

## ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.74

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПИЗМА В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{CdInGaS}_4$ ЭЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. М. Г. Кязумов<sup>1,\*</sup>, С. М. Рзаева<sup>1</sup>, А. С. Авилов<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: [elmira@physics.ab.az](mailto:elmira@physics.ab.az), [EAIsaeva@mail.ru](mailto:EAIsaeva@mail.ru)

\*\*E-mail: [avilovanatoly@mail.ru](mailto:avilovanatoly@mail.ru)

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Исследован политипизм в слоистых кристаллах соединения  $\text{CdInGaS}_4$ , полученного методом химической транспортной реакции, с помощью электронограмм косых текстур и электронограмм вращения монокристалла разработанными ранее методами. Показано, что если использовать электронограммы типа косых текстур, то кроме известных политипов  $1T$ ,  $2H$  и  $3R$  ошибочно устанавливаются политипы  $3T$  и  $6R$ . В результате исследований методом вращения монокристалла удалось показать, что политипы  $3T$  являются смесями политипов  $1T$  и  $3R$ , а  $6R$  — смесями  $2H$  и  $3R$ . Разные политипы сменяются строго вдоль направления перпендикулярно слоям. Показаны преимущества электронографического метода вращения по сравнению с другими дифракционными методами при фазовой и структурной диагностике смесей политипов.

DOI: 10.31857/S0023476121060217

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в процессе синтеза слоистых кристаллов, как правило, возникают смеси различных политипов. Поэтому очень сложно синтезировать чистые политипы слоистых кристаллов, особенно методом химической транспортной реакции.

Кристаллы  $\text{CdInGaS}_4$  благодаря фотоэлектрическим, оптическим, люминесцентным и другим свойствам представляют несомненный интерес как перспективный полупроводник в оптоэлектронике. Из-за анизотропии физических свойств слоистые кристаллы находят широкое применение при изготовлении фотодетекторов, выключателей, фотовольтаических устройств и других приборов. Показано, что литий, а также другие ионы и молекулы могут быть интеркалированы химическим и электрохимическим методом между слоями этих соединений, поэтому эти материалы широко доступны и применяются в батареях.

Известно [1], что кристаллы  $\text{CdInGaS}_4$  имеют три разных политипа:  $1T$ ,  $2H$  и  $3R$ . В структурах этих политипов элементарный пакет (структурная единица) состоит из четырех слоев атомов серы, которые по-разному плотно упакованы в каждом политипе. В пакетах к центральному октаэдрическому слою с двух сторон примыкают

тетраэдрические слои. Межпакетные октаэдры и тетраэдры остаются пустыми.

В [2] приведена кристаллическая структура двухпакетного тригонального  $2T$ -политипа  $\text{CdInGaS}_4$ . Кристаллические структуры политипов  $2H$  [1] и  $2T$  [2] различаются тем, что политип  $2H$  не имеет, а политип  $2T$  имеет центр симметрии. В случае политипа  $2H$  и рефлексов типа  $000l$  и  $hh2hl$ , а также  $hkl$  при  $h - k = 3n$  рефлексы с индексами  $l \neq 2n$  запрещены в отличие от политипа  $2T$ , где они присутствуют.

Как показано в [3–5], среди известных дифракционных методов самым подходящим для исследования политипов является электронографический метод косых текстур. Этим методом изучают ориентированные определенным образом поликристаллические, а именно текстурированные образцы. Метод позволяет получить трехмерный набор рефлексов для электронографического структурного анализа с высоким пространственным разрешением. Важно подчеркнуть, что электронограммы текстур (так же как рентгенограммы порошков) предоставляют интегрально усредненную информацию по множеству микро- и наноразмерных кристаллов, поскольку в область достаточно широкого электронного пучка (диаметром около 0.5 мм) попадает очень большое количество нанокристаллов.

Но у этого метода имеются свои недостатки. Во-первых, это наличие “мертвой зоны”, связанной с тем, что образец чисто технически невозможно повернуть на угол между осью электронного пучка и перпендикуляром к плоскости текстурованной пленки, превышающий  $65^\circ$ – $70^\circ$ . При этом теряется определенная часть трехмерного набора рефлексов. Вторая особенность связана с методами приготовления мелкодисперсных ориентированных пленок, основными из которых являются ультразвуковое диспергирование и растирание в ступке. Установлено, например, что диспергирование может не только нарушать совершенство кристаллических структур, но и приводить иногда к фазовым превращениям. Это относится и ко второму методу (растиранию в ступке). Так, растирание графита часто вызывает политипный переход  $2H \rightarrow 3R$ .

Электроннограммы вращения монокристалла [6–9], представляющие собой некий аналог методов съемки рентгенограмм монокристаллов, благодаря вращению монокристалла вокруг определенных осей несут ту же информацию, что электроннограммы текстур, но обладают определенными преимуществами, главное из которых – возможность разделять рефлексы структур, имеющих близкие по значениям параметры элементарной ячейки. Это обстоятельство становится особенно важным при структурном анализе политипных модификаций, о которых идет речь в настоящей работе. При геометрическом анализе электроннограмм не менее важным обстоятельством, упрощающим интерпретацию картин, является возможность аппроксимации в области малых и средних углов дифракции сферы Эвальда плоскостью в отличие от рентгенодифракционных методов.

Уместно сопоставить метод вращения монокристалла с интенсивно развивающимся в последние годы методом прецессии электронного пучка вдоль поверхности конуса – “прецессионной электронной дифракцией”. В этом методе за ось конуса, как правило, принимают определенную кристаллографическую ось [10]. Так как вершина конуса располагается на отдельном кристаллике, этот метод, так же как метод вращения, позволяет получать локальную структурную информацию. Дифракционная картина в методе прецессионной электронной дифракции начиная с определенного угла при вершине конуса при каждом конкретном положении пучка включает в себя рефлексы не только “нулевой” зоны Лауэ, но и рефлексы зон более высоких порядков. Таким образом, при полном повороте электронного пучка вдоль конуса на электроннограмме, находящейся в плоскости, перпендикулярной оси конуса, отображается трехмерный набор рефлексов, который ограничивается углом при вершине конуса. Вследствие специфической геометрии формирования дифракционной картины происходит

существенное уменьшение эффектов динамической дифракции [10]. В обоих методах (прецессионной электронной дифракции и вращения монокристалла) при прохождении сферы Эвальда через весь узел обратной решетки происходит интегрирование интенсивности отражения, благодаря этому повышается точность определения структурных амплитуд. В то же время в методе вращения, несмотря на наличие “мертвой зоны”, число трехмерных отражений, как правило, больше по сравнению с методом прецессии.

Еще один метод, в котором применяется поворот образца, – это разрабатываемый в настоящее время метод электронно-дифракционной томографии, в том числе автоматизированной [11–14]. В этом методе фиксируют набор электроннограмм, соответствующих различным ориентациям образца и, соответственно, различным сечениям обратной решетки, с целью получения максимально полного трехмерного набора рефлексов для проведения полноценного структурного анализа. Электроннограммы получают от образцов, наклоненных с помощью гониометра вокруг произвольной оси, которая не обязательно соответствует определенной кристаллографической ориентации. Этот наклон проводится с некоторым шагом, например  $1^\circ$ , и после каждого шага осуществляется второй наклон вокруг оси, перпендикулярной к первой, на небольшой угол ( $\sim 0.05^\circ$ ) с помощью поворота падающего электронного луча. После этого регистрируют электроннограмму. Регистрация и обработка дифракционных данных ведутся в полуавтоматическом режиме с использованием соответствующей компьютерной программы [13, 14].

Метод электронно-дифракционной томографии также напоминает рентгенодифракционный метод для монокристалла. Но в отличие от него, где образец обтачивается в шарик, чтобы обеспечить одинаковый путь лучей вдоль всех направлений, в методе томографии углы получения электроннограмм ограничены значениями  $60^\circ$ – $65^\circ$ , поскольку при больших углах путь прохождения электронами образца уже слишком большой, и увеличивается фон, создаваемый неупругим рассеянием. Так как количество регистрируемых рефлексов в каждом конкретном случае невелико, значительно снижаются многократное рассеяние и динамические эффекты.

Настоящая работа посвящена изучению смесей разных политипов и явлению политипизма в кристаллах  $\text{CdInGaS}_4$  методом косых текстур и электронно-дифракционным методом вращения, имитирующим электроннограммы пластинчатых и игольчатых текстур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы  $\text{CdInGaS}_4$  были синтезированы методом химической транспортной реакции. Все полученные кристаллы имели пластинчатую форму. Для структурных исследований кристаллы отбирали из различных ампул и различных мест одной и той же ампулы.

Вначале для них был выполнен количественный химический анализ. Измерения проводили на микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Условия анализа были следующие: рабочее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, размер зонда 2 мкм. Эталоны сравнения:  $\text{GaAs} (\text{Ga}K_\alpha)$ ,  $\text{CdS} (\text{Cd}L_\alpha)$ ,  $\text{InAs} (\text{In}L_\alpha)$ ,  $\text{ZnS} (\text{Zn}K_\alpha)$ . Пересчет относительных интенсивностей в концентрации осуществляли по программе “ПУМА” [15]. Результаты анализа подтвердили указанный выше состав.

Предварительные структурные исследования для определения фазового состава проводили методом порошковой рентгенографии на дифрактометре D8 ADVANCE. Все полученные дифрактограммы имели очень сложный вид, характеризовались большим количеством перекрывающихся рефлексов, в особенности на средних и дальних дифракционных углах. Поскольку параметры элементарных ячеек получаемых политипов достаточно большие, разделить отражения разных фаз не представлялось возможным.

Были предприняты попытки использования рентгеновского метода для монокристалла. Однако приготовить качественные кристаллы, пригодные для изучения, не получилось. При малейшем воздействии на образец с целью извлечения из него небольшого кристаллика для установки на дифрактометр происходила его деформация вследствие пластинчатой структуры. По этой причине на автоматическом рентгеновском дифрактометре Syntax P2<sub>1</sub>(2) не удалось получить дифракционные данные, пригодные для структурных исследований. Оказалось, что в некоторых случаях даже пластинки  $\text{CdInGaS}_4$  толщиной 0.1 мм состояли из смесей разных политипов. В полученных для электронографического структурного анализа тонких пленках, толщина которых составляла не более нескольких десятков нанометров, практически всегда удавалось выделить монокристаллические пластиночки, которые содержали только один политип. Это и было подтверждено в ходе последующего электронографического анализа при использовании метода вращения. Более толстые образцы, которые готовили с помощью срезов перпендикулярно слоям взятых из ампулы образцов, как правило, содержали смеси различных политипов.

Пластинчатые кристаллы  $\text{CdInGaS}_4$ , которые использовали для фазового анализа, имели тол-

щину 0.4–0.6 мм и площадь до  $4 \times 6 \text{ мм}^2$ . Из них перпендикулярно слоям вырезали образцы прямоугольной формы. В дальнейшем эта прямоугольная часть была использована для получения тонких монокристаллических пленок, а остальные (отрезанные) части образцов – для получения текстур. Текстуры были получены осаждением микроскопических кристалликов из суспензии в воде на металлическую сетку, покрытую целлулоидной пленкой толщиной несколько десятков ангстрем. В процессе осаждения кристаллики ориентировались вдоль одной оси – оси текстуры.

Тонкие пленки помещали на металлические шайбы, в которых входное отверстие имело диаметр  $\sim 0.8\text{--}1$  мм, а выходное  $\sim 2$  мм. Это позволяло наклонять образец на шайбе до углов  $\sim 70^\circ$ .

Образцы  $\text{CdInGaS}_4$  исследовали двумя электронно-дифракционными методами: методом косых текстур и методом вращения монокристаллов. Электронограммы были получены на электронографах ЭГ-400 при ускоряющем напряжении 350 кВ и ЭР-102М (75 кВ). На обоих приборах благодаря наличию двух осей поворота образца на столике гониометра, наклоняя и вращая тонкую монокристаллическую пленку, наночастицу и другой образец, можно в определенной заранее геометрии выделить и зарегистрировать отражения от любой части решетки и в результате определить параметры элементарной ячейки [6–9] с точностью 0.01 Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны три электронограммы чистых политипов 1*T*, 2*H* и 3*R*  $\text{CdInGaS}_4$ . Съемка рефлексов проведена в плоскости, перпендикулярной электронному лучу. Поскольку рефлексы расположены на концентрических эллипсах, где *h*, *k* постоянные и меняется только *l*, и на слоевых линиях, где постоянные *l* и меняются *h* и *k*, по известным формулам [5] определяются все параметры кристаллической решетки. Расшифровку электронограмм проводили по следующим формулам для косых текстур, полученным при аппроксимации сферы отражения плоскостью [5]:

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

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

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

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

Для всех трех типов электронограмм вторыми сильными рефлексами на вторых эллипсах являются рефлексы с  $l = 3m$  (*m* – количество пакетов в элементарных ячейках политипов, а число 3 указывает на тип ТОТП-структуры пакетов полити-

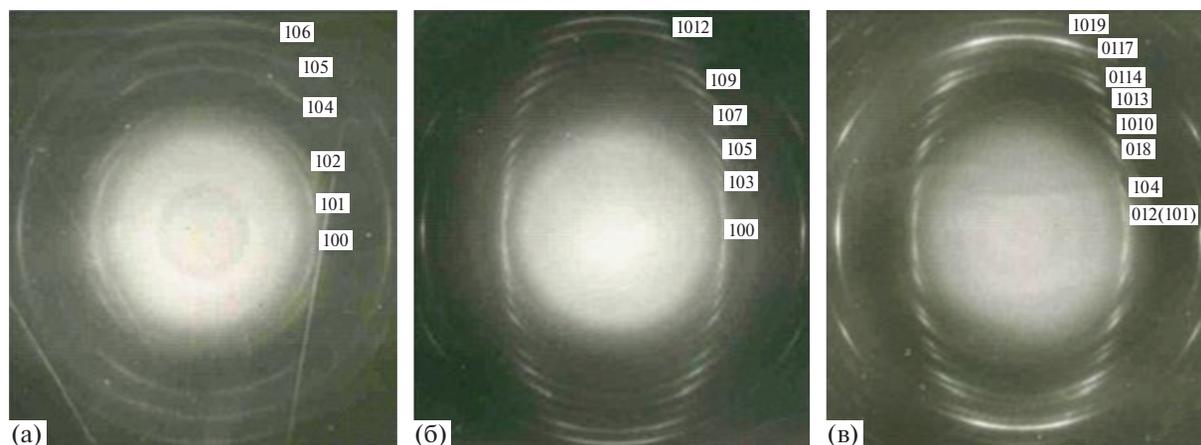


Рис. 1. Электронограммы косых текстур политипов  $\text{CdInGaS}_4$ : а –  $1T$ , б –  $2H$ , в –  $3R$ .

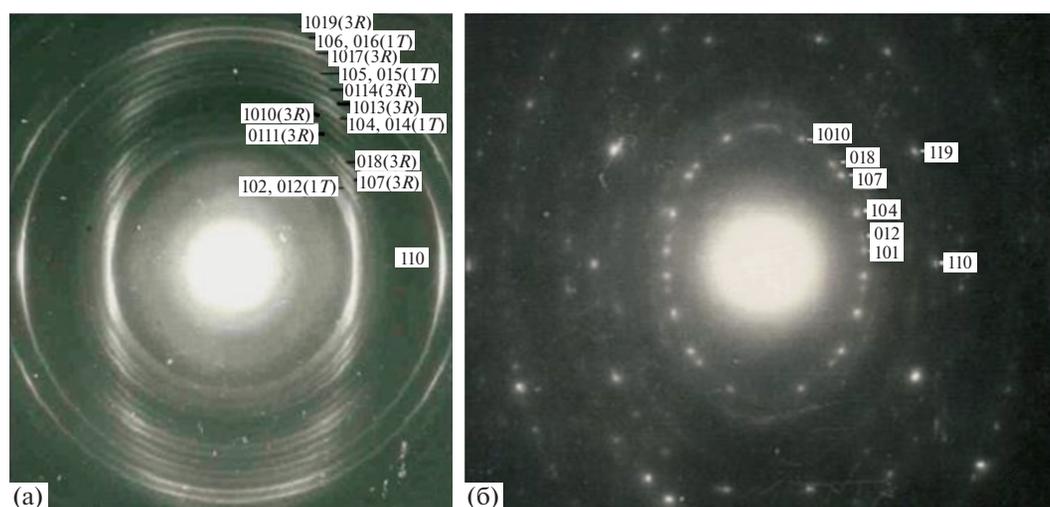


Рис. 2. Электронограммы  $\text{CdInGaS}_4$ : а – смесей текстур, политипы  $1T$  и  $3R$ ; б – тонкой монокристаллической пленки,  $3R$ -политипы.

пов [16]. Здесь Т и О – двумерные слои соответственно из тетраэдров и октаэдров, П – пустой межслоевой промежуток. Кристаллические структуры этих политипов приведены в [1]. Они изоструктурны соединениям  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [17–19] и  $\text{CdInAlS}_4$  [20]. В данном случае однослойный тригональный политип  $1T$  характеризуется параметрами решетки  $a = 3.87$ ,  $c = 12.34 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P3m1$ ) и имеет структурный модуль  $\gamma\text{T}_\gamma\text{O}_\gamma\text{T}_\gamma\text{П}$  ( $\gamma$  и  $\kappa$  – соответственно гексагональная и кубическая упаковки атомных плоскостей S). Двухслойный гексагональный политип  $2H$  характеризуется параметрами решетки  $a = 3.87$ ,  $c = 24.68 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P6_3mc$ ) и структурным модулем  $\gamma\text{T}_\gamma\text{O}_\kappa\text{T}_\gamma\text{П}$  в основе. Трехслойный ромбоэдрический политип  $3R$  характеризуется параметрами решетки в гексагональной установке  $a = 3.87$ ,  $c = 37.02 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $R3m$ ) и струк-

турным модулем  $\gamma\text{T}_\kappa\text{O}_\kappa\text{T}_\gamma\text{П}$ . Во всех политипах наблюдается сверхрешетка с параметром  $A = \sqrt{3}a$ .

На рис. 2а показана электронограмма текстур, которая по предварительной диагностике соответствует политипу  $3T$  с параметрами решетки  $a = 3.87$ ,  $c = 37.02 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P3m1$ ). На втором эллипсе присутствуют только рефлексы с  $l = 3m$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ), а вторым сильным рефлексом на втором эллипсе является рефлекс с  $l = 9 = 3 \times 3 = 3m$ , где 3 указывает на тип ТОП-пакетов [16]. Однако поскольку структура состоит из трех пакетов, характеризующихся плотнейшими упаковками атомов серы,  $3T$ -политип в ней не должен наблюдаться [21].

Как говорилось выше, определенная прямоугольная часть кристалла  $\text{CdInGaS}_4$  была использована для получения тонких монокристаллических пленок, пригодных для электронографиче-

ского исследования. Они были получены отслаиванием тонких пластиночек от толстого кристалла с помощью липкой ленты. Потом липкие ленты с монокристаллическими пленками приклеивали эпоксидным клеем на металлические шайбы или медные сетки. В течение нескольких часов продолжали утонение пластиночек путем отслаивания с помощью липкой ленты. Контроль толщины осуществлялся визуально при наблюдении под различными углами интерференционных полос на пленке в проходящем белом свете.

Электроннограммы были получены вращением тонкой монокристаллической пленки вокруг осей, лежащих в плоскости пленки в случае гексагонального кристалла, или вращением вокруг осей, перпендикулярных плоскости слоистой пленки, которая заранее (до экспозиции дифракции) была наклонена на угол  $\varphi < 70^\circ$  относительно нормали к падающему электронному лучу. В итоге были получены электроннограммы, имитирующие игольчатые (в первом случае) и пластинчатые (во втором) текстуры. По этим электроннограммам удалось легко определить параметры кристаллической решетки, а также провести фазовый анализ. На каждом узловом ряде  $hk$ , где  $hk = \text{const}$  и меняется  $l$ , можно регистрировать длины общего катета  $R_{hk0}$  и гипотенуз прямоугольных треугольников  $R_{hkl}$ , построенных на основе этого же общего катета  $R_{hk0}$ . По формулам (2)–(4) были определены длины других катетов  $D_{hkl}$  (где  $hk$  также постоянные и меняется  $l$ ) и параметр решетки  $c$ .

На рис. 26 показана электроннограмма, полученная вращением монокристаллической пленки на угол  $\omega = 55^\circ$  во время экспозиции в электронографе ЭГ-400 вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол  $\varphi = 45^\circ$  относительно нормали к падающему электронному пучку. При таком вращении на электроннограмме появляются серии рефлексов, соответствующие разным узловым рядам. Наличие погасаний типа  $-h + k + l \neq 3n$  указывает на ромбоэдричность структуры образца, т.е. политип  $3R$ . Рефлексы от  $1T$ -политипа находятся точно в положениях погашенных рефлексов  $3R$ -политипа (рис. 2а). Следовательно, второй фазой в смеси является  $1T$ -политип.

В дальнейшем использовался другой образец из другого места в ампуле с начальной толщиной 0.6 мм и площадью  $4 \times 6 \text{ мм}^2$ . От него отрезали перпендикулярно слоям новый прямоугольный образец толщиной 0.6 мм и площадью  $3 \times 4 \text{ мм}^2$ . Эта часть образца использовалась для получения монокристаллических тонких пластиночек для исследования методом вращения. Остальные части образца были использованы для получения образцов текстур.

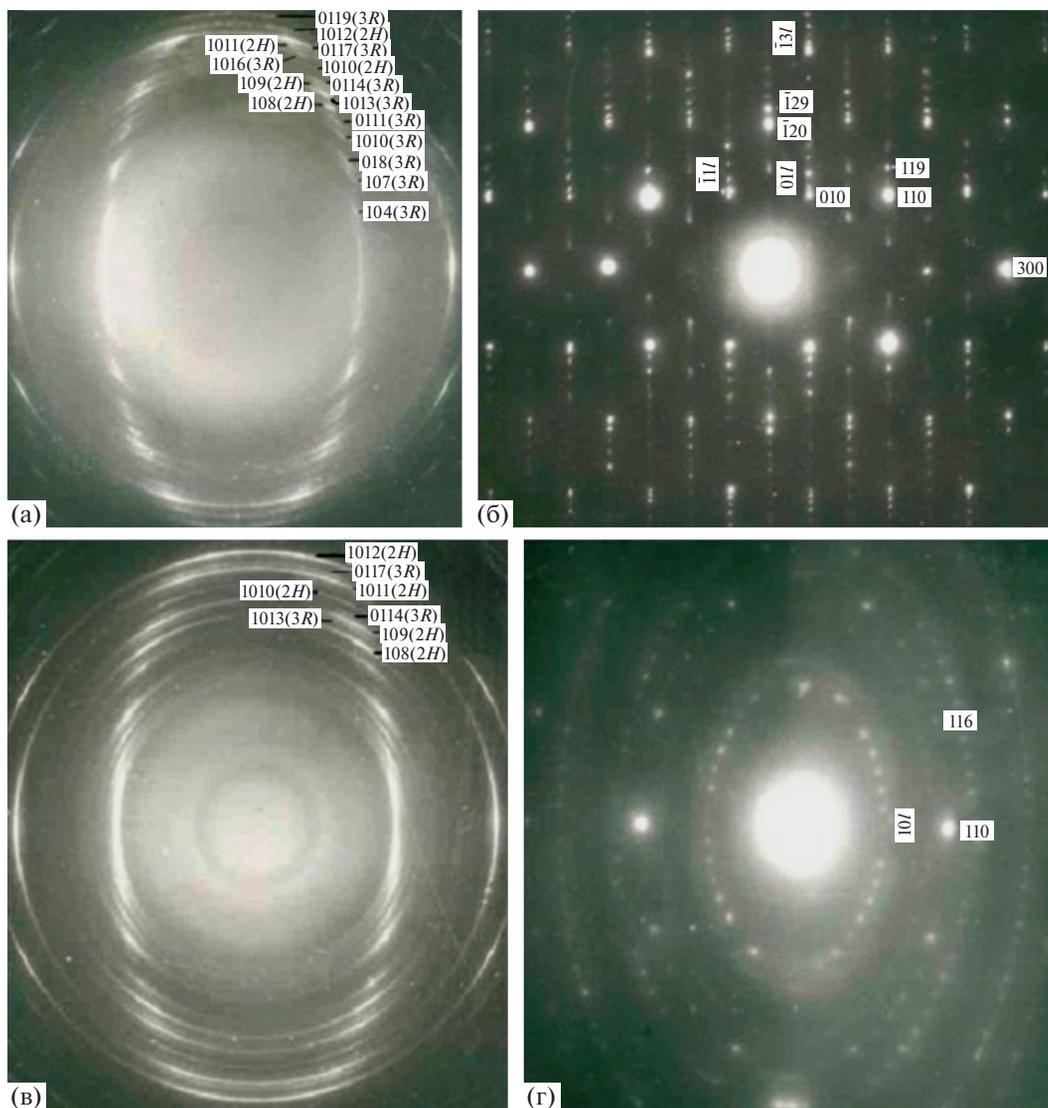
На рис. 3а показана электроннограмма текстур  $\text{CdInGaS}_4$ , расположение рефлексов на которой по предварительной диагностике можно отнести к шестипакетному ромбоэдрическому ( $6R$ ) политипу с параметрами решетки  $a = 3.87$ ,  $c = 74.04 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $R3m$ . Он является изоструктурным вариантом соединения  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{VI})$ , описанным в [22]. Однако отсутствие на электроннограмме погасаний типа  $-h + k + l \neq 3n$  указывает на то, что данный образец не является  $6R$ -политипом. На втором эллипсе (серия  $11\bar{2}l$ ) присутствуют только рефлексы с  $l = 6n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Вторым сильным рефлексом на втором эллипсе является рефлекс  $11\bar{2}18$ , где  $l = 18 = 3 \times 6$  (3 указывает на тип ТОТП-структуры пакетов политипа, а  $m = 6$  – на количество пакетов в элементарной ячейке [16]). Следовательно, данный образец является или  $6T$ -политипом, или состоит из смесей политипов  $3R$  и  $2H$ .

Для дальнейшего структурного анализа из прямоугольной части этого образца (толщиной 0.6 мм и площадью  $3 \times 4 \text{ мм}^2$ ) получены тонкие монокристаллические пленки. Вращая пленку вокруг одной из осей  $a$  и  $b$  прямой или  $a^*$  и  $b^*$  обратной решетки, можно собрать каждый узловый ряд  $hk$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$  меняется) отдельно (без наложения с другими рядами  $hk$ ) и по ним легко определить параметры кристаллической решетки и провести фазовый анализ. На рис. 3б показана электроннограмма, полученная вращением монокристаллической пленки вокруг оси  $a^*$  обратной решетки, перпендикулярной электронному пучку.

На каждом узловом ряде  $hk$  ( $hk = \text{const}$ ,  $l$  меняется) регистрировали длины общего катета  $R_{hk0}$  ( $hk = \text{const}$ ) и гипотенуз прямоугольных треугольников  $R_{hkl}$  ( $hk = \text{const}$ ,  $l$  меняется), построенных на этом же общем катете  $R_{hk0}$ . По формуле Пифагора (формулы (2)–(4)) можно определить длины других катетов  $D_{hkl}$  ( $hk = \text{const}$ ,  $l$  меняется) и, как результат, параметр решетки  $c$ . Наличие погасаний типа  $-h + k + l \neq 3n$  указывает на  $3R$ -политип, а позиции рефлексов согласуются с указанными выше параметрами решетки и сверхрешетки.

Недостатками таких вращений является то, что при  $a \ll c$  в узловых рядах  $hk$  ( $h, k = \text{const}$ ,  $l$  меняется) рефлексы с малыми индексами  $l$  налагаются друг на друга, и чем больше расстояние от узловых рядов  $hk$  до оси вращения, тем больше налагающихся рефлексов. Преодолеть эти трудности можно путем поворота пленки вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, и приближая таким образом исследованный узловый ряд  $hk$  к оси вращения до такого расстояния, которое позволило бы при вращении получить отдельные рефлексы.

Как видно из рис. 3а,  $3R$ -политипа содержится в смеси больше, чем второй фазы. Более вероятно, что второй фазой в смеси является  $2H$ -поли-



**Рис. 3.** Электрограммы  $\text{CdInGaS}_4$ : а – смеси текстур политипов  $3R$  и  $2H$ , где количество  $3R$  больше, чем  $2H$ , б – тонкая монокристаллическая пленка политипа  $3R$ , в – смеси текстур политипов  $2H$  и  $3R$ , где количество  $2H$  больше, чем  $3R$ , г – тонкая монокристаллическая пленка политипа  $2H$ .

тип, поскольку не исключена возможность существования в смеси других фаз. Для их точного установления от оставшейся части образца (толщиной 0.3 мм и площадью  $3 \times 4 \text{ мм}^2$ ) перпендикулярно слоям был отрезан кусок шириной 1 мм, из которого были приготовлены текстурированные образцы. На рис. 3в показана электрограмма текстур этого куска  $\text{CdInGaS}_4$ . Положения и интенсивности рефлексов на электрограмме указывают в первом приближении, что этот кусок также состоит из смесей политипов  $2H$  и  $3R$ . Но в этом случае рефлексы  $2H$ -политипа гораздо сильнее, чем рефлексы  $3R$ -политипа. По позициям рефлексов невозможно установить политипы  $1T$  и  $2T$  в смеси  $2H$ -политипа, так как их положения полностью совпадают (для  $1T$  с половиной ре-

флексов, а для  $2T$  со всеми) с рефлексами  $2H$ -политипа. Отсутствие в сериях  $000l$  и  $hh\bar{2}hl$ , а также  $hkl$  при  $h - k = 3n$  рефлексов с индексами  $l \neq 2n$  указывает на отсутствие в смеси  $2T$ -политипа.

Для установления политипов в чистом виде из остатка последнего образца были приготовлены тонкие монокристаллические пленки. На рис. 3г показана электрограмма, полученная вращением (на угол  $\omega = 60^\circ$  во время экспозиции) пленки вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол  $\varphi = 52^\circ$  относительно нормали к падающему электронному пучку. При этом разные серии рефлексов выявляются отдельно. Рефлексы, находящиеся на слабых (первых, третьих, четвертых, седьмых, восьмых и других) эллипсах, относятся

только к сверхрешетке с параметром  $A = \sqrt{3}a$ . По позиции и интенсивности сильных рефлексов на электронограмме (рис. 3г) указывают на  $2H$ -политип  $CdInGaS_4$ . По этой причине второй образец (рис. 3а) не является  $6R$ -политипом и состоит только из смесей политипов  $3R$  и  $2H$ .

В методе вращения монокристаллических пленок могут возникнуть эффекты вторичной дифракции, которые могут повлиять на конечные результаты в связи с возможным появлением рефлексов, запрещенных симметрией. На электронограммах монокристаллических пленок, имитирующих электронограммы косых текстур (рис. 2б, 3г), одновременно регистрируются только несколько рефлексов. В результате отклонения источника вторичной дифракции от сферы Эвальда гасятся еще не зарегистрированные рефлексы вторичной дифракции [6], поэтому преобладает кинематическое рассеяние. Во второй схеме вращения (рис. 3б) на электронограмме с изменением угла  $\varphi$  поочередно фиксируются отдельные плоскости обратной решетки с многочисленными узлами. В этом случае возможны эффекты вторичной дифракции и усиление динамического рассеяния.

При вращении монокристаллической пластинки вокруг осей, лежащих в координатной плоскости обратной решетки, но не проходящих через ее узлы (как и в случае электронной томографии), на электронограмме одновременно регистрируется всего несколько рефлексов, что также свидетельствует о преобладании чисто кинематического рассеяния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано преимущество совместного применения методов косых текстур и вращения монокристаллической пленки при определении параметров решетки и структурного типа кристаллов, состоящих из смеси политипов. По позиции рефлексов на вторых эллипсах электронограмм текстур (серия  $11\bar{2}l$ ) легко установить и число, и толщины пакетов (слоев), а по второму сильному рефлексу (рефлексу-индикатору) — структурный тип (в данном случае тип ТОТП). Использование только электронограмм текстур для определения параметров  $c$  элементарных ячеек по расположению рефлексов на первых эллипсах (серия  $11\bar{2}l$ ) (рис. 2а, 3а, 3в) приводит к ошибкам. Так были ошибочно установлены политипы  $3T$  и  $6T$ . В связи с этим были дополнительно изучены электронограммы вращения монокристалла  $CdInGaS_4$  вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол  $\varphi$  относительно нормали к падающему электронному пучку (рис. 2б, 3г), а также электронограммы вращения вокруг оси  $a^*$  обратной решетки, перпендикулярной электронному пучку (рис. 3б). Из-за

малой толщины монокристаллической пленки (менее 100 нм) в ней остается только один политип и, соответственно, на полученных электронограммах вращения наблюдаются только чистые политипы. Таким образом, при совместном применении электронно-дифракционных методов косых текстур и вращения вокруг определенных осей установлено, что исследованные образцы являются смесями политипов  $1T$  и  $3R$  вместо  $3T$ , а также политипов  $2H$  и  $3R$  вместо  $6R$ . Проведенный электронографический структурный анализ подтвердил свою эффективность при изучении слоистых кристаллов, содержащих смеси политипов.

Расшифровка всех полученных электронограмм свидетельствует о том, что не только кристаллы, отобранные из разных ампул и разных мест одной ампулы, могут различаться по структуре, но и в одном кристалле сочетаются различные политипы:  $2H$  и  $3R$ ,  $1T$  и  $3R$  или  $1T$  и  $2H$ . Разные политипные модификации кристаллов  $CdInGaS_4$  растут перпендикулярно слоям. Было установлено, что более 50% образцов, находящихся в одной и той же ампуле, состоят из смесей разных политипов.

Из опубликованных данных известно, что в слоистых кристаллах наблюдается много политипов с большими параметрами  $c$  элементарной ячейки. Среди них имеются как вполне обоснованные, так и не доказанные политипы. Результаты настоящей работы позволяют поставить закономерный вопрос: являются ли представленные в литературе некоторые новые политипы смесями различных политипов с маленькими параметрами  $c$ ?

Работа выполнена частично в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кязумов М.Г.* // Fizika. Azerbaijan J. Phys. 1996. V. 2. № 4. P. 28.
2. *Кязумов М.Г., Амирасланов И.Р.* // Докл. АН Аз.ССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 19.
3. *Пинскер З.Г.* Дифракция электронов. М.: Наука, 1949. 402 с.
4. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Наука, 1956. 314 с.
5. *Звягин Б.Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 312 с.
6. *Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Кязумов М.Г., Фомиленков А.М.* // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 3. С. 602.
7. *Кязумов М.Г., Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Фомиленков А.М.* Способ получения электронограмм типа косых текстур тонких пластинчатых кристаллов. А. с. № 1649397. 1991.
8. *Кязумов М.Г.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 61.

9. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 549.
10. *Vincent R., Midgley P.A.* // Ultramicroscopy. 1994. V. 53. P. 271.
11. *Kolb U., Gorelik T., Kuebel C. et al.* // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. P. 507.
12. *Zhang D., Oleynikov P., Hovmoller S., Zou X.* // Z. Kristallogr. 2010. B. 225. S. 94.
13. *Wan W., Sun J., Su J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 1863.
14. *Yun Y., Zou X., Hovmoller S., Wan W.* // IUCrJ. 2015. V. 2. P. 267.
15. *Боронихин В.А., Цепин А.И.* // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. Вып. 23. С. 204.
16. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 572.
17. *Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А. и др.* // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 4. С. 813.
18. *Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Киоссе Г.А. и др.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 1. С. 235.
19. *Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А. и др.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 3. С. 663.
20. *Abdullayev A.G., Kuzumov M.G.* // Thin Solid Films. 1990. V. 190. P. 303.
21. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
22. *Биюшкина А.В., Доника Ф.Г., Радауцан С.И.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 617.