

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

Кудрявцев А.Л.

11 февраля 2025 г.

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>3</b>
1.1	Обзор методов . . . . .	3
1.2	Метод Бонда . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Экспериментальная часть</b>	<b>5</b>
2.1	Описание установки . . . . .	5
2.2	Исследуемые образцы . . . . .	6
2.3	Описание методики . . . . .	8
2.3.1	Отбор монокристалла . . . . .	8
2.3.2	Предварительная съемка . . . . .	9
2.3.3	Выбор рефлекса . . . . .	9
2.3.4	Съемка рефлекса . . . . .	10
2.3.5	Обработка профилей . . . . .	10
2.3.6	Расчет межплоскостного расстояния . . . . .	11
2.4	Учет эксцентриситета . . . . .	11
2.5	Расчет углового размера пикселя . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Обсуждение результатов</b>	<b>14</b>
3.1	Изучение Si . . . . .	14
3.2	Изучение Ge . . . . .	14
3.3	Изучение $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ . . . . .	15
3.4	Оценка и учет эксцентриситета образца Si . . . . .	16
3.5	Учет эксцентриситета для Si . . . . .	18
3.6	Учет эксцентриситета для Ge . . . . .	18

# 1 Введение

## 1.1 Обзор методов

Были изучены обзорные статьи [1, 2]. В них производятся обзоры рентгеновских дифракционных методов измерения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ). Среди них выбирался тот, который можно адаптировать под стандартный лабораторный монокристалльный дифрактометр. Такой дифрактометр предполагается оснащенный:

- Рентгеновской трубкой с хорошо монохроматизированным и колимированным пучком.
- Как минимум моторизированным однокружным гониометром для образца.
- Матричным детектором регулируемым углом поворота.

Таким образом из всего многообразия методов сразу исключаются интерференционные, полихроматические, а также использующие сильно расходящийся пучок методы. Также исключаются методы, требующие установки дополнительных монохроматоров и колиматоров. Среди оставшихся можно выделить методы:

- Бонда
- Обратного рассеяния
- Компланарных рефлексов
- Реннингера
- Эталонов

Метод Бонда среди них — простой, безэталонный, универсальный в реализации, не имеющий строгих требований и дающий при аккуратном проведении эксперимента очень хорошую точность. Его идея и взята за основу разработанной нами методики.

## 1.2 Метод Бонда

В оригинальном исполнении [3] схема Бонда представляет собой одно-кристальный спектрометр 1. В качестве источника используется колиммированный монохроматизированный пучок. Кристалл — это ориентированная монокристаллическая пластинка, размерами превосходящая первичный пучок. Детектор используется точечный, с возможностью вращаться вокруг той же оси, что и кристалл. Само измерение угла дифракции в схеме Бонда выглядит так:

1. Выбирается плоскость кристалла, отражение от которой будет измеряться
2. Детектор устанавливается под углом, чтобы зарегистрировать отражение от плоскости
3. Измеряется зависимость интенсивности на детекторе от угла поворота  $\omega$  кристалла вблизи отражающего положения
4. Из полученной зависимости определяется угол  $\omega_1$  при котором достигается максимум интенсивности на детекторе
5. Предыдущие три шага повторяются для симметричного положения детектора и определяется второй угол  $\omega_2$
6. Угол дифракции вычисляется как  $2\theta = 180^\circ - |\omega_1 - \omega_2|$

Определение угла  $2\theta$  по такой схеме является более точным чем по одиночному отражению, так как вычисляя разницу углов  $\omega$  исключаются ошибки связанные с эксцентриситетом, поглощением и нулевым положением угла  $\omega$ .

Схема Бонда была адаптирована и для изучения малых монокристаллов [4, 5]. В этом случае уже не исключаются ошибки, связанные с эксцентриситетом образца. Для их компенсации изначальную методику дополнили измерением углов  $\omega$  отражений для фриделевской пары изначальной плоскости. Таким образом суммарно для измерения одного межплоскостного расстояния нужно снять профили 4 различных рефлексов.

Для трехкружного гониометра используются методики измерения 8 различных рефлексов [6]. В такой схеме можно учесть все ошибки, связанные со смещением образца от точки сведения осей гониометра, а также определить нулевые положения гониометра.

Ключевой особенностью современных монокристалльных дифрактометров является использование двумерных детекторов, которое, с одной стороны уменьшает время сбора данных для рентгеноструктурного анализа (РСтА), а с другой негативно влияет на их качество [7].

Методика точного измерения угла дифракции при использовании двумерного детектора по аналогии с оригинальной схемой оказывается во многом не удобной. В том числе необходимость ручного суммирования сигнала и обработки большого числа снимков. В качестве альтернативы был выбран метод, использовавшийся в [8].

В этом методе снимается не зависимость интенсивности от угла поворота кристалла  $I(\omega)$ , а двумерный профиль интенсивности при полном равномерном повороте кристалла вокруг оси  $\omega$  через отражающее положение. В таком случае, вид зависимости интенсивности от координат детектора в основном определяется спектром первичного пучка. Зная его можно довольно точно определять положения дифракционных пиков на детекторе, из которых в дальнейшем можно определить и углы дифракции.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Описание установки

Рентгенографические эксперименты проводились на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture.

- Микрофокусная трубка Incoatec  $I\mu S$  3.0
  - $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{MoK}\alpha$  излучение
  - Монохроматизация и фокусировка с помощью многослойных зеркал Монтеля
    - \* Диаметр пучка 110 мкм
    - \* Расходимость пучка  $0.3^\circ$

- Двумерный детектором PHOTON III
  - Разрешение  $768 \times 1024$  пикселей
  - Размер пикселя  $135 \times 135$  мкм<sup>2</sup>
  - Ручная установка расстояния до образца
- Трехкружный гониометр FIXED-CHI
  - Угол  $\chi$  фиксирован и равен  $54.7112^\circ$
  - Паспортная воспроизводимость установки углов  $0.0001^\circ$
  - Паспортная точность установки углов не указана, но согласно результатам измерения эталонного образца на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащённом аналогичным гониометром, она не хуже  $0.005^\circ$
- Температурная приставка Oxford Cryostream 800Plus
  - Стабильность поддержания температуры 0.2 К
- Управление прибором средствами программного пакета APEX3 [9].

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  $100^\circ$ .

Значения характеристических длин волн, использованных в этой работе приведены в таблице 2.1.

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

Таблица 1: Используемые значения характеристических длин волн

## 2.2 Исследуемые образцы

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

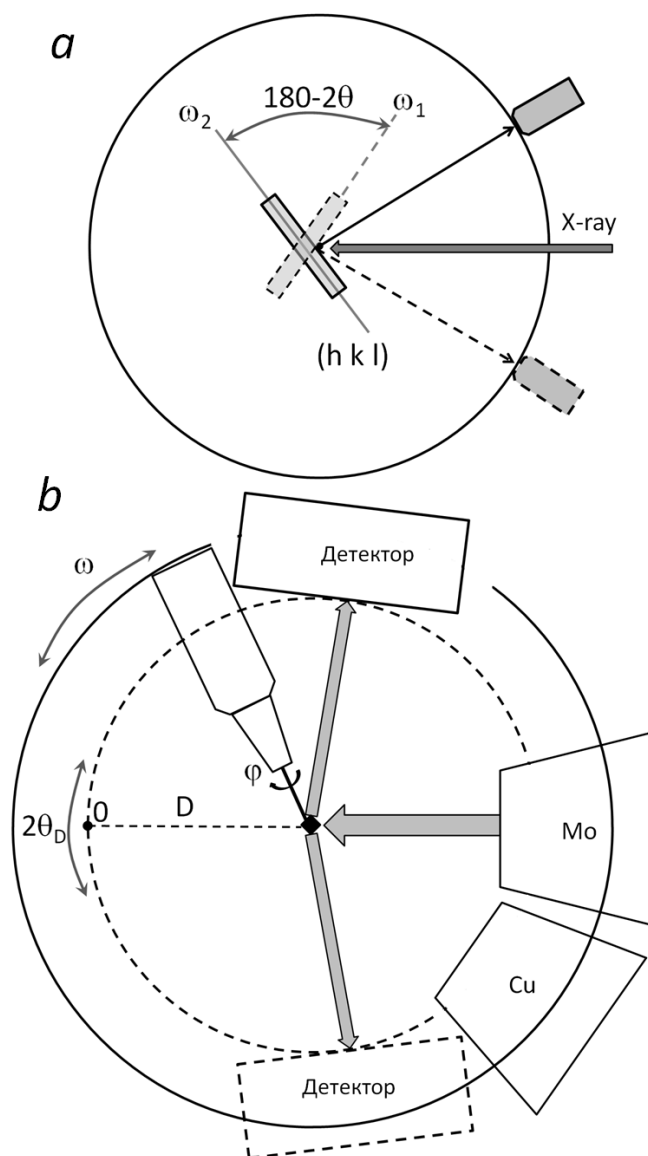


Рис. 1: Варианты реализации схемы Бонда: *a* — классическая схема с использованием ориентированной кристаллической пластинки и однокружного гониометра. При съемке неподвижный точечный детектор регистрирует изменение интенсивности при изменении угла  $\omega$  в режиме  $I(\omega)$ ; *b* — схема, реализованная в настоящей работе. Кристалл с размерами меньше диаметра первичного пучка выводится в отражающее положение путем установки определенных углов  $\varphi$  и  $\omega$ . Неподвижный  $2D$ -детектор регистрирует суммарную дифракционную картину при изменении угла  $\omega$  в интервале  $\pm 2^\circ$ . Пунктирная дуга показывает область возможного размещения детектора, сплошная — держателя гониометрической головки.

Изученный монокристалл Si имел линейные размеры примерно 50 мкм. Он является осколком кристалла, который ранее был исследован на однокристалльном спектрометре [10]. Значение  $a = 5.430933(12) \text{ \AA}$  там было получено с использованием значения длины волны  $\lambda_{\text{Cu}K\alpha_1} = 1.540562 \text{ \AA}$ .

При пересчете на более точное значение из 2.1, 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 [10]. Значения ПЭЯ Ge лежат в интервале от 5.65776(2) Å до 5.657837(15) Å, среднее значение 5.65779 наиболее близко к 5.657772(10) Å [11]. 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.

## 2.3 Описание методики

Первое описание методики дано в статье [12]. 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

### 2.3.1 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.



### 2.3.2 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  $\varphi$  с шагом  $0.5^\circ$  для при фиксированном угле  $\omega$ . 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 АРЕХ3. На выходе программы получается файл формата r4p, где информация об ориентации кристалла содержится в виде UB матрицы [13].

### 2.3.3 Выбор рефлекса

Выбор рефлекса для съемки происходит так, чтобы погрешность измерений была минимальной. Основными критериями в таком случае оказываются наибольшие угол  $2\theta$  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 АРЕХ3 производить такой перебор рефлексов неэффективно и крайне проблематично, так как программа рассчитывает для одного рефлекса максимум только одну пару углов  $(\varphi, \omega)$  из двух возможных в общем случае. Поэтому была специально написана программа [14] 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, раз-

меры пикселя, расстояние до детектора, и другие неизменные параметры прибора, программа вычисляет углы гониометра  $(\varphi, \omega)$ , 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.

### 2.3.4 Съемка рефлекса

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

В программе APX3 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.

### 2.3.5 Обработка профилей

Обработка профилей состоит из нескольких этапов, по завершению которых можно рассчитать межплоскостное расстояние. Реализована она была тоже в виде программы [14].

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  $2\theta$  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.

### 2.3.6 Расчет межплоскостного расстояния

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

$$2\theta = 2\theta_D - \frac{\gamma}{2}(X_+ - X_-), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — 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 “—”.

## 2.4 Учет эксцентриситета

Дополнительная съемка фриделевских пар позволяет учитывать эффект смещения кристалла при вращении вокруг оси  $\omega$ . Так как рефлекс при съемке выводится в экваториальную плоскость, то угол  $\omega$  для фриделевской пары изначального рефлекса отличается на  $180^\circ$ . Так как при повороте на  $180^\circ$  положение кристалла как бы отражается относительно оси  $\omega$ , то среднее значение координат рефлексов в этих двух положения будет соответствовать положению кристалла ровно на оси  $\omega$  2.

Таким образом измерение фриделевской пары позволяет использовать

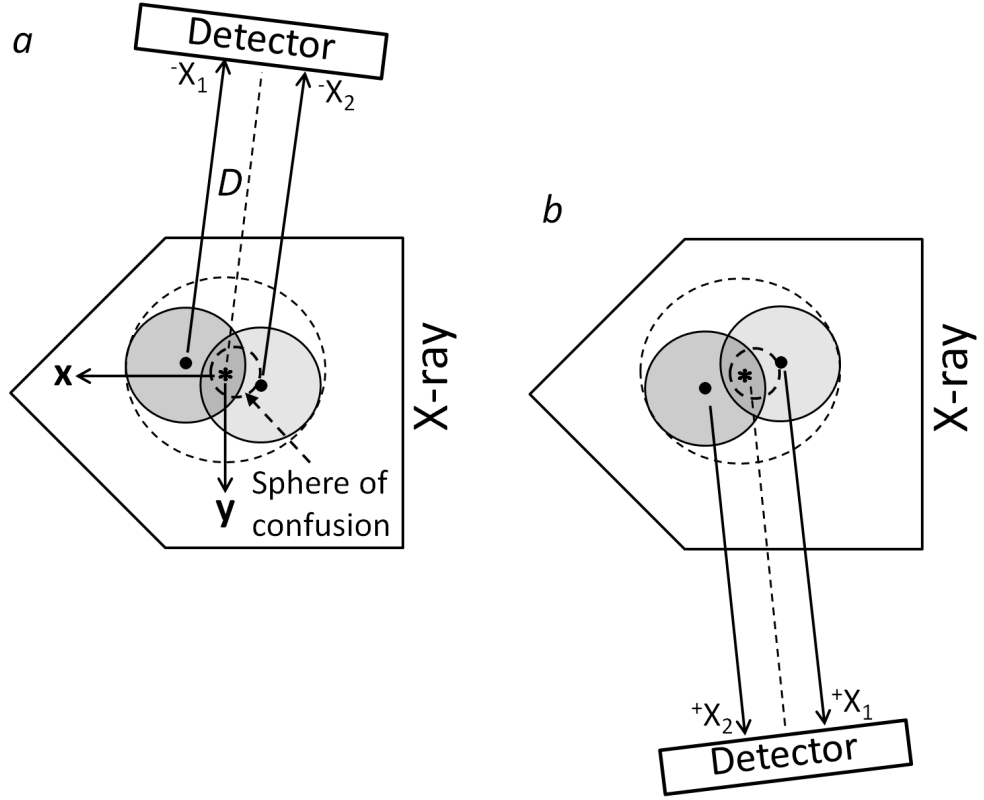


Рис. 2: Схемы эксперимента для учета эксцентриситета образца, связанного с поворотом вокруг оси  $\omega$  (ось  $\omega$  идет перпендикулярно плоскости чертежа, выход показан звездочкой). *a* — показаны два положения образца (условные центры обозначены жирными точками), при которых проводятся съемки 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  $\omega$  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  $\omega$ . *b* — схема для симметричного положения детектора.

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 1 получим

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

## 2.5 Расчет углового размера пикселя

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

$$\gamma = \frac{P}{D}. \quad (3)$$

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 [15]. Для этого съемка эталонного монокристалла Si была проведена путем  $\omega$ -сканирования интервалов  $10^\circ$  в области углов  $200^\circ$  при пяти положениях кристалла по углу  $\varphi$  (шаг  $10^\circ$ ). Обработка полученных фреймов проведена по программе SearchXY [15]. 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  $\gamma$  основан на съемке одного и того же рефлекса при двух угловых положениях детектора. Так, рефлекс  $(11\bar{3}1)$  эталонного монокристалла Si был отснят при  $2\theta_D = 96.4^\circ, 97.0^\circ$ . Смещение рефлекса  $\Delta X$  позволяет провести вычисление  $\gamma$  по формуле

$$\gamma = \frac{\Delta 2\theta_D}{\Delta X} \quad (4)$$

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

$$\gamma = 0.06033^\circ$$

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 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  $0.8^\circ$ . 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  $2\theta$  от эталонных составило  $0.0003^\circ$ , а среднее значение ПЭЯ отличается от эталонного на  $0.0001 \text{ \AA}$ . Относительная погрешность определения  $d$  и ПЭЯ составила  $5 \times 10^{-5}$ .

#### 3.2 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  $(\varphi, \omega)$ . 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  $1^\circ$ . 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  $\approx 7$  пикс., что составляет  $\approx 0.4^\circ$ . В результате обработки профилей рефлексов были получены координаты максимумов и по формуле 1 определены углы  $2\theta$ , а из них рассчитаны значения  $d$  и ПЭЯ. Среднее отклонение полученных значений  $2\theta$  от теоретических составило  $0.004^\circ$ , 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.

### 3.3 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 [16, 17].

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 APEX3. Далее проводили интегрирование экспериментальных интенсивностей и вводили поправки на поглощение. Структуры решены с помощью программы SHELXT [18] и уточнены с SHELXL [19] в графическом интерфейсе OLEX2 [20]. 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.

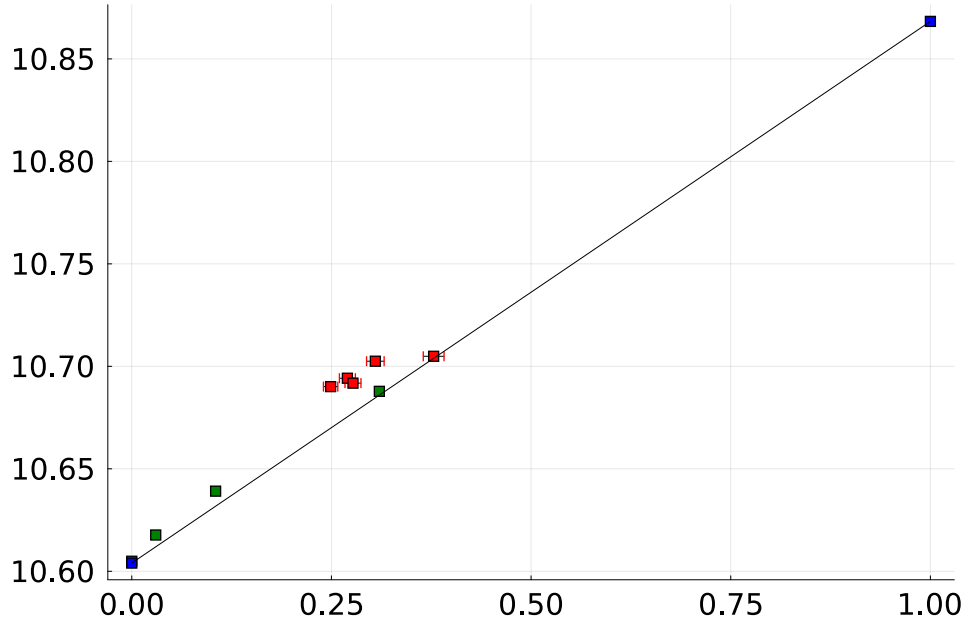


Рис. 3: Зависимость ПЭЯ  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  от мольной доли  $x$ .

### 3.4 Оценка и учет эксцентриситета образца Si

Несмотря на тщательную центрировку образца, в том числе с контрольными разворотами по оси  $\omega$ , крайне сложно точно определить его центр, особенно при неопределенной форме кристалла. Можно ожидать, что при повороте вокруг оси  $\omega$  центр образца движется по окружности, а сам образец описывает торообразную поверхность. Подобную картину можно ожидать и при повороте образца вокруг оси  $\varphi$ . 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  $\varphi$ , среди доступных для измерения рефлексов типов  $\{11\bar{3}1\}$ ,  $\{971\}$  и  $\{955\}$ , было выбрано 10 вариантов, у которых значения  $\omega$  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  $\omega$ , были отобраны случаи, когда значения  $\varphi$  лежат в интервале  $[283.6^\circ \div 300.7^\circ]$ . При этом соответствующие им углы  $\omega$  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 4.

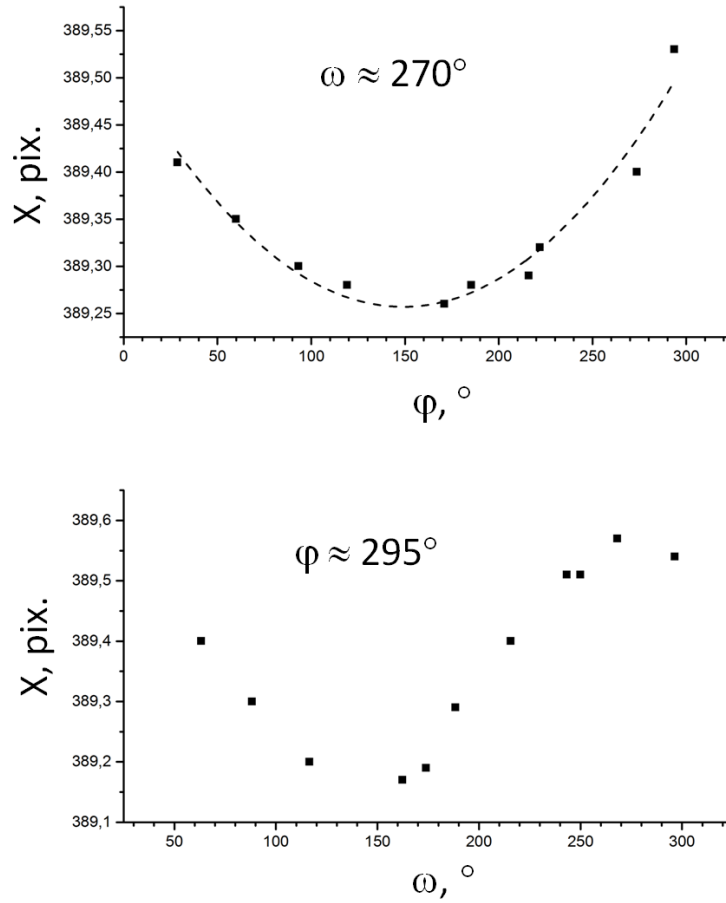


Рис. 4: Смещение максимумов дифракционных отражений (1131), (971) и (955) по оси  $X$  детектора из-за эксцентриситета образца:  $a$  — зависимость координаты  $X$  от угла  $\varphi$  (значения углов  $\omega \approx 270^\circ$ );  $b$  — зависимость координаты  $X$  от угла  $\omega$  (значения углов  $\varphi$  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  $\varphi$  и  $\omega$ . При измерении ПЭЯ наиболее разумно исключить влияние именно последнего, тогда далее можно использовать подход, описанный выше [5].

Среди всех вариантов рефлексов были выделены 5 фриделевских пар.

### 3.5 Учет эксцентриситета для Si

При произвольном выборе рефлексов расчет по 1 приводит к значениям угла  $2\theta$  в интервале  $[96.722^\circ \div 96.747^\circ]$ . Учет эксцентриситета по формуле 2 уменьшает интервал значений до  $[96.730^\circ \div 96.736^\circ]$ , а отклонения от теоретического значения не превышают  $0.004^\circ$ . Использование рефлексов с близкими значениями  $\varphi = 66.31^\circ, 59.35^\circ$  позволяет пренебречь эксцентриситетом, связанным с поворотом вокруг оси  $\varphi$ . Конечные результаты уточнения представлены в таблице 2.

$2\theta$	$96.732^\circ$
$d$	$0.47452(3) \text{ \AA}$
$\Delta d/d$	$6.2 \times 10^{-5}$
$a$	$5.4311(3) \text{ \AA}$

Таблица 2: Результаты измерений ПЭЯ Si с учетом эксцентриситета.

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

### 3.6 Учет эксцентриситета для Ge

Для устранения эксцентриситета, связанного с поворотом кристалла вокруг оси  $\varphi$ , монокристалл Ge был смонтирован на оригинальной гониометрической головке, имеющей возможность поворота образца вокруг одной оси на  $\pm 10^\circ$  (далее гониометрическая  $\chi$ -головка). После определения ориентации кристалла были рассчитаны углы для вывода кристаллографического направления вдоль оси  $\omega$ . Алгоритм этого процесса описан в [14].

Расчеты для монокристалла Ge показали, что вдоль оси  $\omega$  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  $2\theta$ , вычисленные по 1 лежат в интервале  $[93.935^\circ \div 93.958^\circ]$ . Максимальные отклонения от теоретического значения достигают  $0.015^\circ$ . При использовании формулы 2 углы  $2\theta$  укладываются в интервал  $[93.943^\circ \div 93.945^\circ]$ . Отклонения от теоретического значения в таком случае не превышают  $0.001^\circ$ . Финальные значения для Ge представлены в таблице 3. Отклонение полученного значения ПЭЯ от теоретического составляет  $0.0001 \text{ \AA}$ .

$2\theta$	$93.945^\circ$
$d$	$0.48515(3) \text{ \AA}$
$\Delta d/d$	$6.5 \times 10^{-5}$
$a$	$5.6578(4) \text{ \AA}$

Таблица 3: Результаты измерений ПЭЯ Ge с учетом эксцентриситета.

Анализ координат  $Y$  рефлексов Ge позволяет оценить точность вывода направления  $b$  вдоль оси  $\omega$ . 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 5. В обоих случаях зависимости хорошо описываются синусоидами, но при  $2\theta_D = -93.9^\circ$  фаза сдвигается на  $\theta$ , а при  $2\theta_D = +93.9^\circ$  на  $\theta + 180^\circ$ . Для обработки всех рефлексов одновременно значения сдвигов вычитались из первичных значений  $\omega$ . Из построенной аппроксимации следует, что максимальное отклонение направления  $b$  от оси  $\omega$  составляет  $\approx 2.2$  пикс., что эквивалентно  $0.13^\circ$ . 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  $\chi$ , а не  $\varphi$ .

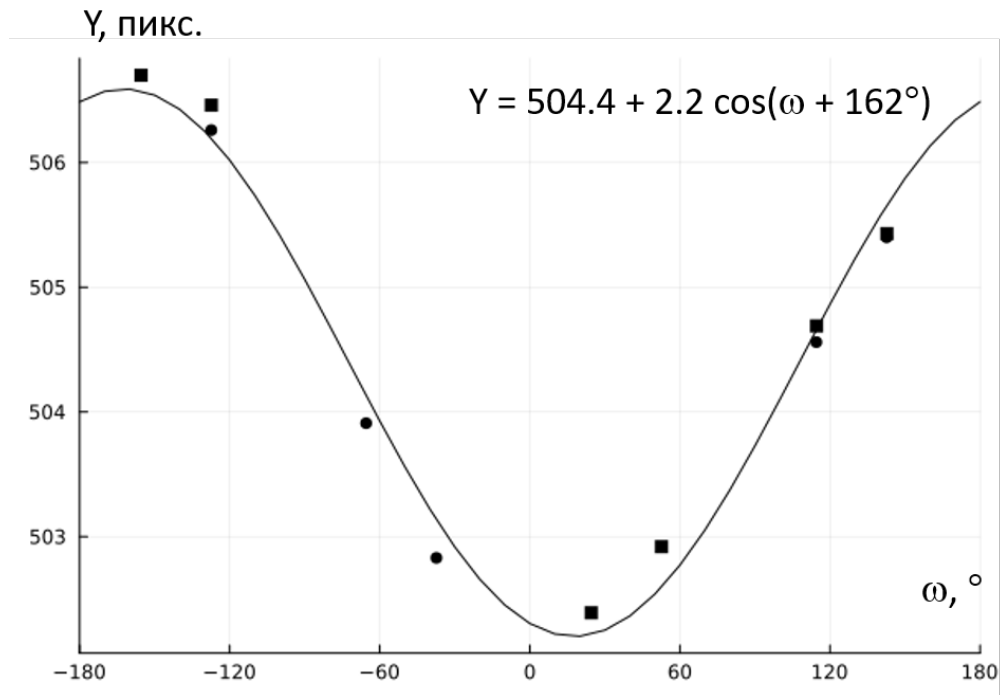


Рис. 5: Зависимость координаты  $Y$  от угла  $\omega$  для монокристалла Ge. Для отрицательных (темные маркеры) и положительных (светлые маркеры) значениях  $2\theta$  от значений  $\omega$  были отняты значения  $\theta + 90^\circ$ , тем самым позволив одновременно обработать все рефлексы. Аппроксимация функцией  $Y = a_0 + a_1 \cos(\omega - \omega_1)$  выполнена с помощью МНК.

## Список литературы

- [1] В. В. Лидер. Прецизионное определение параметров кристаллической решётки. *Успехи физических наук*, 190(9):971–994, 2020.
- [2] E. Gałdecka. *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.
- [3] W. L. Bond. Precision lattice constant determination. *Acta Crystallographica*, 13(10):814–818, Oct 1960.
- [4] 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.
- [5] 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.

- [6] H. E. King, Jr 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.
- [7] 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.
- [8] П.С. Серебренникова, В.Ю. Комаров, А.С. Сухих, and С.А. Громилов. К вопросу о точности определения параметров элементарной ячейки монокристаллов на современных лабораторных дифрактометрах. *Журнал Структурной Химии*, 62(5):734, 2021.
- [9] 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.
- [10] В. И. Лисойван. *Измерения параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре*. Новосибирск: Наука, 1982.
- [11] A. S. Cooper. Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire. *Acta Crystallographica*, 15(6):578–582, Jun 1962.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] А. Л. Кудрявцев and С.А. Громилов. Учет эксцентриситета образца при измерении параметров элементарной ячейки малых монокристал-

лов в схеме Бонда на современных дифрактометрах. *Журнал Структурной Химии*, 65(12):137338, 2024.

- [15] 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.
- [16] H. E. Swanson and G. M. Ugrinic. Circular of the bureau of standards no. 539 volume 3::standard x-ray diffraction powder patterns, 1954.
- [17] 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.
- [18] G. M. Sheldrick. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A*, 71(1):3–8, Jan 2015.
- [19] George M. Sheldrick. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C*, 71(1):3–8, Jan 2015.
- [20] 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	$2\theta_D$ , °	$\varphi$ , °	$\omega$ , °	$Y$ , 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	$2\theta_D$ , °	$\varphi$ , °	$\omega$ , °	$Y$ , 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
$(6010)$				-18.4	504.69	387.11

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