

Разработка прецизионного метода
определения параметров элементарной
ячейки для монокристалльного
дифрактометра, оснащенного двумерным
детектором

Кудрявцев А.Л.

25 мая 2025 г.

Содержание

1	Введение	4
1.1	Параметры элементарной ячейки	4
1.2	Методы измерения	5
1.3	Двумерные детекторы	6
1.4	Мотивация разработки методики	7
2	Обзор методов	8
2.1	Метод Бонда	9
2.2	Модификации метода Бонда	11
2.3	Методы щелей Соллера	11
2.4	Метод четырехкристального спектрометра	12
2.5	Метод компланарных рефлексов	12
2.6	Метод многолучевой дифракции	12
2.7	Методы эталонов	12
2.8	Итог	13
3	Экспериментальная часть	13
3.1	Описание установки	13
3.2	Исследуемые образцы	14
3.3	Описание методики	15
3.3.1	Отбор монокристалла	15
3.3.2	Предварительная съемка	16
3.3.3	Выбор рефлекса	16
3.3.4	Съемка рефлекса	17
3.3.5	Обработка профилей	17
3.3.6	Расчет межплоскостного расстояния	18
3.4	Учет эксцентриситета	18
3.5	Расчет углового размера пикселя	20
4	Обсуждение результатов	21
4.1	Изучение Si	21
4.2	Изучение Ge	21
4.3	Изучение $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$	22

4.4	Оценка и учет эксцентриситета образца Si	23
4.5	Учет эксцентриситета для Si	25
4.6	Учет эксцентриситета для Ge	25

1 Введение

1.1 Параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) — величины, определяющие метрику кристаллической решетки. Они являются одними из основных характеристик кристаллов. В общем случае, их представляют в виде шести различных вещественных величин: трех длин, соответствующим периодам главных направлений кристаллической решетки (a, b, c) и трех углов между этими направлениями (α, β, γ). Однако, благодаря симметрии кристалла, общее число независимых параметров может быть меньше: минимум одна длина a в случае кубической сингонии.

На ПЭЯ кристалла влияет множеством различных факторов, таких как состав, структура, дефектность, температура, давление и другие. Из этого следует, что по изменению ПЭЯ кристалла можно косвенно отслеживать изменение других его характеристик. В общем случае, при значительной разнице в ПЭЯ можно говорить, что кристаллы заметно отличаются, а при достаточной точности измерений и знании того, что может отличаться — дать количественную оценку изменения характеристик кристаллов.

Однако, ПЭЯ зачастую крайне медленно меняется при небольшом изменении указанных величин. Так, например, температурные коэффициенты расширения большинства материалов порядка 10^{-5} K^{-1} . Для твердых растворов же, относительная разница значений ПЭЯ для соответствующих чистых веществ порядка 10^{-2} , и при изменении мольной доли на 10^{-3} , относительное изменение ПЭЯ уже составит порядка 10^{-5} . Похожим образом ситуация обстоит и с прочими величинами. Это происходит из-за того, что при значительном изменении ПЭЯ (больше около нескольких процентов), кристалл обычно переходит в другую фазу, или теряет кристаллическую структуру, и понятие ПЭЯ для него теряет смысл. Поэтому при использовании ПЭЯ для измерения косвенно связанных с ним характеристик, необходима высокая точность измерений.

Хотя, технически правильнее будет говорить не о точности, а о «прецизионности» измерений, от английского *precision*. Разница в этих терминах заключается в разных ошибках, которым они соответствуют. Высокая точ-

ность означает, что полученные значения мало отличаются от истинного значения, а высокая прецизионность — то, что полученные значения мало отличаются друг от друга. Можно сказать, что для точных результатов систематическая ошибка значительно меньше случайной, а для прецизионности наоборот — случайная меньше систематической. В описанном выше случае, систематическая ошибка практически не будет влиять на получаемые результаты, ведь обычно приходится оценивать относительную разницу величины ПЭЯ.

1.2 Методы измерения

Наконец, стоит рассказать о самих методах измерения ПЭЯ. Самые эффективными и распространенными для этого являются различные дифракционные методы: рентгеновские, нейтронные и электронные. Среди них самым доступным и неприхотливым является именно рентгеновская дифракция, и только она будет рассматриваться в дальнейшем. Основным уравнением, позволяющим, зная длину волны λ излучения и угол дифракции 2θ , получить межплоскостные расстояния в кристалле d является уравнение Вульфа-Брэгга 1.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

Установками, на которых она реализуется являются обычно лабораторные дифрактометры и специализированные станции синхротронного излучения (СИ). Между ними, конечно, есть принципиальная разница в источнике излучения, но общая схема установки у них одинакова. Они состоят из:

- Источника излучения
- Исследуемого образца
- Детектора излучения

В добавок к этому, каждый из этих компонентов них может быть механизирован, то есть регулируемые изменения положения и ориентации в пространстве. В качестве примера, лабораторные монокристалльные дифрактометры обычно оснащаются гониометром, с помощью которого возможно

точное вращения кристалла. Так же может быть и механизирован и детектор: может регулироваться расстояние между ним и образцом, а также сам детектор обычно можно вращаться вокруг образца. Перемещение же источника возможно только для рентгеновских трубок, и это обычно реализуется в порошковых дифрактометрах.

Рентгеновские дифракционные методы отличаются между собой, и один из способов их классификации — по виду образца: монокристалльные, поликристалльные, порошковые, тонкопленочные и другие. Стандартным способом точного измерения ПЭЯ веществ сейчас является порошковая дифракция, тогда как монокристалльная используется в основном для проведения рентгеноструктурного анализа и определения структуры. Может показаться странным, но данные о ПЭЯ, получаемые сейчас из рентгеноструктурного анализа по монокристалльной дифракции часто являются менее достоверными и воспроизводимыми, чем порошковые данные [1]. Это связано, в основном, с использованием двумерных детекторов вместо точечных.

1.3 Двумерные детекторы

Двумерные, или по-другому матричные детекторы используют полупроводники для регистрации рентгеновских квантов. Есть три основных типа таких детекторов: CCD, CMOS и HPAD [2].

CCD, или *charge-coupled device* — это прямые аналоги матриц, используемых для съемки в видимом диапазоне. Рентгеновские кванты попадая на сцинтиллятор детектора преобразуются в фотоны, которые затем преобразуются фотодиодом в электроны и собираются в потенциальные ямы, называемые пикселями детектора. Затем этот заряд автоматически измеряется электроникой и получается двумерное изображение, на котором интенсивность каждого пикселя напрямую связана с зарядом, накопленным в яме.

CMOS, или *complementary metal-oxide-semiconductor* — это по-сути усовершенствованная версия CCD-матрицы. Главное отличие их в том, что в CMOS рядом с каждым пикселем детектора располагается небольшая электронная схема, обрабатывающая получаемый сигнал, усиливая его и нормализуя. Это делает данные более достоверными, уменьшая ошибки, но увеличивает размеры пикселя, а также уменьшает активную площадь

потенциальной ямы для электронов, что в свою очередь уменьшая общую чувствительность детектора.

HPAD, или *hybrid pixel array detector* принципиально отличается от предыдущих двух. Они основываются на технологии регистрации высокоэнергетических фотонов в физике высоких энергий. По-сути это матрица из полупроводниковых счетчиков рентгеновских фотонов. В каждом таком счетчике каждый фотон напрямую в полупроводнике преобразуется в электрон-дырочные пары без промежуточного преобразования в фотоны видимого диапазона. Такие детекторы точнее, быстрее и эффективнее тех, что используют сцинтилляторы.

1.4 Мотивация разработки методики

Теперь учитывая то, что технологии детектирования рентгеновского излучения стремительно развились по сравнению с точечными детекторами, а точность определения ПЭЯ оставляет желать лучшего, то значит, что проблема монокристалльной дифракции может заключаться в плохой технике эксперимента или обработке данных. Матричные детекторы позволяют значительно увеличить объемы собираемых данных, и за короткое время можно «просканировать» все обратное пространство кристалла. Но в то же время качество снимаемых рефлексов при этом неумолимо страдает. После съемки полученные пики как-то обрабатываются программами, работающими как «черный ящик», и они же выдают значения ПЭЯ. В процессе, могут уточняться инструментальные параметры прибора, и весь набор координат пиков по-сути аппроксимируется с помощью метода наименьших квадратов (МНК). Такой подход, и дает плохую точность определения ПЭЯ при монокристалльной дифракции и использовании двумерных детекторов.

Для точного определения межатомных расстояний после расшифровки структуры кристалла, важны не только относительные координаты атомов в ячейке (x, y, z) , а также и ПЭЯ, причем с относительной точностью не хуже координат. Поэтому метод, который бы позволил без больших затрат точно определять ПЭЯ на первом этапе рентгеноструктурного анализа (РСтА) с тем же образцом и на той же установке позволил бы улучшить результаты РСтА.

Также точный метод определения ПЭЯ можно использовать и в обратную сторону. Хорошо измерив их на одном приборе, можно использовать тот же кристалл на другом приборе для его калибровки, тем самым более объективно сравнивать результаты, получаемые на двух разных установках.

Все написанное выше является мотивацией к теме работы — разработке прецизионного метода определения ПЭЯ для малых монокристаллов на установках, оснащенных матричным детектором. Малость монокристалла возникает из-за требования схожести образца с тем, что используется в РСтА.

2 Обзор методов

Перед разработкой самой методики были изучены обзорные статьи [3, 4] с целью поиска базового метода, на котором можно будет построить желаемую методику. В указанных обзорах приводятся различные рентгеновские дифракционные методы измерения и уточнения ПЭЯ. Их все можно разбить на три группы:

- Полихроматические методы (метод Лауэ)
- Методы с монохроматичным, но широко расходящимся пучком (метод косселевских проекций)
- Методы с монохроматичным и коллимированным пучком.

Среди них выбирался тот, который можно адаптировать под стандартный лабораторный монокристалльный дифрактометр. Такой дифрактометр предполагается оснащенный:

- Рентгеновской трубкой с хорошо коллимированным пучком
- Как минимум однокружным гониометром для образца
- Матричным детектором с регулируемым углом поворота вокруг образца

Таким образом, в рассмотрении остаются только методы, использующие монохроматическое и коллимированное излучение, так как используемое в лабораторных дифрактометрах характеристическое излучение можно считать монохроматическим, относительно фонового тормозного.

2.1 Метод Бонда

В первую очередь из этих методов выделяется метод Бонда. Он является простым, безэталонным, универсальным, и позволяющим получить хорошую точность, вплоть до 10^{-6} .

В оригинальном исполнении схема Бонда [5] представляет собой однокристальный спектрометр. В качестве источника используется микрофокусная рентгеновская трубка с коллиматором в виде пары пластин дающих расходимость первичного пучка около $0.8'' = 0.013^\circ$. Кристалл — это ориентированная полированная пластина из монокристаллического кремния, значительно превосходящая размерами первичный пучок. Для поддержания постоянной температуры в 24.7°C образца при этом используется водяное охлаждение. Кристалл был закреплен на гониометре, позволяющим регулировать угол наклона кристалла и вращать его в одной плоскости ω с точностью до $1''$. В качестве детекторов использовались два счетчика гейгера, которые являются по-сути точечными детекторами. Детекторы могли вращаться вокруг той же плоскости, что и кристалл.

Само измерение ПЭЯ в схеме Бонда выглядит так:

1. Выбирается плоскость кристалла, отражение от которой будет измеряться
2. Отражающая плоскость выставляется перпендикулярно первичному пучку
3. Детектор устанавливается под углом, чтобы зарегистрировать отражение от плоскости
4. Измеряется зависимость интенсивности на детекторе от угла поворота ω кристалла вблизи отражающего положения (кривая качания)
5. Из полученной зависимости определяется угол ω_1 при котором достигается максимум интенсивности на детекторе

6. Предыдущие три шага повторяются для симметричного положения детектора и определяется второй угол ω_2
7. Угол дифракции вычисляется как $2\theta = 180^\circ - |\omega_1 - \omega_2|$

Затем уже значения межплоскостных расстояний вычисляются из уравнения Вульфа-Брэгга 1, и зная индексы Миллера отражающих плоскостей и сингонию кристалла это позволяет вычислить наконец и значения ПЭЯ.

При определении угла 2θ по такой схеме исключаются ошибки, связанные с:

- Смещением образца (эксцентриситетом)
- Поглощением в кристалле
- Положением нуля гониометра

Другие же ошибки имеют незначительное влияния и для них есть выражения, позволяющие вводить поправки для их ликвидации. Список источников этих ошибок:

- Неточное выведение отражающей плоскости параллельно оси вращения ω
- Расходимость первичного пучка
- Отклонение первичного пучка от плоскости ω
- Преломление в кристалле
- Фактор Лоренца-поляризации
- Ошибка измерения угла

В оригинальной работе Бонда ему удалось достигнуть относительной погрешности определения ПЭЯ около нескольких частей на миллион, то есть порядка 10^{-6} .

2.2 Модификации метода Бонда

Схема Бонда была адаптирована и для изучения малых монокристаллов [6, 7]. Для этого было предложено дополнительно измерять угол отражения от фриделевской пары выбранной плоскости. Углы ω для фриделевской пары плоскостей отличаются в таком случае на 180° , и это позволяет уменьшить ошибку калибровки гониометра. Остальные ошибки, которые уменьшаются за счет учета ассиметричности кривой качания. Она смещает получаемое при измерении значение угла ω , но при использовании фриделевской пары, это смещение в оказывается преимущественно направлено в разные стороны. Таким образом, полусумма углов ω для фриделевской пары плоскостей позволяет в среднем уменьшить погрешность определения ПЭЯ.

Для трехкружного гониометра возможно использование методики измерения от одной плоскости уже для 8 различных углов гониометра [8]. В такой схеме можно еще больше ошибок, связанных со смещением образца от точки сведения осей гониометра, а также он позволяет определить нулевые положения гониометра. Для реализации этого метода даже была написана специальная программа, которые позволяют калибровать дифрактометры с трехкружными гониометрами и точечными детекторами [9].

2.3 Методы щелей Соллера

В работе [10] предлагается метод, использующий всего одно отражающее положение кристалла, но при этом получаемая точность оказывается не хуже чем в методе Бонда, то есть порядка 10^{-6} . Угол дифракции же в нем измеряется с помощью щелей Соллера.

В схеме метода сначала кристалл и детектор выводятся в отражающее положение, при котором наблюдается максимальная интенсивность диффрактированного луча. После этого на гониометр устанавливаются щели Соллера, и измеряется угол между их положениями на гониометре, в которых наблюдается максимальная интенсивность.

Из-за использования щелей Соллера, этот метод оказывается невосприимчивым к центрировке образца и в нем можно использовать источник с большой расходимостью. По сравнению с методом Бонда же он более

сложный и требует больше специального оборудования для реализации.

2.4 Метод четырехкристального спектрометра

Похожий метод измерения угла [11] использует два кристалла для монохроматизации первичного пучка и один на дифрагированном пучке. Этот метод так же как и использующий щели Соллера невосприимчив к центрировке образца. Из его недостатков можно отметить, что требует серьезной модификации установки и тщательной юстировки.

2.5 Метод компланарных рефлексов

Этот метод [12] возможен только для кристаллов, в которых угол между определенными плоскостями однозначно определяется индексами Миллера и не зависит от экспериментально определенных параметров. При этом измеряется малый угол, на который нужно повернуть кристалл, чтобы вместо отражения от одной плоскости, появилось отражение от второй. Из-за малого угла поворота, условия съемки практически неизменны для двух отражающих положений, что позволяет свести ошибки, связанные с ними к минимуму. Этот метод также обладает высокой точностью, на уровне 10^{-6} .

2.6 Метод многолучевой дифракции

Многолучевая дифракция возникает, когда две или более плоскостей оказываются в отражающем положении одновременно. При этом возможно наблюдение рефлексов, запрещенных кинематической теорией дифракции. Такое явление впервые наблюдалось Реннингером [13] и было названо им *Umweganregung* или «окольным возбуждением». Пики, возникающие в при многолучевой дифракции, получаются более узкими, чем обычные, и поэтому их положение можно измерять более точно.

2.7 Методы эталонов

Методы эталонов предполагают определение межплоскостных расстояний опираясь не на известную длину волны, а на хорошо известные ПЭЯ

эталонного кристалла. Вообще, эталоны могут использоваться неявно для калибровки дифрактометра, или явно в виде дополнительных, используемых одновременно с образцом кристаллов. Может быть применен внутренний эталон как в порошковой дифракции, где в исследуемый образец добавляются кристаллы эталонного и снимается дифракционная картина их обоих одновременно. Использование эталонов само по себе не является конкретной схемой эксперимента, а говорит о внедрении в него дополнительного источника информации. Явное использование эталонов для измерения ПЭЯ никак не будет использоваться для разработки методики, так как это достаточно сложно и не подходит под поставленные условия.

2.8 Итог

Среди всех перечисленных методов в итоге был выбран самый первый — метод Бонда. Его простота и универсальность оказываются очень привлекательными и поэтому должны сделать итоговую методику более доступной.

3 Экспериментальная часть

3.1 Описание установки

Рентгенографические эксперименты проводились на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture.

- Микрофокусная трубка Incoatec $I\mu S$ 3.0
 - $\text{Cu}K\alpha$ и $\text{Mo}K\alpha$ излучение
 - Монохроматизация и коллимация с помощью многослойных зеркал Монтеля
 - * Диаметр пучка 110 мкм
 - * Расходимость пучка 0.3°
- Двумерный детектором PHOTON III
 - Разрешение 768×1024 пикселей

- Размер пикселя 135×135 мкм²
- Ручная установка расстояния до образца
- Трехкружный гониометр FIXED-CHI
 - Угол χ фиксирован и равен 54.7112°
 - Паспортная воспроизводимость установки углов 0.0001°
 - Паспортная точность установки углов не указана, но согласно результатам измерения эталонного образца на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащённом аналогичным гониометром, она не хуже 0.005°
- Температурная приставка Oxford Cryostream 800Plus
 - Стабильность поддержания температуры 0.2 К
- Управление прибором средствами программного пакета APEX3 [14].

Необходимо отметить, что из-за расположения трубок область доступных углов для детектора оказывается ограниченной. Для использовавшегося расстояния от образца до детектора около 130 мм, угол $2\theta_D$ не мог превосходить примерно 100° .

Значения характеристических длин волн, использованных в этой работе приведены в таблице 3.1.

Анод	$K\alpha_1$, Å	$K\alpha_2$, Å
Cu [15]	1.54059290 (50)	1.54442740 (50)
Mo [16]	0.70931715 (41)	0.713607 (12)

Таблица 1: Используемые значения характеристических длин волн

3.2 Исследуемые образцы

Для определения точности методики были использованы эталонные монокристаллы Si и Ge.

Изученный монокристалл Si имел линейные размеры примерно 50 мкм. Он является осколком кристалла, который ранее был исследован на однокристалльном спектрометре [17]. Значение $a = 5.430933(12)$ Å там было

получено с использованием значение длины волны $\lambda_{\text{Cu}K\alpha_1} = 1.540562 \text{ \AA}$. При пересчете на более точное значение из 3.1, эталонное значение ПЭЯ для Si

$$a_{\text{Si}} = 5.431042(12) \text{ \AA}.$$

Изученный монокристалл Ge также был размером около 50 мкм. ПЭЯ Ge уточняли несколько раз методами однокристалльного спектрометра, многократных отражений и многолучевой дифракции: сводка данных приведена в [17]. Значения ПЭЯ Ge лежат в интервале от $5.65776(2) \text{ \AA}$ до $5.657837(15) \text{ \AA}$, среднее значение 5.65779 наиболее близко к $5.657772(10) \text{ \AA}$ [18]. Пересчет с использованием более точного значения длины волны приводит к

$$a_{\text{Ge}} = 5.657885(10) \text{ \AA}$$

Также с целью определения однородности продукта синтеза был изучен твердый раствор $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Для этого было отобрано 5 различных монокристаллов. Для каждого из них был проведен РСтА и измерение ПЭЯ по разработанной методике.

3.3 Описание методики

Первое описание методики дано в статье [19]. Общая схема проведения измерений выглядит примерно так:

1. Отбор монокристалла
2. Предварительная съемка
3. Выбор рефлекса
4. Съемка рефлекса
5. Обработка профилей
6. Расчет межплоскостного расстояния

3.3.1 Отбор монокристалла

Отбор монокристалла проводится так же, как и для РСтА. Монокристалл выбирается так, чтобы не превосходить размера первичного пучка.

В нашем случае оптимальный размер равен приблизительно 50 мкм.

3.3.2 Предварительная съемка

Предварительная съемка проводится с целью определения ориентации кристалла, его дифракционного класса и получения данных об интенсивности рефлексов.

Сама съемка состоит серии полных сканирований при вращении вокруг оси φ с шагом 0.5° для при фиксированном угле ω . Три таких сканирования выполняются при углах детектора $2\theta_D = -45^\circ, 0^\circ, 45^\circ$ при фиксированном расстоянии до образца $D \approx 70$ мм.

Обработка снимков и получение ориентации производится в программе APЕХ3. На выходе программы получается файл формата r4p, где информация об ориентации кристалла содержится в виде UB матрицы [20].

3.3.3 Выбор рефлекса

Выбор рефлекса для съемки происходит так, чтобы погрешность измерений была минимальной. Основными критериями в таком случае оказываются наибольшие угол 2θ и интенсивность рефлекса. При этом необходимо учитывать геометрию установки, так как не все рефлексы оказывается возможно вывести в отражающее положение для двух симметричных положений в экваториальной плоскости.

Средствами программы APЕХ3 производить такой перебор рефлексов неэффективно и крайне проблематично, так как программа рассчитывает для одного рефлекса максимум только одну пару углов (φ, ω) из двух возможных в общем случае. Поэтому была специально написана программа [21] для перебора всех рефлексов, расчета для них углов гониометра и отбора случаев когда в оказывается возможным вывести рефлекс в два симметричных положения, а также когда доступна для выведения и его фриделевская пара.

Программа позволяет находить среди множества плоскостей, связанных симметрией такие, которые можно вывести в отражающее положение хотя бы при одном (из двух симметричных) положений детектора. Для этого используется информация о текущей ориентации кристалла на гониометре, т.е. r4p-файл, в котором находится матрица ориентации UB и

предварительные значения ПЭЯ. Используя известную длину волны, размеры пикселя, расстояние до детектора, и другие неизменные параметры прибора, программа вычисляет углы гониометра (φ, ω) , необходимые для выведения каждой плоскости в отражающее положение на экваториальную плоскость. В каждом случае проверяются геометрические ограничения прибора. Полученная информация для всех подходящих рефлексов собирается в таблицу Excel, ее можно проанализировать и провести отбор.

3.3.4 Съемка рефлекса

Съемка рефлекса представляет собой сканирование при вращении вокруг оси ω в диапазоне $\pm 2^\circ$ относительно рассчитанного значения ω для отражающего положения. Время съемки выставлялось таким, чтобы максимум на профиле пика составлял не менее 10000 имп.

В программе APXH3 невозможно выставить время съемки больше 10 мин., поэтому для достижения последнего условия производились несколько одинаковых съемок по 10 мин. пока не будет достигнута требуемая интенсивность.

3.3.5 Обработка профилей

Обработка профилей состоит из нескольких этапов, по завершению которых можно рассчитать межплоскостное расстояние. Реализована она была тоже в виде программы [21].

На входе она использует r4p-файл и информацию о примерном положении центра детектора (результат юстировки, прямое определение, калибровка). Из экспериментального фрейма вырезается центральная область $X = \pm 30$ пикс., $Y = \pm 15$ пикс., в которой, исходя из условия $2\theta_D \approx 2\theta$, должен находиться искомый рефлекс. Медианное значение интенсивности принимается за начальное значение фона. Пиксели с интенсивностью больше заранее заданной принимаются за "горячие пиксели" и их значения приравниваются среднему значению по 8 соседним пикселям. После учета горячих пикселей максимум интенсивности в выбранной области назначается примерным положением $K\alpha_1$ -составляющей. Далее, исходя из значений D и 2θ рассчитывается положение $K\alpha_1$ -составляющей и обе точки смещаются так,

чтобы теоретическое положение $K\alpha_1$ совпадало с координатами найденного максимума интенсивности. Аппроксимация дублета проводится двумя независимыми функциями 2D-Gauss, т.е. без закрепления междублетного расстояния и соотношения интенсивностей составляющих 2/1. Направлениями главных осей берутся вдоль координат детектора X и Y детектора. В наших экспериментах именно функция 2D-Gauss наиболее хорошо описывала форму пика при минимальном числе уточняемых параметров: координаты максимума, полуширины (ширина на половине высоты, FWHM) в направлениях X и Y , и интегральная интенсивность.

3.3.6 Расчет межплоскостного расстояния

Для достаточно малой разницы координат рефлексов искомый угол дифракции можно рассчитать по формуле

$$2\theta = 2\theta_D - \frac{\gamma}{2}(X_+ - X_-), \quad (2)$$

где γ — угловой размер пикселя в точке детектирования рефлекса, X_- , X_+ — координаты рефлексов при отрицательном и положительном углах детектора. В формуле $2\theta_D$ предполагается положительным. Знак перед разницей координат рефлексов зависит от направления координаты X детектора и направлением положительного вращения детектора вокруг оси $2\theta_D$. Если они направлены в разные стороны, то знак “—”, если в одну, то “+”. В нашей установке направления выбраны так, что перед разницей должен быть “—”.

3.4 Учет эксцентриситета

Дополнительная съемка фриделевских пар позволяет учитывать эффект смещения кристалла при вращении вокруг оси ω . Так как рефлекс при съемке выводится в экваториальную плоскость, то угол ω для фриделевской пары изначального рефлекса отличается на 180° . Так как при повороте на 180° положение кристалла как бы отражается относительно оси ω , то среднее значение координат рефлексов в этих двух положения будет соответствовать положению кристалла ровно на оси ω 1.

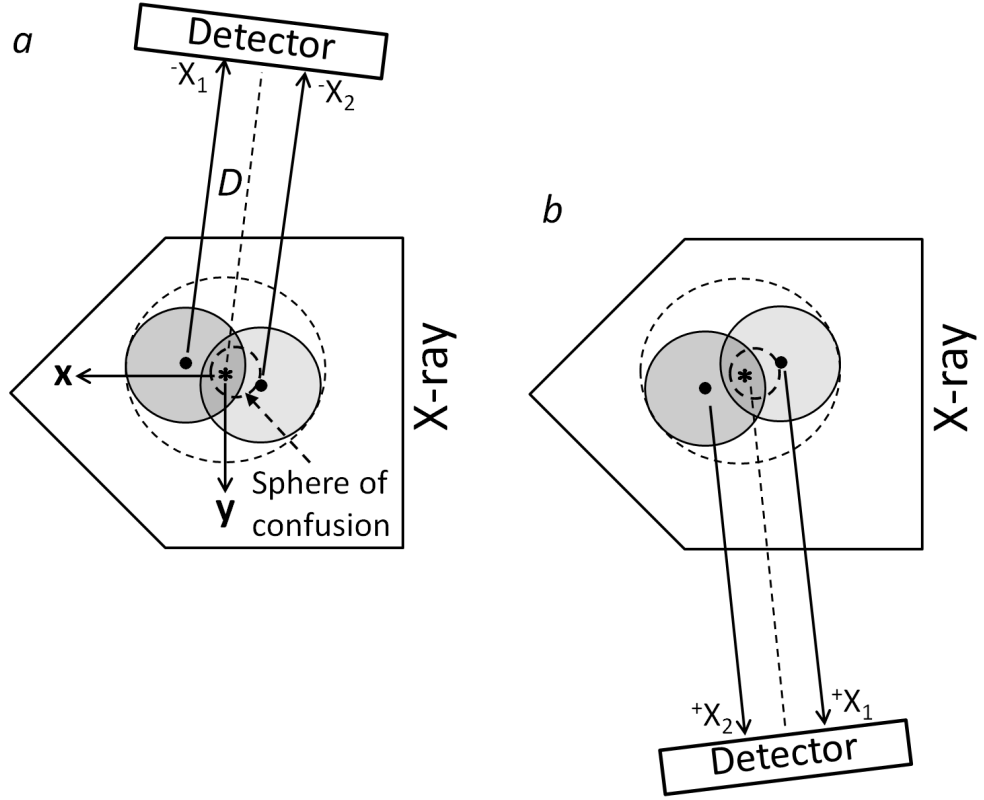


Рис. 1: Схемы эксперимента для учета эксцентриситета образца, связанного с поворотом вокруг оси ω (ось ω идет перпендикулярно плоскости чертежа, выход показан звездочкой). *a* — показаны два положения образца (условные центры обозначены жирными точками), при которых проводятся съемки рефлексов и определяются положения максимумов — X_1 и X_2 . Окружность меньшего диаметра соответствует сфере сведения, большая окружность (выделена пунктиром) ограничивает область расположения образца. Показана система координат: направление x проходит через ось ω в направлении первичного пучка (условно показано, что в общем случае x не совпадает с максимумом первичного пучка); y — направление перпендикулярное x и лежащее в экваториальной плоскости. Направление z совпадает с осью ω . *b* — схема для симметричного положения детектора.

Таким образом измерение фриделевской пары позволяет использовать уточненное значение координат рефлекса

$$X_{true} = \frac{1}{2}(X + X_{frid})$$

где X, X_{frid} — координаты обычного рефлекса и его фриделевской пары соответственно. Подставляя это в формулу 2 получим

$$2\theta = 2\theta_D - \frac{\gamma}{4}(X_+ + X_{+frid} - X_- - X_{-frid}). \quad (3)$$

3.5 Расчет углового размера пикселя

Зная линейные размеры пикселя P и расстояние до центра детектора D можно с хорошей точностью рассчитать угловой размер пикселя как

$$\gamma = \frac{P}{D}. \quad (4)$$

В нашем случае $P = 135$ мкм, а расстояние D , указываемое прибором $D = 128.53$ мм.

Однако значение D , которое показывает прибор, всегда можно поставить под сомнение. Правильнее провести калибровку положения детектора, например, согласно методике [22]. Для этого съемка эталонного монокристалла Si была проведена путем ω -сканирования интервалов 10° в области углов 200° при пяти положениях кристалла по углу φ (шаг 10°). Обработка полученных фреймов проведена по программе SearchXY [22]. В результате получено значение $D = 128.21$ мм. Развороты детектора в наших экспериментах можно не учитывать из-за их малости и так как регистрация рефлексов проводится центральной областью детектора.

Полная калибровка занимает достаточно много времени и не всегда целесообразна. Другой подход к определению γ основан на съемке одного и того же рефлекса при двух угловых положениях детектора. Так, рефлекс $(11\bar{3}1)$ эталонного монокристалла Si был снят при $2\theta_D = 96.4^\circ, 97.0^\circ$. Смещение рефлекса ΔX позволяет провести вычисление γ по формуле

$$\gamma = \frac{\Delta 2\theta_D}{\Delta X} \quad (5)$$

Отметим, что такой подход позволяет проводить измерения при минимальных отклонениях рефлекса от центра детектора. Полученное значение идеально совпадает с результатом, полученным по результатам полной калибровки. Итоговое значение, использовавшееся далее

$$\gamma = 0.06033^\circ$$

4 Обсуждение результатов

4.1 Изучение Si

Измерение проводилось в нескольких переустановках образца и разных расстояниях D и углах $2\theta_D$. Также для оценки возможности использования рефлексов отстоящих от центра детектора съемка фриделевской пары $(\bar{9}71)/(9\bar{7}\bar{1})$ была проведена при положении детектора $2\theta_D = \pm 97.5^\circ$, что является крайним положением для $D = 128.5$ мм, которое отличается от идеального почти на 0.8° . Исследование фриделевской пары $(3\bar{3}1)/(\bar{3}3\bar{1}\bar{1})$ показало разницу координат Y всего 4 пикс. Среднее значение отклонение экспериментально полученных значений 2θ от эталонных составило 0.0003° , а среднее значение ПЭЯ отличается от эталонного на 0.0001 \AA . Относительная погрешность определения d и ПЭЯ составила 5×10^{-5} .

4.2 Изучение Ge

На монокристалле Ge проводили контроль воспроизводимости установки образца и детектора. Для этого было выполнено несколько переустановок образца, в том числе с коррекцией ориентации кристалла, изменением D и угла $2\theta_D$. При $D = 138.6$ мм изучены рефлексy $(5\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ и $(1\bar{1}\bar{1}\bar{5})$ с существенно отличными углами выведения в отражающее положение (φ, ω) . Для оценки возможности использования рефлексов, значительно отстоящих от центра детектора, съемка рефлекса $(7\bar{7}\bar{7})$ была проведена при двух разных значениях $2\theta_D$. Причем положение $\pm 99.9^\circ$ отличалось от идеального почти на 1° . Исследование фриделевской пары $(3\bar{3}11)/(\bar{3}3\bar{1}\bar{1})$ показало хороший уровень точности выведения рефлексов на экваториальную плоскость: разница координат Y не превысила ≈ 7 пикс., что составляет $\approx 0.4^\circ$. В результате обработки профилей рефлексов были получены координаты максимумов и по формуле 2 определены углы 2θ , а из них рассчитаны значения d и ПЭЯ. Среднее отклонение полученных значений 2θ от теоретических составило 0.004° , что соответствует точности гониометра. Если ориентироваться на полученную величину, то относительная погрешность определения межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 6 \times 10^{-5}$. Таким образом, абсолютную погрешность определения ПЭЯ для Ge можно оценить

как 0.0003 Å. Среднее значение $a_{\text{Ge}} = 5.6579$ Å отличается от эталонного значения меньше, всего на 0.0001 Å.

4.3 Изучение $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$

При выборе рефлекса, подходящего для уточнения ПЭЯ, мы столкнулись с проблемой оценки его интенсивности из-за хиральности точечной группы симметрии кристалла. Так, например, теоретические значения структурной амплитуды рефлексов (6 8 20) и (8 6 20) соотносятся как 7 к 1. Естественно, предпочтительно использовать наиболее интенсивное отражение. Для решения этой проблемы предварительная съемка кристалла была скорректирована — расстояние D уменьшено до 60 мм, а углы $2\theta_D$ увеличены до $\pm 75^\circ$. В результате были построены сечения обратного пространства, захватывающие область углов $2\theta = [95^\circ \div 100^\circ]$. Сопоставление интенсивностей рефлексов с результатами вычислений программы позволило выбрать оптимальные индексы. По такой схеме было проведено исследование 5 монокристаллов. Значения ПЭЯ лежат в интервале $[10.6902 \div 10.7045]$ Å. Разница крайних значений составляет 0.0143 Å. Это значительно превосходит абсолютную погрешность определения ПЭЯ, равную 0.0007 Å. Таким образом, можно однозначно утверждать, что синтезированный продукт не однороден.

Для оценки соотношения Y/Eu в изученных монокристаллах $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ можно использовать правило Вегарда. Для построения соответствующей прямой были использованы литературные данные [23, 24].

Для проведения РСтА расчет стратегии съемки для накопления полного массива данных производился для каждого кристалла автоматически с учетом его симметрии ($m\bar{3}$) по предварительно определенной матрице ориентации с использованием пакета программ APX3. Далее проводили интегрирование экспериментальных интенсивностей и вводили поправки на поглощение. Структуры решены с помощью программы SHELXT [25] и уточнены с SHELXL [26] в графическом интерфейсе OLEX2 [27]. Параметры атомных смещений были уточнены в анизотропном приближении.

В результате установлено, что все изученные кристаллы изоструктурны и представляют собой твердые растворы $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, причем смешанными оказываются обе позиции металла.

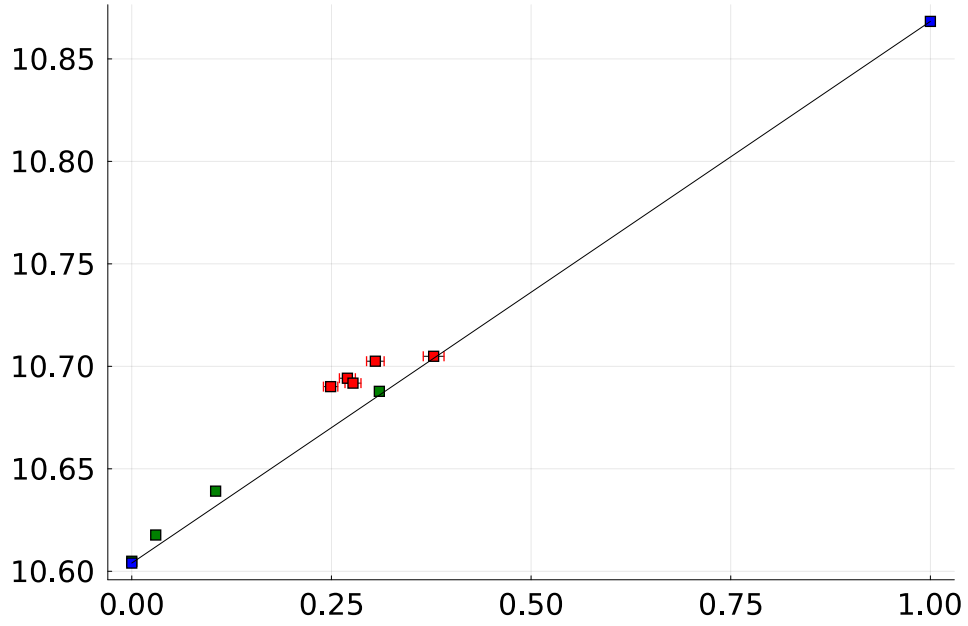


Рис. 2: Зависимость ПЭЯ $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ от мольной доли x .

4.4 Оценка и учет эксцентриситета образца Si

Несмотря на тщательную центрировку образца, в том числе с контрольными разворотами по оси ω , крайне сложно точно определить его центр, особенно при неопределенной форме кристалла. Можно ожидать, что при повороте вокруг оси ω центр образца движется по окружности, а сам образец описывает торообразную поверхность. Подобную картину можно ожидать и при повороте образца вокруг оси φ . Так как для использованного гониометра паспортное значение диаметра сферы сведения осей составляет 7 мкм, центр образца при повороте вокруг обеих осей движется по достаточно сложной траектории.

Для оценки смещений центра образца при повороте вокруг оси φ , среди доступных для измерения рефлексов типов $\{11\ 3\ 1\}$, $\{9\ 7\ 1\}$ и $\{9\ 5\ 5\}$, было выбрано 10 вариантов, у которых значения ω лежат в интервале $[-82^\circ \div 95^\circ]$. Это примерно соответствует позиции образца при центрировании. Все съемки проведены при одном положении детектора: $2\theta_D = -96.7^\circ$, $D = 128.53$ мм.

Для оценки эксцентриситета при повороте вокруг оси ω , были отобраны случаи, когда значения φ лежат в интервале $[283.6^\circ \div 300.7^\circ]$. При этом соответствующие им углы ω лежат в интервале $[63.3^\circ \div 296.5^\circ]$. Область

$\pm 60^\circ$ недоступна из-за геометрических ограничений гониометра. Графики зависимости координат от углов поворота представлены на графике 3.

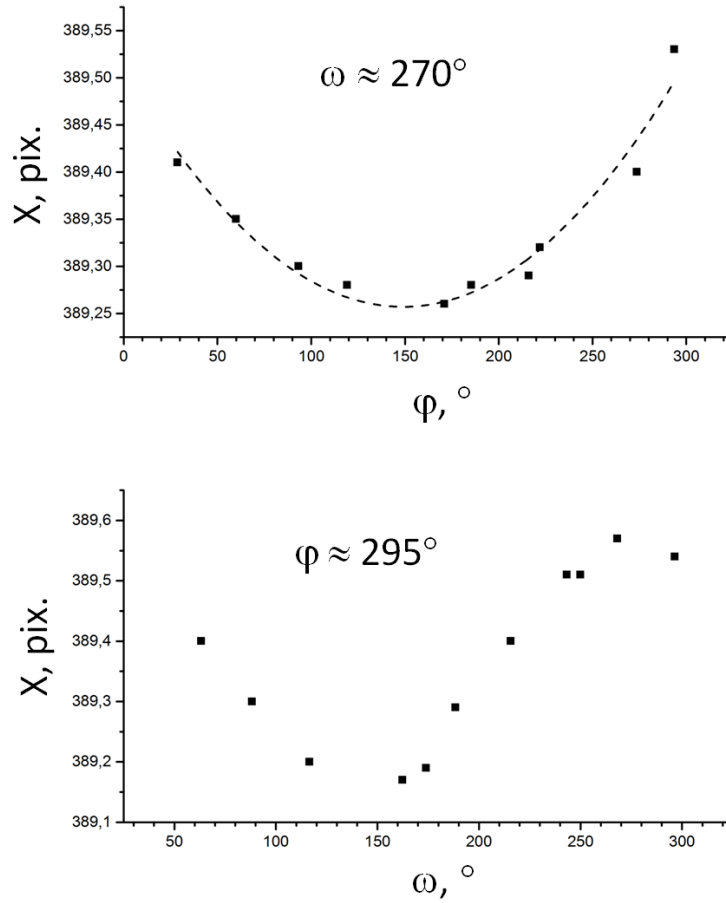


Рис. 3: Смещение максимумов дифракционных отражений (1131), (971) и (955) по оси X детектора из-за эксцентриситета образца: a — зависимость координаты X от угла φ (значения углов $\omega \approx 270^\circ$); b — зависимость координаты X от угла ω (значения углов φ лежат в интервале от $[283.6^\circ \div 300.7^\circ]$).

Таким образом, проведенные два эксперимента показали одинаковую картину для эксцентриситетов, связанных с поворотами образца вокруг осей φ и ω . При измерении ПЭЯ наиболее разумно исключить влияние именно последнего, тогда далее можно использовать подход, описанный выше [7].

Среди всех вариантов рефлексов были выделены 5 фриделевских пар.

4.5 Учет эксцентриситета для Si

При произвольном выборе рефлексов расчет по 2 приводит к значениям угла 2θ в интервале $[96.722^\circ \div 96.747^\circ]$. Учет эксцентриситета по формуле 3 уменьшает интервал значений до $[96.730^\circ \div 96.736^\circ]$, а отклонения от теоретического значения не превышают 0.004° . Использование рефлексов с близкими значениями $\varphi = 66.31^\circ, 59.35^\circ$ позволяет пренебречь эксцентриситетом, связанным с поворотом вокруг оси φ . Конечные результаты уточнения представлены в таблице 2.

2θ	96.732°
d	$0.47452(3) \text{ \AA}$
$\Delta d/d$	6.2×10^{-5}
a	$5.4311(3) \text{ \AA}$

Таблица 2: Результаты измерений ПЭЯ Si с учетом эксцентриситета.

Можно отметить, что полученное значение ПЭЯ отклоняется от эталонного на 0.00006 \AA . Т. е. относительная разница составляет 1×10^{-5} . Еще раз подчеркнем, что результат получен лишь при частичном учете эксцентриситета, связанного с поворотом кристалла вокруг оси φ . Чтобы полностью исключить такое влияние можно вывести одно из кристаллографических направлений вдоль оси ω . Тогда измерения можно проводить на рефлексах типа $hk0$. При использовании трехкружного гониометра для образца такая проблема не возникает. В нашем случае угол χ — фиксирован, а штатные гониометрические головки предполагают только линейные смещения образца.

4.6 Учет эксцентриситета для Ge

Для устранения эксцентриситета, связанного с поворотом кристалла вокруг оси φ , монокристалл Ge был смонтирован на оригинальной гониометрической головке, имеющей возможность поворота образца вокруг одной оси на $\pm 10^\circ$ (далее гониометрическая χ -головка). После определения ориентации кристалла были рассчитаны углы для вывода кристаллографического направления вдоль оси ω . Алгоритм этого процесса описан в [21].

Расчеты для монокристалла Ge показали, что вдоль оси ω можно вывести направление b , так как для него значения угла $\chi = 2.2^\circ$. После по-

ворота, исследование по нашей методике было проведено по рефлексам типа $\{1006\}$. Им соответствовало значение угла $2\theta = 93.943^\circ$. Все рефлексы регистрировались при одинаковых значениях угла $\varphi = -179.06^\circ$. Геометрические ограничения позволили отснять при $2\theta_D = \pm 93.9^\circ$ только 12 из 16 теоретически возможных рефлексов. При произвольных сочетаниях рефлексов значения 2θ , вычисленные по 2 лежат в интервале $[93.935^\circ \div 93.958^\circ]$. Максимальные отклонения от теоретического значения достигают 0.015° . При использовании формулы 3 углы 2θ укладываются в интервал $[93.943^\circ \div 93.945^\circ]$. Отклонения от теоретического значения в таком случае не превышают 0.001° . Финальные значения для Ge представлены в таблице 3. Отклонение полученного значения ПЭЯ от теоретического составляет 0.0001 \AA .

2θ	93.945°
d	$0.48515(3) \text{ \AA}$
$\Delta d/d$	6.5×10^{-5}
a	$5.6578(4) \text{ \AA}$

Таблица 3: Результаты измерений ПЭЯ Ge с учетом эксцентриситета.

Анализ координат Y рефлексов Ge позволяет оценить точность вывода направления b вдоль оси ω . Для этого можно построить зависимости $Y(\omega)$ для экспериментов, проведенных при двух симметричных положениях детектора $2\theta_D = \pm 93.9^\circ$. Она представлена на графике 4. В обоих случаях зависимости хорошо описываются синусоидами, но при $2\theta_D = -93.9^\circ$ фаза сдвигается на θ , а при $2\theta_D = +93.9^\circ$ на $\theta + 180^\circ$. Для обработки всех рефлексов одновременно значения сдвигов вычитались из первичных значений ω . Из построенной аппроксимации следует, что максимальное отклонение направления b от оси ω составляет ≈ 2.2 пикс., что эквивалентно 0.13° . Такое значение соответствует цене нониуса дуги гониометрической головки. Так как отклонение лежит в ее плоскости, то можно утверждать что оно связано преимущественно с погрешностью установки угла χ , а не φ .

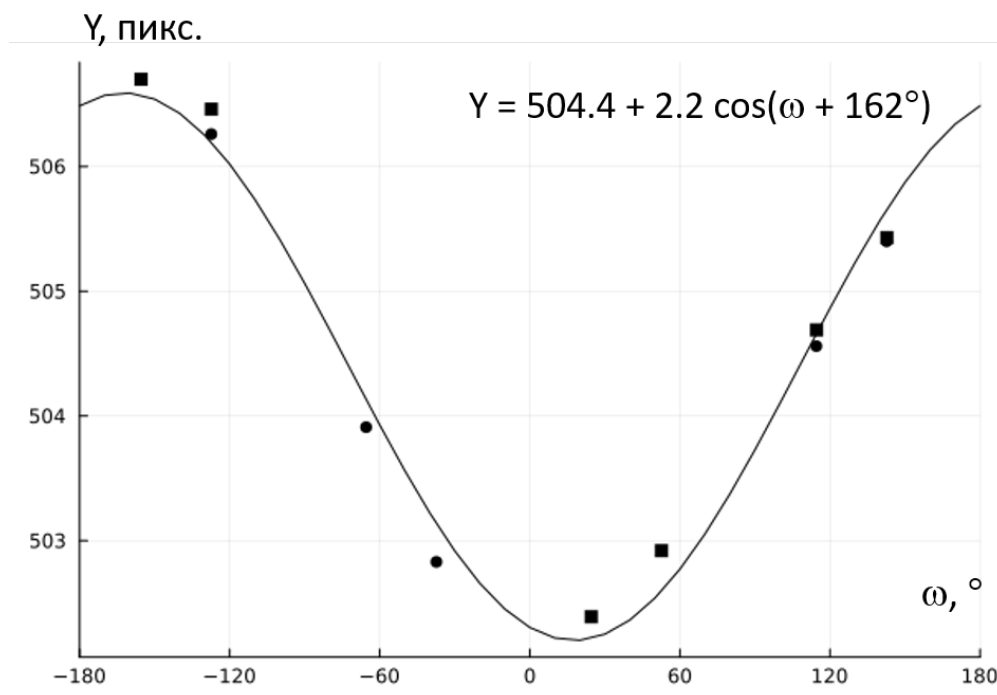


Рис. 4: Зависимость координаты Y от угла ω для монокристалла Ge. Для отрицательных (темные маркеры) и положительных (светлые маркеры) значениях 2θ от значений ω были отняты значения $\theta + 90^\circ$, тем самым позволив одновременно обработать все рефлексы. Аппроксимация функцией $Y = a_0 + a_1 \cos(\omega - \omega_1)$ выполнена с помощью МНК.

Список литературы

- [1] А. П. Дудка, Е. С. Смирнова, И. А. Верин, and Н. Б. Болотина. Алгоритм и программа для прецизионного определения параметров элементарной ячейки монокристаллов с учетом эксцентриситета образца. *Кристаллография*, 62(4):669–677, 2017.
- [2] P Allé, E Wenger, S Dahanoui, D Schaniel, and C Lecomte. Comparison of ccd, cmos and hybrid pixel x-ray detectors: detection principle and data quality. *Physica Scripta*, 91(6):063001, 2016.
- [3] В. В. Лидер. Прецизионное определение параметров кристаллической решётки. *Успехи физических наук*, 190(9):971–994, 2020.
- [4] E. Galdecka. *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, chapter X-ray diffraction methods: single crystal, pages 505–508. Wiley Online Library, 2006.

- [5] W. L. Bond. Precision lattice constant determination. *Acta Crystallographica*, 13(10):814–818, Oct 1960.
- [6] C. R. Hubbard and F. A. Mauer. Precision and accuracy of the Bond method as applied to small spherical crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 9(1):1–8, Feb 1976.
- [7] В. И. Пономарев and Д. М. Хейкер. Методика исследования малых кристаллов в рентгеновском дифрактометре ДРОН-1. *Аппаратура и Методы Рентгеноструктурного Анализа*, выпуск VII:185–193, 1969.
- [8] H. E. King, Jnr and L. W. Finger. Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 12(4):374–378, Aug 1979.
- [9] R. J. Angel and L. W. Finger. *SINGLE*: a program to control single-crystal diffractometers. *Journal of Applied Crystallography*, 44(1):247–251, 2011.
- [10] H. Berger. A method for precision lattice-parameter measurement of single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 17(6):451–455, 1984.
- [11] P. F. Fewster. A high-resolution multiple-crystal multiple-reflection diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, 22(1):64–69, 1989.
- [12] S. Isomae, S. Kishino, K. Takagi, M. Ishii, and M. Maki. Lattice-parameter measurement technique for single crystals using two lattice planes, and its application to $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 9(4):342–346, 1976.
- [13] M. Renninger. "Umweganregung", eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgitterinterferenzen. *Zeitschrift für Physik*, 106:141–176, 1937.
- [14] Bruker AXS Inc. APEX3 v.2019.1-0, SAINT v.8.40a and SADABS v.2016/2. Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
- [15] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster. $k\alpha_{1,2}$ and $k\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, 56:4554–4568, Dec 1997.

- [16] Richard D. Deslattes and Ernest G. Kessler. *Experimental Evaluation of Inner-Vacancy Level Energies for Comparison with Theory*, pages 181–235. Springer US, Boston, MA, 1985.
- [17] В. И. Лисойван. *Измерения параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре*. Новосибирск: Наука, 1982.
- [18] A. S. Cooper. Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire. *Acta Crystallographica*, 15(6):578–582, Jun 1962.
- [19] А. Л. Кудрявцев, П. С. Серебренникова, Н. Г. Наумов, and С.А. Громилов. Реализация схемы Бонда на монокристалльном дифрактометре. Изучение однородности монокристаллов $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$. *Журнал Структурной Химии*, 65(10):133158, 2024.
- [20] W. R. Busing and H. A. Levy. Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers. *Acta Crystallographica*, 22(4):457–464, Apr 1967.
- [21] А. Л. Кудрявцев and С.А. Громилов. Учет эксцентриситета образца при измерении параметров элементарной ячейки малых монокристаллов в схеме Бонда на современных дифрактометрах. *Журнал Структурной Химии*, 65(12):137338, 2024.
- [22] А. В. Панченко, П.С. Серебренникова, В.Ю. Комаров, and С.А. Громилов. Новые подходы к калибровке дифрактометра. Изучение insb в интервале 90–490 к. *Журнал Структурной Химии*, 64(8):114114, 2023.
- [23] H. E. Swanson and G. M. Ugrinic. Circular of the bureau of standards no. 539 volume 3::standard x-ray diffraction powder patterns, 1954.
- [24] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S Parker, N. P. Pyrras, and C. R Hubbard. Standard x-ray diffraction powder patterns ::section 20- data for 71 substances, 1984.
- [25] G. M. Sheldrick. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A*, 71(1):3–8, Jan 2015.

- [26] George M. Sheldrick. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C*, 71(1):3–8, Jan 2015.
- [27] Oleg V. Dolomanov, Luc J. Bourhis, Richard J. Gildea, Judith A. K. Howard, and Horst Puschmann. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2):339–341, Apr 2009.

Приложение

hkl	D , мм	$2\theta_D$, °	φ , °	ω , °	Y , пикс.	X , пикс.
$(11\bar{1}3)$	128.5	-96.7	-66.31	88.2	504.77	389.27
$(\bar{1}11\bar{3})$				-91.8	503.78	389.53
$(59\bar{5})$			28.72	84.7	505.36	389.40
$(\bar{5}95)$				-95.3	503.24	389.41
$(5\bar{9}5)$			119.20	-99.5	501.71	389.28
$(\bar{5}95)$				80.5	506.90	389.58
(3111)			-138.01	97.4	505.92	389.33
$(3\bar{1}\bar{1}1)$				-82.6	502.68	389.32
$(3\bar{1}11)$			-143.63	84.6	505.92	389.35
$(\bar{3}1\bar{1}1)$				-95.4	502.63	389.29
$(1\bar{3}\bar{1}1)$		96.7	-59.35	-89.3	505.08	388.48
$(\bar{1}311)$				90.7	504.09	388.18
$(9\bar{1}7)$			14.46	83.3	502.92	388.53
$(\bar{9}1\bar{7})$				-96.7	506.04	388.01
$(95\bar{5})$			121.79	99.7	503.80	388.21
$(\bar{9}\bar{5}5)$				-80.3	505.05	388.27
$(\bar{3}111)$			-142.92	95.7	504.66	388.19
$(3\bar{1}1\bar{1})$				-84.4	504.08	388.26

Таблица 4: Положения пиков $K\alpha_1$ для эталона Si.

hkl	D , мм	$2\theta_D$, °	φ , °	ω , °	Y , пикс.	X , пикс.
$(\bar{6}010)$	128.5	-93.9	-179.06	-112.4	503.91	388.61
$(60\bar{1}0)$				67.6	504.56	388.47
$(\bar{1}006)$				-84.3	502.83	388.50
$(100\bar{6})$				95.7	505.40	388.62
(6010)				-174.3	506.26	388.64
(1006)				157.6	506.70	388.74
$(\bar{1}00\bar{6})$		93.9		-108.5	502.39	386.91
$(100\bar{6})$				71.5	506.70	387.32
$(\bar{6}0\bar{1}0)$				-80.4	502.92	386.82
(6010)				99.6	506.46	387.29
$(100\bar{6})$				9.7	505.43	387.21
$(60\bar{1}0)$				-18.4	504.69	387.11

Таблица 5: Положения пиков $K\alpha_1$ для эталона Ge.