

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 монокри-
стального 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.

Научные руководители

д. ф.-м. н., профессор

г. н. с. ИНХ СО РАН

Громилов С.А./.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

м. н. с. ИНХ СО РАН

Серебренникова П.С./.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.».2025г.

Дата защиты:«.».2025г.

Новосибирск, 2025

Содержание

1 Введение

2

1. Введение

Точность измерения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) монокристаллов на дифрактометрах, оборудованных 2D-детекторами, обсуждается достаточно активно [1, 2, 3, 4, 5, 6]. В работе [7] проблема сформулирована следующим образом: «...попытки получить воспроизводимые значения параметров элементарных ячеек монокристаллов при повторных исследованиях или исследовать зависимости этих параметров от температуры или давления могут привести к разочарованию». К этому можно добавить, что это утверждение справедливо и при сопоставлении данных рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов и дифрактометрии поликристаллов. Трудно перечислить все подходы, предложенные для минимизации ошибок измерения ПЭЯ монокристаллов. Среди последних обзоров на эту тему можно указать [8, 9]. Возможности методик с использованием внешнего или внутреннего эталонов на ряде примеров продемонстрированы в работах [10, 11, 12, 13, 14]. Особо следует отметить, что эти методики ориентированы на исследование малых монокристаллов (т.е. имеющих размер меньше первичного пучка), пригодных для проведения РСА. Пробоотбор подходящих для исследования образцов такой же, как и для РСА — требуется совершенный кристаллик с линейными размерами < 0.1 мм. Дополнительное требование — наличие рефлексов с разрешенным дублетом, если оно выполняется, то при использовании рефлексов с $2 \approx 120^\circ$ и гониометров с точностью 0.005° можно рассчитывать на измерение межплоскостных расстояний с относительной ошибкой не хуже $d/d = 5 \cdot 10^{-5}$. Не во всех случаях использование внутреннего эталона удобно, т.к. требует дополнительных усилий при подготовке и определении ориентации одновременно обоих кристаллов, а также приводит к уменьшению интенсивности и взаимному экранированию [14]. Использование внешнего эталона обычно вызывает вопросы об эквивалентности установки образцов. В этом плане развитие безэталонных методик имеет свои перспективы.

Классической безэталонной методикой измерения ПЭЯ является схема Бонда [15], в основе которой лежат два основных фактора — наличие точного гониометра (достаточно одноосного) и сориентированной определенным образом монокристаллической пластинки (см. рис. 1а). Методика хорошо себя проявила на малых кристаллах [16], хотя при использовании одноосных гониометров

в случае кристаллов средних и низших сингоний требуется переклейка кристалла. Современные монокристалльные дифрактометры оснащаются моторизованными гониометрами позволяющими поворачивать образец вокруг двух- или трех осей, что делает их подходящими для реализации схемы Бонда. Причем эту схему можно реализовать как на больших ориентированных монокристаллических пластинах, так и на малых кристаллах. Если при измерениях на больших кристаллах (см. рис. 1а) угол $2\theta = + -$ свободен от ошибок, связанных со смещением образца с оси гониометра, то во втором необходимо учитывать возможное смещение, т.е. эксцентриситет. Эксцентриситет зависит как от размера сферы сведения осей (*sphere of confusion*), так и точности центрирования образца. Подходы к экспериментальному учету эксцентриситета малых монокристаллов достаточно хорошо проработаны в литературе см., например, [17, 18].

Кроме этого, точность измерения ПЭЯ зависит от точности гониометра. В паспорте сейчас обычно указывают лишь воспроизводимость установки углов, и не указывают значение самой погрешности. Другие ошибки, возникающие при использовании серийных приборов, ориентированных на проведение РСТА, обусловлены значительной расходимостью первичного пучка (на уровне нескольких десятых градуса). На точность измерений влияет и общая компоновка гониометра: при горизонтальном расположении рентгеновской трубки доступные для съемки углы 2θ значительно ограничены. Использование 2D-детектора также ограничивает углы 2θ , а также предполагает обработку двумерных профилей, что вносит свои нюансы в определение положения максимума, особенно при неполном разрешении дублета. В основе точности измерений ПЭЯ в схеме Бонда лежит значение использованной длины волны, далее будут использованы рекомендованные значения $\text{MoK}_1 = 0.70931715(41) \text{ \AA}$ и $\text{MoK}_2 = 0.713607(12) \text{ \AA}$ [19].

Проведение измерений ПЭЯ с максимально достижимой точностью всегда было особым разделом рентгенографии. Уже для первых дифрактометров был предложен ряд подходов к учету основных приборных ошибок [17]. В [18] предложен метод учета основных ошибок по результатам съемки 8 рефлексов на приборе, оснащенный четырехкружным гониометром и точечным детектором. Цель настоящей работы — оценка и учет ошибок измерений ПЭЯ, связанных с эксцентриситетом образца, в схеме Бонда на современных дифрак-

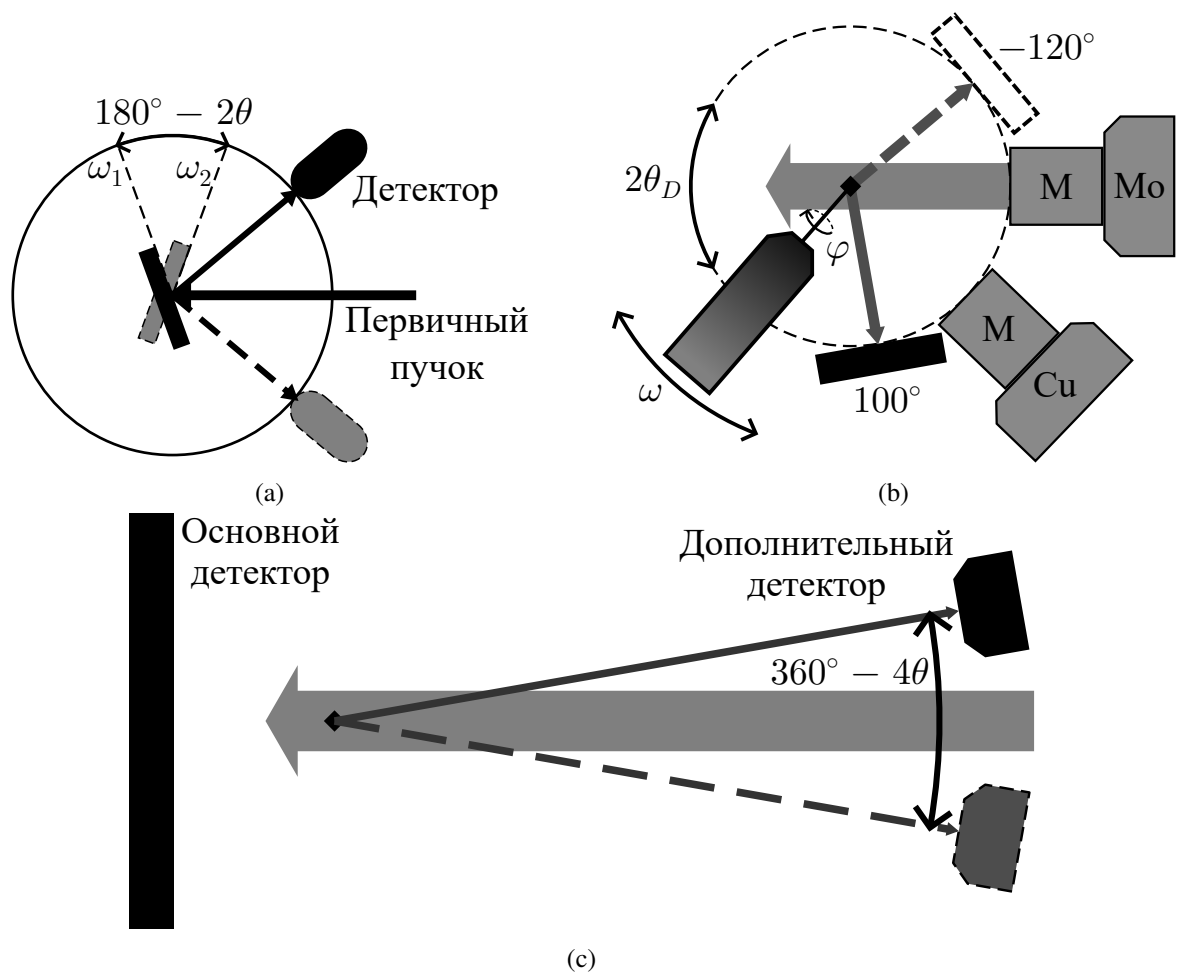


Рис. 1: Варианты реализации схемы Бонда: а — классическая схема с использованием ориентированной кристаллической пластинки и однокружного гониометра. При съемке неподвижный точечный детектор регистрирует изменение интенсивности при изменении угла в режиме $I(\cdot)$; б — схема, реализованная в настоящей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

тометрах. Для этого логично привлечь эталонные образцы, для которых ПЭЯ известны с хорошей точностью.

Список литературы

- [1] Frank H. Herstein. “How precise are measurements of unit-cell dimensions from single crystals?” В: *Acta Crystallographica Section B* 56.4 (2000), с. 547—557. doi: 10.1107/S010876810000269X.
- [2] David Waterman и Gwyndaf Evans. “Estimation of errors in diffraction data measured by CCD area detectors”. В: *Journal of Applied Crystallography* 43.6 (2010), с. 1356—1371. doi: 10.1107/S0021889810033418.
- [3] Alexander Dudka. “New approaches to scaling data measured on a CCD diffractometer”. В: *Journal of Applied Crystallography* 43.6 (2010), с. 1440—1451. doi: 10.1107/S0021889810037131.
- [4] J. Henn. “Metrics for crystallographic diffraction- and fit-data: a review of existing ones and the need for new ones”. В: *Crystallography Reviews* 25.2 (2019), с. 83—156. doi: 10.1080/0889311X.2019.1607845.
- [5] R. Taylor и O. Kennard. “Accuracy of crystal structure error estimates”. В: *Acta Crystallographica Section B* 42.1 (1986), с. 112—120. doi: 10.1107/S0108768186098506.
- [6] П.С. Серебренникова и др. “К вопросу о точности определения параметров элементарной ячейки монокристаллов на современных лабораторных дифрактометрах”. В: *Журнал Структурной Химии* 62.5 (2021), с. 734. doi: 10.26902/JSC_id72860.
- [7] А. П. Дудка и др. “Алгоритм и программа для прецизионного определения параметров элементарной ячейки монокристаллов с учетом эксцентриситета образца”. В: *Кристаллография* 62.4 (2017), с. 669—677. doi: 10.7868/S0023476117040063.
- [8] E. Gałdecka. “International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables”. В: Wiley Online Library, 2006. Гл. X-ray diffraction methods: single crystal, с. 505—508. doi: 10.1107/9780955360
- [9] В. В. Лидер. “Прецизионное определение параметров кристаллической решётки”. В: *Успехи физических наук* 190.9 (2020), с. 971—994. doi: 10.3367/UFNr.2019.07.038599.

- [10] С.А. Громилов. “Использование дублетных рефлексов внешнего эталона при уточнении параметров элементарной ячейки на лабораторном дифрактометре”. В: *Журнал Структурной Химии* 63.6 (2022), с. 838. doi: 10.26902/JSC_id94655.
- [11] А.В. Панченко и др. “Методика изучения динамики параметров элементарной ячейки монокристаллов в широком интервале температур на примере $\text{Ag}_{0.39}\text{Li}_{0.61}\text{GaSe}_2$ ”. В: *Журнал Структурной Химии* 63.10 (2022), с. 99973. doi: 10.26902/JSC_id99973.
- [12] А. В. Панченко и др. “Новые подходы к калибровке дифрактометра. Изучение InSb в интервале 90–490 К”. В: *Журнал Структурной Химии* 64.8 (2023), с. 114114. doi: 10.26902/JSC_id114114.
- [13] П.С. Серебренникова и др. “Комбинированный подход к калибровке монокристалльного дифрактометра. Изучение структуры $\text{CsLiMo}_3\text{O}_{10}$ в интервале 90–450 К”. В: *Журнал Структурной Химии* 65.1 (2023), с. 121273. doi: 10.26902/JSC_id121273.
- [14] П.С. Серебренникова и С.А. Громилов. “Использование внутреннего эталона при уточнении параметров элементарной ячейки монокристаллов”. В: *Журнал Структурной Химии* 63.8 (2022), с. 95631. doi: 10.26902/JSC_id95631.
- [15] W. L. Bond. “Precision lattice constant determination”. В: *Acta Crystallographica* 13.10 (1960), с. 814—818. doi: 10.1107/S0365110X60001941.
- [16] В.И. Лисойван и С.А. Громилов. “Уточнение параметров элементарной ячейки и определение рентгеновской группы малых кристаллов с неизвестной структурой на однокристалльном спектрометре”. В: *Аппаратура и методы рентгеновского анализа* (37 1988), с. 76—79.
- [17] В. И. Пономарев и Д. М. Хейкер. “Методика исследования малых кристаллов в рентгеновском дифрактометре ДРОН-1”. В: *Аппаратура и Методы Рентгеноструктурного Анализа* выпуск VII (1969), с. 185—193.
- [18] Н. Е. King Jnr и L. W. Finger. “Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography”. В: *Journal of Applied Crystallography* 12.4 (1979), с. 374—378. doi: 10.1107/S0021889879012723.

- [19] Richard D. Deslattes и Ernest G. Kessler. “Experimental Evaluation of Inner-Vacancy Level Energies for Comparison with Theory”. В: *Atomic Inner-Shell Physics*. Под ред. Bernd Crasemann. Boston, MA: Springer US, 1985, с. 181—235. isbn: 978-1-4613-2417-1. doi: 10.1007/978-1-4613-2417-1_5.