

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПНЫХ КРИСТАЛЛОВ CdInAlS_4 , $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$
И $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ ПО ЭЛЕКТРОНОГРАММАМ ВРАЩЕНИЯ© 2022 г. М. Г. Кязумов^{1,*}, С. М. Рзаева¹, А. С. Авилов^{2,**}¹Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: eaisaeva@mail.ru

**E-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2021 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

По электронограммам, полученным с помощью специального наклона кристаллодержателя с монокристаллической пленкой и его последующего вращения, установлены $2H$ -политипы (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$) соединений: CdInAlS_4 ($a = 3.87$, $c = 24.65$ Å), $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ ($a = 3.78$, $c = 24.44$ Å) и $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$ ($a = 3.81$, $c = 24.39$ Å). Монокристаллические пленки первых двух соединений лежали на поверхности кристаллодержателя. Пленка последнего соединения была расположена под некоторым углом к плоскости кристаллодержателя. В этом случае приведена схема, объясняющая происхождение части рефлексов, находящихся в нестандартных позициях (вне линии эллипсов). Такая схема может быть использована в дальнейших электронографических структурных исследованиях нанобъектов, произвольно ориентированных на кристаллодержателе.

DOI: 10.31857/S0023476122040129

ВВЕДЕНИЕ

В слоистых кристаллах часто существуют композиционные дефекты [1] и смеси [2–4] разных политипов, которые сильно влияют на их физические свойства. Во многих случаях дифракционные картины смесей разных политипов с малыми параметрами кристаллической решетки c и некоторых политипов с большими параметрами c совпадают [3]. А это осложняет идентификацию дифракционных картин.

При исследовании слоистых кристаллов более эффективны электронно-дифракционные методы, особенно тогда, когда кристаллы состоят из смеси разных политипов. Развитие современных нанотехнологий невозможно без детальной структурной информации, получаемой различными дифракционными методами. Последнее обстоятельство стимулирует разработку новых электронно-дифракционных методов, имеющих специфические преимущества при исследовании нанобразцов [5–7].

Исследования [2, 3] показали, что в тонких (менее 500 Å) монокристаллических пленках присутствует только одна политипная модификация. В [3] продемонстрировано также, что при исследовании тонких монокристаллических пленок использование нового метода вращения в электронной дифракции существенно облегчает изу-

чение одной политипной фазы. Но если известна одна фаза, то легко установить и другую.

Важным моментом электронографических исследований, от которого зависят точность и надежность структурного определения, является получение тонкопленочных препаратов. Тонкие монокристаллические пленки получали отслаиванием от толстого кристалла с помощью липкой ленты. Благодаря наличию двух осей поворота образца на столике гониометра (на электронограф-ах ЭГ-400 и ЭР-102М) под электронным пучком различными способами, наклоняя и вращая кристаллодержатель, получали электронограммы вращения, имитирующие электронограммы пластинчатых или игольчатых текстур [5–7]. Для того чтобы получить электронограммы с необходимым набором рефлексов, монокристаллическую пленку вращали вокруг осей, лежащих в плоскости кристаллодержателя и перпендикулярно ей [4–6].

В практике электронографического структурного анализа слоистых кристаллов часто встречаются случаи, когда параметры кристаллической решетки слоистых полупроводников в базисной плоскости (в гексагональной и тригональной решетках параметр a) в несколько, а иногда в десятки раз меньше параметра c . Соответствующая ось c может быть либо перпендикулярна, либо косо расположена по отношению к базисной

плоскости. Узловые ряды hk (в которых h и k фиксированы, меняется только l) отдалены друг от друга, тогда как узлы очень густо расположены в рядах, идущих вдоль оси c^* . Это обстоятельство позволяет легко выделить узловые ряды hk на электронограммах вращения монокристалла, что существенно облегчает их индентирование и в конечном итоге расшифровку электронограмм.

Отметим, что есть обстоятельство, осложняющее интерпретацию электронограмм. Это случаи, когда пленка неровно лежит на поверхности кристаллодержателя и основные кристаллографические плоскости расположены под некоторым углом к этой поверхности. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

Настоящая работа посвящена созданию новых схем вращения монокристаллических пленок и получения электронограмм, имитирующих пластинчатые текстуры, а также их применению к исследованию структуры пленок CdInAlS_4 , $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ и $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящих исследованиях тонкие монокристаллические пленки получали отслаиванием с помощью липкой ленты от толстого кристалла, который приклеивали ровной поверхностью на металлическую сетку или шайбу. На поверхности кристаллодержателя располагали шайбы, в которых входное отверстие имело диаметр около 0.8–1 мм, а выходное – около 2 мм. Изучены два случая расположения монокристаллической пленки: в плоскости кристаллодержателя и под некоторым углом к ней.

Расположение монокристаллической пленки на поверхности кристаллодержателя

Электронографическое исследование монокристаллической пленки CdInAlS_4 . Монокристаллическая пленка состава CdInAlS_4 была получена указанным выше способом и расположена на поверхности кристаллодержателя. Поэтому при вращении кристаллодержателя вокруг нормали к его плоскости, наклоненной на угол φ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному лучу, узлы на плоскости $(hk0)$ обратной решетки будут регистрироваться на плоскости электронограммы вдоль малой оси эллипсов, а другие узлы, относящиеся к одной и той же лауэ-зоне, – на слоевых линиях, параллельных малой оси эллипсов. Все электронограммы были получены на электронографе ЭР-102М при ускоряющем напряжении 75 кВ, точность определения параметров решетки и межплоскостных расстояний составляла $\pm 0.01 \text{ \AA}$.

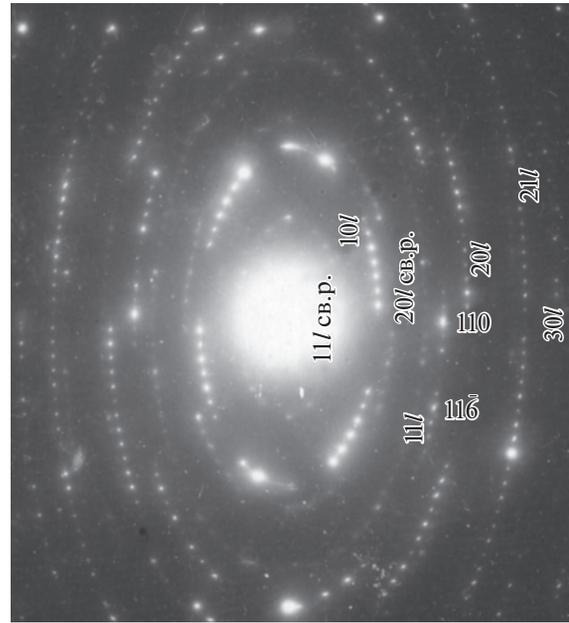


Рис. 1. Электронограмма вращения тонких монокристаллических пленок CdInAlS_4 ($\varphi = 60^\circ$, $\omega = 45^\circ$).

На рис. 1 показана электронограмма монокристаллической пленки CdInAlS_4 , наклоненной на угол $\varphi \approx 60^\circ$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному пучку, и осуществлено вращение (во время экспозиции) на угол $\omega \approx 45^\circ$ вокруг нормали к плоскости пленки. В отличие от электронограмм косых текстур, на которых различные серии рефлексов накладываются друг на друга, в данном случае они пространственно разделены. Расшифровку дифракционных картин проводили с помощью известных формул для электронограмм косых текстур [8]:

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

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

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

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

Здесь L – расстояние от образца до фотопластинки, λ – длина волны падающих электронов, h , k , l – индексы Миллера, $2R$ – расстояния между рефлексами на электронограмме, R_{hk0} – малые оси эллипсов, d_{hkl} – межплоскостное расстояние, D_{hkl} – расстояние между узлами hkl и плоскостью $(hk0)$ обратной решетки в масштабе $L\lambda$ при $h, k = \text{const}$, ΔD – расстояние между соседними узлами вдоль оси c^* в масштабе $L\lambda$, c^* – параметр обратной решетки.

Установлены параметры основной кристаллической решетки: $a = 3.87$, $c = 24.65 \text{ \AA}$, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$. Рефлексы, находящиеся на “слабых” (первых, третьих, четвертых, седьмых, восьмых и других)

эллипсах относятся только к сверхрешетке с параметром $A_{\text{сверх}} = \sqrt{3}a$.

Параметр $c = 24.65 \text{ \AA}$ соответствует толщине восьми плотноупакованных слоев серы. Как известно [9], второй сильный рефлекс в серии $11\bar{2}l$, т.е. рефлекс $11\bar{2}6$, является рефлексом-индикатором, определяющим структурный тип. Значение $l = 6 = 2 \times 3$ указывает на то, что элементарная ячейка состоит из двух пакетов типа ТОТП, где О, Т и \bar{T} – соответственно двумерные октаэдрические, тетраэдрические слои, ориентированные в одну сторону и в противоположные, П – пустой межслоевой промежуток. Этот политип является изоструктурным аналогом $2H$ -политипа $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})\text{a}$ [10]. Тип упаковки анионов серы – гткг, где г и к – соответственно гексагональная и кубическая упаковки слоев.

Электроннографическое исследование монокристаллической пленки $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$. В [11, 12] методом Бриджмена и химической транспортной реакции с использованием в качестве транспортера I_2 были синтезированы и с помощью порошковой дифракции изучены кристаллы некоторых составов, входящие в систему Fe–Ga–In–S. Установлено, в частности, что кристаллы $\text{Ga}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{InS}_3$, $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ и $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{InS}_3$ состоят из чистых однопакетных тригональных (1Т) политипов, кристаллы $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ представляют собой смеси основной 3R-фазы (трехпакетной ромбоэдрической) и однопакетной фазы в малом количестве, а кристаллы $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{InS}_3$ состоят из смесей 3R-политипа (основная фаза) и двухпакетной фазы в малом количестве. Эти политипы относятся к структурным типам ТОТП. Здесь Т и О, как и выше, – двумерные слои соответственно из тетраэдров и октаэдров, П – пустой межслоевой промежуток. Вторые фазы были в незначительной концентрации, и им соответствовало не более двух–трех слабых рефлексов. Приведенные в [13] качественные электроннограммы текстур показали, что образец $\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{InS}_3$ является чистым 1Т-политипом, а образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.25}\text{S}_3$ и $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ – чистые 3R-политипы.

В настоящей работе получены шесть образцов тонких монокристаллических пленок $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$. Электроннограммы сняты с использованием развитаго ранее метода вращения. Поскольку изучали пленки толщиной менее 50 нм, удалось отделить одну фазу от другой. Из всех образцов только один оказался новым двухпакетным гексагональным (2H) политипом (рис. 2). Остальные образцы представляли собой трехпакетный ромбоэдрический политип 3R.

На рис. 2 показана электроннограмма, полученная вращением на угол $\omega = 45^\circ$ тонких монокри-

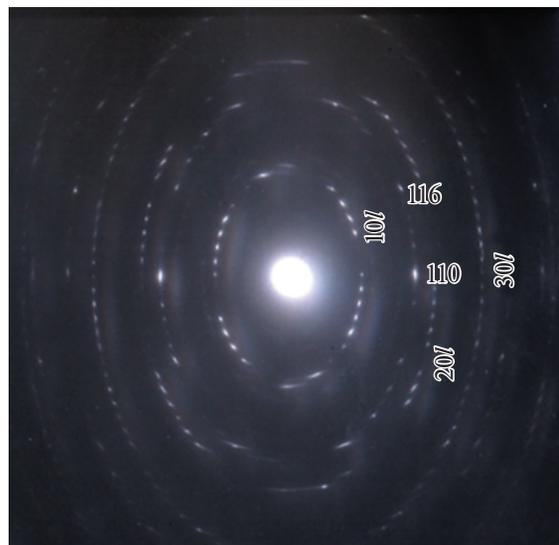


Рис. 2. Электроннограмма вращения тонких монокристаллических пленок $\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{InS}_3$ ($\varphi = 40^\circ$, $\omega = 45^\circ$).

сталлических пленок вокруг нормали к плоскости пленки, которая заранее наклонена на угол $\varphi = 40^\circ$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному пучку. Как видно, электроннограмма не охватывает симметрично-независимую часть структуры. Для простоты на рисунке опущены индексы i . По соотношениям расстояний R_{hk0} между рефлексами, находящимися на малой оси эллипсов, определен гексагональный тип кристаллической решетки: $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} = R_{100} : R_{110} : R_{200} : R_{210}$. По расстояниям R_{10l} между рефлексами, расположенными на первом эллипсе (серия $10\bar{1}l$), установлены параметры решетки: $a = 3.78$, $c = 24.44 \text{ \AA}$, а по погасаниям рефлексов общего типа – пр. гр. $R\bar{6}_3mc$. Отсутствие на втором эллипсе (серия $11\bar{2}l$) рефлексов с нечетными индексами l указывает на то, что структура данного образца состоит из двух пакетов. По расстояниям R_{11l} между рефлексами на втором эллипсе (серия $11\bar{2}l$) установлена толщина пакетов (12.22 \AA), а по индексу $l = 6$ второго сильного рефлекса $11\bar{2}6$ – структурный тип ТОТП [9]. Этот политип является изоструктурным аналогом $2H$ -политипа $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{II})\text{a}$ [10] и $2H$ -политипа CdInGaS_4 [2, 3].

Электроннографическое исследование монокристаллической пленки $\text{Mg}_{0.7}\text{Ga}_{1.4}\text{In}_{0.8}\text{S}_4$, расположенной под некоторым углом к плоскости кристаллодержателя

В [14] приведена кристаллическая структура трехпакетного ромбоэдрического (3R) политипа $\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_4$ ($0.6 \leq x \leq 1.4$) с параметрами решетки $a = 3.77\text{--}3.85$, $c = 36.68\text{--}37.12 \text{ \AA}$, пр. гр. $R3m$.

ных радиусов и на разных высотах относительно плоскости кристаллодержателя.

При малых углах ($\theta < 5^\circ$) на электронограммах наблюдаются рефлексы, расположенные на деформированных эллипсах, и в этом случае слоевые линии отсутствуют. При визуальной оценке можно прийти к выводу, что расстояния между некоторыми рефлексами вдоль эллипсов неодинаковые, что может ошибочно указывать на низкую симметрию кристаллической решетки. На самом деле в связи с тем, что не меняются длины радиус-векторов узлов R_{hkl} при уменьшении высоты рефлексов относительно малой оси эллипсов (относительно оси наклона) рефлексы больше удаляются от большой оси эллипсов и остаются вне их линии.

Узлы 015 и $\bar{1}15$, находящиеся на одинаковых расстояниях от оси c и от плоскости пленки, в отличие от случая расположения пленки на поверхности кристаллодержателя, где они должны налагаться друг на друга, в данном случае выходят в разных местах электронограммы (рис. 3). Как видно из рис. 3а, при вращении из узлового ряда $\bar{1}11$ на электронограмме зарегистрирован только один узел $\bar{1}15$.

По электронограмме определены параметры кристаллической решетки: $a = 3.80$, $c = 24.39$ Å. Параметр c соответствует толщине восьми плотноупакованных слоев серы. Таким образом, элементарная ячейка состоит из восьми слоев, а элементарный пакет – из четырех слоев атомов серы.

На рис. 3 второй сильный рефлекс на втором эллипсе $11\bar{2}6$. Как известно [9], второй сильный рефлекс в серии $11\bar{2}l$ является рефлексом-индикатором, определяющим структурный тип. Индекс $l = 6 = 2 \times 3$ указывает на тип структуры. Число 2 соответствует количеству пакетов в элементарной ячейке политипа, а число 3 указывает на тип пакетов ТОП в структуре политипа [9]. В сериях $11\bar{2}l$ отсутствуют рефлексы с $l \neq 2n$. По угасаниям рефлексов установлена пространственная группа двухпакетного политипа $R\bar{6}_3mc$. Тип упаковки анионов серы – гткг. Этот политип является изоструктурным аналогом $2H$ -политипа $ZnIn_2S_4(II)a$ [10] и $2H$ -политипа $CdInGaS_4$ [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены электронограммы тонких монокристаллических пленок $CdInAlS_4$, $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ и $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ вращением на угол $\omega \leq 60^\circ$ вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя, которая заранее (до экспозиции) наклонена на угол $\varphi < 70^\circ$ относительно положения, перпендикулярного падающему электронному лучу. Рассмотрены два случая. В первом случае монокри-

сталлические пленки двух соединений расположены в плоскости кристаллодержателя. По электронограмме, имитирующей электронограммы косых текстур, установлен новый $2H$ -политип $CdInAlS_4$ со структурным типом $TO\bar{T}P$ и плотнейшей упаковкой слоев серы гткг, где T , \bar{T} и O – двумерные слои соответственно из ориентированных в одну и противоположные стороны тетраэдров и октаэдров, P – пустой межслоевой промежуток, g и k – соответственно гексагональная и кубическая упаковка слоев серы.

Рентгенографическое исследование порошков $Fe_{0.75}Ga_{0.25}InS_3$ показало, что они состоят из основного известного политипа и малого количества неизвестной фазы. С помощью развитого нами метода вращения монокристалла, имитирующего пластинчатые текстуры, установлен двухпакетный гексагональный ($2H$) политип со структурным модулем $rT_rO_kT_rP$, который является новым политипом в системе $Fe-Ga-In-S$.

Для тонких монокристаллических пленок соединения $Mg_{0.7}Ga_{1.4}In_{0.8}S_4$ получены электронограммы, имитирующие пластинчатые текстуры. В этом случае пленка расположена под некоторым углом θ к плоскости кристаллодержателя. Электронограммы получены путем наклона пленки на угол $\varphi = 35^\circ$ и последующего вращения на угол $\omega = 60^\circ$ вокруг нормали к плоскости кристаллодержателя. На электронограммах основные рефлексы расположены вдоль эллипсов, и они были легко проиндексированы. По этим электронограммам в системе $Mg-Ga-In-S$ впервые установлен двухпакетный гексагональный ($2H$) политип с пр. гр. $R\bar{6}_3mc$. Приведена схема, объясняющая происхождение дополнительных рефлексов, расположенных не на линии эллипсов. Подобные схемы должны помочь при изучении кристаллической структуры пленок нанометровой толщины и пленочных систем, нанобразцов, нанотрубок и других нанобъектов в случае их произвольной ориентации.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoulos D., Spyridelis J.* // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 72. P. 731.
2. *Kyazumov M.G.* // Azerb. J. Phys. Fizika. 1996. V. 2. № 4. P. 28.
3. *Кязумов М.Г., Рзаева С.М., Авиллов А.С.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 861. <https://doi.org/10.31857/S0023476121060217>
4. *Кязумов М.Г.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 617.

5. Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Кязумов М.Г., Фоми-
ненков А.М. // Кристаллография. 1990. Т. 35.
Вып. 3. С. 602.
6. Кязумов М.Г., Звягин Б.Б., Жухлистов А.П., Фоми-
ненков А.М. Способ получения электронограмм
типа косых текстур тонких пластинчатых кристал-
лов. Авторское свидетельство № 1649397 (1991).
7. Кязумов М.Г. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4.
С. 549.
8. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кри-
сталлография глинистых минералов. М.: Наука,
1964. 282 с.
9. Кязумов М.Г. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4.
С. 572.
10. Доника Ф.Г., Радауцан С.И., Киоссе Г.А. и др. //
Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 2. С. 235.
11. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Асадова И.Б., Султа-
нов 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.
12. Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязумов М.Г. и др. //
Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1.
13. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Казымов М.Г., Руста-
мова Л.В. // Transac. NAS Azerbaijan. 2005. V. XXV.
№ 5. P. 129.
14. Hauser H., Cordes W. // Z. Naturforsch. 1996. B.
51b. S. 457.
15. Moldovyan N.A., Pyshnaya N.B., Radautsan S.I. // Jpn.
J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 781.