

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ» (НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет **ФИЗИЧЕСКИЙ**

Кафедра **ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Направление подготовки **03.03.02 ФИЗИКА**

Образовательная программа: **БАКАЛАВРИАТ**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(научно-исследовательский формат)

Кудрявцева Артема Леонидовича

(Фамилия, Имя, Отчество автора)

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

«К защите допущена»

Заведующий кафедрой

д. ф.-м. н., профессор

г. н. с. ИК СО РАН

Цыбуля С.В./.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....».....2025г.

Научный руководитель

д. ф.-м. н., профессор

г. н. с. ИНХ СО РАН

Громилов С.А./.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....».....2025г.

Дата защиты: «.....».....2025г.

Новосибирск, 2025

Содержание

1	Введение	3
1.1	Параметры элементарной ячейки	3
1.2	Методы измерения	4
1.3	Мотивация разработки методики	5
2	Обзор методов	7
2.1	Метод Бонда	7
2.2	Модификации метода Бонда	9
2.3	Метод щелей Соллера	10
2.4	Метод четырехкристального спектрометра	10
2.5	Метод компланарных рефлексов	11
2.6	Метод многолучевой дифракции	11
2.7	Методы эталонов	11
2.8	Выбор метода	12
3	Экспериментальная часть	13
3.1	Описание установки	13
3.2	Исследуемые образцы	14
3.3	Описание методики	15
3.3.1	Отбор монокристалла	16
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	19
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, соответствующих 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 множество различных факторов, таких как: состав, структура, дефектность, температура, давление и другие. Это позволяет по изменению ПЭЯ кристалла косвенно их отслеживать. 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 этих величин.

Однако, при небольшом их изменении, разница в ПЭЯ крайне мала. 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 остальными величинами. 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*. В работе эти термины будут отличаться, и разница в них будет заключается в разных ошибках, которым они соответствуют. Высокая точность будет означать, что полученные значения мало отличаются от истинного значения, а высокая прецизионность — то, что полученные значения будут мало отличаться 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 измерения величин, слабо влияющих на ПЭЯ, 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. Самыми эффективными и распространенными 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. В любой дифракции, тем не менее, 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 одинаковая. Они состоят из:

- Источника излучения
- Исследуемого образца
- Детектора излучения

В добавок к этому, каждый из этих компонентов может быть механизирован, то есть для них может регулироваться положение и ориентация в пространстве. В качестве примера, лабораторные монокристалльные дифрактометры обычно оснащаются гониометром, с помощью которого возможно

точное вращение кристалла. Так же может быть и механизирован и детектор: может регулироваться расстояние между ним и образцом, а также сам детектор обычно может 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 и воспроизводимого измерения ПЭЯ сейчас является порошковая дифракция, тогда как монокристалльная используется в основном для проведения рентгеноструктурного анализа. 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 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 низкую 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) , но и ПЭЯ, причем с относительной точностью не

хуже чем относительные координаты атомов. 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 его результаты.

Также точный метод определения ПЭЯ можно использовать и для калибровки других дифракционных установок. Хорошо измерив ПЭЯ на одном приборе, можно использовать тот же кристалл на другом приборе для его калибровки. Впоследствии это позволит 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 [2; 3] 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 оснащённым:

- 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 установка Бонда [4] представляет собой монокристалльный спектрометр. В качестве источника используется микрофокусная рентгеновская трубка с коллиматором в виде пары пластин

дающих расходимость первичного пучка около $0.8'$. 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 считаются точечными детекторами. Они могли вращаться в 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 влияние и для них есть выражения, позволяющие вводить поправки для их учета. 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 [5; 6]. 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 уменьшаются за счет учета асимметричности кривой качания. Она смещает измеряемое 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 [7]. В

такой схеме можно учесть еще больше ошибок, связанных со смещением образца от точки сведения осей гониометра, а также она позволяет определить нулевые положения гониометра. Для реализации этого метода даже была написана специальная программа, которые позволяют калибровать дифрактометры с трехкружными гониометрами и точечными детекторами [8].

2.3 Метод щелей Соллера

В работе [9] 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 этом методе сначала кристалл и детектор выводятся в отражающее положение, при котором наблюдается максимальная интенсивность дифрагированного 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 он оказывается более сложным, и требует больше специального оборудования для реализации.

2.4 Метод четырехкристального спектрометра

Похожий метод измерения угла [10] 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 он требует серьезной модификации установки и тщательной юстировки.

2.5 Метод компланарных рефлексов

Этот метод [11] 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 этим 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 [12] 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. Но точность такого метода в итоге оказывается не сильно лучше того же метода Бонда: всего лишь на уровне $10^{-5} - 10^{-6}$.

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 дополни-

тельного 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 Выбор метода

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 (см. рисунок 1). Его оборудование и характеристики:

- Микрофокусная трубка Incoates $I\mu S$ 3.0
 - $CuK\alpha$ и $MoK\alpha$ излучение
 - Монохроматизация и коллимация с помощью многослойных зеркал Монтеля
 - Диаметр пучка 110 мкм
 - Расходимость 0.3°
- Двумерный детектор PHOTON III
 - CMOS-технология матрицы
 - Разрешение 768×1024 пикселей
 - Размер пикселя 135×135 мкм²
 - Ручная установка расстояния до образца
- Трехкружный гониометр FIXED-CHI
 - Гониометр использует эйлерову геометрию
 - Автоматическая регулировка углов φ и ω для образца и $2\theta_D$ для детектора
 - Угол χ фиксирован и равен 54.7112°
 - Воспроизводимость установки углов 0.0001°
 - Точность установки углов 0.005° ¹
- Температурная приставка Oxford Cryostream 800Plus

¹Паспортная точность установки углов не указана, но согласно результатам измерения эталонного образца на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном аналогичным гониометром, она не хуже 0.005° .

– Стабильность поддержания температуры 0.2 К

- Управление прибором средствами программного пакета APEX3 [13]

Необходимо отметить, что из-за расположения рентгеновских трубок, область доступных углов для детектора оказывается ограниченной и зависящей от расстояния D между образцом и детектором.

Значения характеристических длин волн, использованных в этой работе приведены в таблице 1.

Анод	$\lambda K\alpha_1$, Å	$\lambda K\alpha_2$, Å
Cu [14]	1.54059290 (50)	1.54442740 (50)
Mo [15]	0.70931715 (41)	0.713607 (12)

Таблица 1: Используемые значения длин волн

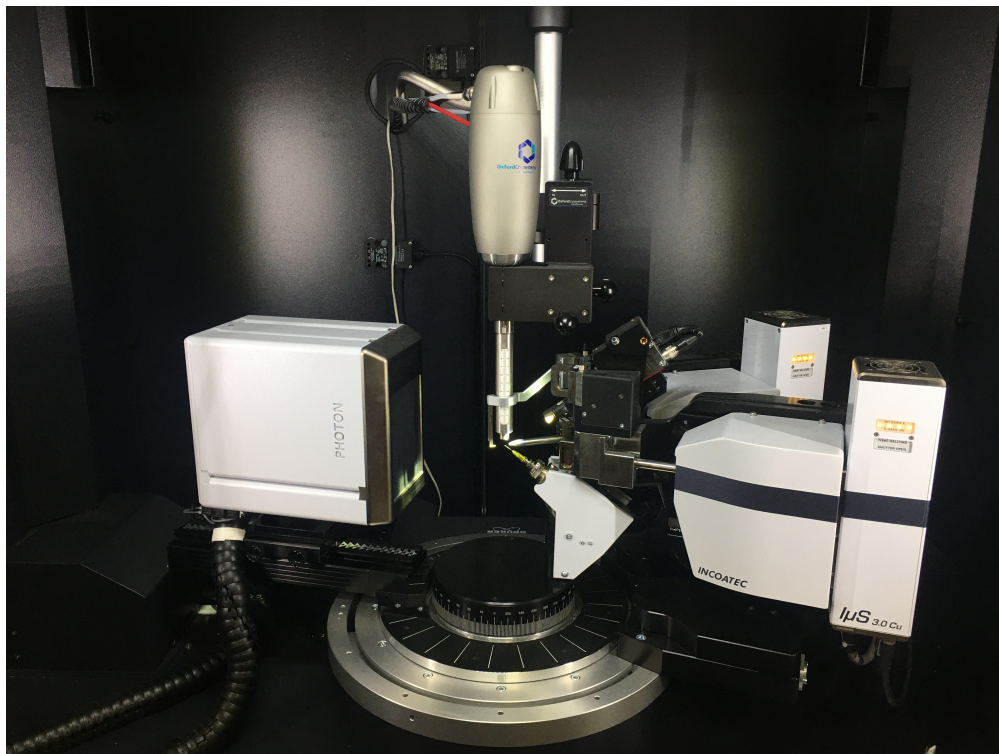


Рис. 1: Фотография установки

3.2 Исследуемые образцы

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

Монокристалл Si имел линейные размеры примерно 50 мкм. Он является осколком кристалла, который ранее был исследован по методу Бонда [16]. 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 таблицы 1, эталонное значение ПЭЯ для Si

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

Монокристалл Ge также был размером около 50 мкм. Его ПЭЯ измеряли в множестве работ методами Бонда, многократных отражений и многолучевой дифракции. Полученные при этом значения ПЭЯ [16] лежат в интервале от $5.65776(2) \text{ \AA}$ до $5.657837(15) \text{ \AA}$. Из них было выбрано значение $a = 5.657772(10) \text{ \AA}$ [17], так как оно оказывается наиболее близким к среднему. Пересчет для приведенного в таблице 1 значения длины волны дает

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

Также, с целью определения однородности продукта синтеза и значения мольной доли x был изучен продукт синтеза твердого раствора оксида иттрия-европия $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Для этого было отобрано 5 различных монокристаллов, для каждого из которых был проведен РСТА и измерение ПЭЯ по разработанной методике.

3.3 Описание методики

Первое описание методики дано в статье [18]. 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 АРЕХ3. На выходе программы получается файл формата r4r, где информация об ориентации кристалла содержится в виде UB матрицы [19].

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 АРЕХ3 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 [20] 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, чем 600 с, поэтому для достижения последнего условия производились несколько одинаковых съемок, пока не была 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 [20].

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 2.

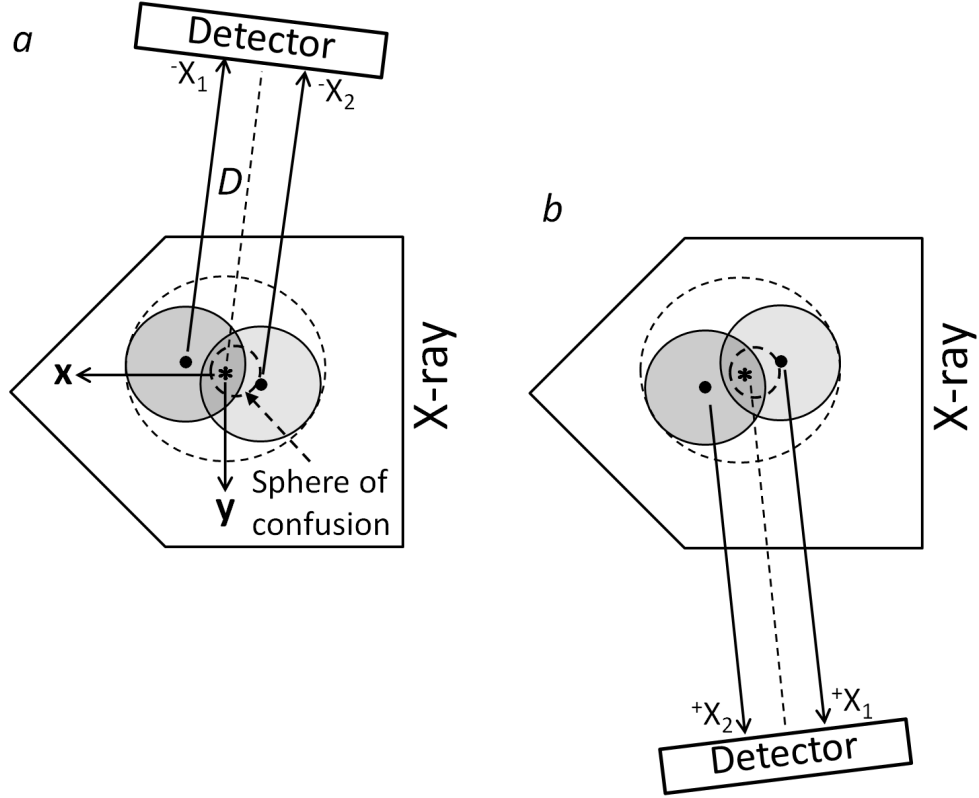


Рис. 2: Схемы эксперимента для учета эксцентриситета образца.

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 [21]. 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 [21]. 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 отснят 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 пикселя. 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 $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$

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 $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ можно использовать правило Вегарда. Для построения соответствующей прямой были использованы литературные данные [22; 23].

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 [24] и уточнены с SHELXL [25] в графическом интерфейсе OLEX2 [26]. Параметры атомных смещений были уточнены в анизотропном приближении.

В результате установлено, что все изученные кристаллы изоструктурны и представляют собой твердые растворы $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, причем смешанными оказываются обе позиции металла.

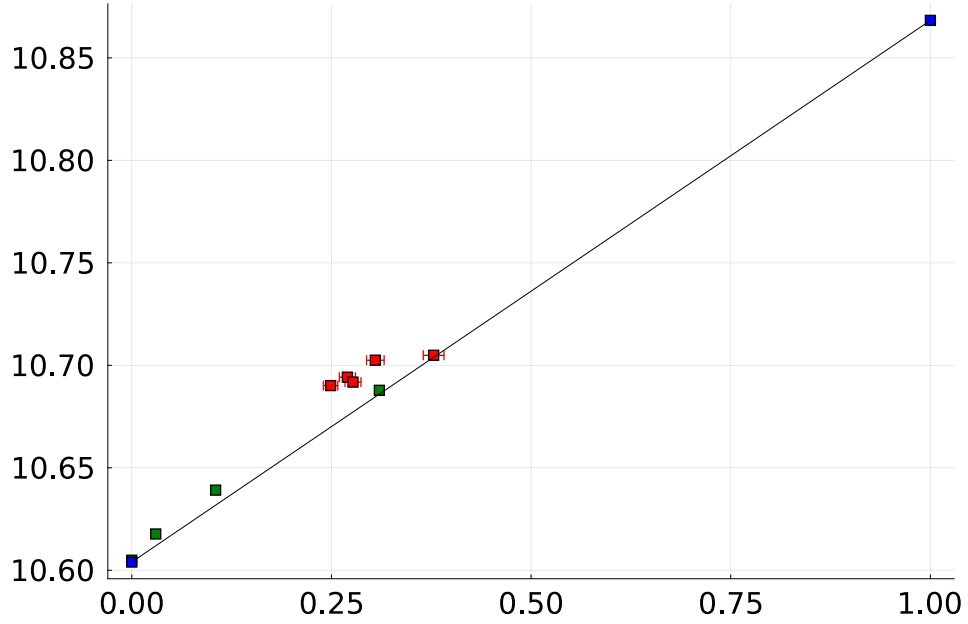


Рис. 3: Зависимость ПЭЯ $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ от мольной доли x .

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 $\{11\bar{3}1\}$, $\{971\}$ и $\{955\}$, 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 4.

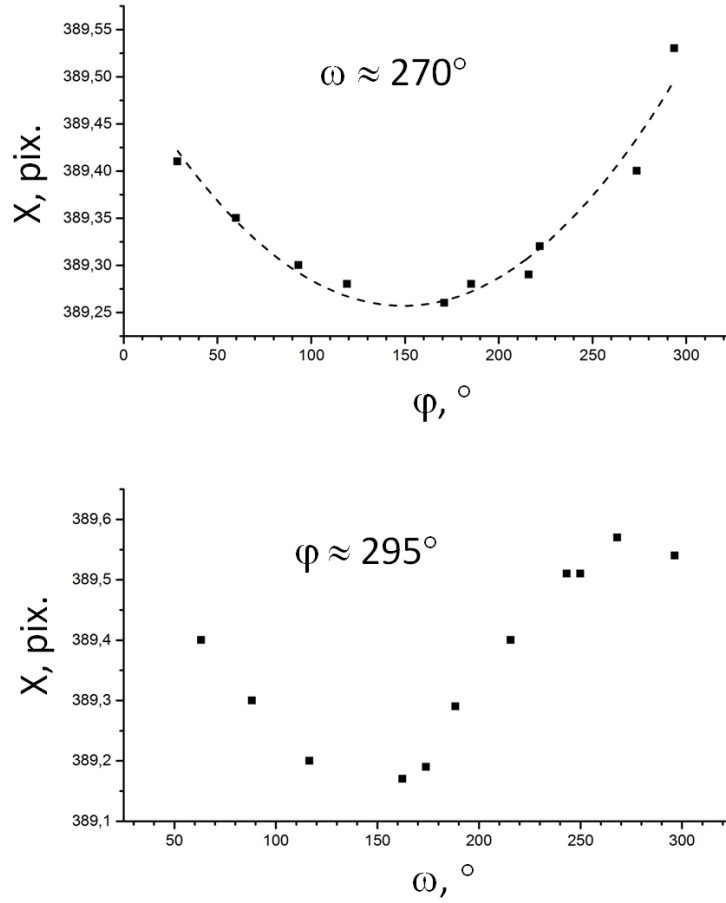


Рис. 4: Смещение максимумов дифракционных отражений (1131), (971) и (955) по оси X детектора из-за эксцентриситета образца: a — зависимость координаты X от угла φ (значения углов $\omega \approx 270^\circ$); b — зависимость координаты X от угла ω (значения углов φ лежат в интервале от $[283.6^\circ \div 300.7^\circ]$).

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 [6].

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 [20].

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 5. 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 .

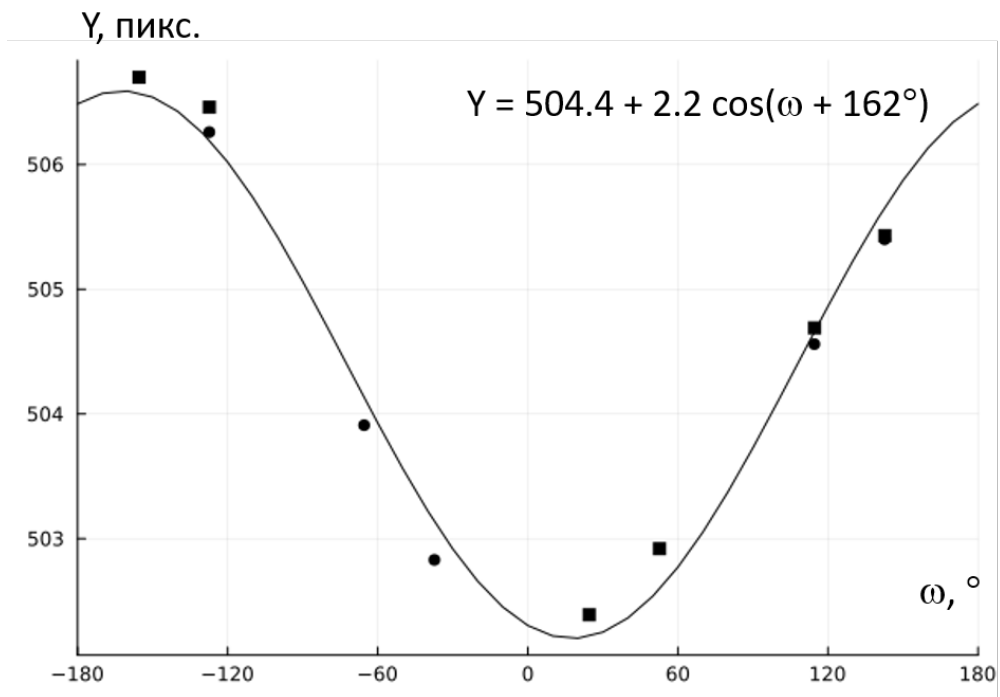


Рис. 5: Зависимость координаты Y от угла ω для монокристалла Ge. Для отрицательных (темные маркеры) и положительных (светлые маркеры) значениях 2θ от значений ω были отняты значения $\theta + 90^\circ$, тем самым позволив одновременно обработать все рефлексы. Аппроксимация функцией $Y = a_0 + a_1 \cos(\omega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

Список литературы

1. Алгоритм и программа для прецизионного определения параметров элементарной ячейки монокристаллов с учетом эксцентриситета образца / А. П. Дудка [и др.] // Кристаллография. — 2017. — Т. 62, № 4. — С. 669—677.
2. *Лидер В. В.* Прецизионное определение параметров кристаллической решётки // Успехи физических наук. — 2020. — Т. 190, № 9. — С. 971—994.
3. *Galdecka E.* International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables //. — Wiley Online Library, 2006. — Гл. X-ray diffraction methods: single crystal. С. 505—508.
4. *Bond W. L.* Precision lattice constant determination // Acta Crystallographica. — 1960. — Окт. — Т. 13, № 10. — С. 814—818.
5. *Hubbard C. R., Mauer F. A.* Precision and accuracy of the Bond method as applied to small spherical crystals // Journal of Applied Crystallography. — 1976. — Февр. — Т. 9, № 1. — С. 1—8.
6. *Пономарев В. И., Хейкер Д. М.* Методика исследования малых кристаллов в рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 // Аппаратура и Методы Рентгеноструктурного Анализа. — 1969. — Т. выпуск VII. — С. 185—193.
7. *King Jnr H. E., Finger L. W.* Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography // Journal of Applied Crystallography. — 1979. — Авг. — Т. 12, № 4. — С. 374—378.
8. *Angel R. J., Finger L. W.* *SINGLE*: a program to control single-crystal diffractometers // Journal of Applied Crystallography. — 2011. — Т. 44, № 1. — С. 247—251.
9. *Berger H.* A method for precision lattice-parameter measurement of single crystals // Journal of Applied Crystallography. — 1984. — Т. 17, № 6. — С. 451—455.

10. *Fewster P. F.* A high-resolution multiple-crystal multiple-reflection diffractometer // Journal of Applied Crystallography. — 1989. — Т. 22, № 1. — С. 64—69.
11. 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 / S. Isomae [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 1976. — Т. 9, № 4. — С. 342—346.
12. *Renninger M.* „Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen // Zeitschrift für Physik. — 1937. — Т. 106. — С. 141—176.
13. *Inc. B. A.* APEX3 V.2019.1-0, SAINT V.8.40A and SADABS V.2016/2. — Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
14. $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals / G. Hölzer [и др.] // Phys. Rev. A. — 1997. — Т. 56, вып. 6. — С. 4554—4568.
15. *Deslattes R. D., Kessler E. G.* Experimental Evaluation of Inner-Vacancy Level Energies for Comparison with Theory // Atomic Inner-Shell Physics / под ред. В. Crasemann. — Boston, MA : Springer US, 1985. — С. 181—235. — ISBN 978-1-4613-2417-1.
16. *Лисойван В. И.* Измерения параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре. — Новосибирск: Наука, 1982. — С. 126.
17. *Cooper A. S.* Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire // Acta Crystallographica. — 1962. — Июнь. — Т. 15, № 6. — С. 578—582.
18. Реализация схемы Бонда на монокристалльном дифрактометре. Изучение однородности монокристаллов $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ / А. Л. Кудрявцев [и др.] // Журнал Структурной Химии. — 2024. — Т. 65, № 10. — С. 133158.
19. *Busing W. R., Levy H. A.* Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers // Acta Crystallographica. — 1967. — Апр. — Т. 22, № 4. — С. 457—464.

20. *Кудрявцев А. Л., Громилов С.* Учет эксцентриситета образца при измерении параметров элементарной ячейки малых монокристаллов в схеме Бонда на современных дифрактометрах // Журнал Структурной Химии. — 2024. — Т. 65, № 12. — С. 137338.
21. Новые подходы к калибровке дифрактометра. Изучение InSb в интервале 90–490 К / А. В. Панченко [и др.] // Журнал Структурной Химии. — 2023. — Т. 64, № 8. — С. 114114.
22. *Swanson H. E., Ugrinic G. M.* Circular of the Bureau of Standards no. 539 volume 3::standard x-ray diffraction powder patterns. — National Institute of Standards, Technology, Gaithersburg, MD, 1954.
23. Standard x-ray diffraction powder patterns ::section 20- data for 71 substances / М. С. Morris [и др.]. — National Institute of Standards, Technology, Gaithersburg, MD, 1984.
24. *Sheldrick G. M.* *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica Section A. — 2015. — Янв. — Т. 71, № 1. — С. 3–8.
25. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallographica Section C. — 2015. — Янв. — Т. 71, № 1. — С. 3–8.
26. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program / О. В. Dolomanov [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 2009. — Апр. — Т. 42, № 2. — С. 339–341.

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
$(\bar{1}\bar{1}13)$				-91.8	503.78	389.53
$(59\bar{5})$			28.72	84.7	505.36	389.40
$(\bar{5}\bar{9}5)$				-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
$(\bar{3}\bar{1}\bar{1}1)$				-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
$(3\bar{1}\bar{1}1)$				-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.
$(\overline{6}010)$	128.5	-93.9	-179.06	-112.4	503.91	388.61
$(60\overline{10})$				67.6	504.56	388.47
$(\overline{1006})$				-84.3	502.83	388.50
$(100\overline{6})$				95.7	505.40	388.62
(6010)				-174.3	506.26	388.64
(1006)				157.6	506.70	388.74
$(\overline{100\overline{6}})$		-108.5		502.39	386.91	
(1006)		71.5		506.70	387.32	
$(\overline{6010})$		93.9		-80.4	502.92	386.82
(6010)				99.6	506.46	387.29
$(100\overline{6})$				9.7	505.43	387.21
$(60\overline{10})$				-18.4	504.69	387.11

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