Письма в ЖЭТФ, том 119, вып. 12, с. 917 – 924

Новый политип вискеров NbS_3: от простого к сложному[1)]

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 NbS_3 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 TaS_3 (в обоих синтезированных политипах), $NbSe_3$ и NbS_3. До конца 1-й декады XXI в. большинство исследований было посвящено триклинной фазе, NbS_3-I, поскольку синтезированные образцы NbS_3 чаще всего относились именно к этой фазе [1, 3]. Фаза I кристаллизуется в моноклинной решетке с осью моноклинности **b**, но изучена по рентгеновским данным в триклинной группе P-1 [4]. Связанные по основаниям тригональные призмы из атомов серы вытянуты вдоль оси **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 NbS_3-I содержит фрагменты двух проводящих каналов, составленные каждый из двух призм, т.е. 4 формульные единицы NbS_3 ($Z = 4$).

В последние 15 лет акцент в исследованиях NbS_3 переместился на моноклинную фазу, NbS_3-II [3, 5], во многом благодаря выяснению условий синтеза этой фазы [6]. Легкость расщепления вискеров NbS_3 свидетельствует о высокой анизотропии их структуры. Вероятно, с этим связаны рекордные значения T_P, $T_{P1} = 360$ K и $T_{P0} = 460$ K, наблюдаемые в NbS_3-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, несоразмерными периодам кристаллической решетки. Доказательством формирования ВЗП служат сателлитные рефлексы, наблюдаемые на дифракционных

[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 $\mathbf{q}_0$.

картинах и связанные векторами $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ с основными рефлексами [1–3, 9].

Еще один переход происходит при $T_{P2} = 150\,\mathrm{K}$. 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 NbS_3-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 NbS_3-II укорочен вдвое по сравнению с периодом NbS_3-I.

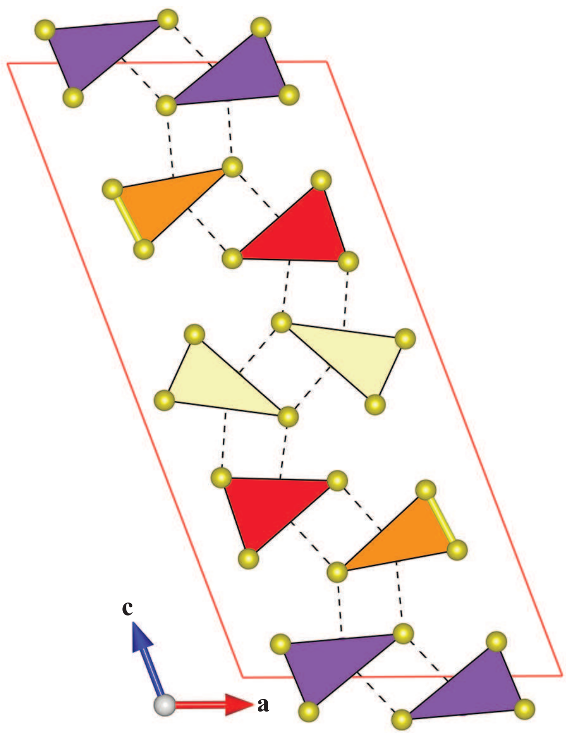

Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка структуры NbS_3-II в проекции на плоскость (010) по данным [5]. Кружками показаны атомы S. Разными цветами обозначены пары тригонально-призматических колонок, связанных винтовой осью. Связи Nb-S между атомами из соседних колонок с длинами 2.55–2.72 Å показаны черными пунктирными линиями.

Позже картина была дополнена пятью новыми политипами NbS_3 [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 NbS_3-II по структурному мотиву, однако имеет иные постоянные 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 NbS_3-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 NbS_3 предполагаемой.

В структуре политипа NbS_3-IV [10] гофрированные тригонально-призматические колонки попарно связаны в слои винтовой осью второго порядка 2_1, которая, в отличие от остальных политипов, лежит в плоскости слоев и перпендикулярно осям колонок. Элементарная ячейка NbS_3-IV имеет угол β, близкий к 90°. Слои в структуре размножаются центром инверсии и образуют двухслойную последовательность чередования вдоль оси c.

Элементарная ячейка политипа NbS_3-V [10] аналогична ячейке NbS_3-I, но период b вдвое короче, а симметрия структуры моноклинная.

В доступных литературных источниках нам не удалось найти свидетельства обнаружения сателлитных рефлексов в соединениях NbS_3-IV (если не считать удвоения вдоль оси b) и NbS_3-V.

Кристаллическая структура полиморфной модификации NbS_3-VI [13] похожа как на NbS_3-I, так и на NbS_3-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 NbS_3-VI.

Таким образом, вышеописанные работы выявили несколько политипов NbS_3, причем не во всех политипах были обнаружены сверхструктурные рефлексы. Во всех работах отмечалось, что кристаллическая структура NbS_3 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].

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек политипов NbS_3

# фазы	Пространственная группа	a, нм	b, нм	c, 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]

Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены в двухлучевом 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 NbS_3 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) (Fishione, 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 вискеров методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии (П/РЭМ), включая П/РЭМ высокого разрешения, и электронной дифракции (ЭД) показали присутствие нескольких политипов NbS_3, а именно, NbS_3-I, NbS_3-II, NbS_3-IIa и нового политипа. Результаты исследования I фазы согласуются с известными данными. Изображения и электронограммы вискера NbS_3-I приведены в качестве дополнения к статье (см. дополнительные материалы, рис. S1).

Чаще всего нам встречались два типа вискеров, которые по своей кристаллической структуре могут быть отнесены к фазам NbS_3-II [5] и NbS_3-IIa [12].

ВР ПЭМ изображения NbS_3 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 B = [010] представлено на рис. 2a, соответствующая электронограмма – на рис. 2b. 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 $\Delta f = 50{-}120$ Å. Для моделирования изображения были использованы позиции атомов и пространственная группа NbS_3-II, полученные в работе [5], но параметры элементарной ячейки были взяты из настоящей работы.

ВР ПЭМ изображение вискера в проекции [001] приведено на рис. 2c, соответствующая электронограмма – на рис. 2d. На электронограмме проявляются сверхструктурные рефлексы. Координаты сверхструктурных рефлексов ($\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ на врезке рис. 2d, 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 NbS_3-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 $+70°$ с шагом $\Delta\alpha = 2°$. 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 NbS_3-II с уточненными параметрами: $a = 0.972(3)$, $b = 0.336(1)$, $c = 1.98(1)$ нм, $\beta = 110.73(2)°$ (табл. 2, нижний ряд в первой строке).

Другая часть исследованных вискеров со структурным мотивом, близким к NbS_3-II, например, об-

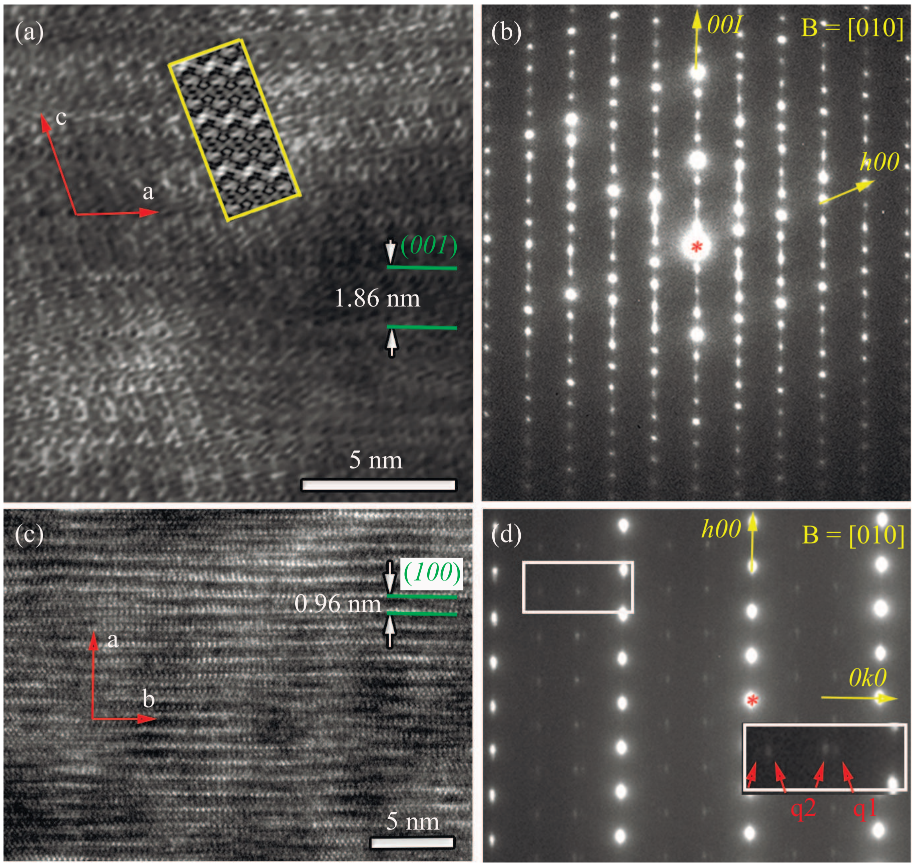

Рис. 2. (Цветной онлайн) Изображения и электронограммы вискера NbS_3-II # 1: (a) – ВР ПЭМ изображение в проекции вдоль оси зоны B = [010] обратной решетки; на вкладке – расчетное изображение фрагмента структуры; (b) – соответствующая электронограмма; (c) – ВР ПЭМ изображение в проекции B = [001]; (d) – соответствующая электронограмма в проекции B = [100]; на нижней вставке – увеличенное изображение области, отмеченной прямоугольником в верхней левой части электронограммы: красными стрелками указаны сверхструктурные рефлексы от двух ВЗП

разец # 2, отличалась высокой плотностью дефектов – в основном микродвойников. Характерное ВР ПЭМ изображение представлено на рис. 3a. Дефекты отчетливо проявлялись на ВР ПРЭМ изображениях с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (рис. 3b). Параметры решетки таких вискеров, определенные по ВР ПЭМ изображениям и электронограммам (рис. 3a–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 IIa [12] (см. табл. 2).

Уточненные параметры фазы NbS_3-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. 3b. Для моделирования изображения и в этом случае были использованы структурные данные NbS_3, полученные в работе [5]. Модель структуры NbS_3-II (рис. 1) с параметрами ячейки, измененными в соответствии с результатами наших исследований, наложена на экспериментальное изображение (рис. 3b). Используя это представление, мы предложили для разновидности политипа NbS_3-IIa модель двойниковой структуры, показанную на вставке рис. 3b (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. 3a) 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. 3c–f) позволило более точно определить параметры a и b. Эти результаты согласуются с дан-

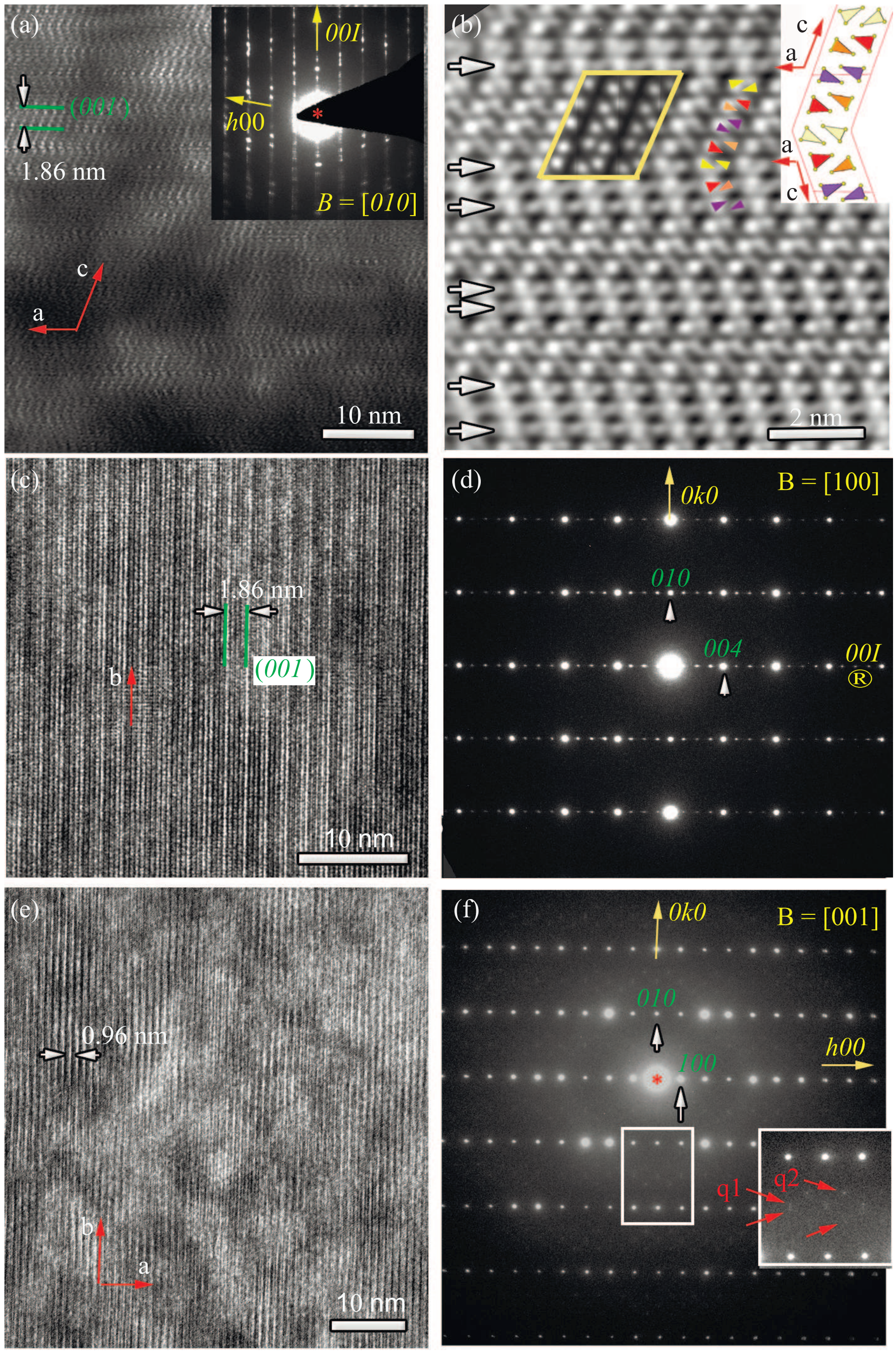

Рис. 3. (Цветной онлайн) Изображения и электронограммы вискера # 2, фазы IIa: (a) – ВР ПЭМ в проекции [010], на вставке – соответствующая электронограмма; (b) – увеличенное темнопольное ВР ПРЭМ изображение: стрелками показаны границы двойников, на вставке в центре – расчетное изображение NbS_3-II; (c) – 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 рефлексы от ВЗП

ными работы [12], в которой отмечено уменьшение параметра a и увеличение параметра c элементарной ячейки в сравнении с политипом NbS_3-II. Фазы NbS_3-II и NbS_3-IIa различаются также положениями сверхструктурных рефлексов на концах векторов $\mathbf{q}_1$ (рис. 2d и 3f, табл. 2). Вектор $\mathbf{q}_2$ одинаков в обоих политипах, а значения вектора $\mathbf{q}_1$ сильно отличаются. Для образца # 2 значения $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ соответствуют

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и сверхструктурных рефлексов

#	a, нм	b, нм	c, нм	β, °	$\mathbf{q}_1$	$\mathbf{q}_2$	$\mathbf{q}_3$	$\mathbf{q}_4$
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		
IIa	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 NbS_3-II по данным электронно-дифракционной томографии приведены на второй строчке.

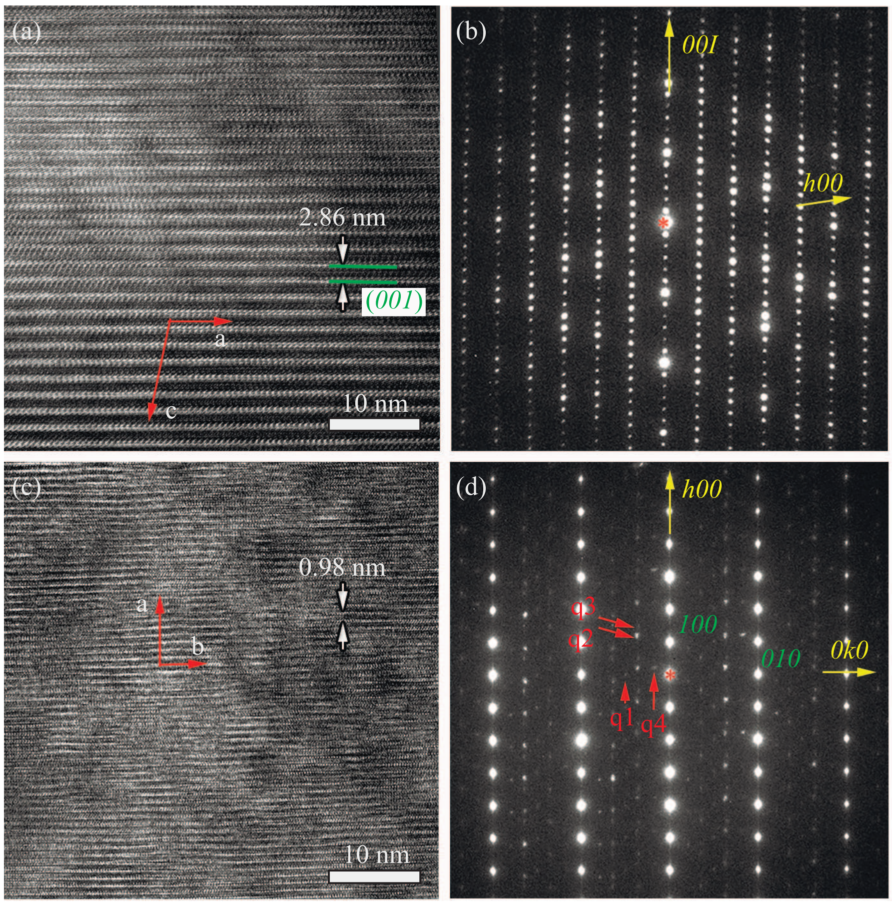

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – ВР ПЭМ изображение вискера # 3 с новым политипом NbS_3-VII и (b) – соответствующая электронограмма в проекции [010]; (c) – ВР ПЭМ в проекции [001] и (d) – соответствующая электронограмма в этой же проекции

результатам работы [12] для фазы NbS_3-IIa, что подтверждает его принадлежность к этой фазе. Можно 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 Kα на пик Nb Lα.

Помимо трех ранее известных был обнаружен новый политип NbS_3-VII (образец # 3). Его ВР ПЭМ изображения и электронограммы в двух проекциях представлены на рис. 4. Как показали оценки межплоскостного расстояния по изображениям (рис. 4a, c) и электронограммам (рис. 4b, d), параметр c моноклинной элементарной ячейки в этом политипе неожиданно большой – $c = 2.94$ нм. Аномальное значение имеет и угол моноклинности $\beta = 104°$. Остальные параметры близки к политипу NbS_3-II (см. табл. 2). В NbS_3-VII наблюдаются четыре системы сверхструктурных рефлексов от ВЗП с волновыми векторами $\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_4$ (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 – NbS_3-II и NbS_3-I. Предполагаемая модель структуры, совмещенная с изображением, приведена на вставке к рис. 5. Зелеными треугольниками показаны основания призм, в ячейке политипа NbS_3-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.

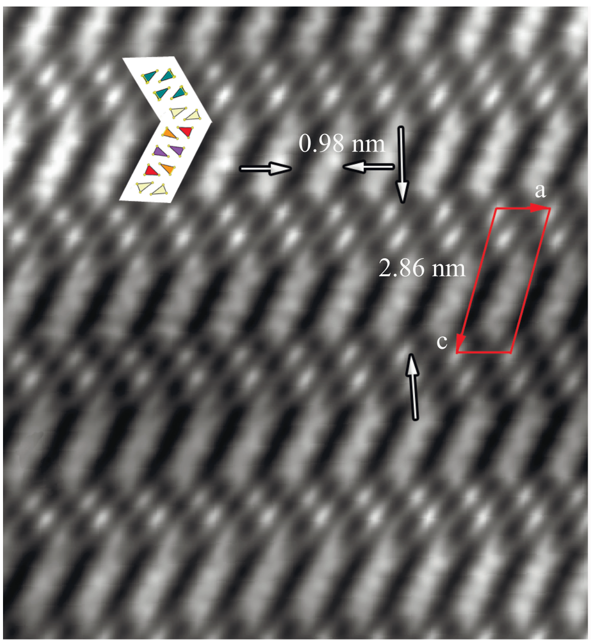

Рис. 5. (Цветной онлайн) Темнопольное изображение нового политипа в проекции [010], полученное методом ПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы после фильтрации. Модель структуры, составленная из тригональных призм, обозначенных различным цветом (аналогично рис. 1 для политипа II) и 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: NbS_3-I, NbS_3-II, NbS_3-IIa и новый политип NbS_3-VII. Установлено, что политипы NbS_3-II и NbS_3-IIa несколько различаются параметрами элементарной ячейки и координатами сверхструктурных рефлексов, ответственных за ВЗП. По-видимому, различие NbS_3-II и NbS_3-IIa связано с дефектной структурой: в политипе NbS_3-IIa наблюдается исключительно высокая плотность дефектов – двойников и дефектов упаковки.

Наиболее удивительным результатом стало наблюдение нового политипа NbS_3-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 NbS_3-II и NbS_3-I и отличается многообразием ВЗП.

Обобщая полученные к настоящему времени результаты структурных исследований политипизма NbS_3, 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 NbS_3 к исследованиям проводились С. Г. Зыбцевым в рамках Госзадания Института радиотехники и электроники Российской академии наук. Съемка 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. Jellinek, 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. Zybtsev, 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. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **95**, 35110 (2017).
8. S. G. Zybtsev, 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. Hrda, 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).