

Новый политип вискерев NbS₃: от простого к сложному¹⁾

А. Л. Васильев^{+*×}, А. Г. Иванова⁺, И. Н. Трунькин^{*}, Н. Б. Болотина⁺, В. Я. Покровский^{°2)}, С. Г. Зыбцев[°]

⁺Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 119333 Москва, Россия

^{*}Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[×]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

[°]Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2024 г.

После переработки 10 мая 2024 г.

Принята к публикации 15 мая 2024 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре исследованы три образца квазиодномерного проводника NbS₃ из одной ростовой партии. Менее дефектный образец # 1 и более дефектный образец # 2 отнесены к известным ранее политипам. Образец # 3 представляет собой неизвестный ранее политип, с увеличенным по сравнению со всеми известными политипами параметром c элементарной ячейки. На электронограммах нового политипа присутствуют четыре системы сателлитных рефлексов, что указывает на формирование в образце четырех волн зарядовой плотности. Обсуждается возможность формирования более сложных по структуре политипов.

DOI: 10.31857/S1234567824120085, EDN: RVLJUI

Формирование волн зарядовой плотности (ВЗП), характерное для ряда квазиодномерных проводников, происходит благодаря электрон-фононному взаимодействию с конденсацией свободных электронов в коллективное диэлектрическое состояние ниже температуры T_p пайерлсовского перехода [1, 2]. Металл превращается в диэлектрик, однако так называемая фрелиховская мода делает возможным перенос заряда, сконденсированного в ВЗП.

Многие квазиодномерные проводники имеют нитевидную форму. Атомные ряды, ориентированные вдоль нити, образуют слои, слабо связанные между собой.

Свойства квазиодномерных проводников проявляют многие трихалькогениды металлов V группы [1, 2], и формирование в них ВЗП – характерное явление. ВЗП наблюдаются в TaS₃ (в обоих синтезированных политипах), NbSe₃ и NbS₃. До конца 1-й декады XXI в. большинство исследований было посвящено триклинной фазе, NbS₃-I, поскольку синтезированные образцы NbS₃ чаще всего относились именно к этой фазе [1, 3]. Фаза I кристаллизуется в моноклинной решетке с осью моноклинности \mathbf{b} , но изучена по рентгеновским данным в триклинной

группе P-1 [4]. Связанные по основаниям тригональные призмы из атомов серы вытянуты вдоль оси \mathbf{b} и образуют систему проводящих каналов треугольного сечения для атомов Nb, заселяющих центры призм. Расстояния между атомами Nb вдоль оси цепочки поочередно составляют 0.369 и 0.304 нм, что иногда рассматривают как ВЗП. Элементарная ячейка NbS₃-I содержит фрагменты двух проводящих каналов, составленные каждый из двух призм, т.е. 4 формульные единицы NbS₃ ($Z = 4$).

В последние 15 лет акцент в исследованиях NbS₃ переместился на моноклинную фазу, NbS₃-II [3, 5], во многом благодаря выяснению условий синтеза этой фазы [6]. Легкость расщепления вискерев NbS₃ свидетельствует о высокой анизотропии их структуры. Вероятно, с этим связаны рекордные значения T_p , $T_{p1} = 360$ К и $T_{p0} = 460$ К, наблюдаемые в NbS₃-II [3, 7, 8]. Ниже этих температур формируются две ВЗП с волновыми векторами $\mathbf{q}_1 = (0.5\mathbf{a}^*, 0.298\mathbf{b}^*, 0)$ и $\mathbf{q}_2 = (0.5\mathbf{a}^*, 0.352\mathbf{b}^*, 0)$ ³⁾, т.е. с периодами, несоизмерными периодам кристаллической решетки. Доказательством формирования ВЗП служат сателлитные рефлексы, наблюдаемые на дифракционных картинах и связанные векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 с основными рефлексами [1–3, 9].

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

³⁾В некоторых работах вектор этого искажения обозначен как \mathbf{q}_0 .

Еще один переход происходит при $T_{P2} = 150$ К. Наблюдение трех ВЗП в одном соединении можно объяснить сложной электронной структурой этого политипа. Результаты комплексного исследования методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной и сканирующей туннельной микроскопии позволили определить структуру элементарной ячейки NbS₃-II [5]. Установлено, что элементарная ячейка фазы II содержит восемь тригональных призм ($Z = 8$), попарно связанных винтовой осью группы $P2_1/m$ (рис. 1). Период b элементарной ячейки NbS₃-II укорочен вдвое по сравнению с периодом NbS₃-I.

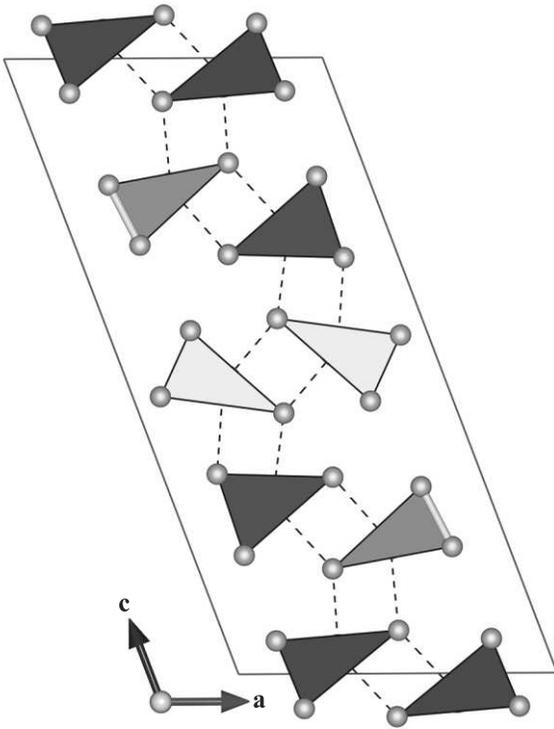


Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка структуры NbS₃-II в проекции на плоскость (010) по данным [5]. Кружками показаны атомы S. Разными цветами обозначены пары тригонально-призматических колонок, связанных винтовой осью. Связи Nb-S между атомами из соседних колонок с длинами 2.55–2.72 Å показаны черными пунктирными линиями.

Позже картина была дополнена пятью новыми политипами NbS₃ [10]. Параметры элементарных ячеек в решетках известных политипов представлены в табл. 1, детали их структуры указаны в соответствующих ссылках. Многообразие политипов подтвердила и теоретическая работа [11]. Позже о новых политипах сообщалось в работах [12, 13].

Фаза IIa, наблюдавшаяся в [12], близка NbS₃-II по структурному мотиву, однако имеет иные посто-

янные решетки. Рефлексы, соответствующие $\mathbf{q}_1 = (0.5\mathbf{a}^*, 0.298\mathbf{b}^*, 0)$ в этой фазе отсутствуют, однако проявляются пары сателлитов по обе стороны от середины периода \mathbf{b}^* , что указывает на несоразмерную ВЗП с компонентой волнового вектора $\mathbf{q} = 0.477\mathbf{b}^*$.

Фаза NbS₃-III была представлена как новый политип в работе [14], поскольку по данным порошковой дифракции она заметно отличалась от фаз I и II. Существование этого политипа не было надежно подтверждено более достоверными структурными данными, что позволяет считать эту фазу NbS₃ предполагаемой.

В структуре политипа NbS₃-IV [10] гофрированные тригонально-призматические колонки попарно связаны в слое винтовой осью второго порядка 2_1 , которая, в отличие от остальных политипов, лежит в плоскости слоев и перпендикулярно осям колонок. Элементарная ячейка NbS₃-IV имеет угол β , близкий к 90°. Слои в структуре размножаются центром инверсии и образуют двухслойную последовательность чередования вдоль оси c .

Элементарная ячейка политипа NbS₃-V [10] аналогична ячейке NbS₃-I, но период b вдвое короче, а симметрия структуры моноклинная.

В доступных литературных источниках нам не удалось найти свидетельства обнаружения сателлитных рефлексов в соединениях NbS₃-IV (если не считать удвоения вдоль оси b) и NbS₃-V.

Кристаллическая структура полиморфной модификации NbS₃-VI [13] похожа как на NbS₃-I, так и на NbS₃-V: она содержит одновременно и гофрированные цепочки с парными Nb–Nb, и цепочки с неспаренными эквидистантными центрами Nb. Авторы статьи [13] не приводят данных о сверхструктурных рефлексах в NbS₃-VI.

Таким образом, вышеописанные работы выявили несколько политипов NbS₃, причем не во всех политипах были обнаружены сверхструктурные рефлексы. Во всех работах отмечалось, что кристаллическая структура NbS₃ очень чувствительна к особенностям методов приготовления образцов, и даже в одной ростовой партии могут встречаться образцы разных фаз [6].

В настоящей работе мы провели исследования на образцах одной партии, полученных в одном цикле роста из газовой фазы. В ампулу загружались ниобий и сера (с небольшим избытком), в ходе синтеза поддерживался градиент температуры 570–610 °C [6].

Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены в двухлучевом

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек политипов NbS₃

# фазы	Пространственная группа	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	β , °	Ссылка
I	P $\bar{1}$	0.4963	0.6730	0.9144	97.17	[4]
II	P2 ₁ /m	0.96509(8)	0.33459(2)	1.9850(1)	110.695(4)	[5]
IIa	P2 ₁ /m	0.86–0.88	0.33	2.17		[12]
III	...	~ 0.5	...	~ 0.9	98–99	[10, 14]
IV	P2 ₁ /c	0.67515(5)	0.49736(4)	1.8315(13)	90.116(2)	[10]
V	P2 ₁ /m	0.4950(5)	0.3358(4)	0.9079(10)	97.05(3)	[10]
VI	Pm	0.4961(2)	0.6743(2)	0.9137(2)	97.368(4)	[15]

растровом электронно-ионном микроскопе Helios-600 (Thermo Fisher Scientific, США) по стандартной методике *lift-out* в нескольких проекциях: параллельно и перпендикулярно направлению роста вискера. Отметим, что электронно-микроскопические исследования NbS₃ в проекции на плоскость (010), перпендикулярную цепочкам ниобия, ранее не проводились. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), электронной дифракции (ЭД) выполнялись с помощью ПЭМ/ПРЭМ Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор снабжен высокоугловым темнопольным детектором (ВТД) (Fisheye, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) (Bruker, Германия). Для обработки изображений использовалось программное обеспечение TIA (Thermo Fisher Scientific, США) и Digital Micrograph (Gatan, США), а для расчета изображений – JEMS [16].

Исследования вискеро методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии (П/РЭМ), включая П/РЭМ высокого разрешения, и электронной дифракции (ЭД) показали присутствие нескольких политипов NbS₃, а именно, NbS₃-I, NbS₃-II, NbS₃-IIa и нового политипа. Результаты исследования I фазы согласуются с известными данными. Изображения и электронограммы вискера NbS₃-I приведены в качестве дополнения к статье (см. дополнительные материалы, рис. S1).

Чаще всего нам встречались два типа вискеро, которые по своей кристаллической структуре могут быть отнесены к фазам NbS₃-II [5] и NbS₃-IIa [12].

ВР ПЭМ изображения NbS₃ образца # 1 в различных проекциях и соответствующие электронограммы приведены на рис. 2. Определенные по этим результатам параметры элементарной ячейки политипа близки к найденным в работе [5]: отличие параметров элементарной ячейки *a* и *b* – менее 1 %, *c* – менее 2.5 %. Таким образом, образец # 1 относится к

политипу II (табл. 2). Характерное ВР ПЭМ изображение вискера # 1 в проекции В = [010] представлено на рис. 2а, соответствующая электронограмма – на рис. 2б. На вставке – расчетное изображение, которое оказалось близким к экспериментальному. Контраст сохраняется в относительно большом диапазоне толщин образца (*t*) и дефокусировок (Δf): *t* = 100–150 Å и Δf = 50–120 Å. Для моделирования изображения были использованы позиции атомов и пространственная группа NbS₃-II, полученные в работе [5], но параметры элементарной ячейки были взяты из настоящей работы.

ВР ПЭМ изображение вискера в проекции [001] приведено на рис. 2с, соответствующая электронограмма – на рис. 2д. На электронограмме проявляются сверхструктурные рефлексы. Координаты сверхструктурных рефлексов (**q**₁ и **q**₂ на врезке рис. 2д, численные данные в табл. 2) близки к полученным в работах [1–3, 5, 9]. Два необозначенных сверхструктурных рефлекса появились из-за двойной дифракции.

Уточненные параметры элементарной ячейки NbS₃-II были получены методом электронно-дифракционной томографии. От образца # 1 был получен трехмерный набор электронно-дифракционных картин при вращении образца вокруг оси гониометра α в диапазоне от -70° до $+70^\circ$ с шагом $\Delta\alpha = 2^\circ$. Обработка трехмерных данных электронной дифракции выполнялась в программе PETS2 [17]. В результате процедуры поиска пиков было найдено 2954 рефлекса. По 74 % от найденных рефлексов (без учета сверхструктурных рефлексов) была определена моноклинная ячейка, соответствующая фазе NbS₃-II с уточненными параметрами: *a* = 0.972(3), *b* = 0.336(1), *c* = 1.98(1) нм, $\beta = 110.73(2)^\circ$ (табл. 2, нижний ряд в первой строке).

Другая часть исследованных вискеро со структурным мотивом, близким к NbS₃-II, например, образец # 2, отличалась высокой плотностью дефектов – в основном микродвойников. Характерное ВР

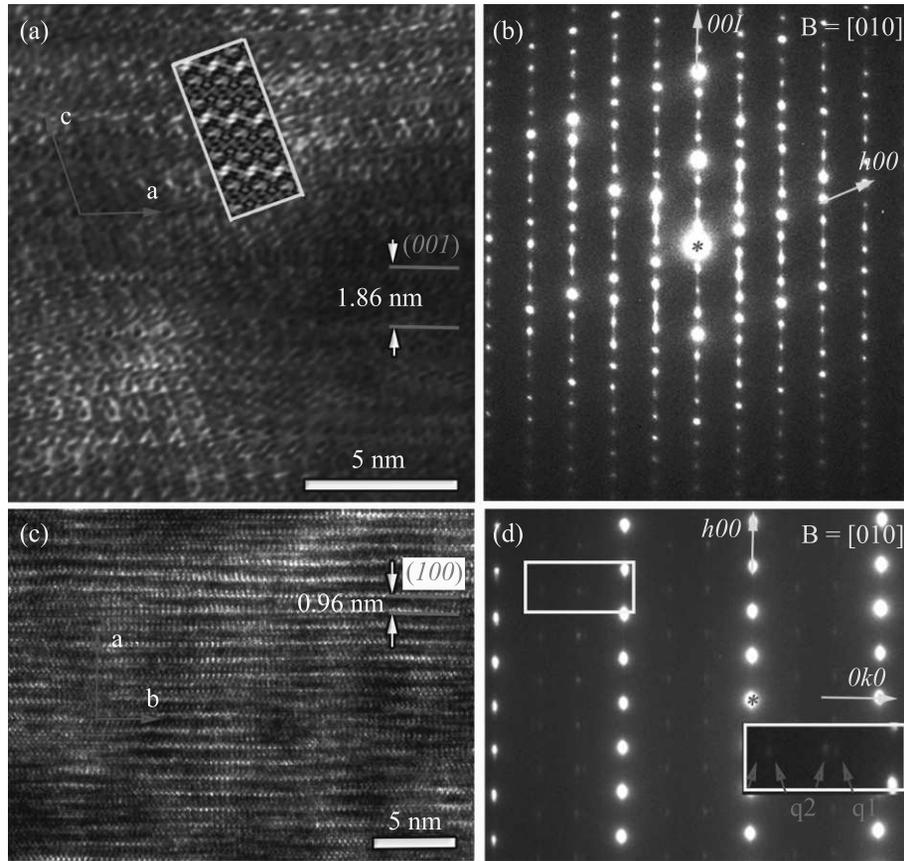


Рис. 2. (Цветной онлайн) Изображения и электронограммы вискера $\text{NbS}_3\text{-II}$ # 1: (a) – ВР ПЭМ изображение в проекции вдоль оси зоны $V = [010]$ обратной решетки; на вкладке – расчетное изображение фрагмента структуры; (b) – соответствующая электронограмма; (c) – ВР ПЭМ изображение в проекции $V = [001]$; (d) – соответствующая электронограмма в проекции $V = [100]$; на нижней вставке – увеличенное изображение области, отмеченной прямоугольником в верхней левой части электронограммы: красными стрелками указаны сверхструктурные рефлексы от двух ВЗП

ПЭМ изображение представлено на рис. 3а. Дефекты отчетливо проявлялись на ВР ПЭМ изображениях с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (рис. 3б). Параметры решетки таких вискеров, определенные по ВР ПЭМ изображениям и электронограммам (рис. 3а–f), заметно отличаются от параметров фазы II. Сопоставление параметров структуры и картины сверхструктурных рефлексов с известными данными привел нас к выводу, что мы наблюдаем фазу Па [12] (см. табл. 2).

Уточненные параметры фазы $\text{NbS}_3\text{-II}$ по данным электронно-дифракционной томографии приведены на второй строчке.

Параметры электронного микроскопа не позволяют разрешить отдельные атомы в призме NbS_3 , поэтому призмы выглядят как отдельные светлые пятна, что подтверждается расчетным изображением на вставке к рис. 3б. Для моделирования изображения и в этом случае были использованы структурные данные NbS_3 , полученные в работе [5]. Модель структу-

ры $\text{NbS}_3\text{-II}$ (рис. 1) с параметрами ячейки, измененными в соответствии с результатами наших исследований, наложена на экспериментальное изображение (рис. 3б). Используя это представление, мы предложили для разновидности политипа $\text{NbS}_3\text{-IIa}$ модель двойниковой структуры, показанную на вставке рис. 3б (справа). Так же, как и в вискерах TiS_3 [18], граница двойникования в NbS_3 проходит по тригональным призмам, а не по промежуткам между слоями. Высокая плотность двойников с разной шириной приводит к размытию рефлексов электронограммы (вставка к рис. 3а) и появлению дополнительных рефлексов вдоль линий, параллельных 00l, поэтому точное определение параметра c элементарной ячейки в этих образцах (табл. 2), было затруднено.

Исследование образца в проекциях [100] и [001] (рис. 3с–f) позволило более точно определить параметры a и b . Эти результаты согласуются с данными работы [12], в которой отмечено уменьшение параметра a и увеличение параметра c элементар-

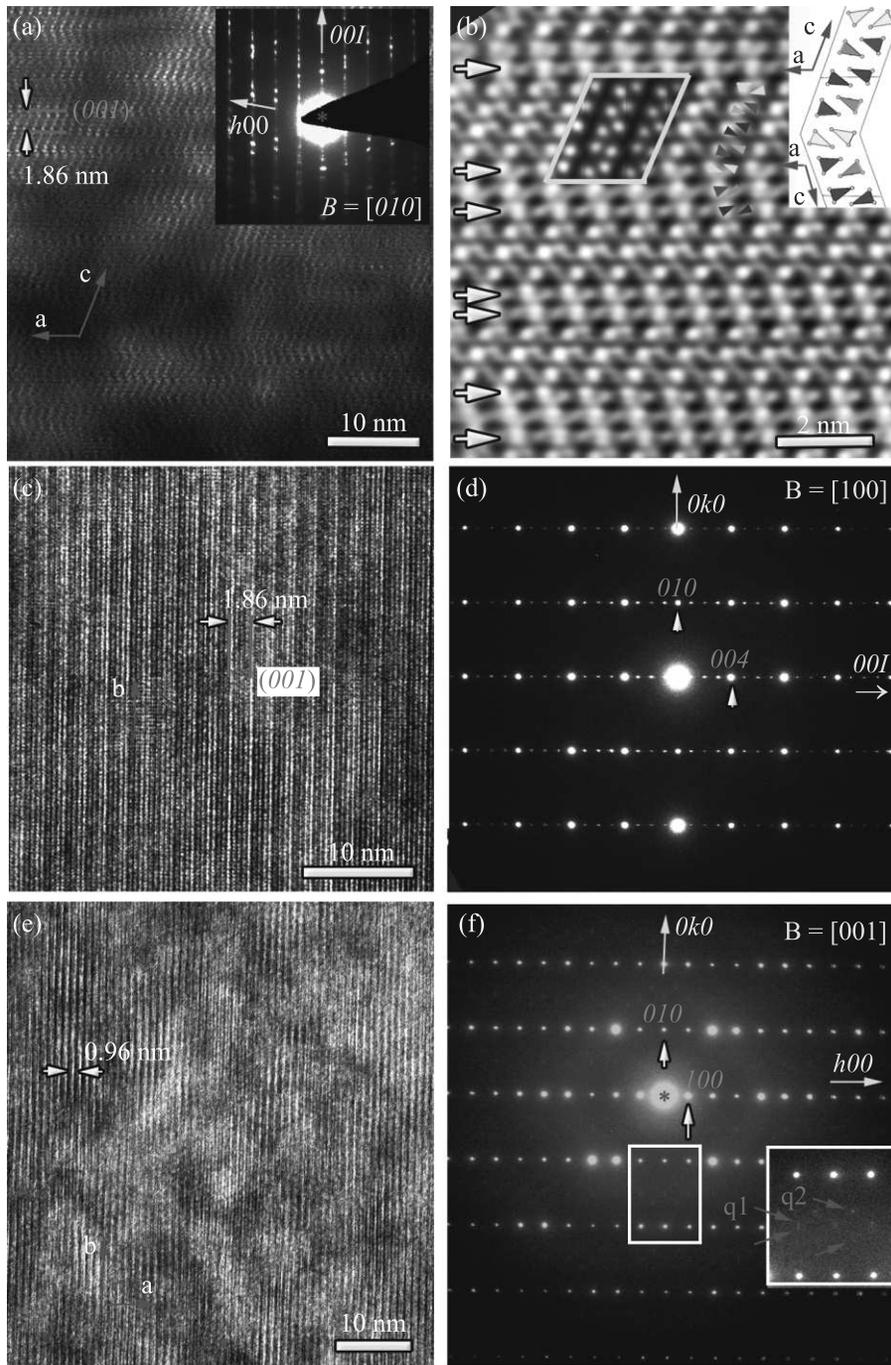


Рис. 3. (Цветной онлайн) Изображения и электронограммы вискера # 2, фазы IIa: (a) – ВР ПЭМ в проекции [010], на вставке – соответствующая электронограмма; (b) – увеличенное темнопольное ВР ПЭМ изображение: стрелками показаны границы двойников, на вставке в центре – расчетное изображение NbS_3 -II; (c) – ВР ПЭМ в проекции [100] и (d) – соответствующая электронограмма; (e) – ВР ПЭМ и (f) – электронограмма в проекции [001]: на вставке – увеличенная электронограмма. Красными стрелками указаны сверхструктурные рефлексии от ВЗП

ной ячейки в сравнении с политипом NbS_3 -II. Фазы NbS_3 -II и NbS_3 -IIa различаются также положениями сверхструктурных рефлексив на концах векторов q_1 (рис. 2d и 3f, табл. 2). Вектор q_2 одинаков в обоих

политипах, а значения вектора q_1 сильно отличаются. Для образца # 2 значения q_1 и q_2 соответствуют результатам работы [12] для фазы NbS_3 -IIa, что подтверждает его принадлежность к этой фазе. Можно

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и сверхструктурных рефлексов

#	a , нм	b , нм	c , нм	β , °	q_1	q_2	q_3	q_4
II*)	0.96 0.972(3)	0.337 0.336(1)	1.93 1.98(1)	110.5 110.73(2)	$0.5a^*$, $0.30b^*$, 0	$0.5a^*$, $0.352b^*$, 0		
IIIa	0.91	0.34	2.0	110	0, $0.46b^*$, 0	$0.5a^*$, $0.35b^*$, 0		
VII	0.98	0.340	2.94	76	0, $0.5b^*$, 0	$0.38a^*$, $0.182b^*$, 0	$0.35a^*$, $0.365b^*$, 0	$0.138a^*$, $0.182b^*$, 0

*Уточненные параметры фазы NbS₃-II по данным электронно-дифракционной томографии приведены на второй строчке.

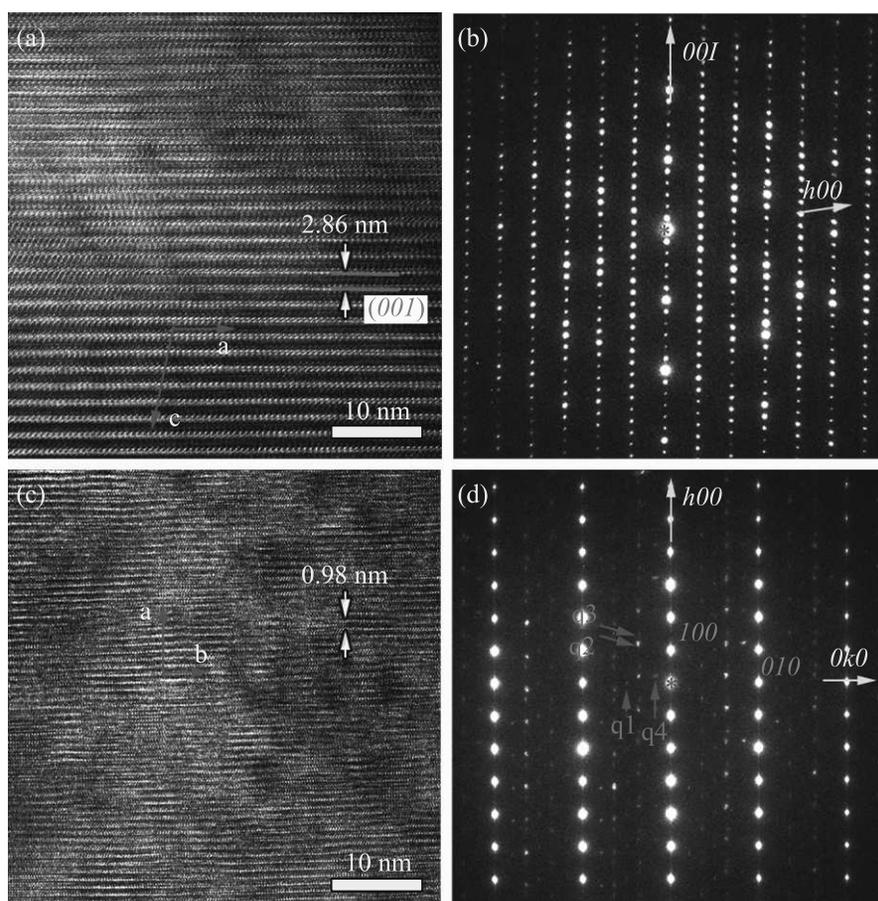


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – ВР ПЭМ изображение висера #3 с новым политипом NbS₃-VII и (б) – соответствующая электронограмма в проекции [010]; (с) – ВР ПЭМ в проекции [001] и (д) – соответствующая электронограмма в этой же проекции

предположить, что формирование дефектов связано с неравномерностью распределения серы. К сожалению, проверить это утверждение методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа невозможно из-за наложения характеристических линий S K α на пик Nb L α .

Помимо трех ранее известных был обнаружен новый политип NbS₃-VII (образец #3). Его ВР

ПЭМ изображения и электронограммы в двух проекциях представлены на рис. 4. Как показали оценки межплоскостного расстояния по изображениям (рис. 4а, с) и электронограммам (рис. 4б, д), параметр c моноклинной элементарной ячейки в этом поли tipe неожиданно большой – $c = 2.94$ нм. Аномальное значение имеет и угол моноклинности $\beta = 104^\circ$. Остальные параметры близки к политипу NbS₃-II

(см. табл. 2). В NbS₃-VII наблюдаются четыре системы сверхструктурных рефлексов от ВЗП с волновыми векторами $q_1 - q_4$ (рис. 4d).

Результаты более подробных исследований кристаллической структуры вискера # 3 методом ПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, представлены на рис. 5. Оценки периодичностей и углов между элементами структуры показывают, что новый политип может быть скомбинирован из двух политипов – NbS₃-II и NbS₃-I. Предполагаемая модель структуры, совмещенная с изображением, приведена на вставке к рис. 5. Зелеными треугольниками показаны основания призм, в ячейке политипа NbS₃-I. Предположение о комбинации двух политипов основано на анализе ВР ПРЭМ изображений, приведенных на рис. 3b и рис. S1b. Элементарная ячейка структуры нового политипа показана красным параллелограммом на рис. 5.

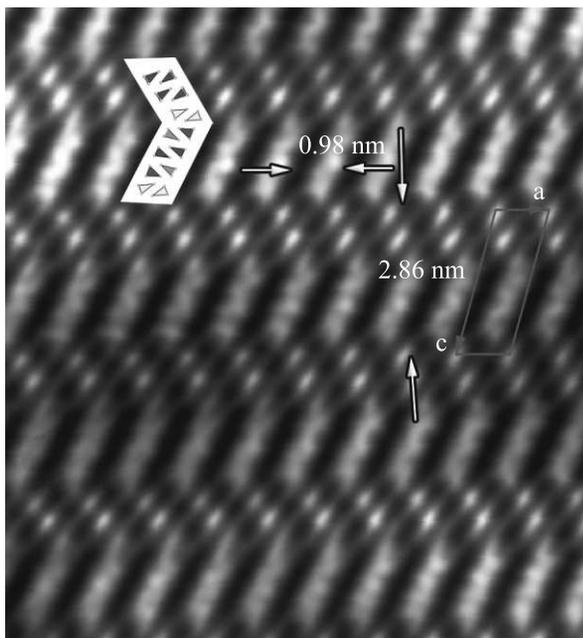


Рис. 5. (Цветной онлайн) Темнопольное изображение нового политипа в проекции [010], полученное методом ПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы после фильтрации. Модель структуры, составленная из тригональных призм, обозначенных различным цветом (аналогично рис. 1 для политипа II) и зеленым для политипа I (рис. S1b). Предполагаемая элементарная ячейка выделена красными линиями

Таким образом, нами показано, что практически в одних условиях могут быть сформированы вискеры с кристаллической структурой различного типа: NbS₃-I, NbS₃-II, NbS₃-IIa и новый политип NbS₃-VII. Установлено, что политипы NbS₃-II и NbS₃-IIa несколько различаются параметрами элементарной

ячейки и координатами сверхструктурных рефлексов, ответственных за ВЗП. По-видимому, различие NbS₃-II и NbS₃-IIa связано с дефектной структурой: в политипе NbS₃-IIa наблюдается исключительно высокая плотность дефектов – двойников и дефектов упаковки.

Наиболее удивительным результатом стало наблюдение нового политипа NbS₃-VII. Эта фаза характеризуется большим параметром $c = 2.94$ нм и моноклинной элементарной ячейкой. На основании результатов ВР ПРЭМ показано, что элементарная ячейка данного политипа может быть составлена из фрагментов структуры двух политипов NbS₃-II и NbS₃-I и отличается многообразием ВЗП.

Обобщая полученные к настоящему времени результаты структурных исследований политипизма NbS₃, можно заметить, что история обнаружения политипов развивалась “от простого к сложному”. Представленное исследование показало, что периодическое повторение известных структурных мотивов может приводить к формированию новых фаз со сложными комбинациями фундаментальных строительных блоков кристаллической структуры. Можно предположить, что в процессе роста могут возникать и другие, еще более причудливые комбинации фаз, в том числе с новыми ВЗП.

Авторы благодарны С. В. Зайцеву-Зотову за синтез образцов.

Финансирование работы. Обработка и анализ результатов, а также написание статьи, выполнены В. Я. Покровским при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-12-00319. Подготовка кристаллов NbS₃ к исследованиям проводилась С. Г. Зыбцевым в рамках Госзадания Института радиотехники и электроники Российской академии наук. Съёмка данных просвечивающей электронной микроскопии проведена в рамках выполнения государственного задания Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” на оборудовании Центра коллективного пользования Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds*, ed. by P. Monceau, Springer Netherlands, Dordrecht (1985).
2. P. Monceau, *Adv. Phys.* **61**, 325 (2012).

3. Z. Z. Wang, P. Monceau, H. Salva, C. Roucau, L. Guemas, and A. Meerschaut, *Phys. Rev. B* **40**, 11589 (1989).
4. J. Rijnsdorp and F. Jelinek, *J. Solid State Chem.* **25**, 325 (1978).
5. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. A. van Midden, S. Sturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtssev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. W. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, *Phys. Rev. B* **98**, 174113 (2018).
6. В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, *УФН* **183**, 33 (2013).
7. S. G. Zybtssev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **95**, 35110 (2017).
8. S. G. Zybtssev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanič, M. A. van Midden, and W. W. Pai, *J. Alloys Compd.* **854**, 157098 (2021).
9. A. Prodan, A. Budkowski, F. W. Boswell, V. Marinkov, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4171 (1988).
10. M. A. Bloodgood, P. Wei, E. Aytan, K. N. Bozhilov, A. A. Balandin, and T. T. Salguero, *APL Mater.* **6**, 26602 (2018).
11. S. Conejeros, B. Guster, P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell, *Chem. Mater.* **33**, 5449 (2021).
12. С. Г. Зыбцев, Н. Ю. Табачкова, В. Я. Покровский, С. А. Никонов, А. А. Майзлах, С. В. Зайцев-Зотов, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 36 (2021).
13. M. A. Bloodgood, Y. Ghafouri, P. Wei, and T. T. Salguero, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 173103 (2022).
14. A. Zettl, C. M. Jackson, A. Janossy, G. Gruner, A. Jacobsen, and A. H. Thompson, *Solid State Commun.* **43**, 345 (1982).
15. E. V. Formo, J. A. Hachtel, Y. Ghafouri, M. A. Bloodgood, and T. T. Salguero, *Chem. Mater.* **34**, 279 (2022).
16. P. Stadelmann, *Microsc Microanal.* **9**, 60 (2003).
17. L. Palatinus, P. Brazda, M. Jelinek, J. Hrdá, G. Steciuk, and M. Klementova, *Acta Crystallogr. B* **75**, 512 (2019).
18. I. N. Trunkin, I. G. Gorlova, N. B. Bolotina, V. I. Bondarenko, Y. M. Chesnokov, and A. L. Vasiliev, *J. Mater. Sci.* **56**, 2150 (2021).