alınmışdır. Monokristal təbəqənin kiçik qalınlıqlı olması (50 nm-dən kiçik) səbəbindən onda yalnız bir politip qalır və uyğun olaraq alınmış fırlanma elektronogrammlarında yalnız təmiz politiplər müşahidə olunur. Beləliklə, maili tekstura və müəyyən oxlar ətrafında fırlanma elektronogrammlarının birgə tətbiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan nümunələr 3T əvəzinə 1T və 3R politiplərinin, 6R əvəzinə isə 2H və 3R politiplərinin qarışıqlarıdır. Aparılan elektronografik quruluş analizi politip qarışıqları olan laylı kristalların öyrənilməsində öz effektivliyini təsdiq etdi.

Alınmış elektronogrammların hamısının araşdırılması onu göstərir ki, təkcə müxtəlif ampulalardan və eyni ampulanın müxtəlif yerlərindən götürülmüş kristallar quruluşuna görə bir-birindən fərqlənmir, eləcə də ayrıca götürülmüş bir kristal da müxtəlif politiplərin qarışığından ibarət olur: 2H və 3R, 1T və 3R və ya 1T və 2H.  $\text{CdInGaS}_4$  kristallarının müxtəlif politip modifikasiyaları laylara perpendikulyar olaraq yetişir. Müəyyən olunmuşdur ki, eyni bir ampulada olan nümunələrin 50%-dən çoxu müxtəlif politiplərin qarışığından ibarətdir.

Ədəbiyyat materiallarından məlumdur ki, laylı kristallarda böyük  $c$  parametrlili elementar qəfəsləri olan çoxlu politip müşahidə olunur. Onlar arasında sübut olunmuş və sübut olunmamış politiplər var. Təqdim olunan işin nəticələri belə bir qanunauyğun sual qoymağa imkan verir: ədəbiyyatda təqdim olunan bəzi yeni politiplər kiçik  $c$  parametrlili müxtəlif politiplərin qarışıqlarıdır mı?

#### **§4.2. KÜKÜRD ÇATIŞMAMAZLIĞININ $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ KRİSTALLARININ QURULUŞ VƏ İFRAT QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ TƏSİRİ.**

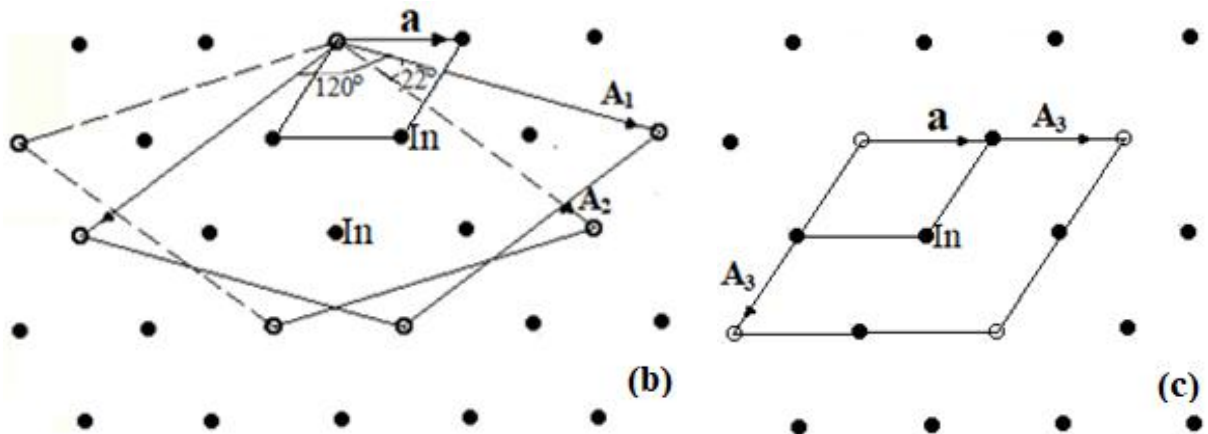
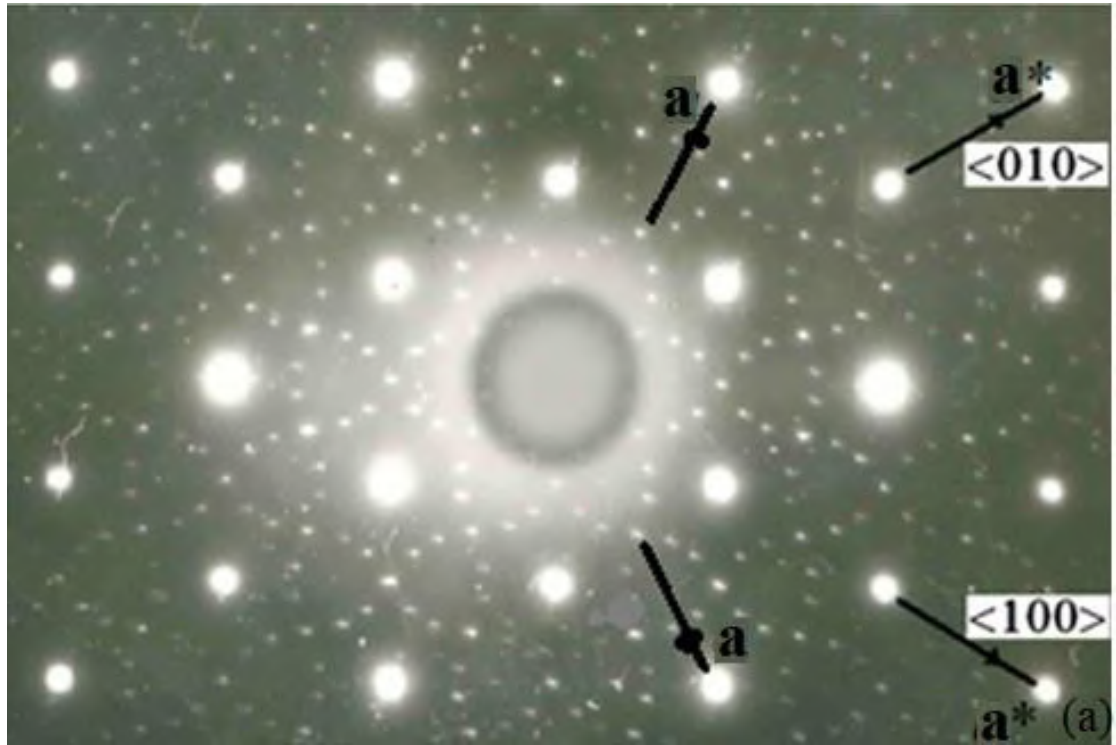
[11, s. 767] işində  $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3$  ( $c, I$ ) -ün  $a = 3.826$ ,  $c = 21.144\text{Å}$  qəfəs parametrlili,  $P\bar{3}m1$  fəza qruplu birkəpətli triqonal (1T) politipinin, [66, s.56] işində isə  $\text{Ga}_{1.3}\text{In}_{3.4}\text{S}_7$  -nin  $a = 3.82$ ,  $c = 63.41\text{Å}$  qəfəs parametrlili,  $R\bar{3}m$  fəza qruplu, üçkəpətli romboedrik (3R) politipinin kristallik quruluşu təqdim olunmuşdur.

Məlumdur ki, bir çox hallarda laylı kristalların sintezi zamanı ampulada az da olsa halkogen atomları qalır və onların miqdarları sintez şəraitindən asılı olaraq dəyişir. Qeyd olunan quruluşlarda anionlar sıx yığılmışlar. Ona görə də onlarda böyük miqdarda anion çatışmazlığı ola bilməz. Qeyd etmək lazımdır ki, anion çatışmamazlığına kation artıqlığı kimi də baxmaq olar. Ona görə də nəticələrin asan izahı üçün, biz anion çatışmamazlığı olduğu halda kation artıqlığından danışacağıq.

$\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ -nin əvvəlcədən sintez olunmuş ərintisi kimyəvi daşıma metodu ilə yetişdirilmişdir. Kristallar 120 saat ərzində sonluqları 870 K və 970 K temperaturlarında yerləşdirilmiş ampulalarda yetişdirilmişdir. Müxtəlif kristallarda müxtəlif miqdarda anion çatışmazlığı aşkar olunmuşdur. Elektronogrammlar EQ-400 və ER-102M elektronograflarında, uyğun olaraq, 350 kV və 75 kV sürətlənmə gərginliklərində alınmışdır.

Teksturadan alınan maili elektronogrammlar(maili tekstura metodu ilə) əsasında kristal qəfəsin [66, s. 56]-dən məlum olan  $a = 3.82$ ,  $c = 63.41$  Å parametrləri və  $R\bar{3}m$  fəza qruplu aşkar olunmuşdur. Quruluş vahidi isə, iki kiçik  $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{B}$  və  $\text{OOB}$  paketlərindən təşkil olunmuş,  $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{BOOB}$  paketidir.

Nazik monokristal təbəqələr qalın monokristallardan yapışan lentlərlə laylandırılma üsulu ilə alınmışdır. Şək.14a və şək. 16  $a, b$  -də bir ampuladan götürülmüş üç nümunədən alınan elektronogrammlar göstərilmişdir. Bu elektronogrammlarda kükürd atomlarının sıx yığılmasından yaranan elementar heksaqonal  $a=3.826$  Å bazisdən alınan güclü reflekslərdən təşkil olunmuş setkalardan əlavə, bu cetka ilə qanunauyğun bağlılıqları olan, zəif reflekslərdən təşkil olunmuş cetkala da var.

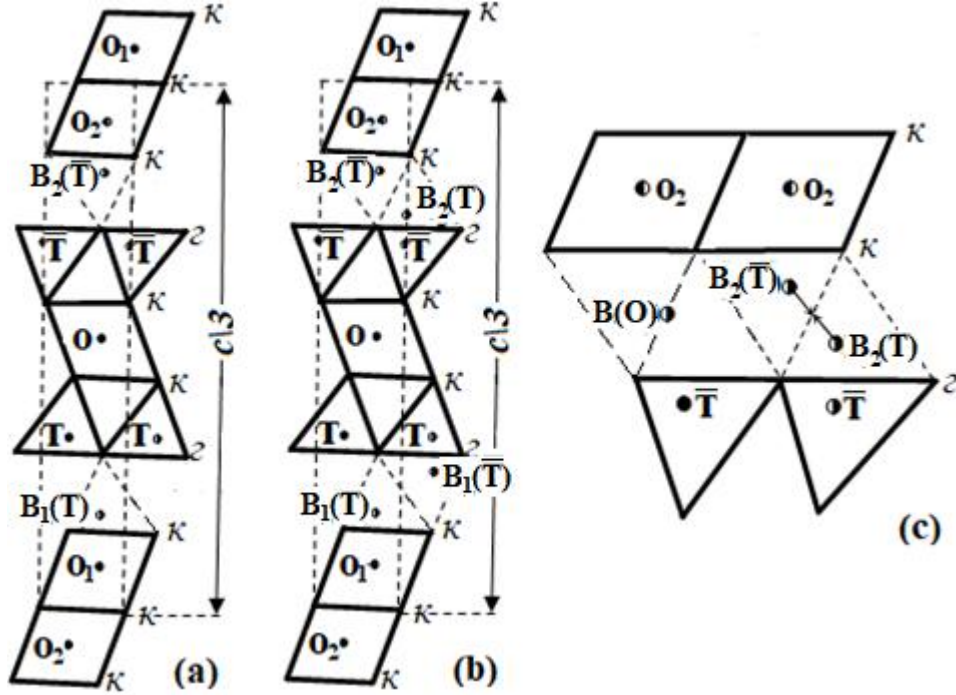


**Şəkil 4.2.3** (a)-  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ -nin nazik monokrisrallik təbəqələrindən alınan elektronogramma. (b) – OOB paketinin, uyğun olaraq,  $O_1$  və  $O_2$  oktaedrik laylarında yaranan  $A_{1,2} = 7^{1/2}a$  parametrlı ifrat (alt) qəfəslər ( $A_1$  və  $A_2$  arasındakı bucaq  $22^\circ$ -dir), (c) – TOTB paketinin oktaedrik layında(O) yaranan  $A_3 = 2a$  parametrlı ifrat qəfəs ( $a$  və  $a^*$  – düz və tərs qəfəsin oxları,  $A_1$ ,  $A_2$  və  $A_3$  – ifrat qəfəsin oxları). Qara dairələr- indium atomları ilə dolmuş oktaedrik yerlərdir, çevrələr isə- boş oktaedrik yerlərdir.

$\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  monokristallarından alınan elektronogramma (şək.14a) əsasında, OOB paketinə daxil olan oktaedrlərin (O)  $6/7$  hissəsinin In atomları ilə və öz bazisləri ilə OOB paketinə toxunan, paketlərarası  $B_1(\text{T})$  və  $B_2(\bar{\text{T}})$  tetpaedrlərinin isə  $1/7$



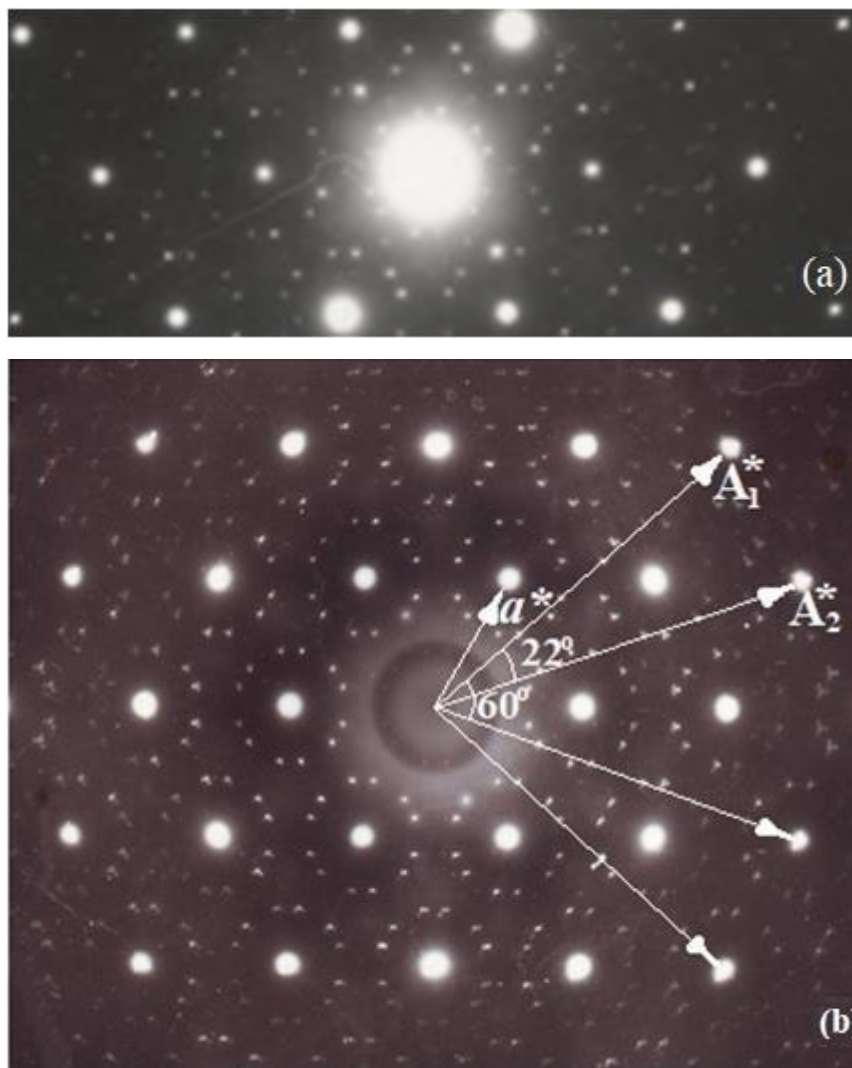
qalium atomları ilə tutulması nəticəsində yaranan,  $A_{1,2} = \sqrt{7} a$  parametrlı ifrat qəfəslər aşkar olundu (şək.14b). Həmçinin bu elektronogramma (şək.14a) əsasında, TO $\bar{T}$ B paketlərinə daxil olan oktaedrlərin  $\frac{3}{4}$  hissəsinin In atomları ilə doldurulması və onların  $\frac{1}{4}$  -nin boş qalması nəticəsində yaranan,  $A_3 = 2a$  parametrlı ifrat qəfəs də aşkar olundu (şək.14c)



**Şəkil 4.2.4 Üçpaketli romboedrik (3R) politiplərin çoxüzlülərlə verilən kristal quruluşlarının  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  müstəvisi üzərində proyeksiyası: a –  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ , b, c –  $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$  (uyğun olaraq, paket və onun bir hissəsi).**

Şəkil 15-də  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$ -nin üçpaketli romboedrik (3R) politipinin poliedrlərlə verilmiş kristal quruluşunun  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  müstəvisinə proyeksiyası verilmişdir. Miqdarı kristaldan kristala dəyişən kükürd atomlarının çatışmazlığı səbəbindən, TOTB paketlərindəki oktaedrik (O) yerlərin kationlarla dolma miqdarı dəyişir. Növbəti iki nümunənin miqdarı 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 kristallik quruluşları  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  -nin quruluşu ilə eynidir.





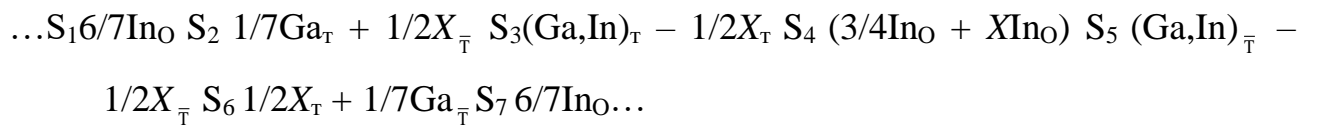
**Şəkil 4.2.5**  $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$  (a) və  $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$  (b)-nin nazik monokrisrallik təbəqələrindən alınan elektronogrammlar. Harada ki,  $a^*$  və  $A_1^*$ ,  $A_2^*$ – uyğun olaraq, əsas və ifrat (alt) tərs qəfəslərin koordinat oxlarıdır,  $A_{1,2}^* = a^*/\sqrt{7}$ .

Şəkil 16  $a, b$  -də axırını iki tərkibli monokristal nümunələrin nazik təbəqələrindən alınan elektronogrammlar göstərilmişdir. Şəkil 14a -dakı  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  -dən alınan və  $A = 2a$  ifrat qəfəs parametrlili ifrat quruluşa aid olan güclü reflekslər,  $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$  -dən alınan elektronogrammlarda zəifləyir (şək.16a),  $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$  -dən alınan elektronogrammlarda isə tamamilə yox olur (şək.16b).

Metal artıqlığı olduqda TOTB paketlərindəki  $\frac{1}{4}$  boş qalan oktaedrik (O) yerlərin bir hissəsi kationlarla dolur və nəticədə  $A = 2a$  parametrlili ifrat qəfəsə aid olan reflekslər zəifləyir (şək. 16a) və ya tamamilə yox olur (şək.16b). 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 ki, nəticədə paketlərdəki elektroneytrallıq bərpa olunur.

$Ga_{1.32}In_{3.45}S_7$  (Şək. 15b, 16b) 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 ki, onlar da bib- biri ilə inversiya mərkəzi ilə bağlıdırlar.

Harada ki,  $B_1(T, \bar{T})$  və  $B_2(T, \bar{T})$ , bir-birinin əksinə yönəlmiş və 1/3-dən çox olmayaraq dolmuş  $[1/7 Ga_T + 1/2 X_{\bar{T}}]$  və  $[1/2 X_T + 1/7 Ga_{\bar{T}}]$ , sıx yığılmış anionların tetraedrik yerləridir.

In və Ga atomları 3 müsbət valentə malik olduqlarına görə  $TOTB_1OOB_2$  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 isə paketin(quruluş vahidinin) elektroneytrallığı bərpa olunur.

## 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 elektronogrammlar əsasında qəfəs parametrləri  $a = 3.78$ ,  $c = 24.44 \text{ \AA}$  və f. qr.  $P6_3mc$  olan yeni  $2H$  politipi 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 elektronogrammlar əsasında qəfəs parametrləri  $a = 3,82\text{\AA}$ ,  $c = 24.53\text{\AA}$ , f. qr. $P6_3mc$ , quruluş modulu  ${}_hT_hO_kT_hB$  və ifrat qəfəsinin parametri  $A = \sqrt{3} a$  olan yeni ikipaketli heksaqonal ( $2H$ ) politip aşkar edilmişdir. MT kristaltutanın səthinə paralel yerləşdirilib;

3. Monokristal təbəqə (MT) kristaltutanın (KT) səthində bucaq altında yerləşdiyi halda MT-nin KT-nın səthinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanmasını və maili yerləşmiş Evald müstəvisində tərs qəfəsin (TQ) düyünlərinin qeydiyyatını izah edən sxemlər təqdim olunmuşdur. Bu sxemlər əsasında çoxlu sayda elektronogrammlar çəkilmiş və araşdırılmışdır. Bu 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 elektronogrammların 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:  $a = 3.81$ ,  $c = 24.39 \text{ \AA}$ ,

-  $\text{MnGaInS}_4$ , qəfəs parametrləri:  $a = 3,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,55 \text{ \AA}$ ,

Hər iki halda qeyri standart yerlədə yerləşən reflekslərin mənşəyini izah edən və elektronogrammların çox asan araşdırılmasına kömək edən sxemlər verilmişdir. MT-lər KT-nın 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:  $a = 3.78\text{Å}$ ,  $c = 36.78\text{Å}$ ,

- $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ , qəfəs parametrləri:  $a = 3.78$ ,  $c = 36.66\text{Å}$ ;

MT-lər KT-nın səthinə ixtiyari bucaq yerləşdirilib;

5. Kimyəvi daşıma reaksiyası üsulu ilə alınmış  $\text{CdInGaS}_4$  birləşməsinin laylı kristallarında politipizmin tədqiqinin nəticələri göstərdi ki, ancaq maili teksturadan alınan elektronogrammalardan istifadə olunarsa, o zaman 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  $a = 3.82$ ,  $c = 63.41\text{Å}$ , f. qr.  $R3m$  və quruluş tipi

$\text{TO}\bar{\text{T}}\text{BOOB}$  olan  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  kristallarının  $A_{1,2} = \sqrt{7}a$ ,  $A_3 = 2a$  və  $A_1 \wedge A_2 = 22^\circ$  parametrli ifrat (alt) kristal qəfəslərinin və tərs qəfəslərinin yaranma sxemləri verilmiş və əsaslandırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ga}_{1.29}\text{In}_{3.38}\text{S}_7$  kristallarında kükürd çatışmazlığı səbəbindən yaranmış yeni tərkibli  $\text{Ga}_{1.30}\text{In}_{3.40}\text{S}_7$  və  $\text{Ga}_{1.32}\text{In}_{3.45}\text{S}_7$  kristallarında  $\text{TO}\bar{\text{T}}\text{B}$  paketinə daxil oktaedrlərdəki 1/4 boş olan yerlərin qismən dolması ilə  $A_3 = 2a$  parametrli ifrat qəfəsdən olan reflekslər, uyğun olaraq, zəifləyir və yox olur.

## İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. Аббасов А.Н., Аллахвердиев К.Р. Спектральные исследования слоистого кристалла  $\text{CdInGaS}_4$  // Всесоюзной конференции по физике полупроводников. – Баку: Элм, 12-14 октябрь, - 1982, - с. 68-69.
2. Аббасов А.Н., Аллахвердиев К.Р., Бабаев С.С. Комбинационное рассеяние света в кристаллах  $\text{CdInGaS}_4$  под давлением. // ФТТ, 1982, т.24, №8, с.2479-2481.
3. Аббасов А.Н., Аллахвердиев К.Р., Мехтиев Т.Р., Нани Р.Х. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах. // Физика твердого тела. 1981, т.23, вып.2, с.648-651.
4. Аббасов А.Н., Заманова Р.М., Панфилов В.В., Субботин С.И. Смещение края фундаментального поглощения  $\text{CdInGaS}_4$  и  $\text{CdInAlS}_4$  под действием гидростатического давления. // ФТТ, 1982, т.16, вып. 6, с.1139-1141.
5. Абдуллаев А.Г. Электронографическое исследование кристаллической структуры новых фаз  $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3$  / Абдуллаев А.Г., Кязумов М.Г., Амирасланов И.Р. // Препринт, НПО КИ, - 1988, №66, - 19 с.
6. Абдуллаев Г.Б., Агаев В.Г., Мамедов Н.Д., Нани Р.Х., Салаев Э.Ю. Исследование электронных ловушек в монокристаллах  $\text{CdInGaS}_4$ . // ФТП, 1977, т.11, в.1, с. 14-18.
7. Абдуллаев Г.Б., Керимова Т.Г., Мамедов Ш.С., Мехтиев Т.Р., Нани Р.Х., Салаев Э.Ю. Оптические свойства  $\text{CdInGaS}_4$  в области 2-12эВ. Некоторые вопросы exper. и теоретич. физики. - Баку: Элм, - 1977, - с.177.
8. Амброс, В.П. Некоторые физико-химические свойства кристаллов тройных систем Ga-In-Se и Ga-In-S. / В.П. Амброс, И.Я. Андроник, В.П. Мушинский [и др.] // Некоторые вопросы химии и физики

- полупроводников сложного состава, – Ужгород: ГУ, - 1970. –с. 238.
9. Амирасланов, И.Р. Выращивание монокристаллов, структура и кристаллохимия полиморфных модификаций  $\text{GaInS}_3$  / И.Р. Амирасланов, Г.Г. Гусейнов, А.С. Кулиев, [и др.] // Препринт ИФАН АзССР (Баку), - 1986. №183, - 39с.
  10. Амирасланов, И.Р. Кристаллическая структура  $\text{GaInS}_3$  (с, I) / И.Р. Амирасланов, Ф.Ю. Асадов, А.А. Мусаев [и др.] // Кристаллография, - 1989. 34, №4, - с. 1012.
  11. Амирасланов, И.Р. Кристаллическая структура трехпакетного политипа  $\text{GaInS}_3$  (III) / И.Р. Амирасланов, Г.Г. Гусейнов, Х.С. Мамедов [и др.] // Кристаллография, - 1988. 33, №3, - с. 767-768.
  12. Амирасланов, И.Р. О фазообразовании в системе  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  и кристаллической структуре  $\text{In}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{S}_3$  / И.Р. Амирасланов, Р.Б. Валиев, Г.Г. Гусейнов, // ДАН АзССР, - 1990. 1, - с. 33-36.
  13. Амирасланов, И.Р. Полиморфное превращение ромбической фазы  $\text{GaInS}_3$  / И.Р. Амирасланов, Р.Б. Валиев, Ю.Г. Асадов [и др.] // Неорганические материалы, - 1990. 26, - с. 642-643.
  14. Амирасланов, И.Р. Синтез нового полупроводника  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$  с заданной структурой / И.Р. Амирасланов, Ф.Ю. Асадов, Б.А. Максимов [и др.] // Кристаллография, - 1990, 35, №2, - с.332-336.
  15. Амирасланов, И.Р. Строение и интеркалирование двухпакетного политипа  $\text{GaInS}_3$  (b, II) / И.Р. Амирасланов, Р.Б. Валиев, Ю.Г. Асадов [и др.] // Кристаллография, - 1990. 35, №1, - с. 1298-1299.
  16. Амирасланов, И.Р., Валиев, Р.Б., Мусаев, А.А. Синтез и рентгеноструктурное исследование интерколята  $\text{GaInS}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$ . / Всесоюзном совещании по неорганическим материалам, - Черновцы, - 1991. - с. 148.
  17. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / Н.В. Белов Москва: Изд-во АН СССР, - 1947, - 237с.

18. Белов Н.В. Структурная кристаллография. М.: Изд-во АН СССР, 1951, 88 с.
19. Биюшкина, А.В. Кристаллическая структура шестипакетного политипа  $ZnIn_2S_4$  (VI)а / А.В. Биюшкина, Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан // Доклады Академии наук СССР, - 1989. 306, №3, - с.617-619.
20. Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц - Московского университета, т.1, - 1964, - 488с.
21. Боронихин В.А., Цепин А.И. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. Вып. 23. С. 204.
22. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: Наука, 1956. 314 с.
23. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом [и др.] - Москва: Наука, - 1979, - 359 с.
24. Верма А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна. - Изд-во Мир, -1969. - 274 с.
25. Гусейнов, Г.Г. Кристаллическая структура ромбического  $GaInS_3$  / Г.Г. Гусейнов, И.Р. Амирасланов, А.С. Кулиев [и др.] // Кристаллография, - 1987. 32, №1, - с. 243-244.
26. Гусейнов, Г.Г. Кристаллические структуры  $GaInS_3$  и  $GaInSe_3$  / Г.Г. Гусейнов, И.Р. Амирасланов, А.С. Кулиев [и др.] // Неорганические материалы, - 1987. №5, - с. 854-856.
27. Гусейнов, Г.Г. Структура и оптическое поглощение кристаллов  $Ga_{0,5}Fe_{0,5}InS_3$  и  $Ga_{0,5}Fe_{0,25}In_{1,25}S_3$  / Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязумов М.Г. [и др.] // Неорганические материалы, - 2003. 39, №9, - с.1-3.
28. Гусейнов, Г.Г. Кристаллическая структура  $GaInS_3$  / Гусейнов Г.Г., Кязумов М.Г., Кулиев А.С. [и др.] // Доклады АН Азерб.ССР, - 1988. 24, №7, - с. 26-29.

- 29.Доника Ф.Г. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(II)б$  / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов [и др.] // Кристаллография, - 1972, 17, №3, - с. 663-665.
- 30.Доника, Ф.Г. Кристаллическая структура  $Zn_3In_2S_6$  / Ф.Г. Доника, Г.А. Киоссе, С.И. Радауцан [и др.] // Кристаллография, - 1967, 12, №5, - с.854-859.
- 31.Доника, Ф.Г. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $Zn_2In_2S_5(II)а$  / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов [и др.] // Кристаллография, - 1972, 17, №3, - с. 666-667.
- 32.Доника, Ф.Г. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(II)а$  и уточнение структуры трехпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(III)а$  / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, Г.А. Киоссе [и др.] // Кристаллография, - 1971, 16, №1, - с.235-237.
- 33.Доника, Ф.Г. Кристаллическая структура политипной формы  $Zn_2In_2S_5(III)а$  / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, Г.А. Киоссе [и др.] // Кристаллография, - 1970, 15, №4, - с.816-817.
- 34.Доника, Ф.Г. Кристаллическая структура политипной формы  $ZnIn_2S_4$  (1) / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов [и др.] // Кристаллография, - 1970, 15, №.4, - с. 813-815.
- 35.Доника, Ф.Г. О некоторых кристаллохимических особенностях сульфидно-индиевых шпинелей / Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов [и др.] // Кристаллические структуры неорганических соединений, - 1974, - с.143-154.
- 36.Дриц, В.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов / В.А. Дриц, Б.А. Сахаров - Москва: Наука, - 1976. - 256 с.
- 37.Жданов Г.С. О кристаллической структуре  $SiC V1$  и геометрической теории структур карбида кремния / Г.С. Жданов, З.В. Минервина // Физ. журн., - 1946, 10, - с.422- 424.



38. Жданов, Г.С. Расшифровка кристаллической структуры SiC V (51-слойная упаковка) / Г.С. Жданов, З.В. Минервина // ДАН СССР, - 1945, 48, №3, - с.192-195.
39. Жданов, Г.С. Числовой комплекс плотной сферовой упаковки и его применение в теории плотных шаровых упаковок // Доклады Академии наук СССР, - 1945, 48, №1, с.40-43.
40. Заргарова, М.И. Тройной сульфид индия и галлия / М.И. Заргарова, Р.С. Гамидов // Известия Академии наук СССР, сер. Неорганические материалы, - 1969. 5, №5, - с. 371.
41. Звягин Б.Б. Политипизм в современной кристаллографии / Б.Б. Звягин // Кристаллография, -1987, 32, №3, - с.673-681.
42. Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Кязумов М.Г., Фоминенков А.М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 602.
43. Звягин, Б.Б. Москва: Модулярный аспект кристаллических структур. // Кристаллография, - 1993. 38, №1, - с. 104 -115.
44. Звягин, Б.Б. Особый случай подструктур со сверхпериодами в плоскости базиса, установленными для плотноупакованных структур  $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3$  / Б.Б. Звягин, М.Г. Кязумов // Кристаллография, - 1990. 35, №5, - с.1290-129.
45. Звягин, Б.Б. От электронографии глини к модулярной кристаллографии // Кристаллография, - 2001. 46, № 4, - с. 614-619.
46. Звягин, Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов / Б.Б. Звягин. - Москва: Наука, - 1964. - 312 с.
47. Имамов Р.М. Некоторые вопросы кристаллохимии полупроводников с октаэдрической и смешанной координацией атомов / Р.М. Имамов, С.А. Семилетов,
48. Имамов Р.М. О кристаллической структуре фаз в системах Bi-Se, Bi-Te и Sb-Te / Р.М. Имамов, С.А. Семилетов // Кристаллография, - 1970, 15, №5, - с. 972-977.

49. Кязумов, М.Г. Кристаллические структуры  $\text{Cu}_{0,33-n}\text{Ga}_x\text{In}_{1,67-x}\text{S}_3$  ( $n=1;1,5; 3$ ;  $X=0,5; 0,7; 0,833$ ) и влияние избытка катионов на них / М.Г. Кязумов, Г.Г. Гусейнов, Г.С. Мехтиев [и др.] // Известия НАН Азербайджана, - 2002, 23, №2, - с.78-83
50. Кязумов М.Г. Влияние атомов олова, меди и селена на кристаллическую структуру  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$  при частичной замене атомов галлия, индия и серы / М.Г. Кязумов, Г.Г. Гусейнов, Е.А. Исаева // Известия НАН Азербайджана, - 2003, 23, №2 – с. 139-141.
51. Кязумов М.Г. Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Фоминенков А.М. Способ получения электронограмм типа косых текстур тонких пластинчатых кристаллов. Авторское свидетельство № 1649397 (1991).
52. Кязумов М.Г. Структурные исследования 2H политипа  $\text{CdInGaS}_4$  с помощью новых электронно-дифракционных методов вращения / Кязумов М.Г., Рустамова Л.В. // Transactions NAS of Azerbaijan, - 2016. № 2, - с. 36-39.
53. Кязумов М.Г. Электронографическое исследование кристаллической структуры  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$  / М.Г. Кязумов, М.Г. Казымов, Л.В. Рустамова // Известия НАН Азербайджана, - 2009, 29, №1-2, - с. 148-151.
54. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Асадова И.Б., Султанов Р.М. Получение и структурное исследование кристаллов, входящих в систему Ga–In–Fe–S. Тез. докл. НКРК-2002, Москва 24–29 ноября 2002, С. 230.
55. Кязумов, М.Г. Рентгенографический анализ кристаллов  $\text{Ga}_{0,5+x}\text{Fe}_{1,5-x}\text{S}_{2,8}$  ( $0 \leq X \leq 0,4$ ) / М.Г. Кязумов, И.Б. Асадова, Г.Г. Гусейнов [и др.] // Доклады НАН Азербайджана, -2002, 58, №3-4, - с. 113-117.
56. Кязумов, М.Г. Двухпакетный гексагональный политип (2H)  $\text{CdInAlS}_4$  / М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова // Transactions NAS of Azerbaijan, -2016. № 5, - с. 116-118.
57. Кязумов, М.Г. Однопакетная политипная модификация  $\text{CdInAlS}_4$  /

- М.Г. Кязумов, Г.С. Мехдиев, А.Б. Магеррамов // Физика, - 1996, 2, № 4, - с. 26-27.
58. Кязумов, М.Г. Политипные и сверхструктурные особенности  $\text{CoInGaS}_4$  // Кристаллография, - 2000. 45, №4, - с.617-619.
59. Кязумов, М.Г. Структура и полиморфные особенности кристаллов  $\text{FeGaS}_{2,7}$  / М.Г. Кязумов, М.Г. Казымов, Л.В. Рустамова // Известия НАН Азербайджана, - 2007, 27, №2, - с. 108-111.
60. Кязумов, М.Г. Структурные исследования 3R политипа  $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$  с помощью новых электронно-дифракционных методов вращения / М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова // Физика, - 2016, 22, №1, - с. 31-33.
61. Кязумов, М.Г. Электронографические исследования кристаллов  $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{In}_{0,75}\text{Se}_3$  / М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова, М.Г. Казымов [и др.] // Физика, 2005, 11, № 15, - с.77-79.
62. Кязумов, М.Г. Электронографическое исследование кристаллов  $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,75}\text{S}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,67}\text{S}_2\text{Se}$  / М.Г. Кязумов, Г.Г. Гусейнов, Г.С. Мехдиев [и др.] // Известия НАН Азербайджана, - 1999, №6, - с.56-60
63. Кязумов, М.Г. Электронографическое исследование новой фазы  $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,75}\text{S}_3$  / М.Г. Кязумов, Г.Г. Гусейнов, А.Б. Магеррамов [и др.] // Физика, - 1999. 5, №1, - с.18-19.
64. Кязумов, М.Г. Электронографическое исследование политипных модификаций  $\text{CdInGaS}_4$  // Физика, - 1996, 2, № 4, - с. 28-31.
65. Кязумов, М.Г. Электронографическое исследования кристаллической структуры  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$  / М.Г. Кязумов, И.Р. Амирасланов, Ю.Г. Асадов // Известия НАН Азербайджана, - 2003. 23, №3, - с. 56-61
66. Кязумов, М.Г. Электронографическое исследования кристаллов  $\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{InS}_3$ ,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$  и  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{InS}_3$  / М.Г. Кязумов, Г.Г. Гусейнов, М.Г. Казымов [и др.] // Известия НАН Азербайджана, - 2005. 25, № 5, - с. 129-134.

67. Кязумов, М.Г. Электронографическое следование кристаллов  $\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{1,15}\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,967}\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,167}\text{S}_3$ . // Доклады НАН Азербайджана, - 2002, 58, №1-2, - с. 80-84.
68. Кязумов, М.Г., Амирасланов И.Р. Кристаллическая структура двухпакетного  $\text{CdInGaS}_4$  / М.Г. Кязумов, И.Р. Амирасланов // Докл. АН Аз.ССР., - 1983. 39. № 2. - с. 19-21.
69. Мехтиев Т.Р., Нани Р.Х., Гусейнов Г.Г. Кристаллическая структура монокристаллов  $\text{CdInGaS}_4$ . Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. –Баку: Элм, 1977, с.201-202.
70. Николин Б.Б. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах / Б.Б. Николин. - Киев: Наукова думка, - 1984. – 240с.
71. Пинскер З.Г. Дифракция электронов / З.Г. Пинскер - Москва: Наука, - 1949. - 402 с.
72. Порай-Кошиц, М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. – Москва: Московского университета, т. 2 - 1960, - 632 с.
73. Радауцан С.И., Доника Ф.Г., Мустья И.Г., Житар В.Ф. Новое полупроводниковое соединение в системе Zn-In-S. // Третий Всесоюзный симпозиум по полупроводникам сложного состава, - Москва: -5-10 сентября, - 1969, - с. 11-12.
74. Радауцан С.И., Доника Ф.Г., Семилетов С.А., Житар В.Ф., Мустья И.Г. О взаимодействии компонент в системе Zn-In-S. // V научно-технической конференции КПИ.-Кишинев: - 1969, - с. 146.
75. Чухров Ф.В. Гипергенные окислы железа / Ф.В. Чухров, и др. - Москва: Наука, - 1975. - 206 с.
76. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская, - Москва: Высшая школа, - 1984. - 376 с.
77. Abdullayev A.G. An electron diffraction study of the  $\text{Cd}_x\text{In}_y\text{Al}_z\text{S}_4$  crystal structure / Abdullayev A.G. Kyazumov M.G. // Thin Solid Films, -1990.

- 190, Issue 2, - pp. 303-307.
78. Abdullayev G.B. Investigation of vibrational spectra of  $\text{CdInGaS}_4$  crystals by means of infrared spectroscopy / Abdullayev G.B., Bazhorskaya N.V., Yuraev N.D. [et. al.] // *Physica status solidi (a)*, - 1975, 28, - p.K81-K84.
79. Abdullayev, A.G. An electron diffraction study of the  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  crystal structure. A novel phase / Abdullayev A.G., Kyazumov M.G., Kerimova T.G. [et. al.] // *Thin Solid films*, -1990. 190, -p. 309-315.
80. Abdullayev, G.B. Study of the Fundamental Absorption Edge of  $\text{CdInGaS}_4$  by Wavelength Modulation / Abdullayev, G.B., Kerimova, T.G., Mamedov, Sh.S. [et. al.] // *Physica status solidi (b)*, - 1976, 73, - p. K69-K73.
81. Allahverdiev K.R. Far-infrared reflection spectra of  $\text{CdInGaS}_4$  single crystals / Allahverdiev K.R., Abbasov A.N., Mekhtiev T.R. [et. al.] // *Physica status solidi (b)*, - 1979, 94, - p.K31-K34.
82. Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoulos D. Comparison of the Structure and the Electric Properties of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (III)- and  $\text{CdInGaS}_4$  Layered Crystals. // *Phys. Stat. Sol. a* 77 (1983) 595-601.
83. Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoulos D., Spyridelis J. Composition Faults in  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (III) Layered Crystals and Their Influence on the Anisotropic Conductivity of This Compound. // *Phys. Stat. Sol. a* 72 (1982) 731-736.
84. Anagnostopoulos, A.N. Optical Measurements and Temperature Dependence of the Energy Gap in  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  Layered Compound / Anagnostopoulos A.N., Kambas K., Ploss B. // *Physica status solidi (b)*, - 1984, 123, - p. K 155.
85. Ando S., Endo S., Nakanishi H., Irie T. Study on the crystallographic and photoluminescence properties of  $\text{Cd}_3\text{InGaS}_6$ . II. Photoluminescence. Japan. // *J. Appl. Phys.* 31 (1992) 2803-2810.

86. Anagnostopoulos A. N. Electrical effects associated with the ordering process in  $\text{CdInGaS}_4$  crystals. II. Electron traps determined with conductivity measurement / Anagnostopoulos A. N., Manolikas C. and Karoutis. // *Physica status solidi (a)*, -1985, 92, - p.231-235.
87. Attolini G. A new multinary layered compound in the  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ - $\text{HgIn}_2\text{S}_4$  system / Attolini G., Curti M., Paorici C. [et. al.] // *J. Cryst. Growth*, -1986. 79, Issue 1-3, - p.399-402.
88. Baracchini C., Parigini A., Tarricone L.:  $\text{CdIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ : A New Semiconducting Compound. // *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 40-44.
89. Berand N. Redetermination of the Crystal Structure of the (III)a - Polytypic form of Diindium Zinc Tetrasulfide,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  / Berand N., Range K.-J. // *J. Alloys Comp.*, -1994. 205, -p.295-301.
90. Boullay, P. Precession electron diffraction tomography for solving complex modulated structures: The case of  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  / Boullay, P. Palatinus, L. Barrier, N. [et. al.] // *Inorg. Chem.*, - 2013. 52, -p.6127–6135.
91. Cichocka, M. O. High-throughput continuous rotation electron diffraction data acquisition via software automation / Cichocka, M. O. Ångström, J. Wang, B. [et. al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, - 2018. 51, - p.1652–1661.
92. Cichocka, M. O. Multidimensional disorder in zeolite IM-18 revealed by combining transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction analyses / Cichocka, M. O. Lorgouillou X, Y. Smeets, S. [et. al.] // *Cryst. Growth Des.*, - 2018. 18, - p.2441–2451.
93. Clabbers M. T. B. Electron diffraction data processing with DIALS / M. T. B. Clabbers, T. Gruene, J. M. Parkhurst, [et. al.] // *Acta Crystallographica Section D*, - 2018. 74, - p.506–518.
94. Clabbers, M. T. B. Protein structure determination by electron diffraction using a single three-dimensional nanocrystal / Clabbers, M. T. B. van Genderen, E. Wan, W. [et. al.] // *Acta Crystallogr. D*, - 2017. 73, - p.738–748.

95. Clabbers, M. T. B. Reducing dynamical electron scattering reveals hydrogen atoms / Clabbers, M. T. B. Gruene, T. Van Genderen, E. [et. al.] // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, - 2019. 75, - p.82–93.
96. Colocci M. Time resolved luminescence of CdInGaS<sub>4</sub> under pulsed laser excitation at 30 K / Colocci M., Fermi F., Querzoli R. [et. al.] // *Physica status solidi (b)*, - 1986, 133, Issue 1, - p.379-388.
97. De la Cruz, M. J. MicroED data collection with SerialEM / De la Cruz, M. J., Martynowycz, M. W., Hattne, J. [et. al.] // *Ultramicroscopy*, - 2019. 201, - p.77–80.
98. Depero L.E. Ray and neutron Diffraction Study of the Layered Compound CoGaInS<sub>4</sub> / Depero L.E., Gastaldi L., Viticoli S. [et. al.] // *J. Solid State Chem.*, - 1991. 93, - p.146-153.
99. Doll, G. Chemical vapor transport and structural characterization of layered MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals / Doll G., Lux-Steiner M.C., Kloc Ch. [et. al.] // *J. Crystal Growth.*, - 1990. 104, - p. 593- 600.
100. Donika F.G. The crystal structure of Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / Donika F.G., Zhitar V.F., Radaytsan S.I. // *Acta crystallographica*, - 1966. 21, pt. 7, - p.A49.
101. Dornberger –Schiff K. Grundzuege einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten. Berlin: Abh. Dtsch. Akad. Wiss, 1964. 107 s.
102. Dotzel P. Zur Darstellung und Strukturchemie ternarer Selenide des Magnesiums mit Indium und Aluminium / Dotzel P., Schafer H., Schon G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, - 1976. 426, - p.260-268.
103. Flahaut J. Contribution de etude du Sulfure d'aluminium // *Ann. Chim.*, - 1952, 7, № 3, - p.632-636.
104. Gastaldi L., Structural and Magnetic Studies of a Non Stoichiometric Lamellar Phase of the System Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, with Composition Ga<sub>8/3-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>4</sub> (0.87≤x≤1) / Gastaldi L., Viticoli S., Guittard M., // *Materials Research Bulletin*, -1985, 20, - p. 1483-1491.
105. Gemmi, M. Electron diffraction determination of 11.5 Å and HySo

- structures: Candidate water carriers to the Upper Mantle / Gemmi, M. Merlini, M. Palatinus, L. [et. al.] // *Am. Mineral.*, - 2016. 101, - p.2645–2654.
106. Gemmi, M. Fast electron diffraction tomography / Gemmi, M., La Placa, M. G. I., Galanis, A. S. [et. al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, - 2015. 48, - p.718–727.
107. Gemmi, M. Scanning reciprocal space for solving unknown structures: energy filtered diffraction tomography and rotation diffraction tomography methods / Gemmi, M. Oleynikov, P. [et. al.] // *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, - 2013. 228, -p.51–58.
108. Gorelik, T. E. Ab-initio crystal structure analysis and refinement approaches of oligo p-benzamides based on electron diffraction data / Tatiana Gorelik, Van de Streek, J. Kilbinger, A. F. M. [et. al.] // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2012. 68, - p.171–181.
109. Grilli E. Photoluminescence of  $Zn_xCd_{1-x}In_2S_4$  layered alloys ( $0.7 \leq x \leq 1$ ) / Grilli E., Guzzi M., Camerlenghi E. [et. al.] // *Physica status solidi (a)*, - 1985, 92, - p. 213-220.
110. Grimes, J. M. Where is crystallography going? / Grimes, J. M. Hall, D. R. Ashton, A. W. [et. al.] // *Acta Crystallogr. D*, - 2018. 74, - p.152–166.
111. Haeuseler H. Materials with Layered Structures II: A New Quaternary Compound with  $ZnIn_2S_4$  (IIIa) Type Structure in the Systems  $MnGa_2S_4$ - $MnCr_2S_4$  / Haeuseler H. Kwarteng –Acheampong W. // *Mater. Res. Bull.*, - 1989. 24, - p.939- 943.
112. Haeuseler H. Materials with Layered Structures VII: New Layered Chalkogenides with Zinc Indium Sulfide Structure  $[M(Ga, T)_2S_4]$ , where  $M=Mg, Mn$ ;  $T=V, Ti$  / Haeuseler H. Cordes W. // *Mater. Res. Bull.*, - 1992, 27, - p.1057-1063.
113. Haeuseler H. Materials with Layered Structures IX. The Structure  $(Mn_{0.6}Ti_{0.4})(Ga_{1.6}Mn_{0.4})S_4$  // *Z. Kristallogr.*, - 1993. 208, - p.195-198.
114. Haeuseler H. Materials with Layered Structures VI.  $MnGaInS_4$ ,



- Crystal Structure and phase width in the system  $\text{MnS-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  / Haeuseler H. Stork H.J. // *J. Mater. Chem.*, -1992. 2, - p.145-147.
115. Haeuseler H. Materials with layered structures XI: X- ray powder diffractions investigations in the systems  $\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  and  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-AgIn}_5\text{Se}_8$  / Haeuseler H., Elitok E., Memo A. [et. al.] // *Materials Research Bulletin*, - 2001. 36, - p.737-745.
116. Haeuseler H. Materials with layered structures. III. The System  $\text{CoGa}_2\text{S}_4\text{-CoIn}_2\text{S}_4$  and the Crystal Structure of  $\text{CoGaInS}_4$  / Haeuseler H. Stork H.J., Cordes W. // *J. Solid State Chem.*, - 1990. 87, - p.15-19.
117. Haeuseler H. Materials with Layered Structures. V. The Crystal Structure of  $\text{MnGa}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{S}_4$  / Haeuseler H. Stork H.J. // *Z. Kristallogr.*, - 1993. 203, - p.243-246.
118. Haeuseler H. Materials with Layered Structures: Crystal Structures of  $\text{Zn}_{1.25}\text{In}_{2.5}\text{S}_3\text{Se}_2$ , a New polytype of  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$  and the Isotypic Compounds  $\text{Cd}_{0.5}\text{Ga}_2\text{InS}_5$  and  $\text{Hg}_{0.8}\text{Ga}_{1.6}\text{In}_{1.2}\text{S}_5$  / Haeuseler H. Cansiz A., Himmrich M. [et. al.] // *J. Solid State Chem.*, -1988. 74, - p.171-175.
119. Haeuseler H.  $\text{MnGaScS}_4$  and  $\text{MnGa}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{S}_4$ , Two New Compounds in the System  $\text{MnGa}_2\text{S}_4\text{-MnSc}_2\text{S}_4$  / Haeuseler H. Stork H.J // *J. Less-Common Met.*, - 1990. 163, - p.253-261.
120. Haeuseler H. Phase equilibria and layered phases in the systems  $\text{A}_2\text{X}_3\text{-M}_2\text{X}_3\text{-M}^*\text{X}$  (  $\text{A}=\text{Ga, In}$ ;  $\text{M}=\text{trivalent metal}$ ;  $\text{M}^*=\text{divalent metal}$ ;  $\text{X}=\text{S, Se}$ ) / Haeuseler H. Srivastava S.K. // *Z. Kristallogr.*, -2000. 215, - p.205-221.
121. Haeuseler H. Stork H.J. Materials with Layered Structures VI.  $\text{MnGaInS}_4$ , Crystal Structure and phase width in the system  $\text{MnS-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ . // *Journal of Materials Chemistry*, -1992, 2, 1992, pp.145-147.
122. Haeuseler H. Subsolidus Phasenbeziehungen in den Systemen  $\text{MgGa}_2\text{S}_4\text{-MgCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{MgGa}_2\text{S}_4\text{-MgIn}_2\text{S}_4$ . Neue Verbindungen mit Spinell-, Olivin- und  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (IIIa)- Struktur / Haeuseler H. Cordes W. //

- Z. Naturforsch., - 1996. 51b, - p.457-460.
123. Haeuseler H. Verbindungen mit Schichtstrukturen in den Systemen  $\text{CuGa}_5\text{S}_8$ /  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  und  $\text{AgGa}_5\text{S}_8$ / $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  / Haeuseler H., Elitok E., Memo A. [et. al.] // Z.Anorg.Chem., - 2001. 627, - p.1204-1208.
124. Haeuseler, H. Materials with Layered Structures IV:  $\text{CoGa}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_4$  and  $\text{CoGa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{S}_4$  two new compounds with  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  structure / Haeuseler H. Cordes W. // Mater. Res. Bull., - 1990. 25, - p.1371-1377.
125. Haeuseler, H. Structural Studies in the Systems  $\text{CoS-Cr}_{2\text{S}_3}$  - $\text{Ga}_{2\text{S}_3}$  and  $\text{MGa}_{2\text{S}_4}\text{-MCr}_{2\text{S}_4}$  (M=Zn, Cd, Hg) / Haeuseler H. Kwarteng – Acheampong W. // J. Solid State Chem., - 1988. 72, - p.324-329.
126. Hagg .G. Same notes on  $\text{MX}_2$  layer lattices with close-packed X atoms //Arkiv, For Kemi, Mineralogi Och Geologi, - 1943. 16B, - p.1-6.
127. Hahn, H. Untersuchungen uber ternare chalcogenide und Indiums mit Zink, Gadmiun und Quecksilber / Hahn H., Frank G., Klinger W. [et. al.] // Z. Anorg. Allg. Chem., 1955, Bd.279, - p .241-270.
128. Hand, E. Runners-up / Eric Hand, Gretchen Vogel, Ken Garber, [et. al.] // Science, - 2018. 362, 6421, - p.1346–1351.
129. Hulliger F. Structural Chemistry of layer-Type Phases (F. Levy. ed.), D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1976). BOOK
130. Hynek, J. Phosphinic acid based linkers: Building blocks in metal–organic framework chemistry / Hynek, J., Bražda, P., Rohlíček, J. [et. al.] // Angew. Chem., Int. Ed., - 2018. 57, - p.5016– 5019.
131. Irie T., Nakanishi H., Endo S., Kurogane H., and Toyoda T. On green emission in  $\text{CdInGaS}_4$ . // Jap. J. Appl. Phys., 1985, v.24, № 7, p. 881.
132. Irie, T. Photoluminescence of the layered compound  $\text{CdInGaS}_4$  / Irie, T., Miyashita, H. and Endo, S. // Journal: II Nuovo Cimento D, - 1983, 2, №6, - p.2002-2006.

133. Jagodzinski H., Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten // *Acta Cryst.*, -1949. 2, Part 4, - p.201-207
134. Jiang, J. Synthesis and structure determination of the hierarchical meso-microporous zeolite ITQ-43 / Jiang, J.; Jorda, J. L.; Yu, J.; [et. al.] // *Science*, - 2011. 333, - p.1131–1134.
135. Jones, C. G. The cryoEM method MicroED as a powerful tool for small molecule structure determination / Jones, C. G. Martynowycz, M. W. Hattne, J. [et. al.] // *ACS Cent. Sci.*, - 2018. 4, - p.1587–1592.
136. Kabsch W. XDS / *Acta Crystallographica Section D*, - 2010. 66, part 2, - p.125–132.
137. Kim K. H. Determination of 60 degrees polarization nanodomains in a relaxor-based ferroelectric single crystal / Kim K. H., Payne D. A., Zuo J. M. [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.*, - 2015. 107: 162902.
138. Kim K. H. Symmetry quantification and mapping using convergent beam electron diffraction / Kim K. H., Zuo J. M. [et. al.] // *Ultramicroscopy*, - 2013. 124, - p.71–76.
139. Kobzarenko V.N. Thin films of the one-packed polytype of  $ZnIn_2S_4$  (I) / Kobzarenko V.N., Donika E.G., Radautsan S.I. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, - 1978. v.49, - p.K5.
140. Kolb, U. Automated electron diffraction tomography – A new tool for nano crystal structure analysis / Ute Kolb, Enrico Mugnaioli, Tatiana Gorelik // *Cryst. Res. Technol.*, - 2011. 46, - p.542–554.
141. Kolb, U. Towards automated diffraction tomography Part II Cell parameter determination. / Ute Kolb, Tatiana Gorelik, Otten, M. T. // *Ultramicroscopy* 2008. 108, -p.763–772.
142. Kolb, U. Towards automated diffraction tomography: Part I Data acquisition / Ute Kolb, Tatiana Gorelik, Christian Kübel, M. T. Otten, [et. al.], *Ultramicroscopy* 2007. 107, - p. 507–513.

143. Krysiak, Y. Ab initio structure determination and quantitative disorder analysis on nano- particles by electron diffraction tomography / Krysiak, Y., Barton, B., Marler, B., [et. al.] // *Acta Crystallogr., Sect. A:Found. Adv.*, 2018. 74, 93–101.
144. Kyazumov M.G. // *Acta Cryst. A*. 2012. V. 68. P. 61.
145. Kyazumova, M. G. Investigation of the Polytypism in Layered CdInGaS<sub>4</sub> Crystals by Electron Diffraction Methods / M. G. Kyazumova, S. M. Rzayeva, A. S. Avilov. // *Crystallography Reports*, -2021, 66, № 6, - p. 906–912.
146. Lanza, A. Nanobeam precession-assisted 3D electron diffraction reveals a new polymorph of hen egg-white lysozyme / Lanza, A. Margheritis, E. Mugnaioli, E. [et. al.] // *IUCrJ*, - 2019. 6, - p.178–188.
147. Lappe F. The crystal structure of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / Lappe F., Niggli A., Nitsche R., [et. al.] // *Z. Kristallogr.*, 1 – 1962. 17, - p.146-151.
148. Leyla Dogguy-Smiri. Etude Crystallographique du systeme FeS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Leyla Dogguy-Smiri, Marie Paule Pardo, Nguyen –Huy-Dung // *C.R. Acad. Sci. Serie C*, - 1978. 287, - p.415-418.
149. Leyla Dogguy-Smiri. Structure cristalline du polytype  $\alpha$ - FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1T / Leyla Dogguy-Smiri, Marie Paule Pardo, Nguyen–Huy-Dung // *Mater. Res. Bull.*, - 1980. 15, - p.861- 866.
150. Leyla Dogguy-Smiri. Structure du Polytype Rhomboedrique 3R du Sulfure Double de Fer et de Gallium Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> / Leyla Dogguy-Smiri, Nguyen –Huy-Dung // *Acta Crystallogr.*, -1982. B38, - p.372-375.
151. Lutz H.D. Phasendiagramm des quasibinaren System NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Kristallstruktur des NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / Lutz H.D., Buchmeier W., Siwert H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, - 1996. 533,- p.118-124.
152. Lutz, H.D. Stingl Th. A New Layered ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-(IIIa) Polytype: Structure of FeCr<sub>0.8</sub>Ga<sub>1.2</sub>Se<sub>4</sub> // *Acta Crystallogr.*, - 1993. C49, -p. 207-209.
153. M. G. Kyazumov. Peculiar reflections in diffraction patterns as

- indicators of structural type and quality. // *Crystallography Reports*, - 2014, 59, №5, - p.705–712.
154. M. G. Kyazumov. New schemes for recording electron diffraction patterns of hexagonal and monoclinic crystals. // *Crystallography Reports*, - 2014, 59, №4, - p.486–492.
155. Manolikas, C. Electrical effects associated with the ordering process in  $\text{CdInGaS}_4$  crystals. Electron microscopy and electron diffraction study / Manolikas C. Anagnostopoulos A.N. // *Physica status solidi (a)*, -1983, 80, Issue 2, - p. 503-511.
156. Midgley P. A. Precession electron diffraction – a topical review / Midgley P. A., Eggeman A. S. [et. al.] // *IUCrJ*, - 2015. 2, part 1. - p.126–136.
157. Moldovyan N.A. New Layered Compound  $\text{HgInGaS}_4$  and its Electrophysical Properties / Moldovyan N.A., Metlinskii P.N. // *Inorg. Mater.*, - 1988. 23, p.1433-1435.
158. Moldovyan N.A. New Multinary Layered Chalcogenides with Octahedral and Tetrahedral Cation Coordination / Moldovyan N.A., Pyshnaya N.B., Radautsan S.I. // *Jpn. J. Appl. Phys.*, - 1993. 32, Suppl. 32-3, - p.781-783.
159. Mugnaioli, E. Ab initio structure determination of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  plasmonic nanocrystals by precession-assisted electron diffraction tomography and HAADF-STEM imaging / Mugnaioli, E. Gemmi, M. Tu, R. [et. al.] // *Inorg. Chem.*, - 2018. 57, - p.10241–10248.
160. Mugnaioli, E. Ab Initio” structure solution from electron diffraction data obtained by a combination of automated diffraction tomography and precession technique / Enrico Mugnaioli, Tatiana Gorelik, Ute Kolb // *Ultramicroscopy* 2009.109, - p.758–765.
161. Mugnaioli, E. Single-crystal analysis of nanodomains by electron diffraction tomography: mineralogy at the order-disorder borderline / Mugnaioli, E. Gemmi, M. [et. al.] // *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, - 2018.

- 233, - p.163–178.
162. Nannenga, B. L. High-resolution structure determination by continuous-rotation data collection in MicroED / Nannenga, B. L. Shi, D. Leslie, A. G. W. [et. al.] // *Nat. Methods*, - 2014. 11, - p.927–930.
163. Nederlof I., A Medipix quantum area detector allows rotation electron diffraction data collection from submicrometre three-dimensional protein crystals / I. Nederlof, E. Van Genderen, Y.-W. Li, [et. al.] // *Acta Crystallographica Section D*, - 2013. 69, - p.1223–1230.
164. Németh, P. A nanocrystalline monoclinic  $\text{CaCO}_3$  precursor of metastable aragonite / Németh, P. Mugnaioli, E. Gemmi, M. A. [et. al.] // *Sci. Adv.*, – 2018. 4, No. eaau6178.
165. Palatinus, L. An incommensurately modulated structure of  $\eta'$ -phase of  $\text{Cu}_{3+x}\text{Si}$  determined by quantitative electron diffraction tomography / Palatinus, L.; Klementová, M.; Držinek, V. [et. al.] // *Inorg. Chem.*, – 2011. 50, - p.3743–3751.
166. Par G. Cascarano. Surstructures par Pseudo-Translation. I. Structure Crystalline du Polytype Hexagonal 2H du Pentasulfure de Difer et Digallium / Par G. Cascarano, Leyla Dogguy-Smiri, Nguyen-Huy-Dung // *Acta Crystallogr.*, - 1987. C43, - p.2050-2053.
167. Pauling L., *Nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, 1945.
168. Peraldo Bicelli I., Maffi S., Tagliavini P. and Canotti L. Electrochemical and Structural Aspects of Lithium Insertion into the New Layered Compound  $\text{CdIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ . // *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 369-380.
169. Radautsan S.I. Croissance de certains polytypes des phases ternaires semiconductrices du système Zinc-indium-soufre à partir de la phase gazeuse / Radautsan S.I., Donika F.G., Moustia I.G. // *Journal of Crystal Growth*, - 1972. 13/14, - p.385-388.

170. Radautsan S.I. Polytypism of ternary phases in the system Zn-In-S / Radautsan S.I., Donika F.G., Kyosse G.A. [et. al.] // *Phys. Stat. Sol.*, - 1970. 37, - p.K123.
171. Radautsan S.I. The new semiconductor compound  $Zn_2In_2S_5$  in the system Zn-In-S / Radautsan S.I., Donika F.G., Kyosse G.A., [et. al.] // *Phys. Stat. Sol.*, - 1969. 34, - p.K129.
172. Ramsdell L.S. Studies on silicon carbide // *American mineralogist*, - 1947. 32,-p.64-82.
173. Range K.-J. Dimanganese Diindium Pentaselenide  $Mn_2In_2Se_5$  / Range K.-J., Klement U., Doll G. [et. al.] // *Acta. Crystallogr.*, - 1992. C48, - p.355-356.
174. Range K.-J. The Space Group of  $MgAl_2Se_4$  and  $MgIn_2Se_4$ . // *Z. Naturforsch.*, - 1996. 51b, - p.1363-1364.
175. Reil S. Phasenanalytische und structurelle Untersuchungen an Chalkogenidsystemen. Ph.D Dissertation, University of Siegen (1997).
176. Rosario Avila-Godoy, Asiloe J. Mora, Dwight R. et. al. Structure of the quaternary alloy  $Zn_{0,6}Mn_{0,4}In_2S_4$  from synchrotron powder diffraction and electron transmission microscopy / Rosario Avila-Godoy, Asiloe J. Mora, Dwight R. [et. al.] // *J. Appl.Cryst.*, - 2006. 39, - p.1-5.
177. Rozhdestvenskaya, I. V. The structure of denisovite, a fibrous nanocrystalline polytypic disordered ‘very complex’ silicate, studied by a synergistic multi-disciplinary approach employing methods of electron crystallography and X-ray powder diffraction / Rozhdestvenskaya, I. V. Mugnaioli, E. Schowalter, M. [et. al.] // *IUCrJ*, - 2017. 4, - p.223–242.
178. Sawaya, M. R. Ab initio structure determination from prion nanocrystals at atomic resolution by MicroED / Sawaya, M. R. Rodriguez, J. Cascio, D. [et. al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, - 2016. 113, - p.11232–11236.
179. Schmidt C., Haeuseler H. Photoconductivity of the layered

- materials  $\text{MnIn}_2\text{S}_x\text{Se}_{4-x}$ . // *Mat. Res. Bull.* 30 (1995) 585.
180. Seo S., Otsuka R., Okuno H., Koumoto K. Thermoelectric Properties of Zn-In Complex Chalkogenides. // *Proc. Int. Conf. Thermoelectr.* 17<sup>th</sup> (1998) 602-605.
181. Seo, S. Two Aluminophosphate Molecular Sieves Built from Pairs of Enantiomeric Structural Building Units / S. Seo, T. Yang, J. Shin, [et. al.] // *Angewandte Chemie International Edition*, - 2018. 57, - p.3727–3732.
182. Shand W.A.: A new semiconducting alloy in the  $\text{CdS-In}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  system // *Phys. Stat. Sol.*, - 1970. (a) 3, - p.K77-K79.
183. Shand, W.A. A new semiconducting alloy in the  $\text{CdS-In}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  system // *Physica status solidi (a)*, -1970, №3, - p.K77.
184. Shand, W.A. The preparation and growth of single crystals of some ternary sulphides // *Journal of Crystal Growth*, -1969, 5, Issue 3, - p.203-205.
185. Shao Y. T. Nanoscale symmetry fluctuations in ferroelectric barium titanate,  $\text{BaTiO}_3$  / Shao Y. T. Zuo J. M. [et. al.] // *Acta Crystallogr. Sect. B*, - 2017. 73, - p.708–714.
186. Shi D. Three-dimensional electron crystallography of protein microcrystals / D. Shi, B. L. Nannenga, M. G. Iadanza, [et. al.] // *eLife*, 2013. 2,e01345.
187. Shi, D. The collection of Micro ED data for macromolecular crystallography / Shi, D. Nannenga, B. L. De La Cruz, M. J. [et. al.] // *Nat. Protoc.*, - 2016. 11, - p.895–904.
188. Siwert H. Phase Relationships of the Quaternary Systeme  $\text{MCr}_2\text{Se}_4\text{-MGa}_2\text{Se}_4$  (M= Mn, Fe, Co, Ni): New Layered  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-III}$  Type Selenides / Siwert H., Lutz H.D. // *J. Solid State Chem.*, -1987. 69, - p.215-218.
189. Siwert, H. Phasendiagramme von Chalkogenid Systemen des Typs  $\text{AB}_2\text{X}_4$  Neue Verbindungen mit Schichtenstruktur. Ph.D. Dissertation, Universität Siegen, 1986.



190. Steciuk, G. Precession electron diffraction tomography on twinned crystals: Application to CaTiO<sub>3</sub> thin films / Steciuk, G. David, A. Petricek, V. [et. al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, – 2019. 52, - p.626–636.
191. Tanaka M. Convergent-beam electron diffraction / Tanaka M, Tsuda K J. [et. al.] // *Electron Microsc.*, -2011. 60: S245–S267.
192. Tarricone L. Optical absorption and recombination processes in CdInGaS<sub>4</sub> layered crystals / Tarricone L., Grilli E., Guzzi M. [et. al.] // *Physica status solidi (a)*, - 1985, 92, - p.595-602.
193. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds. // *Progress in Crystal Growth and Characterization*, - 1983. 7, issue 1-4, - p. 55-110.
194. Thompson J.B. Biopyriboles and polysomatic series. // *American Mineralogist*, - 1978. 63, №3-4, - p. 239-249.
195. Tinti, G. Electron crystallography with the EIGER detector / Tinti, G. Fröjdh, E. Van Genderen, E. [et. al.] // *IUCrJ*, – 2018. 5, - p.190–199.
196. Toyoda, T. Fundamental Absorption Edge in the Semiconductor CdInGaS<sub>4</sub> at High Temperatures / Toyoda T., Nakanishi H., Endo S. [et. al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*, -1985, 18, - p. 747-751.
197. Toyoda, T. Hydrostatic Pressure Dependence of the Fundamental Absorption Edges of CdInGaS<sub>4</sub> and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / Toyoda, T. Sorazawa, M., Nakanishi, H. // *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. High Pressure in Semiconductor Physics, Kyoto, 1992*, *Journal of Applied Physics*. 32 (1993) 291-293.
198. U. W. Arndt, A. J. Wonacott, in *The Rotation Method in Crystallography: Data Collection from Macromolecular Crystals*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1977.
199. Van Genderen, E. Ab initio structure determination of nanocrystals of organic pharmaceutical compounds by electron diffraction at room temperature using a Timepix quantum area direct electron detector / Van Genderen, E. Clabbers, M. T. B. Das, P. P. [et. al.] // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, – 2016. 72, - p.236– 242.

200. Vincent, R. Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities / Vincent, R., Midgley, P. A., [et. al.] // *Ultra- microscopy*, - 1994. 53, - p.271–282.
201. Wan, W. Three- dimensional rotation electron diffraction: software RED for automated data collection and data processing / Wan, W. Sun, J. Su, J. [et. al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, - 2013. 46, - p.1863–1873.
202. Wang Y. On the quality of the continuous rotation electron diffraction data for accurate atomic structure determination of inorganic compounds / Y. Wang, T. Yang, H. Xu, [et. al.] // *Journal of Applied Crystallography*, - 2018. 51, - p.1094–1101.
203. Wang, B. A porous cobalt tetraphosphonate metal–organic framework: Accurate structure and guest molecule location determined by continuous-rotation electron diffraction / Wang, B. Rhauderwiek, T. Inge, A. K. [et. al.] // *Chem. - Eur. J.*, – 2018. 24, - p.17429–17433.
204. Wang, Y. Elucidation of the elusive structure and formula of the active pharmaceutical ingredient bismuth subgallate by continuous rotation electron diffraction / Wang, Y. Takki, S. Cheung, O. [et. al.] // *Chem. Commun.*, – 2017. 53, - p.7018–7021.
205. Wilke, M. The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates / Wilke, M. Kabelitz, A. Gorelik, T. E. [et. al.] // *Dalton Transactions*, - 2016. 45, - p.17453–17463.

206. Winter G. *DIALS*: implementation and evaluation of a new integration package / G. Winter, D. G. Waterman, J. M. Parkhurst, [et. al.] // *Acta Crystallographica Section D*, - 2018. 74, - p.85–97.
207. Wyckoff R.W.G., *Crystal structures*, 1, Inters. Publ., New York, 1948.
208. Xu, H. A rare lysozyme crystal form solved using highly redundant multiple electron diffraction datasets from micron-sized crystals / Xu, H. Lebrette, H. Yang, T. [et. al.] // *Structure*, - 2018. 26, - p.667–675.
209. Yuan, S. [Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(COO)<sub>16</sub>] cluster: An ideal inorganic building unit for photoactive metal–organic frameworks / Yuan, S. Qin, J.-S. Xu, H.-Q. [et. al.] // *ACS Cent. Sci.*, -2018. 4, - p.105–111.
210. Yun, Y. Phase identification and structure determination from multiphase crystalline powder samples by rotation electron diffraction / Yun, Y. Wan, W. Rabbani, F. [et. al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, - 2014. 47, - p.2048–2054.
211. Yun, Y. Three-dimensional electron diffraction as a complementary technique to powder X-ray diffraction for phase identification and structure solution of powders / Y. Yun, X. Zou, S. Hovmöller, [et. al.] // *IUCrJ*, - 2015. 2, - p.267–282.
212. Zacharias, N. A novelty for cultural heritage material analysis: transmission electron microscope (TEM) 3D electron diffraction tomography applied to Roman glass tesserae / Zacharias, N. Karavassili, F. Das, P. [et.

- al.] // *Microchem. J.*, – 2018. 138, - p.19–25.
213. Zee, C.-T. Homochiral and racemic MicroED structures of a peptide repeat from the ice- nucleation protein InaZ / Zee, C.-T. Glynn, C. Gallagher-Jones, M. [et. al.] // *IUCrJ*, - 2019. 6, - p.197–205.
214. Zhang, D. Collecting 3D electron diffraction data by the rotation method / Zhang, D. Oleynikov, P. Hovmöller, S. [et. al.] // *Z. Kristallogr.*, - 201M0. 225, - p.94–102.

## ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI

**1T** – birpaketli triqonal politip. Ramsdel simvolu – elementar qəfəsdə olan paketlərin sayını və qəfəs tipini göstərir.

**2H** - ikipaketli heksaqonal politip,

**3R** - üçpaketli romboedrik politip,

**2M** - ikipaketli monoklin politip,

**1Tr** - birpaketli triklin politip,

**A, B, C** – Xeqqin simvolu – halkogenlərin (anionların) sıx yığılmada yerlərini göstərir,

**a, b, c** – sıx yığılmada metallar (kationlar) üçün oktaedrik və tetraedrik yerlər,

**h və κ** – Polinqin simvolu (Polinq, Uaykof, Belov və Yaqodzinski simvolu) – anion laylarının heksaqonal və kubik tip yığılmalarını göstərir,

**h, k, l** - Müllər indeksləri,

**d** – müstəvilərəarası məsafə,

**T** və  $\bar{T}$  - bir-birinin tərsinə yönəlmiş tetraedrlər, **O** – oktaedrlər, **B** və **B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>** – uyğun olaraq, boş və qismən dolmuş (1/3- dən az) paketlərarası T və O poliedrləri,

**İQV** – ikiölçülü quruluş vahidi,

**MOO** – mikroskopun optik oxu,

**EŞ** – elektron şüası,

**LZ** – Laue zonalar,

**ES**– Evald sferası,

**EM** - Evald müstəvisi,

**TQ** – tərs qəfəs,

**MT** – monokristallik təbəqə,

**TM** - təbəqə müstəvisi,

**PED** – Precession elektron difraksiya,

**İR** – indikator reflekslər,

**KT** -kristaltutan,

**MTM** – Maili Tekstura Metodu,

**3ED** – Üçölçülü elektron difraksiya,  
**MED** – monokristallik elektron difraksiya,  
**ADT**- avtomatlaşdırılmış difraksiya tomoqrafiyası,  
**EDT**- elektron difraksiya tomoqrafiyası,  
**EDTP**- elektron difraksiya tomoqrafiyası presessiya ilə,  
**DED** – fırlanma (diskret) elektron difraksiyası,  
**DFED**- diskret (kəsilən) fırlanma ilə elektron difraksiyası,  
**KFED**- kəsilməz fırlanma elektron difraksiyası,  
**MikroED** – mikrokristallarda elektron difraksiyası,  
**KŞED**- kəşifən şüaların elektron difraksiyası,  
**END** - elektronların nanodifraksiyası,  
**SAED** – seçilmiş oblastdan elektron difraksiyası,  
**ORD**- ovuntu rentgen difraksiyası,  
**TEM** –transmissiya elektron mikroskopu,  
**PEDT** – pressesiya elektron difraksiya tomoqrafiyası  
**T.D.** (təbii dönmə) – bizdən asılı olmadan mövcud olan dönmə,  
**S.D.** (süni dönmə) – dönmə, monokristal və ya tekstura təbəqələrini döndərərək, bizim yerinə yetirdiyimiz dönmə.