

KAZIMOV MAHMUD HƏŞİM OĞLU

**YENİ ELEKTRON-DİFRAKSİYA VƏ DİAQNOSTİKA
METODLARININ YARADILMASI, ONLARIN
ÇOXKOMPOZİT LAYLI YARIMKEÇİRİCİLƏRİN
QURULUŞLARININ TƏDQIQINƏ TƏTBİQİ**

2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası.

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik
H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Rəsmi opponətlər:

AMAE-nın akademiki

f.-r.e.d., professor

f.-r.e.d., professor

k.e.d., professor

C.Ş. Abdinov

M.A. Musayev

S.T. Əmirov

Aparıcı təşkilat: Bakı Dövlət Universiteti

Dissertasiyanın müdafiəsi «___» _____ 2017 -ci il saat «___»-da
Azərbaycan MEA-nın Fizika İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.011
Dissertasiya Şurasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı, Az-1143, H.Cavid prospekti, 131

e-mail: director@physics.ab.az

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA-nın akademik H.M.Abdullayev adına
Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «___» _____ 2017-ci ildə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,

f.-r.e.d., prof.

D.H.Arash

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Elektronikanın sürətli inkişafı əsasən onun material bazasının yeni perspektivli yarımqeçirici materiallarla təminatından asılıdır. Laylı yarımqeçirici kristallar müxtəlif xassələrin parametrlərinin geniş spektrlərinə malikdirlər və bu parametrlər asanlıqla idarə olunurlar. Fiziki xassələrinin anizotropluğu görə laylı kristallar fotodetektorların, açarların, fotovoltaiq qurğuların və s. hazırlanmasında geniş tətbiqlərini tapmışlar. Göstərilmişdir ki, kimyəvi və elektrokimyəvi metodlarla litium, həmçinin başqa ion və molekullar bu birləşmələrin layları arasına yeridilə bilər və bununla da bu materialları batareyalarda əlçatan və tətbiq olunan edə bilər.

Materialların tədqiqində ən vacibi onların quruluşlarının tədqiq olunmasıdır, belə ki, kristallik quruluşu bilərək materiallarda müşahidə olunan çoxlu fiziki hadisələri və prosesləri izah etmək olar. Lakin bir çox hallarda bu və ya başqa materiallarda birbaşa kristal quruluş məlumatlarının olmaması nəticəsində elmi ədəbiyyatlarda bir-birini inkar edən quruluş və fiziki nəticələr yayılmağa başladı. Ona görə də quruluş diaqnostikası çox böyük əhəmiyyətə malikdir, xüsusilə də laylı kristallar üçün, belə ki çox vaxt eyni bir tədqiq olunan nümunə müxtəlif politiplərin və bəzi hallarda isə həmçinin müxtəlif polimorf fazaların qarışığından da ibarət olur

Tutaq ki kristal 3R və 2H politipinin qarışığından təşkil olunub. Bu halda müasir avtodifraktometrlərdə quraşdırılan electron hesablama maşınlarının(EHM) proqramı 6T politipini aşkar edəcək. Bəzi hallarda kristal müxtəlif polimorf fazaların qarışığından da təşkil olunur, məsələn, $c \sim 12A$ parametrlili, TOTII struktur tipli 1T politipi ilə, $c \sim 30A$ parametrlili, TOTPII struktur tipli 2H politipinin qarışığından. Bu halda EHM-nin proqramı $c \sim 60A$ parametrlili gəfəs aşkar edəcək. Ona görə də belə hallarda kristallik quruluşların təyin edilməsinə edilən cəhdlər heç bir nəticə verməyəcək.

Hər bir tədqiq olunan nümunə üçün ilkin, tez və dəqiq quruluş diaqnostikası böyük əhəmiyyətə malikdir. Dəqiq quruluş diaqnozu qarşıda duran məsələnin müvəffəqiyyətli həlli üçün yolları açır. Yaxşı məlumdur ki, müvəffəqiyyətli başlanğıc- müvəffəqiyyətli sonluq üçün uğurlu başlanğıcdır.

Quruluş diaqnostikasında əsas rolu, quruluş dəyişikliklərinə yaxşı reaksiya verən və kifayət qədər seçilən, reflekslər görürlər. Bəzi kristalların difraktoqrammalarında elə reflekslər var ki, onlar quruluşun bəzi

xüsusiyyətlərinin indikatoru kimi çıxış edirlər. Məsələn, d_{060} -nun qiyməti laylı silikatlarda oktaedrik boşluqların tam və yaxud 2/3 dolmasını göstərir. Bizim tədqiqatlara qədər laylı yarımkəçiricilər üçün belə refleksi-indikatorlar qeyd olunmayıb və öyrənilməyib. Bu reflekslərin vacib rolunu nəzərə alaraq, bu məsələyə xüsusi diqqətin ayrılması zəruri idi.

Məlum difraktometrik metodlar içərisində politiplərin quruluşlarının tədqiqi üçün ən yararlı olan maili tekstura(MK) elektronografik metodudur. Laylı kristalların öyrənilməsi zamanı teksturadan alınan elektronogrammalar, zəngin və müxtəlif yönlü quruluş məlumatlarını özlərində cəmləşdirən üçölçülü reflekslər toplusunun iki istiqamətdə ellipslər üzərində qanunauyğun yığılması nəticəsində, özlərinin böyük üstünlüklərini tam göstərdi. Bu metod həm ciddi quruluş diaqnostikasının aparılmasına, həm də, rentgenquruluş analizi metodu üçün əlçatmaz olan, tam kristallik quruluşların təyin olunmasına imkan verir.

Bu metodun da özünəməxsus çatışmayan cəhətləri vardır. Bu metodla istiqamətlənmiş polikristal, yəni teksturlaşmış nümunələri öyrənirlər. Nümunənin ovulması zamanı kristallik quruluşun keyfiyyətinin aşağı düşməsindən əlavə, bəzi hallarda faza keçidləri də baş verə bilər. Məsələn, grafitin ovulması 2H-3R politip çevrilməsi ilə nəticələnir.

Maili teksturadan alınan elektronogrammalarda incə quruluş(ıfrat qəfəs, modulyasiyalar və b.) effektlərinə aid olan reflekslər müşahidə olunmur. Biotitin teksturasından alınan elektronogrammalarda üst-üstə düşən reflekslər eyni cəm intensivliklərlə xarakterizə olunduqlarına görə 1M və 3T politiplərini ayırd etmək əsasən mümkün olmur

TOTI quruluş tipləri ilə xarakterizə olunan politiplər üçün $c \cos\beta / a = 1/3$ olduğundan 1M və 3R politiplərindən alınan reflekslərin yerləşməsi tam eynidir. Bundan əlavə, monoklin və triklin simmetriyalı nümunələrin maili teksturalarından alınan elektronogrammalarda lay xətləri qarışır.

Atom quruluşunun dəqiq təyininin və həmçinin fiziki hadisələrin düzgün izahının vacibliyi, məlum olan metodların çatışmayan cəhətlərini aradan qaldıra bilən, yeni elektron difraksiya metodlarının işlənilib hazırlanmasını stimullaşdırdı. Məlumdur ki, axır vaxtlar nanotexnologiyalara keçid baş verir və buna görə də yeni elektron difraksiya metodlarının işlənilib hazırlanması daha da aktuallaşır, belə ki ancaq elektron selinin sahəsi nanometrlərlə ölçülür.

Işin əsas məqsədi:

Yeni perspektivli laylı yarımkeçiricilərin kristallik quruluşlarının **təyin edilməsi**, tez və dəqiq quruluş diaqnostikasının **inkişaf etdirilməsi**, həmçinin yeni elektron difraksiya metodlarının **yaradılması** və bu metodların nano qalınlıqlı monokristal nümunələrin kristallik quruluşlarının dəqiqləşdirilməsi üçün **tətbiq edilməsi**.

Avadanlıqlar, tədqiqat obyektləri və tədqiqat metodları:

Kristallar müxtəlif metodlarla sintez olunmuşlar. Rentgendifraktometrik metodlarla nümunələr monokristal və ovuntu halında öyrənilmişdir. Nümunələrin rentgenoqrafik analizi ДРОН-3М, D8 ADVANCE və СИНТЕКС Р2₁ kimi difraktometrlərdə aparılmışdır. Əsas tədqiqatlar isə elektronqrafik metodlarla, plastinka formalı tekstura və fırlanan monokristallardan alınan elektronogrammalar əsasında yerinə yetirilmişdir. ЭГ- 400 və ЭР –102М kimi avadanlıqlar istifadə olunmuşdur. Dissertasida istifadə olunan elektron difraksiya metodlarının hamısı paralel elektron şüalarının difraksiyasına əsaslanır.

Tədqiqat obyekti olaraq geniş əhatəyə malik olan laylı yarımkeçiricilər və bir sıra hallarda isə laylı silikatlar seçilmişdir. Laylı yarımkeçiricilər tərkibləri və fiziki-kimyəvi xassələri ilə geniş əhatəyə malik ən geniş yayılmış kristallardan biridirlər. Tədqiqat obyektlərinin seçilməsi onunla əlaqədardır ki, laylı yarımkeçiricilər asanlıqla laylara ayrılır və ona görə də onlardan nanoqalınlıqlı monokristal və teksturlaşmış təbəqələr asanlıqla hazırlanır.

Özünün tutumu və yığılma görə teksturadan alınan elektronogrammalar və xüsusi ilə də yeni elektron difraksiya monokristal fırlanma metodları ilə alınan elektronogrammalar, laylı kristalların politiplərinin diaqnostikasında, layların yığılma qanunlarının pozulmasının aşkar edilməsində, qəfəs və ifratqəfəs parametrlərinin və həmçinin simmetriya və kristallik quruluşun təyin edilməsində, ən effektivli və qısa müddətli (ekspozisiya, çəkiliş müddəti bir neçə saniyəni keçmir) vasitədir.

Əsas məsələlər.

1. Cd(Co)- In-Ga(Al)-S, Ga(Zn)- In(Fe)-S(Se) и Cu(Fe)-In-Ga – S(Se) sisteminə daxil olan yeni laylı birləşmələrin(tərkiblərin) sintez olunması, miqdari element analizlərinin aparılması və onların kristallik

quruluşlarının məlum elektron və rentgen difraktometrik metodlarla öyrənilməsi.

2. İstiqamətlənmiş polikristal (tekstura) təbəqələrin alınması, maili tekstura elektronografik metodundan istifadə etməklə elementar qəfəsin tipini və fəza qrupunu təyin etmək və həmçinin səhvi yoxlama metodu ilə onların kristallik quruluşlarının araşdırılması.

3. Seçilmiş reflekslər əsasında quruluş diaqnostikasını inkişaf etdirmək.

Yuxarıda göstərilən kristallardan və həmçinin məlum laylı yarımkeçiricilərdən və silikatlardan alınan difraksiya göstəricilərindən istifadə edərək seçilmiş refleksləri aşkar etmək və onlara aşağıdakı faktorların təsirini öyrənmək:

- atomların, öz səpmə xüsusiyyətləri ilə onlardan qismən və ya kəskin fərqlənən, başqa atomlarla əvəzlənməsinin,

- artıq kationların olmasının (elementar qəfəsə düşən kationların miqdarı məlum quruluş tipi ilə xarakterizə olunan tipik yerlərin sayından çoxdur)

- paketləri formalaşdıran anionların və həmçinin paketlərin yığılma tipinin

4. Məlum difraksiya metodlarının çatışmayan cəhətlərini nəzərə alaraq, bu çatışmamazlıqları aradan qaldıra bilən yeni elektron difraksiya metodlarının sxemlərini işləyib hazırlamaq.

Yuxarıda qeyd olunan və ədəbiyyatdan məlum olan kristallardan nanoölçülü monokristallik təbəqələr almaq. Texniki məsələləri həll etmək və bu təbəqələri elektron selinin təsiri altında elə fırlatmaq ki, nəticədə asanlıqla araşdırıla bilən, qanunauyğun halda yerləşmiş reflekslər alınsın.

Bu elektronogrammaların başqa metodlarla alınmış elektronogrammalardan üstünlüklərini göstərmək. Bu metodlarla nazik monokristallik təbəqələrin incə quruluş xüsusiyyətlərini tədqiq etmək.

Elmi yeniliklər:

1. Əsasən maili tekstura (MT) elektron difraksiya metodu və qismən də rentgen difraksiya metodları ilə CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$ və həmçinin Ga-In-S, Cu-In-Ga-S(Se), Fe-In-Ga-S(Se) sisteminə daxil olan kristalların qəfəs parametrləri, fəza qrupları, quruluş tipləri, anionların yığılma tipləri və bəzi hallarda isə tam kristal quruluşları aşkar olunmuşdur.

2. Yuxarıda qeyd olunan kristallarda ifrat qəfəslər və CoInGaS_4 , $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$, $\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{1,57}\text{S}_4$ и $\text{Ga}_2\text{In}_2\text{S}_6$ kristallarında qeyri adi ifrat qəfəslər

aşkar olunmuşdur. Elementar qəfəslərin oktaedrik və tetraedrik laylarında (mərtəbələrində) müxtəlif kationların və həmçinin kation və boşluqların qanunauyğun yerləşmələri hesabına $A = 3^{1/2}a, 2a, 7^{1/2}a$ parametrlili ifrat qəfəslər yaranırlar. Bu ifrat qəfəslər tək cə istiqamətləri və misli $N(3^{1/2}, 2, 7^{1/2})$ ilə deyil, həmçinin elementar qəfəsin monoklin və yaxud ortoqonal olması ilə də fərqlənirlər.

3. Difraksiyanın çəkilişinə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş nanoölçülü monokristallik təbəqənin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu vasitəsilə alınan elektronogrammalar əsasında $\text{CdInGaS}_4, \text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3, \text{CdInAlS}_4, \text{GaSe}, \text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, biotit, talk və floqopitin faza və quruluş məlumatları dəqiqləşdirilmişdir. Bu elektronogrammalar platin formalı teksturalardan alınan elektronogrammalara bənzəyir, amma daha yüksək keyfiyyət və məlumata malikdirlər, ən başlıcası isə çoxlu kristallara aid olan ümumi məlumatları deyil, ayrıca bir kristala aid olan yığcam (konkret) məlumatları verirlər.

4. Difraksiyanın çəkilişinə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş nanoölçülü monokristallik təbəqənin əks qəfəsinin $hk0$ müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu ilə elektronogrammaların alınma sxemi işlənilib hazırlanmışdır. Həmçinin onları araşdırmaq üçün düsturlar və biotitin faza məlumatları təyin edilmişdir. Birinci metodda fırlanma əks qəfəsinin c^* oxu ətrafında getdiyi halda ikinci metodda fırlanma düz qəfəsinin c oxu ətrafında gedir.

5. Orta və yüksək simmetriyaya malik olan laylı kristalların nanoölçülü monokristallik təbəqəsinin müstəvisi, b. s. $hk0$ müstəvisi üzərində (düz və əks qəfəslərin koordinat müstəviləri üst-üstə düşür), yerləşən oxlar ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu vasitəsi ilə alınan elektronogrammalar əsasında $\text{CdInGaS}_4, \text{CdInAlS}_4, \text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6, \text{GaSe}, \text{Zn}_{2,28}\text{In}_{1,15}\text{S}_4$ və b. faza və quruluş məlumatları dəqiqləşdirilmişdir. Bu elektronogrammalar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammalara bənzəyir, amma çoxlu kristallara aid olan ümumi məlumatları deyil, ayrıca bir kristala aid olan yığcam məlumatları verirlər.

6. Monoklin simmetriyalı nanoölçülü monokristallik təbəqənin düz qəfəsinin a oxu ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu ilə elektronogrammaların alınma sxemi işlənilib hazırlanmış və onları araşdırmaq üçün düsturlar təyin edilmişdir.

7. Monoklin simmetriyalı nanoölçülü monokristallik təbəqənin əks qəfəsinin a^* oxu ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu ilə

elektronogrammaların alınma sxemi işlənib hazırlanmış və onları araşdırmaq üçün düsturlar təyin edilmişdir.

8. Monoklin simmetriyalı nanoölçülü monokristallik təbəqənin $b(b^*)$ oxu ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu ilə elektronogrammaların alınma sxemi işlənib hazırlanmış və onları araşdırmaq üçün düsturlar təyin edilmişdir.

9. Monokristal fırlanma metodları vasitəsilə alınmış təcrübi materiallar əsasında yeni incə quruluş məlumatları təyin edilmişdir. Müyyən edilmişdir ki, CdInGaS_4 –ün 2H politipində metal atomlarının 6_3 əməliyyatı ilə təyin olunan yerləri tərkibcə eyni deyil.

10. Kristalların 8 dən çox quruluş tipini tez və dəqiq aşkar edən reflekslər (indikator reflekslər) müəyyən edilmişdir.

11. Müxtəlif faktorların indikator-reflekslərin (İR) intensivliklərinə təsiri mexanizmi müəyyən edilmişdir.

Aparılmış tədqiqatların praktiki və elmi əhəmiyyəti:

1. İşlənib hazırlanmış yeni elektron difraksiya metodları, alınan difraksiya materiallarının keyfiyyətinin, dəqiqliyinin və incəliklərinin (xırdalıqlarının) yüksəldilməsinə və həmçinin quruluş məlumatlarının yüksəldilməsinə görə elektronograf və mikroskopların imkanlarını genişləndirir və bununla əlaqədar olaraq bu metodlar fizika, kimya, kristalloqrafiya, geologiya, biologiya, metallurgiya və başqa oblastlarda müvəffəqiyyətlə istifadə oluna bilər. Nazik monokristal təbəqələrin tədqiqi zamanı bu metodların başqa metodlardan əvəzolunmaz üstünlükləri vardır. Alınmış yeni incə quruluş məlumatları tədqiqatçılar üçün vacib materiallardır.

2. $2O\bar{1}1$, $2O1\bar{1}$, $2O\bar{1}\bar{1}$, $2O\bar{1}1$, $2O1\bar{1}0\bar{1}$, $2\bar{1}O\bar{1}\bar{1}$, $2O\bar{1}0\bar{0}\bar{1}$, $2O\bar{1}0\bar{0}\bar{1}2O\bar{1}$ tipli səkkiz quruluş tipini təyin edən indikator-reflekslərin (İR) quruluş diaqnostikası üçün böyük əhəmiyyətləri vardır.

Ədəbiyyatda verilənlərin əksinə olaraq $000l$ və $00l$ seriyalarında olan (uyğun olaraq heksaqonal və monoklin quruluşar üçün) ən güclü reflekslərin, həmçinin də $h\bar{h}2\bar{h}l$ ($h=\text{const.}$) и $0kl$ ($k=\text{const.}$) seriyalarında olan ikinci güclü reflekslərin səkkiz quruluş tipinə, başqa sözlə $2O\bar{1}1$, $2O1\bar{1}$, $2O\bar{1}\bar{1}$, $2O\bar{1}1$, $2O1\bar{1}0\bar{1}$, $2\bar{1}O\bar{1}\bar{1}$, $2O\bar{1}0\bar{0}\bar{1}$, $2O\bar{1}0\bar{0}\bar{1}2O\bar{1}$ quruluş tipinə malik olan kristallik quruluşların diaqnostikasındakı həqiqi rolu göstərilmişdir (açılır). Bu reflekslərin l və d -lərinin qiymətləri uyğun olaraq S və Se atom laylarının sayı və qalınlığını

deyil, dolmuş T və O laylarının sayını və onlar arasındakı orta məsafəni göstərir.

Bu reflekslərin kristalların keyfiyyət indikatoru kimi istifadə olunma imkanı.

3. İlk dəfə olaraq eyni bir elementar qəfəs daxilində izomorf əvəzətmələrin və boşluqların qanunauyğun paylanması nəticəsində müxtəlif paketlərin uyğun tetraedrik(T) və oktaedrik(O) setkalarından formalaşan T və O mərtəbələrdə müxtəlif ifrat qəfəslərə malik olan yeni forma alt quruluşlar aşkar edilmişdir.

İlk dəfə olaraq heksaqonal kristalın heksaqonal müstəvisi üzərində qeyri adi monoklin ifrat qəfəs aşkar edilmişdir.

Heksaqonal kristalın heksaqonal müstəvisi üzərində eyni zamanda bir neçə heksaqonal ifrat qəfəslər aşkar edilmişdir.

4.Təyin edilmiş qəfəs parametrləri və həmçinin aşkar edilmiş fəza qrupları, quruluş tipləri, anionların yığılma tipləri və bəzi hallarda isə yuxarıda qeyd olunan yeni kristalların kristal quruluşları bu kristalları və onların quruluş oxşarlarını öyrənən tədqiqatçılar üçün vacib məlumat materiallarıdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Aşağıda göstərilən politip və polimorf fazaların kristallik quruluşları:

- *TOTII* quruluş tipli, $CdInGaS_4$ kristallarının 1T, 2T, 2H və 3R politipləri, $CdInAlS_4$ kristallarının 1T, 2H və 3R politipləri, $CoInGaS_4$ kristallarının 1T və 3R politipləri, $(Ga,In)_2S_3$ kristallarının 3R politipi, $Mg_{0,25}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$ kristallarının 3R politipi və Fe-In-Ga-S(Se) sisteminə daxil olan kristalların 1T, 2H və 3R politipləri,

- *TOTII* quruluş tipli, Cu-In-Ga-S sisteminə daxil olan kristalların 1Tr (birpaketli triklin), 2H və 3R politipləri və $FeGaS_{2,7}$ kristallarının 2H politipi,

- *TTOTII* quruluş tipli, $Zn_{1,5}In_3Se_6$ kristallarının 3R politipi, $CuGa_{0,67}In_3S_5Se$ kristallarının 1T politipi və $Ga_2In_2S_6$ kristallarının 1T politipi,

- *TOTIOOI* quruluş tipli, $Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$ kristallarının 3R politipi

2. Heksaqonal kristalın heksaqonal bazis müstəvisi üzərində yerləşən qeyri adi monoklin ifrat qəfəs və heksaqonal kristalın heksaqonal bazis müstəvisi üzərində eyni zamanda yerləşən bir neçə heksaqonal ifrat qəfəsin olması.

3. Aşağıdakı yeni elektronoqrafik fırlanma metodları:

-difraksiyanın çəkilişinə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş laylı monokristallik təbəqənin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma və həmçinin çoxlu sayda nümunələrdən alınan təcrübi materiallar və onların öyrənilən kristallik quruluşları

-difraksiyanın çəkilişinə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilmiş əks qəfəsin $hk0$ müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma və elektronoqrammaların alınma sxemi, onları araşdırmaq üçün düsturlar və alınmış difraksiya materialları.

- Heksaqonal kristalın lay təbəqəsi üzərində yerləşən oxlar ətrafında fırlanma, həmçinin çoxlu sayda nümunələrdən alınan təcrübi materiallar və onların öyrənilən kristallik quruluşları

-monoklin simmetriyalı kristalın düz qəfəsinin a oxu ətrafında fırlanma və həmçinin elektronoqrammaların alınma sxemi və onları araşdırmaq üçün düsturlar

-monoklin simmetriyalı kristalın əks qəfəsinin a^* oxu ətrafında fırlanma və həmçinin elektronoqrammaların alınma sxemi və onları araşdırmaq üçün düsturlar

-monoklin simmetriyalı kristalın $b(b^*)$ oxu ətrafında fırlanma və həmçinin elektronoqrammaların alınma sxemi və onları araşdırmaq üçün düsturlar

4. Müxtəlif qrup politiplər üçün nəticələrin təqdim olunması ilə laylı yarımkeçiricilərin politiplərinin yaranması nəzəriyyəsinə baxılması. Laylı yarımkeçiricilərin politip modifikasiyalarının tədqiqi zamazı maili tekstura elektronoqrafik metodunun və xüsusilə də yeni fırlanma elektron difraksiya metodlarının üstünlüklərini təqdim etmək.

5. Elektron və rentgen difraksiya şəkillərində müşahidə olunan bir refleksin intensivliyi əsasında quruluş diaqnostikası. Kristalların səkkiz quruluş tiplərini tez, asan və dəqiq aşkar edən indikator reflekslər(İR).

Dərc olunmuş işlər. Dissertasiyanın mövzusunə uyğun olaraq 64 elmi iş dərc olunub: bunlar 27 məqalə (eləcə də Azərbaycan AAK-ın zəmanət verdiyi dərgilərdə - 25 məqalə) və 37 konfrans materiallarıdır. Dərc olunmuş işlərin siyahısı avtoreferatın axırında verilib.

İşin aprobasiyası. Dissertasiyanın əsas materialları aşağıdakı konfranslarda, iclaslarda və seminarlarda məruzə və müzakirə edilmişdir:

İşin sınağı

Dissertasiyanın materialları aşağıdakı konfrans və seminarlarda müzakirə edilmişdir: XIV European crystallographic Meeting (ECM- 14, Netherlands, 1992 г.), ECM-18 (Prague- Crech. Rep, 1998 г.), ECM-19 (Nancy-France, 2000 г.), ECM-20 (Krakov-Poland, 2001г.), ECM-25 (Istanbul-Turkey-2009 г.), ECM-27 (Bergen-Norway, 2012 г.), 6th European-Powder Diffraction conference, EPDIC-6 (Budapest- Hungary, 1998 г.), РСНЭ-1997(Москва-Дубна, 1997 г.), РСНЭ-1999, РСНЭ- 2001, РСНЭ-2003, РСНЭ-2007, РСНЭ-2011 (Москва, 1999 г., 2001 г., 2003 г., 2007 г., 2011 г.), Национальная(Российская) конференция по росту кристаллов, НКРК-2000, НКРК-2002, НКРК- 2004, НКРК-2010 (Москва, 2000 г., 2002 г., 2004 г., 2010 г.), Fourth International Conference on Inorganic materials(Antwerp- Belgium, 2004 г.), TPE-2004 (Tabriz- Iran, 2004 г.), Кристаллофизика XXI века (Москва-2003 г, Черноголовка-Россия, 2006 г.), 11th International conference on ternary and multiterinary compounds, ICTMC-11 (Salford UK, 1997 г.), ICTMC-13 (Paris- France, 2002 г.), ICTMC-17 (Baku-Azerbaijan, 2010), ARMAS-2011 (Antalya-Turkey, 2011 г.), РКЭМ-XXV. Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка-Россия, 2014 г.), РКЭМ- XXVI (Зеленоград-Россия, 2016 г.) və AMEA-nın Fizika İnstitutunun elmi seminarlarında.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işinə giriş, altı fəsil, əsas nəticələr və ədəbiyyat siyahısı daxildir. İşin məzmunu 89 şəkil, 38 cədvəl və 252 adda ədəbiyyat siyahısı daxil olmaqla 302 səhifədə şərh olunub.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

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

Birinci fəsil ədəbiyyat materiallarının elmi araşdırılmasına həsr olunub. Burada politipizmin və sıx yığılmanın əsas prinsiplərinə baxılmış,, laylı kristalların kristallik quruluşlarını və politipləri xarakterizə edən Ramsdel, Xeqq, Jdanov və Belov (və eyni zamanda, Polinq, Uaykoff və Yaqodzinski) simvolları və politipiya hadisələri izah olunmuşdur. Çoxlu miqdarda ikiqat, üçqat və dördqat laylı yarımkeçiricilərin qəfəs parametrləri

və kristallik quruluşları haqqında ədəbiyyat materialları araşdırılmışdır. Baxmayaraq ki, ədəbiyyatda kristalların quruluşları əsasən atomların koordinatları və ya onların eyniquruluşlu oxşarları ilə təqdim olunur, biz dəqiqlik və aydınlıq (tez başa düşülən olması) üçün bir çox hallarda **A,B,C**(sıx yığılmaların pozisiyaları), **T,O,II** (uyğun olaraq dolu tetraedr, dolu oktaedr və boş, kationlarla tutulmayan, poliedr), xüsusilə də z və κ simvollarından istifadə etmişik. Polinq, Uaykoff, Belov və Yaqodzinski bir-birindən asılı olmayaraq sıx yığılmanı təsvir etmək üçün z və κ simvollarını təklif etdilər. Harada ki, z və κ anion laylarının heksaqonal və kubik yığılmasını göstərir.

Baxmayaraq ki əksər hallarda laylı üçqat və dördqat birləşmələrin kristallik quruluşlarında paket-paket keçidi $z z$ tipdir və sıx yığılma qanunları ödənilir, tək-tək hallar da vardır ki, həm paketlərin yığılma tipi, həm də sıx yığılma qanunları pozulur. $Mg_2Al_2Se_5$ birləşməsi üçün $P\bar{3}m1$ fəza qruplu birpaketli triqonal (1T) politipi aşkar edilmişdir (Dotzel et.al. Z. Anorg. Allg. Chem.426, 1976). Burada paket... $z \kappa \kappa \kappa z$...yığılması ilə xarakterizə olunan beş sıx yığımlı selen layından təşkil olunub, laylar arası boşluqların kationlarla dolma tipi isə *TOOTII*. $Mn_2In_2Se_5$ birləşməsi üçün isə $R\bar{3}m$ fəza qruplu üçpaketli romboedrik (3R) politipi aşkar edilmişdir (Range и др. Acta. Cryst. C.48, 1992). Burada yığım -... $\kappa z \kappa z \kappa$... ilə, boşluqların kationlarla dolması isə *-TOOTII* tipi ilə xarakterizə olunur. Bu iki quruluşun oxşarlıqları haqqında yazırlar, onların müxtəliflikləri göstərmək daha sərfəli olardı. Göründüyü kimi birinci halda paket-paket keçidi $z z$ tipdir və sıx yığılmanın qaydalarına görə anionların ... $z \kappa \kappa \kappa z$...tip yığılması $P\bar{3}m1$ fəza qrupuna uyğun gəlir, ikinci halda isə paket-paket keçidi $\kappa \kappa$ tipdir və sıx yığılmanın qaydaları pozulur, başqa sözlə ... $\kappa z \kappa z \kappa$...tip yığılması $R\bar{3}m$ -ə deyil, $P\bar{3}m1$ fəza qrupuna uyğun gəlir.

İkinci fəsildə bir sıra laylı üçqat və dördqat birləşmələrin quruluş tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunur. Politipiyanın nəzəriyyəyə əsaslanaraq nəzəri cəhətdən mümkün olan politiplərin hamısını çıxarmaq və onların, kifayət qədər aşağı keyfiyyətli quruluşa malik olan obyektlərin araşdırılmasının əsasını təşkil edəcək, difraksiya xarakteristikalarını hesablamaq.

Aşkar olunmuşdur ki, sintez şərtlərinin azacıq dəyişməsi ilə paket (lay) daxilindəki anionların yığılma tipi dəyişir və bu da elementar qəfəsi təşkil edən növbəti paketlərin (layların) yığılma tipini məcbur edir. Bunun nəticəsində müxtəlif politiplər yaranır.

Təcrübə üçün kristallar müxtəlif ampulalar və həmçinin eyni bir ampulanın müxtəlif yerlərindən götürülmüşdür. Alınmış elektroqrammaların araşdırılması göstərir ki, təkcə müxtəlif ampulalardan və eyni bir ampulanın müxtəlif yerlərindən götürülmüş kristallar deyil, həmçinin eyni bir kristal da müxtəlif politiplərin qarışığından ibarət ola bilər: 2H və 3R, 1T və 3R və yaxud 1T və 2H.

Quruluş vahidi TOTII, TOTIII və TTOTIII tipli paketlərdən birindən təşkil olunmuş, quruluşlarda paket-paket keçidi z tiplə həyara keçirilir. Ona görə də paketlərarası tetraedrlərin mərkəzləri öz üzvləri ilə onlara söykənən paketiçi tetraedrlərin mərkəzləri ilə üst-üstə düşür. Bu isə paketiçi tetraedrlərdən kationların bir hissəsinin paketlərarası tetraedrlərə keçməsinə şərait yaradır və nəticədə paketlər arasında əlaqələri kifayət qədər gücləndirir.

İlk dəfə aşkar olunmuş CdInGaS₄ kristallarının 1T, 2T, 2H və 3R politipləri, CdInAlS₄ kristallarının 1T, 2H və 3R politipləri, CoInGaS₄ kristallarının 1T və 3R politipləri, Ga_{1,1}In_{1,57}S₄ kristallarının 3R politipi və Ga_{0,25}In_{1,75}S₃ kristallarının 1M (birpaketli monoklin) politipi TOTIII tipli paketlərdən təşkil olunub, Ga₂In₂S₆ kristallarının 1T politipi, Zn_{1,5}In₃Se₆ kristallarının 3R politipi və CuGa_{0,67}In₃S₅Se kristallarının 1T politipi TTOTIII tipli paketlərdən təşkil olunub. Bu quruluşların hamısında paket-paket keçidi z tiplə həyara keçirilir.

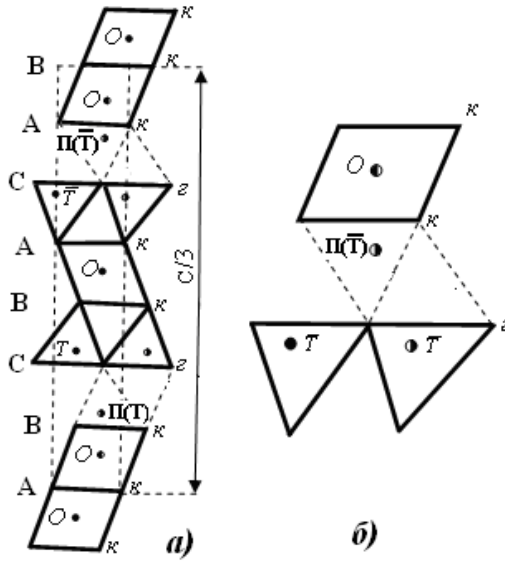
Quruluş vahidi iki və ya üç müxtəlif paketlərdən təşkil olunmuş, quruluşların quruluş vahidinin daxilində paketlərin z tip yığılımı pozulur, belə ki, quruluş vahidi (TOTII+OOII) olan quruluşlarda quruluş vahidinin daxilində paket-paket keçidi kz tiplə həyara keçirilir. Aşkar olunmuşdur ki, Ga_{1,3}In_{3,4}S₇ kristalının 3R politipində sıx yığılmış anionlar(A, B, C) və uyğun olaraq kationlar(a, b, c) aşağıdakı qaydada yerləşirlər (**Şəkl.1a**):



harada ki, $\Pi(c)$ və $\Pi(T)$ - 14% kationlarla dolmuş paketlərarası tetraedrlər, z və k isə kükürdlərin(S) uyğun olaraq heksaqonal və kubik yığılımını göstərir.

Paket-paket keçidi $\dots o K \Pi(\bar{T}) T T \dots$ tiptir ki, bu halda da OOII paketinin oktaedrik kationu TOTII paketinin sərhəd (qonşu) anionu ilə üst-üstə düşür və bu da OOII paketinin oktaedrik kationlarının qismən öz üzvləri ilə OOII paketinə söykənən paketlərarası tetraedrlərə keçməsinə imkan verir. Bu nəticənin təsdiqi kimi $A_{cb,p} = \sqrt{7} a$ parametrlə ifrat qəfəsin olmasını göstərmək olar. Görünür ki, stabil quruluşun yaranmasındakı əsas rolu paketlərarası tetraedrləri qismən (14%) dolduran kationlar oynayır.

Başqa modellərdə paketlərarası tetraedrlərin kationlarla doldurulması çox az ehtimallıdır.

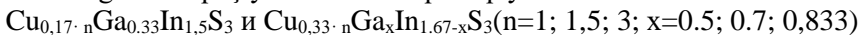


Şək.1. $Ga_{1.3}In_{3.4}S_7$ -nin üçpaketli romboedrik 3R politipinin $(11\bar{2}0)$ müstəvisinə proyeksiyası koordinasiya poliedrlərdə. a) quruluş vahidi, b) quruluş vahidinin bir hissəsi

Üçüncü fəsilə Cu-In-Ga-S и Fe-In-Ga-S(Se) sisteminə daxil olan kristalların elektronografik və qismən də rentgenoqrafik tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunmuşdur.

Çoxlu laylı metasilikatların və alüminisilikatların $OTII$, $TO\bar{T}II$ и $TO\bar{T}IIIOII$ tip quruluşları vardır. $(Ga, In)_2S_3$ sisteminə $TO\bar{T}II$; $TO\bar{T}II$; $TTO\bar{T}II$; $OOII_1TO\bar{T}II_1$; $OOII_1TO\bar{T}II_2TO\bar{T}II_1$ quruluş tipli müxtəlif polimorf fazalar, daha tez-tez isə müxtəlif politip fazalar formalaşır. Müxtəlif elmi işlərdə bu tip kristallardan alınan miqdarı analizlərin (həmçinin bizim də) nəticələri göstərir ki, bu kristallarda anionların miqdarı ilkin götürülən tərkibdən azdır. Harada ki, paketlərarası boşluqlar var, kation artıqlığından (kationların sayı, verilmiş quruluş tipi ilə aşkar olunan tipik yerlərin sayından çoxdur) danışmaq daha məqsədyönlüdür.

Ona görə də qarşıya belə bir məqsəd qoyuldu:



sisteminə daxil olan kristalları sintez etmək,

-elektronografik metodlarla bu kristalların kristallik quruluşlarını tədqiq etmək,

- kation artıqlığının bu kristalların quruluşlarına təsirini araşdırmaq.

Biz Ga və In- nin mislə(Cu) əvəzlənməsini iki üsulla yerinə yetirdik.

Birinci halda kationların sayı $TOT\bar{T}II$ quruluş tipi ilə aşkar olunan tipik yerlərin sayını aşmır, ikinci halda isə tipik yerlərin sayından çoxdur. Mis atomlarının valentliyinin dəyişməsi (I və II) bu işin yerinə yetirilməsinə imkan verdi. Kristallar Bricmen və KDR (kimyəvi daşınma reaksiyası, daşıyıcı I_2) metodları ilə sintez olunmuşlar. Elektronografik tədqiqatlar üçün nümunələr sudakı suspenziyalardan mikrokristalların selluloid təbəqə ilə örtülmüş metallik setkalar üzərinə çökdürülməsi yolu ilə hazırlanmışdır.

Təcrübi məlumatlar sürətləndirici gərginliyi 400 kv olan yüksək gərginlikli ЭГ-400 elektronografında alınmışdır.

Aşkar olunmuşdur ki, quruluşları əsasən üçmərtəbəli, dördmərtəbəli, beşmərtəbəli və başqa paketlərdən qurulmuş politip və polimorf modifikasiyalarla təqdim olunan $(Ga,In)_2S_3$ kristallarından fərqli olaraq $Cu_{0,17 \cdot n}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$ и $Cu_{0,33 \cdot n}Ga_xIn_{1,67-x}S_3$ ($n=1; 1,5; 3; x=0,5; 0,7; 0,833$) kristallarının quruluşları ancaq, birinci dəfə olaraq $Zn_2In_2S_5$ kristallarında müşahidə olunan, dördmərtəbəli $TOTIII$ tip paketlərdən (laylardan) təşkil olunublar, harada ki, Ga və In atomları qismən mis (Cu) atomları ilə əvəz olunublar.

Nümunələr heç də həmişə təmiz faza halında alınmırlar, çox vaxt onlar politiplərin qarışığından ibarət olurlar və bir çox nümunələrdə isə kationlar qismən ... $TOT\bar{T}II$... quruluş moduluna daxil olmayan qeyri tipik yerləri də tuturlar.

$Cu_{0,17 \cdot n}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$ ($n= 1; 1,5; 3$) kristallarının quruluşları ... $T_r T_r O_r T_r T_r II$... quruluş tipli ikipaketli heksaqonal 2H politipindən təşkil olunub.

Aşkar olunmuşdur ki, $Cu_{0,17 \cdot n}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$ и $Cu_{0,33 \cdot n}Ga_xIn_{1,67-x}S_3$ ($n=1; 1,5; 3; x=0,5; 0,7; 0,833$) kristallarının quruluşları ancaq dördmərtəbəli $TOTIII$ tip paketlərdən təşkil olunublar və onların müxtəlif yığımları (bu yığımlar da paket daxilindəki yığımların dəyişməsi nəticəsində dəyişir) 2H, 1T və 3R politiplərini yaradır. $TOT\bar{T}II$ quruluş tipi ilə təyin olunan tipik yerlərin sayından artıq olan kationlar anionların c oxu istiqamətindəki yığımlarına güclü təsir göstərir. Kationların bir hissəsi qeyri tipik yerlərdə də paylanır.

$\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,967}\text{S}_3$ –nin maili tekstura elektronogramlarından *TOTPI* quruluş tipli və qəfəs parametrləri $a=6,592\text{Å}$, $b=3,806\text{Å}$, $c=15,669\text{Å}$, $\alpha=90,221^\circ$, $\beta=96,904^\circ$, $\gamma=90^\circ$ olan birpaketli triqonal(1Tr) politip aşkar olunmuşdur. $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,167}\text{S}_3$ kristallarının 1Tr və 2H(ikipaketli heksaqonal) politiplərinin qarışığından ibarət olması aşkar olunmuşdur.

Установлено, что кристаллы $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$ состоят из смеси двух полиморфных фаз. Определены параметры элементарной ячейки основной фазы: $a = 3,89\text{Å}$, $c = 9,494\text{Å}$ и пр. гр. $P\bar{3}m1$. Установлена модель кристаллической структуры.

Aşkar olunmuşdur ki, *TOTPI* və *TOTPIIOPI* quruluş tipi ilə xarakterizə olunan $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ kristallarının kristallik quruluşları 1/3 hissə Ga atomlarının mis(Cu) atomları ilə əvəz olunması nəticəsində $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ kristallarının quruluşu *TOTPI* quruluş tipinə çevrilir($a=3,861\text{Å}$, $c=30,915\text{Å}$, f. qr. $P6_3mc$), növbəti olaraq 1/6 hissə kükürd atomlarının selen atomları ilə əvəz olunması nəticəsində $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ –nin quruluşu – *TTOTPI* tip olur($a=3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$, f. qr. $P\bar{3}m1$). Həmçinin 1/9 hissə In atomlarının Sn atomları ilə əvəzlənməsi nəticəsində alınan $\text{Ga}_{0,5}\text{Sn}_{0,25}\text{In}_{1,33}\text{S}_3$ kristalları $a=7,611\text{Å}$, $c=36,456\text{Å}$, f.qr. $R3m$ qəfəs parametrləri və *TOTPI* quruluş tipli olur.

Kristalların sintez şərtlərinin kifayət qədər və ya çox dəyişməsi nəticəsində, uyğun olaraq yaxın (qonşu) və uzaq polimorf fazalar yarana bilər.

$\text{Ga}_{0,5+X}\text{Fe}_{1,5-X}\text{S}_3$ ($X=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) tərkibli nümunələrin sintezi zamanı ampulada kifayət qədər kükürd atomları qalır.Nümunələrin *MS- 46* “*Camega*”mikrozondunda aparılan miqdari kimyəvi analizi göstərdi ki, hazır tərkibdə kifayət qədər kükürd atomları çatışmır.

Rentgendifraktometrik materiallar əsasında $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{S}_{2,8}$ ($\text{Ga}_{0,89}^{3+}\text{Fe}_{0,42}^{2+}\text{Fe}_{1,96}^{3+}\text{S}_5^{2-}$) kristalının heksaqonal kristal qəfəsinin $a=3,65\text{Å}$, $c=29,682\text{Å}$ parametrləri və fəza qrupu $P6_3mc$ aşkar olunmuşdur. Elementar qəfəsdə c oxuna perpendikulyar olaraq, sıx yığılmış halda iki paket yaranan, 10 kükürd anionu yerləşib. Paketlərin poliedrlərlə quruluşu ... $\text{T}_r\text{O}_r\text{T}_r\text{T}_r\text{II}$..., poliedrlərin atomlarla dolması isə aşağıdakı kimidir:

...S Fe^{3+} S 0,72 Fe^{2+} ; 0,28 Fe^{3+} S 0,68 Fe^{3+} S 0,89 Ga^{3+} S II...

X-in artması ilə qarışıq halında ... $\text{T}_r\text{O}_r\text{T}_r\text{II}$... tipli, ikinci polimorf triqonal faza yaranır. Teksturadan alınan elektronogrammalar əsasında $\text{FeGaS}_{2,8}$ kristalının ikinci fazasının kristal qəfəsinin parametrləri $a=3,65\text{Å}$, $c=12,03\text{Å}$ və fəza qrupu $P3m1$ təyin edilmişdir.

Elektronoqrafik və rentgenoqrafik metodlarla $\text{FeGaS}_{2.7}$ kristalı tədqiq olunmuşdur. Aşkar olunmuşdur ki, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{0.84}^{3+}\text{Ga}_{1.84}^{3+}\text{S}_5^{2-}$ kimyəvi formulalı və *TOTII* quruluş tipli bir fazanın əsasında, 2,5% kükürd atomlarının çatışmaması nəticəsində Fe atomlarının valentliyi dəyişir və nəticədə $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Ga}_{1.50}^{3+}\text{S}_4^{2-}$ formulalı və *TOTI* quruluş tipli ikinci polimorf faza formalaşır. Bu fazaların elementar qəfəslərinin parametrləri uyğun olaraq belədir: $a=3,653\text{Å}$, $c=29,736\text{Å}$, f. qr. $P6_3mc$ və $a=3,653\text{Å}$, $c=36,100\text{Å}$, f. qr. $R\bar{3}m$. İkivalentli Fe atomları oktaedrlərdə, üçvalentli Fe və Ga atomları isə tetraedrlərdə yerləşirlər. Bu fazalar c oxuna perpendikulyar olaraq lay-lay əvəz olunurlar.

Müxtəlif polimorf fazaların qarışığı əsasən o kristallarda müşahidə olunur ki, onlar dəyişən valentlikli elementlərdən (metallardan) təşkil olunurlar.

Halkogen çatışmazlığı zamanı aşkar olunmuşdur: 1. Dəyişən valentlikli metallardan təşkil olunmuş kristallarda metalların valentliklərinin aşağı düşməsi ilə müsbət və mənfi yüklərin pozulmuş balansları (elektroneytrallıqları) bərpa olunur. Əgər verilmiş fazada olan poliedrlərin ölçüləri kationların dəyişmiş ölçülərinə uyğun gəlsə, onda paketlərin tipi dəyişmir, əks halda paketlərin tipi dəyişir və nəticədə yeni polimorf faza yaranır. 2. Sabit valentlikli metallardan təşkil olunmuş kristallarda paketlərin elektroneytrallığının təmin olunması metalların bir hissəsinin paketlərarası, bir-birinin əksinə yerləşmiş, tetraedrlərə keçməsi ilə baş verir. Burada metallar valent elektronlarından birini istifadə edərək öz aralarında metallik əlaqələr yaradırlar. 3. Artıq metalların qismən dolmuş tipik poliedrlərdə müxtəlif cür paylanmalarına görə yeni alt quruluşlar formalaşır.

Fe-In-Ga-S sisteminə daxil olan kristalların pentgenoqrafik tədqiqatlarının nəticələri belədir:

Aşkar olunmuşdur 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($R3m$) politiplərindən və bəzi hallarda isə onların qarışığından təşkil olunurlar. Bu politiplər, uyğun olaraq, $a=7,572\text{Å}-7,624\text{Å}$ və $c=12,176\text{nÅ}-12,30\text{nÅ}$ ($n=1,2,3$) qəfəs parametrləri *TOTI* quruluş tipinə aiddirlər.

$\text{Fe}_{1,5-x}\text{In}_{1,5+x}\text{S}_4$ ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{In}_{2-x}^{3+}\text{S}_4^{2-}$) ($0\leq x\leq 0,5$) и $\text{Fe}_{0,7^{2+}}\text{Fe}_x^{3+}\text{In}_{2,2-x}^{3+}\text{S}_4^{2-}$ ($0\leq x\leq 0,7$) kristallarının quruluşları, qəfəs parametrləri $a=10,667\text{Å}-10,70\text{Å}$ və f. qr. $Fd3m$ olan, çevrilmiş şpinelə aiddirlər.

Göründüyü kimi, TTOTPII quruluş tipli $GaInS_3$ tərkibində Ga atomlarını Fe atomları ilə tam dəyişmək spinel quruluşuna gətirir, İn atomlarını Fe atomları ilə tam dəyişmək- TOTPII quruluş tiplinə, Ga və İn atomlarını qismən Fe atomları dəyişmək isə TOTPII quruluş tiplinə gətirir.

Ayrı-ayrı elementlərdən sintez olunmuş $Fe_{0,5}Ga_{0,5}InS_3$, $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ və $Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS_3$ kristallarının quruluşları maili tekstura elektron difraksiya metodunun köməyi ilə tədqiq olunmuşlar. Uyğun olaraq aşağıda göstərilən kristallik gəfəslərin parametrləri, fəza qrupları, quruluş tipləri və paketlərdə kükürd anionlarının yığılma tipləri alınmışdır:

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

Ayrı-ayrı elementlərdən sintez olunmuş $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$ -nin kristallik quruluşları maili tekstura elektron difraksiya metodunun köməyi ilə tədqiq olunmuşlar. Kristallik gəfəsin parametrləri $a=3,931\text{Å}$, $c=38,769\text{Å}$, f. qr. R3m, quruluş tipi- TOTPII və paketdə kükürd anionlarının yığılma tipi – rkkz, alınmışdır. Haradaki, T, O və II- uyğun olaraq, tetraedr, oktaedr və boş poliedrdir, z və k – kükürd laylarının heksaqonal və kubik yığılmasını göstərir.

Dördüncü fəsilə iki yeni elektron difraksiya metodunun, difraksiyanın çəkilişinə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən φ bucağı qədər döndərilmiş, laylı monokristallik təbəqənin müstəvisinə (birinci metodda) və ya əks qəfəsin $hk0$ müstəvisinə (ikinci metodda, monoklin və triklin kristallar üçün) perpendikulyar olan oxlar ətrafında fırlanmaların mahiyyəti açıqlanır. və həmçinin elektronogrammaların alınma sxemi, onları araşdırmaq üçün düsturlar, çoxlu sayda nümunələrdən alınan təcrübi materiallar və onların öyrənilən kristallik quruluşları təqdim olunur.

Alınan elektronogrammaların araşdırma qabiliyyətləri təxminən $1-0.7\text{Å}^{-1}$ –dir və bu sahədə Evald Sferasının əyriliyi (ES) çox azdır. ES-nin bu hissəsini müstəvi kimi qəbul etmək olar və onu Evald Müstəvisi (EM) adlandırmaq.

Aşağıdakı tərkibli monokristallik nanotəbəqələrdən elektronogrammalar alınmış və araşdırılmışdır: $CdInGaS_4$, $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$, $CdInAlS_4$, GaSe, $Zn_{1,5}In_3Se_6$, həmçinin biotit, talk, floqopit və başqaları. $CdInGaS_4$ kristallarının 2H və 3R politipləri, $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ kristallarının 3R politipi, $CdInAlS_4$ kristallarının 2H

politipi və $Zn_{1.5}In_3Se_6$ kristallarının $a = 4.046$, $c = 59.292 \text{ \AA}$ parametrlı və $R3m$ fəza qruplu $3R$ politipi aşkar olunmuşdur.

Sək.2. -də $CdInAlS_4$ -ün $2H$ politipinin monokristallıq təbəqəsindən alınan elektronogramma göstərilmişdir. Əsas kristallıq qəfəsin parametrləri $a=3,867\text{\AA}$, $c=24,652\text{\AA}$, f.qp. $P6_3mc$ və əsas qəfəsin bazis müstəvisi üzərində olan ifratqəfəsin $A_{if,q.} = \sqrt{3}a$ parametri aşkar edilmişdir. Birinci, üçüncü, dördüncü, yeddinci, səkkizinci və başqa zəif ellipslərdə yerləşən reflekslər ancaq ifratqəfəyə aiddirlər və ikinci, beşinci, altıncı, doqquzuncu və başqa güclü ellipslərdə yerləşən reflekslər isə həm əsas qəfəyə, həm də ifratqəfəyə aiddirlər.

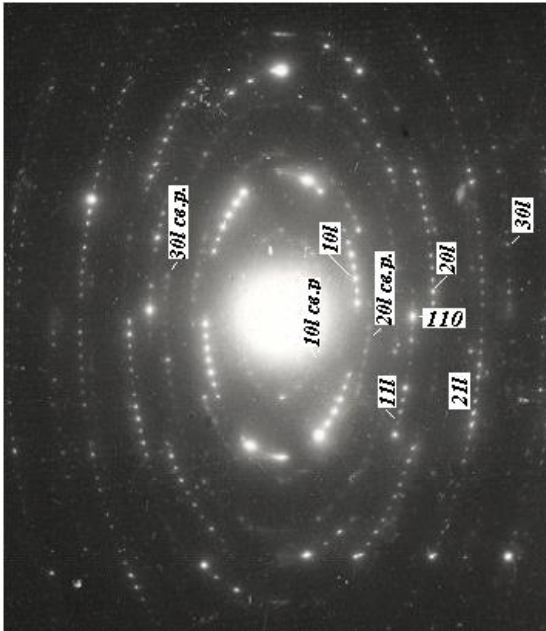


Рис.2. $CdInAlS_4$ -ün $2H$ politipinin monokristal fırlanma elektronogramması ($\varphi = 60^\circ$, $\omega = 40^\circ$)

Tekturadan alınan elektronogrammalardakı üstün keyfiyyətlər, bir sıra üstünlüklər də əlavə olunmaqla monokristal fırlanma elektronogrammalarında da vardır. Monokristal fırlanma elektronogrammaları, tekturadan alınan elektronogrammalarda olduğu kimi çoxlu sayda kristallıqlərə aid olan ortalaşmış-inteqral məlumatları deyil,

ayrıca götürülmüş bir kristalın lokal bir hissəsinə aid olan dəqiq difraksiya və quruluş məlumatlarını verir.

Bu elektronogramların ən əsas üstünlükləri isə onların zəif difraksiya effektlərinə olan yüksək həssaslıqlarıdır (alınan reflekslər də bunu göstərir), hansılar ki tekturadan və polikristallardan alınan elektronogramlarda müşahidə olunmaya bilər. Monokristallardan alınan elektronogramlarda reflekslər nöqtələr şəklində alınır (lokallaşır), tektura və polikristallardan alınan elektronogramlarda isə yayılmış qövslər və tam çevrələr şəklində alınır.

Fırlanma elektronogramlarının başqa üstünlüyü isə tektura və polikristal nümunələrin hazırlanması zamanı monokristalın oluntu halına salınmasından imtina etməkdir. Bu proses zamanı kristal quruluşun təkə keyfiyyəti pozulmur, bəzi hallarda həmçinin faza keçidi də baş verir. Nəcə ki, qrafitin ovulması 2H-3R politip keçidinin baş verməsinə səbəb olur.

Maili tekturadan alınan elektronogramlardan fərqli olaraq monokristal fırlanma elektronogramlarında, kristalın ilkin dönmə oxlarının müxtəlif seçimi və səthə perpendikulyar ox ətrafında fırlanma intervallarının idarə olunması nəticəsində, müxtəlif cərgələri və hətta onların müxtəlif hissələrini çəkməklə reflekslərin üst-üstə düşməsinə aradan qaldırmaq və nəticədə reflekslərin həndəsi yerləşmələrini və intensivliklərini birqiyətli araşdırmaq olar.

İkinci fırlanma metodunun birinci metoddan üstünlüyü monoklin monokristallıq nanotəbəqədən alınan elektronogramlarda lay xətlərinin alınmasında, bir neçə reflekslər seriyasını özündə cəmləşdirən hər bir ellipsin təkə bir reflekslər seriyasını özündə saxlayan iki və ya dörd ellipsə parçalanmasıdır. Lakin bu ayrılmış ellipslərin eyni bir mərkəzləri yoxdur. Müxtəlif mərkəzləri olan müxtəlif qrup ellipslər bir-biri ilə qarışır ki, bəzi hallarda ($\beta < 95^\circ$ olduqda) onları ayırd etmək çətinləşir. Buna baxmayaraq birinci fırlanma metodunun qalan üstünlüklərinin hamısı burada da qüvvədə qalır.

Biotitin 1M və 3T politiplərinin teksturalarından alınan elektronogramlarda üst-üstə düşən reflekslərin cəm intensivlikləri eyni olduğundan bu politiplərin ayırd edilməsi əsasən mümkün olmur. Biotitin politip modifikasiyalarının birqiyətli və çox asan araşdırılması, onun əks qəfəsinin $hk0$ müstəvisinin düşən elektron selinə perpendikulyar vəziyyətdən φ bucağı qədər döndürülərək və ona perpendikulyar ox ətrafında (düz qəfəsin c oxu ətrafında) fırladılması zamanı alınan elektronogramlar əsasında mümkün olmuşdur.

Beşinci fəsilə heksaqonal kristalın bazis müstəvisi üzərində yerləşən oxlar ətrafında və monoklin kristalın əks qəfəsinin a^* və düz qəfəsinin a və b oxları ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodlarının mahiyyəti açıqlanır və həmçinin elektronogrammaların alınma sxemi, onların araşdırılma düsturları verilir. Çoxlu sayda nümunələrdən difraksiya materilləri alınmış və onların kristallik quruluşları öyrənilmişdir. Bu halların hamısında fırlanma oxları elektron selinə perpendikulyardır.

Sükunətdə olan kristalın çəkilişi zamanı əks qəfəs düyünlərinin Evald müstəvisinə(EM) toxunması və ya proyeksiya olunması baş verə bilər. Kristalların fırlanması zamanı isə EM əks qəfəs (ƏQ) düyünlərinin hər birinin tutduğu fəzanın hamısından keçir. Ona görə də fırlanma elektronogrammalarında olan hər bir refleksin intensivlikləri həqiqətə yaxındır, əgər ki fırlanma bərabər sürətlə baş verir və reflekslərin üst-üstə düşməsi baş vermir. Təklif olunan sxemlərdə dönmə bucaqları 70° -dən çox ola bilər. Nəticədə qeyd olunan düyünlərin sayı presessiya elektron difraksiya(PED) metodundakından kifayət qədər çox olacaq, harada ki, dönmə bucağı təxminən $\sim 3^\circ$ -dir.

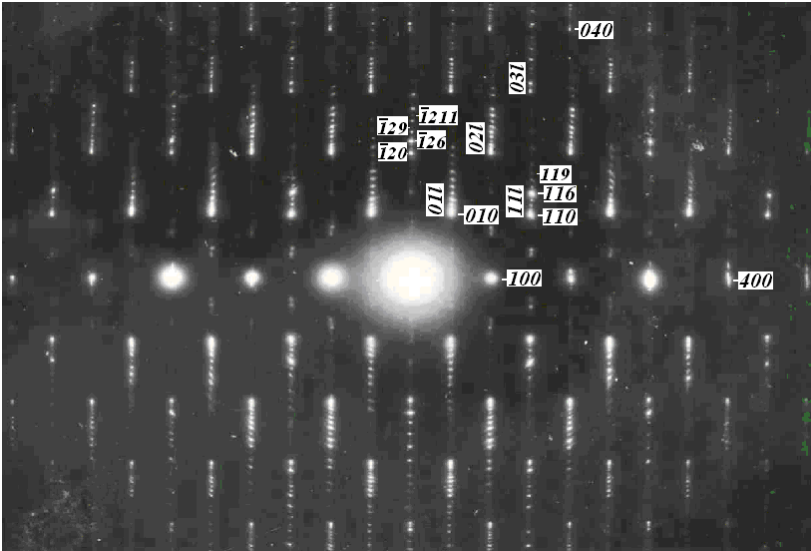
Heksaqonal və daha yüksək simmetriyalı krysalların monokristal təbəqələrinin ƏQ-in koordinat oxları ətrafında fırlanması zamanı(məsələn, a^*) l -in böyük qiymətlərində($\varphi \geq 60^\circ$) müxtəlif düyün cərgələri [məsələn, hkl və $h, k+1, l$ ($h, k = \text{const}, l - \text{dəyişir}$)] bir-biri ilə qarışa bilər. Bundan əlavə belə fırlanma zamanı EM üzərində ƏQ-in müxtəlif müstəvələri növbə ilə qeydiyyatdan keçir. Bununla əlaqədar olaraq ikinci difraksiyanın alınma ehtimalı və onların ƏQ-in ayrı-ayrı müstəviləri üzərində yerləşən reflekslərin intensivliklərinə təsiri kifayət qədər ola bilər.

Monokristal təbəqələrin ƏQ-in koordinat müstəvisinin koordinat olmayan oxları ətrafında fırlanması yolu ilə alınmış elektronogrammalarda isə l - in böyük qiymətləri ilə xarakterizə olunan reflekslərin üst-üstə düşməsi baş vermir. Bundan əlavə belə fırlanma zamanı EM üzərində eyni zamanda ancaq bir neçə refleks qeyd olunur. Nəticədə qalın nümunələrdə ikinci difraksiyanın (İD) mənbəyinin EM-dən kənarlanması ilə bu difraksiyanın(İD-nin) qeyd olunmamış refleksləri sönür. Aydın ki, bu halda kinematik səpilmə üstünlük təşkil edir.

CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, GaSe , $\text{Zn}_{2,28}\text{In}_{1,15}\text{S}_4$ və b.-nin monokristal nanotəbəqələrindən elektronogrammalar alınmış və araşdırılmışdır. Alınmış elektronogrammalar iynəvari teksturadan alınan elektronogrammalara oxşayır, amma daha yüksək keyfiyyətə və böyük məlumatlılığa malikdirlər və ən başlıcası isə çoxlu kristallara aid olan ümumi məlumatları deyil, ayrıca bir kristala aid olan yığcam (konkret)

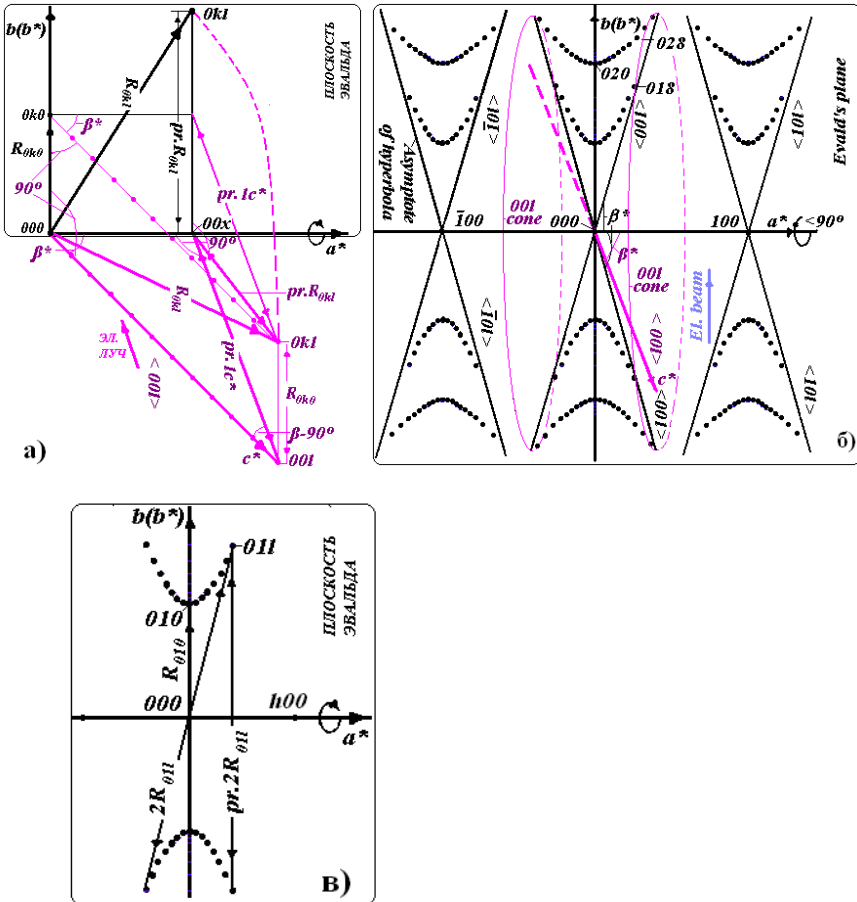
məlumatları verirlər. Bu elektronogrammaların araşdırılması üçün düsturlar verilmişdir. CdInGaS₄ kristallarının 2H və3R politipləri (quruluş tipi-TOTII), CdInAlS₄-ün 1T politipi (quruluş tipi- TOTII), Zn_{1,5}In₃Se₆-nın 3R politipi (quruluş tipi- TTOTII), Zn_{2,28}In_{1,15}S₄-ün 3R politipi (quruluş tipi-TOTII) və β- GaSe aşkar olunmuşdur.

Şək. 3.-də ƏQ-in a^* koordinat oxu ətrafında fırlanan CdInGaS₄-ün 2H politipinin nazik monokristal təbəqəsindən alınan elektronogramma göstərilmişdir. Elektronogrammadan görüldüyü kimi $hh2hl$ və $h-k=3n$ seriyalarında $l \neq 2n$ olan reflekslər (məsələn, 119 , $\bar{1}29$, $\bar{1}211$ və b.) σ_3 əməliyyatının təsiri ilə sönməli olduqları halda zəif də olsa görünürlər. Müxtəlif səbəbləri araşdıraraq, biz aşağıdakı fikirdə dayandıq. σ_3 simmetriya oxu ilə təyin olunan metalların yerləri tərkibcə tam eyni deyil.



Şək. 3. Əks qəfəsin (ƏQ) a^* oxu ətrafında fırlanan CdInGaS₄-ün 2H politipinin elektronogramması. Zəif reflekslər $A = 3^{1/2}a$ parametrlı ifrat qəfəsə(İQ) aiddirlər.

Monoklin kristalların düz və əks qəfəsələrinin uyğun olaraq a , b və a^* oxları ətrafında fırlanma elektronogrammalarının alınma sxemi verilmiş və onların araşdırılması üçün düsturlar çıxarılmışdır.



Şək. 4. ƏQ-in a^* oxu ətrafında fırlanan monoklin kristaldan elektronqrammaların alınma sxemi. Elektron şüası ƏQ-in a^* oxuna perpendikulyardır. a) ƏQ-in hkl ($h, k = \text{const.}, k \neq 0, l$ -dəyişir) düyünlər sırasının Evald müstəvisi (EM) üzərində qeyd olunma sxemi, b) $\bar{1}2, \bar{1}1, 01, 02, 11, 12$ hiperboloidlərin və $\bar{1}0, 00, 10$ konusların EM ilə kəsişməsindən uyğun olaraq alınan hiperbolalar və onların asimptotları, b) Qəfəs parametrlərinin hesablanmasında istifadə olunan 01 hiperbolasındakı məsafələr.

Şək. 4-də ƏQ-in a^* oxu ətrafında fırlanan monoklin kristaldan elektronqrammaların alınma sxemi göstərilmişdir. $b = 2L\lambda k / 2R_{0k0}$ və

$a^* = 2R_{h00} / 2L\lambda h$ düsturları ilə düz qəfəsin b və əks qəfəsin a^* parametrləri təyin edilir (şək. 4B).

R_{0kl} , $np.R_{0kl}$ и R_{0k0} ($k = \text{const.}$, l - dəyişir) məsafələrini bilməklə aşağıda göstərilən düsturlarla:

$$D_{hk l} = (R_{0kl}^2 - R_{0k0}^2)^{1/2}$$

$$\Delta D = c^* L\lambda = (D_{0kl} - D_{0k(l-1)})$$

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

d_{001} məsafəsini, və həmçinin

$$np.D_{0kl} = [(np.R_{0kl})^2 - R_{0k0}^2]^{1/2}$$

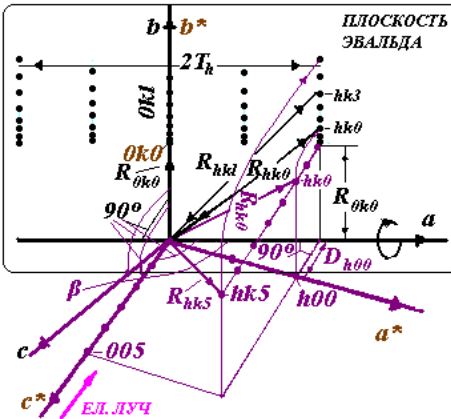
$$\Delta D_n = c_n^* L\lambda = (np.D_{0kl} - np.D_{0k(l-1)})$$

$$c = 1/c_n^* = L\lambda / \Delta D_n$$

düsturları ilə atom qəfəsinin c parametrini təyin etmək olar.

Harada ki, $np.R_{0kl} - 0kl$ refleksindən əks qəfəsin a^* oxuna qədər olan məsafə və ya R_{0kl} vektorunun atom qəfəsinin (100) müstəvisi üzərindəki proyeksiyasıdır, c^* - ΘQ parametri, $L\lambda$ - istifadə olunan elektronograf və ya mikroskopun sabiti.

β bucağı $\beta = \arcsin(d_{001} / c)$ düsturu ilə, a parametri isə $a = 1/a^* \sin\beta$ düsturu ilə təyin olunur.



$$a = 2L\lambda h / 2T_h, \quad b = d_{010} = 2L\lambda k / 2R_{0k0}$$

$$c^* = (R_{0kl}^2 - R_{0k0}^2)^{1/2} / L\lambda, \quad d_{001} = 1/c^*$$

$$D_{hkl} = (R_{hkl}^2 - R_{hk}^2)^{1/2}$$

$$R_{hk} = (T_h^2 + R_{0k0}^2)^{1/2}$$

$$\Delta D = D_{hkl} - D_{hk(l-1)}$$

$$\beta = 90^\circ + \arcsin(D_{h00}/R_{h00}) \quad \text{or}$$

$$\beta = 90^\circ + \arctg(D_{hk0}/T_h)$$

$$c = d_{001} / \sin\beta$$

$$a^* = 1/a \sin\beta$$

Şək. 5. Atom qəfəsinin a oxu ətrafında fırlanan monoklin kristaldan elektronogrammaların alınma sxemi və onların araşdırılma düsturları.

Harada ki, T_h - lay xətləri arasındakı məsafədir.

Monokristal təbəqənin(MT) monoklin ƏQ-in a^* oxu ətrafında fırlanması zamanı ƏQ-in düyünləri fırlanaraq EM üzərində asanlıqla araşdırıla bilən, başqa sözlə $h, k = \text{const}$ (l – dəyişir) olan hiperbolalar və $l, k = \text{const}$ (h –dəyişir) olan düz xətlər üzərində, düz qəfəsin a oxu ətrafında fırlanması zamanı isə- $h, k = \text{const}$ (l – dəyişir) olan düz xətlər üzərində qeydiyyatdan keçir. Dönmə bucağı 70° -dən böyük ola bilər ki, bu zaman qeyd olunan ƏQ düyünlərinin sayı PED-dən xeyli çox ola bilər. Qismən qeyd olunan reflekslər yoxdur. Belə fırlanma zamanı EM-də eyni zamanda ancaq bir neçə reflekslər qeyd olunur. Nəticədə, ikinci difraksiyanın (İD) mənbəyinin EM-dən kənarlanması ilə bu difraksiyanın(İD-nin) qeyd olunmamış refleksləri sönür, ona görə də kinematik səpilmə üstünlük təşkil edir.

Hər bir $hk(h, k = \text{const}, l - \text{dəyişir})$ düyün cərgələrində l -in kiçik qiymətlərində düyünlər qarışa bilər. Qarışan reflekslərin sayı ƏQ-in c^* parametrinin qiymətindən və düyün cərgələrinin fırlanma oxundan olan məsafəsi- $np.R_{hk0}$ -dən asılıdır.

PED – metodu, təbəqə(пленка) müstəvisi üzərində yerləşən qəfəs parametrlərinin böyük qiymətləri ilə və ona perpendikulyar istiqamətdə yerləşən parametrlərin isə kiçik qiymətləri ilə xarakterizə olan MT-ləri öyrənmək üçün xüsusilə əlverişlidir (lazımlıdır).

Bu fəsilə və həmcinin 4-cü fəsilə təqdim olunan metolar isə, xüsusilə, təbəqə(пленка) müstəvisi üzərində yerləşən qəfəs parametrlərinin kiçik qiymətləri və ona perpendikulyar istiqamətdə yerləşən parametrlərin isə böyük qiymətləri ilə xarakterizə olan MT-ləri öyrənmək üçün əlverişlidir (lazımlıdır).

Altıncı fəsilə yeni quruluş diaqnostikasının mahiyyəti açıqlanır, təcrübi materiallar və onların araşdırılması təqdim olunur.

Quruluş tipləri $TOII, TOTII, TOTIIIOII$ olan laylı silikatlar üçün belə bir fikir formalaşmış ki, $000l$ seriyasındakı ən güclü refleksin l -nin qiyməti elementar qəfəsdə olan anion laylarının sayını göstərir. Bu fikri $TOTII, TOTIII, TOOTIII, TTOTIII, TOTHOIII, TOTHOIIIOTIII$ quruluş tipli laylı yarımkeçiricilərə də aid etmək istənilir.

Diaqnostikada əsas rolu o reflekslər görürlər ki, onlar kifayət qədər seçilir və quruluş dəyişmələrinə yaxşı reaksiya verirlər. Bu reflekslərin vacib quruluş-diaqnostik keyfiyyətlərini nəzərə alaraq onları indikator-reflekslər(**İR**) adlandırmaq.

Difraktoqrammalarda, çoxlu sayda laylı yarımkeçiricilərin kristallik quruluşlarını formalaşdıran, pakələrin tipini (quruluş tipini) təyin edən İR-lər müşahidə edilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, uyğun olaraq heksaqonal və

monoklin quruluşlar üçün, $000l$ və $00l$ seriyalarındakı ən güclü, həmçinin $hh\bar{2}hl$ ($h = \text{const}$) və OkI ($k = \text{const}$) seriyalarındakı ikinci ən güclü reflekslərin l -nin qiymətləri elementar qəfəsdəki kationlarla dolmuş poliedrik(T və O) layların sayını təyin edir və paketlərin(eyni zamanda quruluşun) $TOT\bar{I}$, $TOT\bar{I}\bar{I}$, $TOO\bar{I}\bar{I}$, $TTOT\bar{I}\bar{I}$, $OO\Pi_1TOT\bar{I}\bar{I}_1$ и $OO\Pi_1TOT\bar{I}\bar{I}_2TOT\bar{I}\bar{I}_1$ tip olmasını göstərir. Harada ki, T və \bar{T} – əks istiqamətlənmiş tetraedrlər, O- oktaedrlər, Π и Π_1 , Π_2 - uyğun olaraq, boş və qismən($1/3$ - dən az) dolmuş paketlərarası laylar.

Elektronoqrafik və rentgenoqrafik tədqiqatlarla aşkar olunmuşdur ki, $000l$ seriyasındakı ən güclü və $II\bar{2}l$ seriyasındakı ikinci ən güclü reflekslərin l -nin qiymətləri uyğun olaraq aşağıdakılardır:

$l = 5$ - GaInS₃-ün $c = 18.19 \text{ \AA}$ parametrlı, 1T politipi üçün (**şək. 66**);

$l = 12 = (3 \times 4)$ - GaInS₃(b,III)-ün $c = 45.894 \text{ \AA}$ parametrlı, 3R politipi üçün (**şək. 6B**);

$l = 3$ - Fe_{0.5}Ga_{0.5}InS₃-ün $c = 12.210 \text{ \AA}$ parametrlı, 1T politipi üçün (**şək. 6r**);

$l = 5$ - GaInS₃(c.I)-ün $c = 21.12 \text{ \AA}$ parametrlı, 1T politipi üçün;

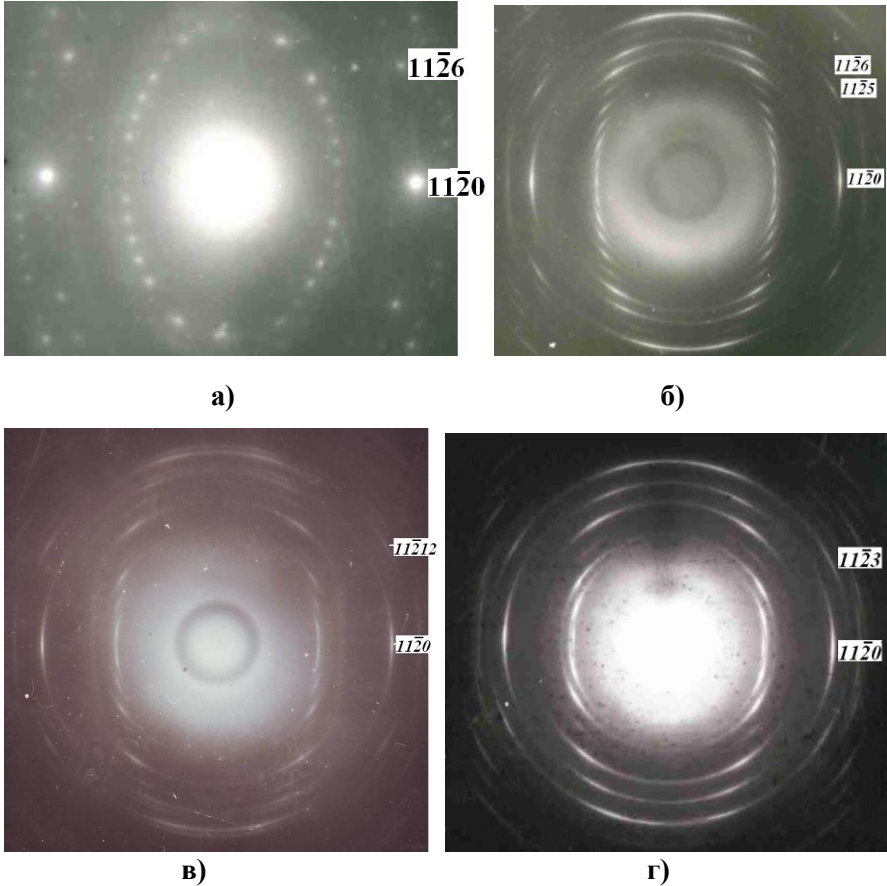
$l = 15 = (3 \times 5)$ - Ga_{1.3}In_{3.4}S₃-ün $c = 63.41 \text{ \AA}$ parametrlı, 3R politipi üçün;

$l = 24 = (3 \times 8)$ - Ga_{0.5}In_{1.5}S₃-ün $c = 100.04 \text{ \AA}$ parametrlı, 3R politipi üçün;

Beləliklə, Fe_{0.5}Ga_{0.5}InS₃-ün paketlərinin quruluşunda dörd kükürd layından ancaq üçünün, GaInS₃-ün paketlərinin quruluşunda altı kükürd layından- ancaq beşinin, GaInS₃(b,III) və Ga_{0.5}Fe_{1.5}S_{2.8} -in paketlərinin quruluşunda beş kükürd layından- ancaq dördünün, Ga_{1.3}In_{3.4}S₇ və GaInS₃(c.I)-ün paketlərinin quruluşunda yeddi kükürd layından- ancaq beşinin, Ga_{0.5}In_{1.5}S₃-ün paketlərinin quruluşunda isə onbir kükürd layından- ancaq səkkizinin arası kationlarla doludur.

Deməli, paketlərin poliedrlərlə quruluşları aşağıdakı kimidirlər: Fe_{0.5}Ga_{0.5}InS₃ üçün – $TOT\bar{I}$ tip, GaInS₃ üçün – $TTOT\bar{I}\bar{I}$ tip, GaInS₃(b,III) və Ga_{0.5}Fe_{1.5}S_{2.8} üçün – $TOT\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ tip, Ga_{1.3}In_{3.4}S₇ və GaInS₃(c.I) üçün – $OO\Pi_1TOT\bar{I}\bar{I}_1$ tip və Ga_{0.5}In_{1.5}S₃ üçün isə– $OO\Pi_1TOT\bar{I}\bar{I}_2TOT\bar{I}\bar{I}_1$ tipdir. Quruluş modelləri üçün $000l$ və $II\bar{2}l$ seriyalarına aid olan reflekslərin hesablanmış intensivliklərinin qiymətlərinin onların təcrübi qiymətləri ilə müqayisəsi, bu nəticələrin düzdün olduğunu göstərdi.

Bir çox kristallarda olduğu kimi, GaInS₃ kristalının birpaketli triqonal ($c = 18.19\text{\AA}$) fazası da $TT\bar{O}\bar{T}\bar{T}II$ quruluş tipində formalaşır, amma xlorit üçün xarakterik olan $T\bar{O}\bar{T}II\bar{O}II$ quruluş tipində də formalaşa bilər.



Şəkl.6. a) CdInGaS₄-ün 2H politipindən alınan fırlanma elektronogramması.
 b) GaInS₃-ün 1T politipinin, v) GaInS₃ (b,III)-ün 3R politipinin və r) Fe_{0,5}Ga_{0,5}InS₃-ün 1T politipinin teksturalarından alınan elektronogrammalar.

Xloritdən fərqli olaraq, GaInS₃ halında $T\bar{O}\bar{T}II\bar{O}II$ paketində kükürdün valent balansını saxlamaq üçün oktaedrlər(O) tam dolmalı, tipik

tetraedrlər (T və \bar{T}) və öz üzrlərindən biri ilə (T və \bar{T}) tetraedrlərinin üzrlərinə söykənən qeyri tipik tetraedrlər [$\Pi(T)$ və $\Pi(\bar{T})$] isə qismən, yəni, uyğun olaq, təxminən $2/3$ və $1/3$ dolmalı idi. Nəticədə isə quruluş tipi - $TOT\Pi(T)O\Pi(\bar{T})$ olmalı idi. Aydınır ki, bu halda $000l$ və $hh\bar{2}h\bar{l}$ seriyalarında ən güclü və ikinci ən güclü feflekslər, uyğun olaraq, 0005 və $hh\bar{2}h\bar{5}$ refleksləri (hansılar ki, GaInS_3 – dən alınan elektronogrammalarda və rentgenoqrammalarda müşahidə olunur) deyil, 0004 və $hh\bar{2}h\bar{4}$ refleksləri olmalı idi.

Refleks indikatorlardan (**Rİ**) istifadə etməklə yuxarıda göstərilən paketlərdən təşkil olunmuş polimorf fazaların qarışıqlarını tez, dəqiq və asanlıqla təyin etmək olar. ДРОН- 3M qurğusunda çəkilməmiş $\text{FeGaS}_{2,7}$ kristalından alınan difraktoqrammada (**şəkl.7.**), başqa reflekalərdən əlavə, hər biri iki müxtəlif polimorf fazanın refleks indikatoru (**Rİ**) olan iki refleks kəskin fərqlənir. Refleks $0003n$ (harada ki, $n=\text{const}$, - elementar qəfəsdə olan paketlərin sayıdır) $TOT\Pi$ quruluş tipli politipi, refleks 0004^*n isə ikinci fazaya aid olan $TOTT\Pi$ quruluş tipli politipi xarakterizə edir. Bu iki refleksin intensivlik qiymətlərinin təxminən eyniliyi qarışıqdakı hər iki fazanın miqdarlarının təxmini eyniliyini göstərir.

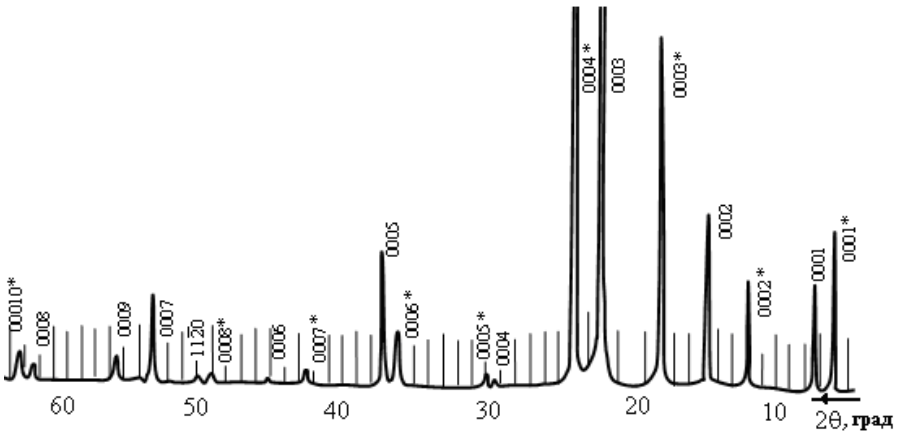
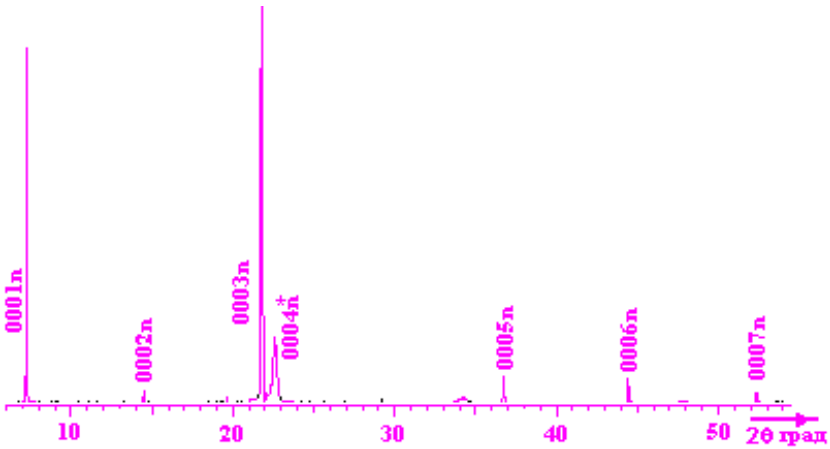


Рис. 7. $\text{FeGaS}_{2,7}$ –nin ovuntusunun rentgenoqramması, harada ki, laylı kristalliklər oturaçağa paraleldirlər.

$\text{FeGaS}_{2,7}$ -nin maili teksturasından alınan elektronogrammalara əsasən aşkar olunmuşdur ki, nümunə aşağıdakı iki polimorf fazanın qarışığından

ibarətdir: Qəfəs parametrləri $a=3,653\text{Å}$, $c=36,100\text{Å}$, f.qr. $R\bar{3}m$ və quruluş tipi $TOTII$ olan 3R politipi və qəfəs parametrləri $a=3,653\text{ Å}$, $c=29,736\text{ Å}$, f.qr. $P6_3mc$ və quruluş tipi $TOTIII$ olan 2H politipi.



Şək. 8. $Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ –ün ovuntusundan alınan rentgenoqramma (“D8 ADVANCE“ qurğusunda çəkilmişdir).

Şək. 8-də $Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ –ün ovuntusundan alınan rentgenoqramma göstərilmişdir, harada ki, laylı kristalliklər oturaçağa paraleldirlər. 0003n refleksi, $TOTII$ tip paketi olan birinci fazaya, 0004*n refleksi isə $TOTIII$ tip paketi olan, ikinci fazaya aiddirlər(qəfəs parametrləri, uyğun olaraq $c_1=12,307\text{Ån}$ və $c_2=15,650\text{Ån}$. Harada ki, n- elementar qəfəsdə olan paketlərin sayıdır).

$GaFeS_{2.7}$ və $Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ –ün ovuntularından alınan rentgenoqrammalarda 000l seriyalarındakı ən güclü refleksin diaqnostik rolunu nəzərə alaraq, verilmiş halda bunlar 0003n və 0004*n refleksləridir, $TOTII$ və $TOTIII$ quruluş tipli iki polimorf faza qarışıqda asanlıqla və ani olaraq aşkar olundu.

Politip və həmçinin polimorf fazaların qarışığının difraktoqrammalarını səhv olaraq, qarışığı təşkil edən fazaların parametrlərinin mislinə bərabər olan, parametr əsasında da araşdırmaq olar. Yuxarıda göstərilən hallarda bu iki fazanın reflekslərinin hamısı, kobud da olsa, $c = 180\text{ Å}$ parametri əsasında tam araşdırıla bilər.

RI– in çox lazımlılığı haqqında qərarı $CdInGaS_4$ və Cd_3InGaS_6 kristallarının təmsalında da vermək olar. Bu kristallarda Yapon tədqiqatçıları

77 K temperaturda yaşıl lüminessensiya aşkar etmişdilər. Bu hadisənin mexanizmini izah edə bilən sxemi vermək lazım idi. Əvvəlcə onlar tərəfindən müxtəlif dəqiq olmayan quruluş modelləri verilmiş və bu sahə üzrə çoxlu məqalələr dərc olunmuşdur. Bir neçə illərdən sonra nəhayət onlar bu nümunələrin quruluşları haqqında düzgün nəticəyə gəldilər və nəticədə yaşıl lüminessensiyanın mexanizmini izah etdilər. Əgər RI-in diaqnostik rolları məlum olsaydı, bu kristalların faza analizinə bu qədər çox vaxt sərf

etmək lazım gəlməzdi. Onlar tərəfindən dərc olunmuş məqalələrdəki rentgenoqrammaların hamısında, xüsusilə də kristalların səthindən alınan rentgenoqrammalarda $0003n$ refleksi kəskin seçilir, harada ki, $n = \text{const.}$ - elementar qəfəsdə olan quruluş vahidlərinin (paketlərin) sayıdır. **RI- ra** görə ani olaraq qarışıqda olan əsas fazanı (CdInGaS₄-i), sonra isə ikinci faza olan CdS-i asanlıqla aşkar etmək və beləliklə də bu hadisəni izah etmək olardı.

Refleks indikatorların (**RI**) intensivliklərinə aşağıda göstərilən bir sıra faktorların təsiri araşdırılmışdır:

-kationların paketlərarası oktaedrləri $\Pi(O)$ tetraedrləri $\Pi(T)$ və prizmaları $\Pi(\Pi p)$ doldurma dərəcələrinin,

-metal və halkogen atomlarının, öz səpmə xüsusiyyətləri ilə əvəzolunanlardan kəskin və ya kifayət qədər fərqlənən, başqa atomlarla əvəzlənmələrinin

-kation artıqlığının (elementar qəfəsdə olan cəm kationların sayı, verilmiş quruluş tipi ilə müəyyən edilən, kation yerlərinin sayından çoxdur)

Müxtəlif faktorların **RI**-lərin intensivliklərinə təsirinə öyrənilməsi nəticəsində aşkar olunmuşdur ki, bu refleksləri təkcə paketlərin tipinin indikatoru kimi deyil, həm də kristalların keyfiyyət və yetkinlik indikatoru kimi də istifadə etmək olar.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR.

1. TOTII quruluş tipli aşağıdakı politiplər aşkar olunmuşdur:

- CdInGaS₄ kristallarının, uyğun olaraq $a=3,868\text{Å}$, $c=12,34x$ n Å ($n=1, 2, 3$) qəfəs parametrlili və P3m1, P $\bar{3}$ m1, P6₃mc, R3m fəza qruplu, 1T, 2T, 2H və 3R politip modifikasiyalari,

- CdInAlS₄ kristallarının, uyğun olaraq $a=3,867\text{Å}$, $c=12,339x$ n Å ($n=1, 2, 3$) qəfəs parametrlili və P3m1, P6₃mc, R3m fəza qruplu, 1T, 2H və 3R politip modifikasiyalari,

- CoInGaS₄ kristallarının, uyğun olaraq $a=3,758\text{Å}$, $c=12,135x$ n Å ($n=1, 3$) qəfəs parametrlili və P3m1, R3m fəza qruplu, 1T, və 3R politip modifikasiyalari,

- Ga_{1-x}Fe_xInS₃ ($x=0,25; 0,5; 0,75$), Ga_{0,25}Fe_xIn_{1,75-x}S₃ ($x=0,25; 0,5$) və Ga_{0,5}Fe_{0,25}In_{1,25}S₃, kristallarının, $a=3,786\text{Å}-3,812\text{Å}$, $c=12,176\text{nÅ}-12,30\text{nÅ}$ ($n=1,2,3$) qəfəs parametrlili və P3m1, P $\bar{3}$ m1, P6₃mc, R3m fəza qruplu, 1T, 2T, 2H və 3R politip modifikasiyalari,

- Ga_{1,1}In_{1,57}S₄ kristalının, $a=3,816\text{Å}$, $c=36,793\text{Å}$ qəfəs parametrlili və R3m fəza qruplu, 3R politip modifikasiyası.

2. TOTIII quruluş tipli aşağıdakı politiplər aşkar olunmuşdur:

- Cu_{0,17-n}Ga_{0,33}In_{1,5}S₃ и Cu_{0,33-n}Ga_xIn_{1,67-x}S₃ ($n=1; 1,5; 3$; $x=0,5; 0,7; 0,833$) kristallarının 2H, 3R, 2M və 1Tr politip modifikasiyalari. Kationların bir hissəsi qeyri tipik O və T-də yerləşmişlər.

- Ga_{0,5}Fe_{1,5}S_{2,8} (Ga_{0,89}³⁺Fe_{0,42}²⁺Fe_{1,96}³⁺S₅²⁻) kristalının, $a=3,65\text{Å}$, $c=29,682\text{Å}$ qəfəs parametrlili və P6₃mc fəza qruplu, 2H politip modifikasiyası.

3. TTOTTII quruluş tipli aşağıdakı politiplər aşkar olunmuşdur:

- Ga₂In₂S₆ kristalının, $a=3,81\text{Å}$, $c=18,19\text{Å}$ qəfəs parametrlili və P $\bar{3}$ m1 fəza qruplu, 1T politip modifikasiyası,

- CuGa_{0,67}In₃S₅Se kristalının, $a=3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$ qəfəs parametrlili və P $\bar{3}$ m1 fəza qruplu, 1T politip modifikasiyası,

- Zn_{1,5}In₃Se₆ kristalının, $a=4,045\text{Å}$, $c=59,29\text{Å}$ qəfəs parametrlili və R3m fəza qruplu, 3R politip modifikasiyası.

4. Ga_{1,3}In_{3,4}S₇ kristalının, $a=3,82\text{Å}$, $c=63,41\text{Å}$ qəfəs parametrlili,

TOTIIIOOII quruluş tipli və R3m fəza qruplu, 3R politip modifikasiyası aşkar olunmuşdur.

5. Müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvi formulası $Fe^{2+}Fe_{0.84}^{3+}Ga_{1.84}^{3+}S_5^{2-}$ və quruluş tipi *TOTTI* olan bir fazanın üzərində 2,5% kükürd atomlarının çatışmaması hesabına dəmir (Fe) atomlarının valentlikləri dəyişir və nəticədə formulası $Fe^{2+}Fe_{0.5}^{3+}Ga_{1.50}^{3+}S_4^{2-}$ və quruluş tipi *TOTI* olan digər polimorf faza yaranır. Bu fazaların elementar qəfəslərinin parametrləri, uyğun olaraq, aşağıdakı kimidir: $a=3,653\text{Å}$, $c=29,736\text{Å}$, f.qr. $P6_3mc$ və $a=3,653\text{Å}$, $c=36,100\text{Å}$, f.qr. $R\bar{3}m$. Bu fazalar c oxuna perpendikulyar olaraq lay-lay dəyişir.

6. Qeyri adi ifrat qəfəslər aşkar olunmuşdur. Bu ifrat qəfəslər təkcə istiqamətləri və misli $N(3^{1/2}, 2, 7^{1/2})$ ilə deyil, həmçinin elementar qəfəsin monoklin və yaxud ortoqonal olması ilə də fərqlənilirlər.

$(Ga,In)_2S_3$ kristalından alınan elektronogrammalar əsasında $A_{1,2}=\sqrt{7}a$ və $A_3=2a$ parametrlili ifrat qəfəslər aşkar olunmuşdur.

$CoInGaS_4$ kristalından alınan elektronogrammalarda heksaqonal bazisdə, əsas qəfəslə $A=[520]$, $B=[\bar{1}30]$ kəsirsiz münasibətdə olan, $A=\sqrt{19}a$, $B=\sqrt{13}a$ və $\gamma=110,485^\circ$ parametrlili qeyri adi ifrat qəfəslər müşahidə olunur.

7. Elektron və rentgen difraktoqrammalarında müşahidə olunan seçilən reflekslərin intensivlikləri əsasında quruluş diaqnostikası inkişaf etdirilmişdir. Yuxarıda qeyd olunan kristallardan və həmçinin məlum laylı yarımkeçiricilər və laylı silikatlardan alınan (müxtəlif elmi işlərdə və məlumat kitablarında göstərilmiş) difraksiya materialları əsasında, *TOII*, *TOTII*, *TOTIII*, *TOOTII*, *TTOTIII*, *TOTIIIOI*, *TOTIIIOOI* və *TOTIIIOOIIOTII* quruluş tiplərinin göstəricisi (indikatoru) kimi çıxış edən reflekslər aşkar olunmuşdur.

Bu reflekslərin intensivliklərinə müxtəlif faktorların təsirini və həmçinin rəqabət aparan reflekslərin təbiətini öyrənərək aşkar edilmişdir ki, difraktoqrammalarda olan iki rəqabət aparan reflekslər əsasında quruluş tiptən başqa kristalların keyfiyyətini də təyin etmək olar.

8. Çəkilişə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilən, laylı monokristallik nazik təbəqənin müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu işlənib hazırlanmışdır. $CdInGaS_4$, $GaSe$, $Zn_{1,5}In_3Se_6$, $CdInAlS_4$, $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$, həmçinin biotit, talk, floqopit və başqalarının monokristallik nanotəbəqələrindən elektronogrammalar alınmış və araşdırılmışdır. Alınmış elektronogrammalar plastinka formalı teksturalara

bənzəyir, lakin onlardan fərqli olaraq, bu elektronogrammlarda incə quruluş effektləri aydın (kəskin) şəkildə görünür, həmçinin reflekslərin üst-üstə düşməsinə aradan qaldırmaq üçün, fırlanma bucağını idarə edərək əks qəfəsin ancaq simmetrik asılı olmayan hissəsini çəkmək lazımdır.

9. Çəkilişə başlamazdan əvvəl düşən elektron şüasına perpendikulyar vəziyyətdən $\varphi < 80^\circ$ bucağı qədər döndərilən, monoklin və triklin kristalın əks qəfəsinin $hk0$ müstəvisinə perpendikulyar olan ox ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu işlənib hazırlanmışdır. Yuxarıdakından fərqli olaraq ikinci halda lay xətləri müşahidə olunur ki, bu da reflekslərin araşdırılmasını asanlaşdırır. Biotitin monokristallik nanotəbəbindən elektronogrammlar alınmışdır. Elektronogrammların alınma sxemi və onların araşdırılması üçün düsturlar verilmişdir.

10. Heksaqonal kristalın təbəqə müstəvisi(0001 müstəvisi) üzərində yerləşən oxlar ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu işlənib hazırlanmışdır. Difraksiyanın çəkilişi zamanı düşən elektron şüasına perpendikulyar olan monokristallik təbəqə, onun müstəvisi üzərində yerləşən oxlardan biri ətrafında fırlanır. CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, GaSe , $\text{Zn}_{2,28}\text{In}_{1,15}\text{S}_4$ və başqalarının monokristallik nanotəbəqələrindən elektronogrammlar alınmış və araşdırılmışdır. Alınmış elektronogrammlar iynə formalı teksturalardan alınan elektronogrammlara oxşayır, amma yüksək keyfiyyət və daha çox məlumatlılığa malikdirlər, ən başlıcası isə ayrıca bir kristala aid olan yığcam məlumatları verirlər.

11. Difraksiyanın çəkilişi zamanı düşən elektron selinə perpendikulyar yerləşmiş monoklin kristalın əks qəfəsinin a^* oxu və həmçinin düz qəfəsinin a və b oxları ətrafında fırlanma elektron difraksiya metodu işlənib hazırlanmışdır. Elektronogrammların alınma sxemi və onların araşdırılması üçün düsturlar verilmişdir.

Əgər a və a^* oxları ətrafında fırlanma zamanı müəllif tərəfindən təklif olunan düsturlarla monoklin kristalın parametrlərinin hamısı asanlıqla təyin olunursa, b oxu ətrafında fırlanmada isə a və c parametrlərindən birini başqa fırlanmalardan təyin etmək lazımdır.

ELMI İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Кязумов М.Г. Новые схемы получения электронограмм гексагональных и моноклинных кристаллов. // Кристаллография, 2014, том 59, №4, с.549-555.
2. Кязумов М.Г. Выявление на дифракционных картинах особых рефлексов как индикатор типа структуры и качества кристаллов. // Кристаллография, 2014, том 59, №4, с.572-579.
3. Кязумов М.Г. Политипные и сверхструктурные особенности CoInGaS_4 . // Кристаллография, 2000, т.45, №4, с.617-619.
4. Кязумов М.Г. Влияние атомов меди, марганца и индия на структуру полиморфных модификации $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ при частичной замене атомов галлия. // Кристаллография, 1998, т.43, №4, с.661-663.
5. Кязумов М.Г., Велиев Р.К., Джаббарлы А.И. Получение и электронографическое исследование соединения CoInGaS_4 . / I Межд. Науч. техн. Конференции материаловедение алмазоподобных полупроводников. Украина.Черновцы, т.1., 1994г. С.187
6. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Алиев И.Г., Магеррамов А.Б. Влияние атомов меди и марганца на структуру полиморфных модификации $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ при частичной замене атомов галлия. / Украина.Черновцы, т.1., 1994 г. С.188
7. Кязумов М.Г. Электронографическое исследование политипных модификаций CdInGaS_4 . // Физика, 1996, т.2, № 4, с. 28-31.
8. Кязумов М.Г., Мехдиев Г.С., Магеррамов А.Б.. Однопакетная политипная модификация CdInAlS_4 . // Физика, 1996, т.2, № 4, с. 26-27.
9. Кязумов М.Г. Особые рефлексы при диагностики некоторых типов модулярных структур. / Национальная конференция по РСНЭ-97, Москва-Дубна. 25-29 мая, 1997, с. 537
10. Кязумов М.Г., Исаева Е.А. Электронографическое исследование кристаллов $\text{Cu}_{0,51}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ и $\text{Cu}_{0,51}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$. / РСНЭ-97, Москва-Дубна. 25-29 мая, 1997, с. 538

11. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Магеррамов А.Б., Алиев И.Г. Электронографическое исследование новой фазы $Ga_{0,25}In_{1,75}S_3$. // Физика, №1, т.5, 1999. с.18-19.
12. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Мехдиев Г.С., Султанов Р.Б. Электронографическое исследование кристаллов $Ga_{0,25}In_{1,75}S_2Se$ и $Ga_{0,33}In_{1,67}S_2Se$. // Azərbaycan MEA Xəbərləri, 1999, №6, s.56-60
13. Кязумов М.Г. Метод получения слоевых линии на электронограммах от косоугольных решеток и схема их расшифровки. // Докл. НАН Азербайджана. 1999. Т. LV, № 1–2. С. 110-116.
14. Кязумов М.Г. Новый электронографический метод для исследования кристаллов с низкой симметрией. / НКРК-2000 (по росту кристаллов), Москва, 2000. с .398
15. Кязумов М.Г. Кристаллические структуры некоторых кристаллов, входящих в систему Cu-Ga-In-S и влияние избытка катионов на них. / РСНЭ-2001, Москва, с. 97.
16. Кязумов М.Г. Новый электронографический метод для исследования кристаллов с моноклинной и триклинной симметрией. / РСНЭ-2001, Москва. 2001. с.321.
17. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Мехтиев Г.С., Исаева Э.А.. Кристаллические структуры $Cu_{0,33..n}Ga_xIn_{1,67-x}S_3$ ($n=1; 1,5; 3$; $x=0,5; 0,7; 0,833$) и влияние избытка катионов на них. // Azərbaycan MEA Xəbərləri, 2002, с. XXIII, №2, s.78-83
18. Кязумов М.Г. Электронографическое следование кристаллов $Ga_{0,85}In_{1,15}S_3$, $Cu_{0,5}Ga_{0,7}In_{0,967}S_3$ и $Cu_{0,5}Ga_{0,5}In_{1,167}S_3$. Доклады НАН Азербайджана 2002, т. LVIII, №1-2, с.80-84.
19. Кязумов М.Г., И.Б.Асадова, Гусейнов Г.Г., Е.А.Исаева. Рентгенографический анализ кристаллов $Ga_{0,5+x}Fe_{1,5-x}S_2$, ($0 \leq x \leq 0,4$). // Доклады НАН Азербайджана. 2002, т. LVIII, №3-4, с.113-117.
20. Кязумов М.Г., Амирасланов И.Р., Асадов Ю.Г. Электронографическое исследования кристаллической структуры $Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$. // Azərbaycan MEA Xəbərləri, 2003, с. XXIII, №3, s.56-61
21. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г. Влияние атомов олово, железа, меди и селена на кристаллическую структуру $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ при частичной замене атомов галлия, индия и серы. / Тезисы докладов РСНЭ-2003. Москва 17-22 ноября 2003. с.126.

22. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г. Влияние атомов железа на кристаллическую структуру $GaInS_3$ при частичной и полной замене атомов галлия и индия. / Второй Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», посвященной памяти М.П. Шаскольской. Москва 2003, с.291
23. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Исаева Е.А., Магеррамова Ф.Г., Мехтиев Г.С. и др. Влияние атомов олова, меди и селена на кристаллическую структуру $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ при частичной замене атомов галлия, индия и серы. // Transactions NAS of Azerbaijan. XXIII, №2 (2003)139-141.
24. Кязумов М.Г. Структурная диагностика в материаловедении. / Тезисы докладов НКРК –2004, Москва 14-17 декабря, 2004, с.160.
25. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Казымов М.Г., Ибрагимкызы Ш. Синтез и исследование фазообразования в системе $GaInSe_3 - Fe$. XI Национальная Конференция по росту кристаллов / НКРК-2004, Москва, 14-17 декабря, 2004, с. 159.
26. Кязумов М.Г., Гусейнов Г.Г., Kazimov M. G., Рустамова Л.В. Электронографическое исследования кристаллов $Fe_{0,5}Ga_{0,5}InS_3$, $Fe_{0,25}Ga_{0,5}In_{1,25}S_3$ и $Fe_{0,75}Ga_{0,25}InS_3$. // Transactions. NAS of Azerbaijan. 2005. V. XXV. № 5. pp. 129-134.
27. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В., Казымов М.Г., Ибрагимкызы Ш.. Электронографические исследования кристаллов $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$. // Fizika, 2005, cild XI, № 15, s.77-79.
28. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В., Казымов М.Г. Электронографический и рентгенографический анализ кристаллов $Ga_{0,5}Fe_{1,5}S_{2,8}$. / III Международная конференция по физике кристаллов. “Кристаллофизика XXI века“, г.Москва, МИСиС, 20-26 ноября 2006, 166-167.
29. Кязумов М.Г. Политипизм, полиморфизм и композиционные дефекты в кристаллах систем $Cu-In-Ga-S(Se)$, $Cd(Co, Zn, Mn)-In-Ga-S$, $Ga(Zn)-In-S(Se)$ и $Fe-Ga-In-S(Se)$. / PCHЭ-2007, Москва, 12-17 ноября.
30. Кязумов М.Г., Казымов М.Г., Рустамова Л.В. Структура и полиморфные особенности кристаллов $FeGaS_{2,7}$. // Изв. НАН Азербайджана, 2007, т. XXVII, №2, с.108-111.

31. Кязумов М.Г. Влияние дефицита халькогенов на кристаллические структуры слоистых полупроводников. // Fizika, 2008, cild XIV, № 3, с.17-20.
32. Кязумов М.Г. Индикатор-Рефлексы. // Fizika, 2009, cild XV, №2, с.58-65.
33. Кязумов М.Г., Казымов М.Г., Рустамова Л.В. Электронографическое исследование кристаллической структуры $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$. // Изв. НАН Азербайджана. 2009, т. XXIX, №1-2, с.148-151.
34. Кязумов М.Г. Электронно-дифракционные методы вращения вокруг одной из осей решетки, перпендикулярной первичному электронному лучу. / НКРК-2010, Москва, 6-10 декабря. 2010. с.342
35. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В. Влияние различных факторов на интенсивность индикатор-рефлексов. // Transactions NAS of Azerbaijan. 2014. № 2., 114-119.
36. Кязумов М.Г. Новые способы получения электронограмм вращения. / XXV Российская конференция по электронной микроскопии. г. Черноголовка-2014. Тезиси докладов, том 1.с. 176-177.
37. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В. Структурные исследования 2H политипа CdInGaS_4 с помощью новых электронно-дифракционных методов вращения. // Transactions NAS of Azerbaijan. 2016. № 2., 36-39.
38. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В. Структурные исследования 3R политипа $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$ с помощью новых электронно-дифракционных методов вращения. // Физика, 2016, XXII, № 1, с.31-33.
39. Кязумов М.Г., Рустамова Л.В. Двухпакетный гексагональный политип (2H) CdInAlS_4 . // Transactions NAS of Azerbaijan. 2016. № 5, с. 116-118.
40. Кязумов М.Г. Применение новых электронно-дифракционных методов в исследовании слоистых полупроводников./ XXVI Российская конференция по электронной микроскопии. Зеленоград-2016. Тезиси докладов, том 1., с.166-167.
41. Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязумов М.Г., Асадова И.Б., Алиев О.М. Структура и оптическое поглощение кристаллов $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{InS}_3$ и $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$. // Неорганические материалы, 2003, т.39, №9, с.1-3.

42. Звягин Б.Б., Кязумов М.Г. Информативность дифракции электронов в модулярном аспекте полупроводниковых слоистых халькогенидов. // Изв. АН России, Сер. Физическая. 1993, №2. с. 22-29.
43. Kyazumov M. G. Electron diffraction study $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,75}\text{S}_3$, $\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,67}\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,75}\text{S}_2\text{Se}$. / 11th International conference on ternary and multiterinary compounds. Salford UK. 1997. p.1.77.
44. Kyazumov M. G. Electron diffraction study $\text{CuGa}_{1,67}\text{S}_3$ and $\text{CuGa}_{0,25}\text{In}_{1,416}\text{S}_3$. / 11th International conference on ternary and multiterinary compounds. Salford UK.1997. p. 1.78
45. Kyazumov M. G., Isaeva E. A., Mehdiev G., S. The effectiveness of electron diffraction rotation method at investigation of the polytype in CdInAlS_4 crystals./ ICTMC-11, Salford Uk, 1997. p. 2.40
46. Kyazumov M. G. Diagnose of *TOE*, *TOTE*, *TOTTE*, *TTOTTE*, *TOTEOE*, *TOTE₁OOE₁*, *TOTE₁OOE₁TOTE₂* packets of modular structures. / 18 th European Crystallographic Meeting, ECM-18,Prague. Crech. Rep.1998, 16-20 august. B-2.
47. Kyazumov M.G. Special reflection at diagnose of some type of modular structures./ 11th International conference on Ternary and Multiterinary Compounds (ICTMC-11) Salford UK. 8-12 september, 1997, P1.76
48. Kyazumov M.G. The new electron diffraction method for investigation of crystals with low symmetry. Acta Cryst. A. 2000. V. 56. P. 34.
49. Kyazumov M.G., Mehdiev G.S., Kerimova T.G. Electrophysical and optical properties of CdInGaS_4 / ICTMC-13, Paris 2002, p.3-9. (194)
50. Kyazumov M.G., Isaeva E.A.,Mehdiev G.S., Kerimova T.G. Electrophysical and optical properties of CdInGaS_4 . //Conference proceeding TPE-2004, 6-8 September 2004, Tabriz- Iran, № 95, pp.369-370
51. Maxmud G. Kyazumov. The Indicator –Reflexes and Influences of Various Factors on Their Intensity. Acta Cryst.(2009). A65, s.113.
52. Maxmud Kyazumov, Lale Rustamova, Maxhub Kazimov.Polytypism, Polymorphism and Compositional Faults in Layered Ternary and Quaternary Compounds. / Acta Cryst.(2009). A65, s.320.

53. Kyazumov M. G. New electron diffraction rotation methods. / ICTMC-17, Baku 27-30, September, 2010, P2-11.
54. Kyazumov M. G. Structure investigation $Zn_{1.5}In_3Se_6$ and GaSe by new SAED methods. / ARMAS-2011, Antalya, Turkey, 12-15 may, 2011, p.179.
55. Kyazumov M.G. New electron diffraction rotation methods. / ECM 27, Bergen- Norway, 2012. Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 61.

KAZIMOV MAHMUD HƏSHIM OGLU

CREATION OF NEW ELECTRON - DIFFRACTION AND DIAGNOSTIC METHODS AND APPLYING THEM TO STADYING OUT OF MULTICOMPONENT LAYERED SEMICONDUCTOR CRYSTAL STRUCTURES

SUMMARY

The dissertational work is devoted to studying of crystal structures of new perspective multicomponent layered semiconductors, development fast and exact structural diagnostics, as well as exploitation and working out of new electron- diffraction methods in order to apply these methods to decipher of crystal structures and thin structures of monocristallin nano-dimensional samples.

The lattice parameters, space groups, structural types and in some cases crystal structures of polytype modifications of CoInGaS_4 , CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$ crystals and also the crystals entering to Ga-In-S, Cu-In-Ga-S(Se), Fe-In-Ga-S(Se) systems have been established by using oblique texture and the electron diffraction methods.

The superlattices of the above-mentioned crystals as well as unique superlattices in CoInGaS_4 , $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$, $\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{1,57}\text{S}_4$ and $\text{Ga}_2\text{In}_2\text{S}_6$ crystals are determined. It is found that a various superlattices with: $A= 3^{1/2}a$, $2a$, $7^{1/2}a$ parameters are formed at the expense of ordered distribution of different cations and also cations and vacancies on a basic plane . These superlattices differed not only orientation one from another but also multiplicity rate $N= 3^{1/2}$, 2 , $7^{1/2}$ and geometry of (monoclinic, orthogonal) cells.

For the first time the unique monocline superlattice is revealed in basic hexagonal plane of hexagonal CoInGaS_4 crystal.

The following new electron diffraction rotation's methods have been developed:

-rotation around an axis which is perpendicular to the film's plane of a layered monocristalline sample, which is in advance (before exposure) tilted by an angle $\varphi < 80^\circ$ from perpendicular position to a falling electronic beam. Electron diffraction patterns from CdInGaS_4 , $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$, CdInAlS_4 , GaSe , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$ nano-monocristalline films and also biotite, talc, flogopite, etc .have been received and deciphered

-rotation around c axis of the direct lattice which is perpendicular to the $hk0$ plane of reciprocal lattice of a layered monoclinic crystal, which is in advance (before exposure) tilted by an angle $\varphi < 80^\circ$ from perpendicular position to a falling electronic beam. New schemes for recording electron diffraction patterns, formulas of their interpreting are given. Electron diffraction patterns from biotite have been received.

-rotation around the axes which are laid in a monocrystalline nanofilm plane of the hexagonal crystal. In this case, during a diffraction exposition, the monocrystalline nanofilm rotated (tilted) around one of the axes, perpendicularly located to a primary electronic beam. Electron diffraction patterns from CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1.5}\text{In}_3\text{Se}_6$, GaSe , $\text{Zn}_{2.28}\text{In}_{1.15}\text{S}_4$ nanocrystalline films are received and deciphered.

-rotation around an a^* axis of reciprocal lattice of monoclinic crystal which is perpendicularly located to a falling electronic bunch. The schemes for recording electron diffraction patterns and formulas of their decipher and interpreting are given.

-rotation around axes a and b of monoclinic crystal direct (atomic) lattice which are perpendicularly located to falling electronic bunch. The schemes for recording electron diffraction patterns and formulas of their decipher and interpreting have been presented.

Contrary to literature dates, the true role of the strongest reflex in a series $000l$ and $00l$, and also the second strong reflex in series $hh\bar{2}hl$ ($h=\text{const.}$) and $0kl$ ($k=\text{const.}$), accordingly, for hexagonal and monoclinic structures reveals at diagnostics of crystal structure eight structural types, such, as TOII , TOTII , TOTIII , TOOTII , TOTIIOI , TTOTIII , TOTIIOOII , TOTIIOOIIITOTII . Values l and d of these reflexes accordingly, indicate not only on quantity of layers of atoms S (Se) and the share of the period falling to one atomic layer of S or Se, but on the number of occupied T and O - layers of a repeating packet and on average distance between these layers.

КЯЗУМОВ МАХМУД ГАШИМ ОГЛЫ

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦИОННЫХ И ДИАГНОСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЕНИЕ ИХ К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

РЕЗЮМЕ

Представленная диссертационная работа посвящена **определению** кристаллических структур новых перспективных слоистых полупроводников, **развитию** быстрой и точной структурной диагностике, **созданию** новых электронно-дифракционных методов, а также **применению** этих методов для уточнения структур и подструктур монокристаллических нано размерных образцов.

Электронно-дифракционным методом косых текстур (МКТ) и частично рентгендифракционными методами установлены параметры решеток, пространственные группы, структурные типы, типы упаковок анионов, а в некоторых случаях и кристаллические структуры кристаллов CoInGaS_4 , CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, а также кристаллов, входящих в системы Ga-In-S, Cu-In-Ga-S(Se), Fe-In-Ga-S(Se).

Установлены сверхрешетки вышеуказанных кристаллов и уникальные сверхрешетки в кристаллах составов CoInGaS_4 , $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$, $\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{1,57}\text{S}_4$ и $\text{Ga}_2\text{In}_2\text{S}_6$. За счет упорядоченного распределения различных катионов, а также катионов и вакансий в тетраэдрических и октаэдрических слоях (этажах) элементарных ячеек образуются различные сверхрешетки с параметрами $A=3^{1/2}a$, $2a$, $7^{1/2}a$. Сверхрешетки различались не только своими ориентировками, но и кратностью $N=3^{1/2}$, 2 , $7^{1/2}$, а также геометрией (моноклинной, ортогональной) ячеек.

В гексагональном базисе гексагонального кристалла CoInGaS_4 впервые обнаружена уникальная моноклинная сверхрешетка.

Разработаны следующие новые электронно-дифракционные методы вращения:

-вращения вокруг оси, перпендикулярной к плоскости слоистой монокристаллической пленки, которая заранее наклонена на угол $\varphi < 80^\circ$ от перпендикулярного положения к падающему электронному пучку. Получены и расшифрованы электронограммы от

монокристаллических нанопленок CdInGaS_4 , $\text{Fe}_{0,25}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,25}\text{S}_3$, CdInAlS_4 , GaSe , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, а также биотита, талька, флогопита и др.

-вращения вокруг оси (ось c прямой решетки), перпендикулярной к плоскости $hk0$ обратной решетки, которая заранее наклонена на угол $\varphi < 80^\circ$ от перпендикулярного положения к падающему электронному пучку. Приведены схемы получения электронограмм и формулы их расшифровки. Получены и расшифрованы электронограммы от монокристаллических нанопленок биотита.

-вращение вокруг осей, лежащих в плоскости пленки гексагонального кристалла. В данном случае, во время экспозиции дифракции, пленка монокристалла вращается вокруг одной из осей прямой или обратной решетки, перпендикулярно расположенной к первичному электронному лучу. Получены и расшифрованы электронограммы от монокристаллических нанопленок CdInGaS_4 , CdInAlS_4 , $\text{Zn}_{1,5}\text{In}_3\text{Se}_6$, GaSe , $\text{Zn}_{2,28}\text{In}_{1,15}\text{S}_4$, и др.

-вращения моноклинного кристалла вокруг оси a^* обратной решетки, которая перпендикулярно расположена к падающему электронному лучу. Приведены схемы получения электронограмм и формулы их расшифровки.

-вращение моноклинного кристалла вокруг осей a и b прямой решеток, которые перпендикулярно расположены к падающему электронному лучу. Приведены схемы получения электронограмм и формулы их расшифровки.

При диагностике кристаллических структур, вопреки литературным данным, раскрывается истинная роль самого сильного рефлекса в сериях $000l$ и $00l$, а также второго сильного рефлекса в сериях $h\bar{h}2\bar{h}l$ ($h=\text{const.}$) и $0kl$ ($k=\text{const.}$), соответственно, для гексагональных и моноклинных структур, относящихся к более чем восьми структурных типов, таких как TOP , $TOTI$, $TOTPI$, $TOOTPI$, $TTOTPI$, $TOTPOI$, $TOTPOPI$ и $TOTPOOPTOTPI$. Значения l и d этих рефлексов указывают не на доли периода, приходящегося на один атомный слой S или Se, а на число заселенных T и O- слоев. Где, h , k и l – индексы Мюллера, d - межплоскостное расстояние, T и O – соответственно, тетраэдр и октаэдр, P – пустой или частично заполненный (менее чем 1/3) межпакетный слой.

Format 60x84 ¹/₁₆
Tirajı 100 nüsxə

Azərbaycan MEA-nın mətbəəsində çap olunmuşdur

Bakı, H.Cavid pr. 115

На правах рукописи

КЯЗУМОВ МАХМУД ГАШИМ ОГЛЫ

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОННО- ДИФРАКЦИОННЫХ И
ДИАГНОСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЕНИЕ ИХ
К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

22.23.01 – Кристаллография, физика кристаллов.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора наук по физики

БАКУ – 2017