

**П. Ю. Ванина, С. А. Громилов**

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

### **ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ОТРАЖЕНИЯМ В МАЛОУГЛОВОЙ ОБЛАСТИ**

Основная цель работы – повышение точности измерений параметров элементарной ячейки по дифракционным данным в малоугловой области. В основу разработанного подхода положено создание лабораторного эталона, представляющего собой смесь порошков эталонного кремния SRM-640 и внутрикомплексного соединения меди (II) с 4-фенацетилиден-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксидом ( $CuL_2$ ). Особенность приготовления такого эталона заключается в кристаллизации  $CuL_2$  непосредственно на поверхности стандартной кюветы. При этом достигается практически идеальное ориентирование игольчатых тетрагональных кристаллов, и на дифрактограмме присутствуют только отражения типа  $hk0$ . Их положение позволяет проводить калибровку гониометра начиная с  $4^\circ 2\theta$ .

*Ключевые слова:* рентгеновская дифрактометрия поликристаллов, эталон, малые углы дифракции, точность.

В рентгенографии поликристаллов существует проблема уточнения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) по дифракционным отражениям в малоугловой области [1]. Под этой областью понимают область до первых линий традиционных эталонов (Si,  $SiO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  и др.), т. е.  $< 25^\circ 2\theta$ . Для решения проблемы обычно используют кристаллические вещества с большими межплоскостными расстояниями. Однако эти эталоны обладают невысоким совершенством кристаллической структуры, что выражается в достаточно широких дифракционных линиях и отсутствии разрешенных дублетов  $K\alpha_1/K\alpha_2$ . В настоящей работе предлагается принципиально новый подход, когда одна из фаз эталона кристаллизуется непосредственно на держателе образца и не подвергается истиранию.

При приготовлении малоуглового эталона мы использовали мелкодисперсный порошок эталонного кремния SRM-640 ( $a = 5,430880(35) \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 1,5405981 \text{ \AA}$  [2]) и

внутрикомплексное соединение меди (II) с 4-фенацетилиден-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксидом (синтез описан в [3], далее  $CuL_2$ ). Суспензию поликристаллов Si в спиртовом растворе  $CuL_2$  высушили на полированной плоскости кюветы, изготовленной из плавленого кварца. В результате на поверхности кюветы выросли кристаллы  $CuL_2$ , в основном ориентированные параллельно поверхности кюветы (рис. 1). Кристаллы  $CuL_2$  представляют собой иглы толщиной  $< 3 \text{ мкм}$  и длиной до 2 мм. Толщина полученного слоя смеси порошков Si и  $CuL_2 \sim 60 \text{ мкм}$ . Частицы хорошо удерживаются на поверхности кюветы за счет адгезии.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ARL X'TRA ( $CuK\alpha$ -излучение, полупроводниковый детектор, геометрия Брэгга – Brentано,  $T = 23 \pm 3^\circ C$ ) в области углов  $2\theta$  1–140°. На рис. 2 показана область  $2\theta$  1–50°. Положения пиков определяли путем описания их профилей обобщенной функцией Пирсона типа VII.

Пики Si помечены звездочками. Дифракционные отражения  $\text{CuL}_2$  проиндексированы по данным исследования монокристалла (BRUKER X8APEX,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение, двухкоординатный CCD-детектор) в тетрагональной ячейке. Отсутствие на дифрактограмме отражений с индексами, отличными от  $hk0$ , подтверждает практически идеальную ориентировку кристаллов  $\text{CuL}_2$  в плоскости кюветы. Можно отметить, что уже с  $16^\circ 2\theta$  начинают делиться дублеты  $K\alpha_1/K\alpha_2$  (см. вставку рис. 2). Параметр  $a$  тетрагональной

ячейки  $\text{CuL}_2$  уточняли по одиночному отражению (14 8 0). Поправка к экспериментальному положению максимума ( $2\theta = 32,344^\circ$ ) была введена путем аппроксимации по двум линиям Si (111) и (220) с максимумами в  $28,443$  и  $47,303^\circ 2\theta$  соответственно. Среднее значение  $a$  по пяти независимым измерениям составило  $44,5922(18) \text{ \AA}$ , в скобках дано среднеквадратичное отклонение.

Полученные рентгенографические характеристики  $\text{CuL}_2$  позволяют провести калибровку гониометра начиная с  $4^\circ 2\theta$ . Для этого

Рис. 1. Кристаллы  $\text{CuL}_2$  с вкраплениями кристаллов Si на поверхности кюветы

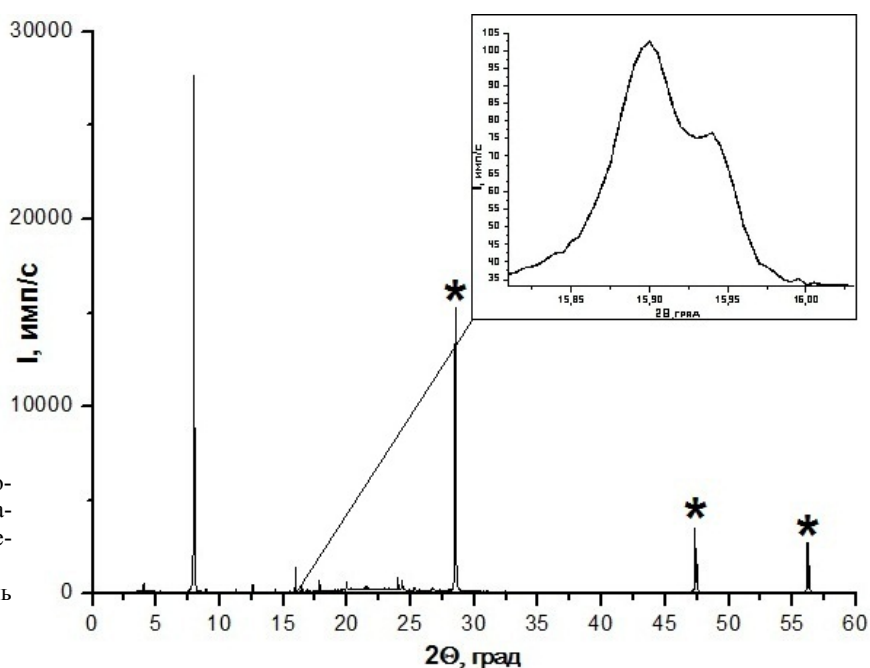
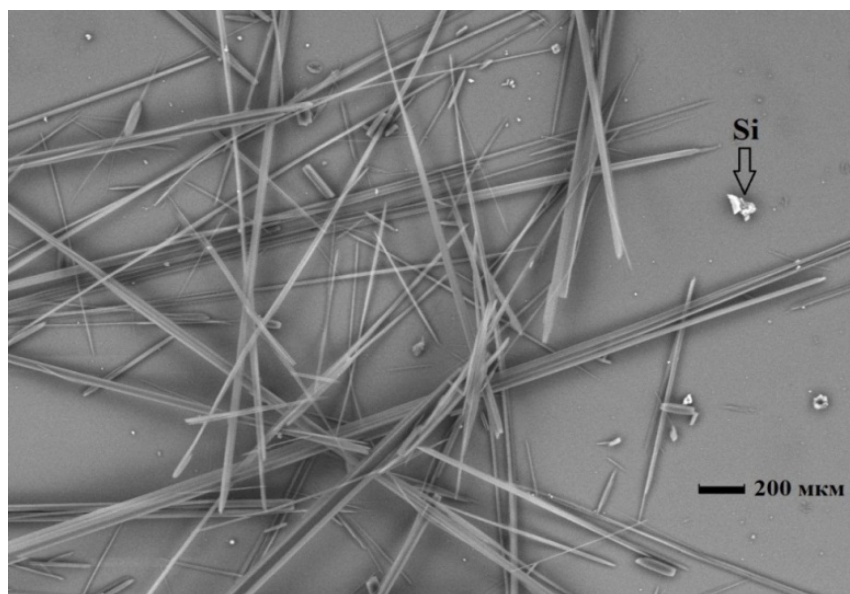


Рис. 2. Участок дифрактограммы малоуглового эталона. Звездочками отмечены линии Si. На вставке показан профиль отражения (2 0 0)  $\text{CuL}_2$

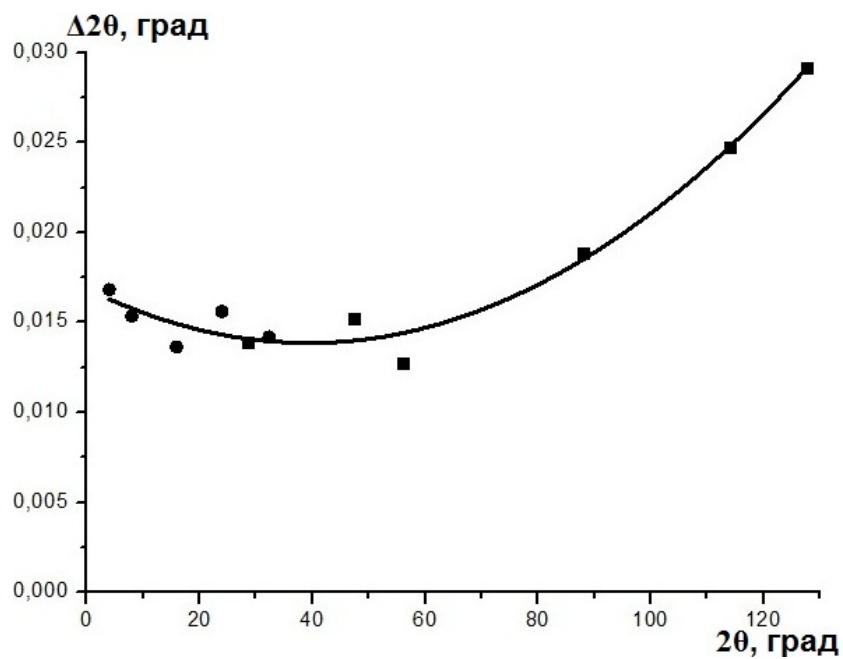


Рис. 3. Калибровочная кривая, построенная по данным исследования смеси порошков  $\text{CuL}_2$  и Si (кружки –  $\text{CuL}_2$ , квадраты – Si)

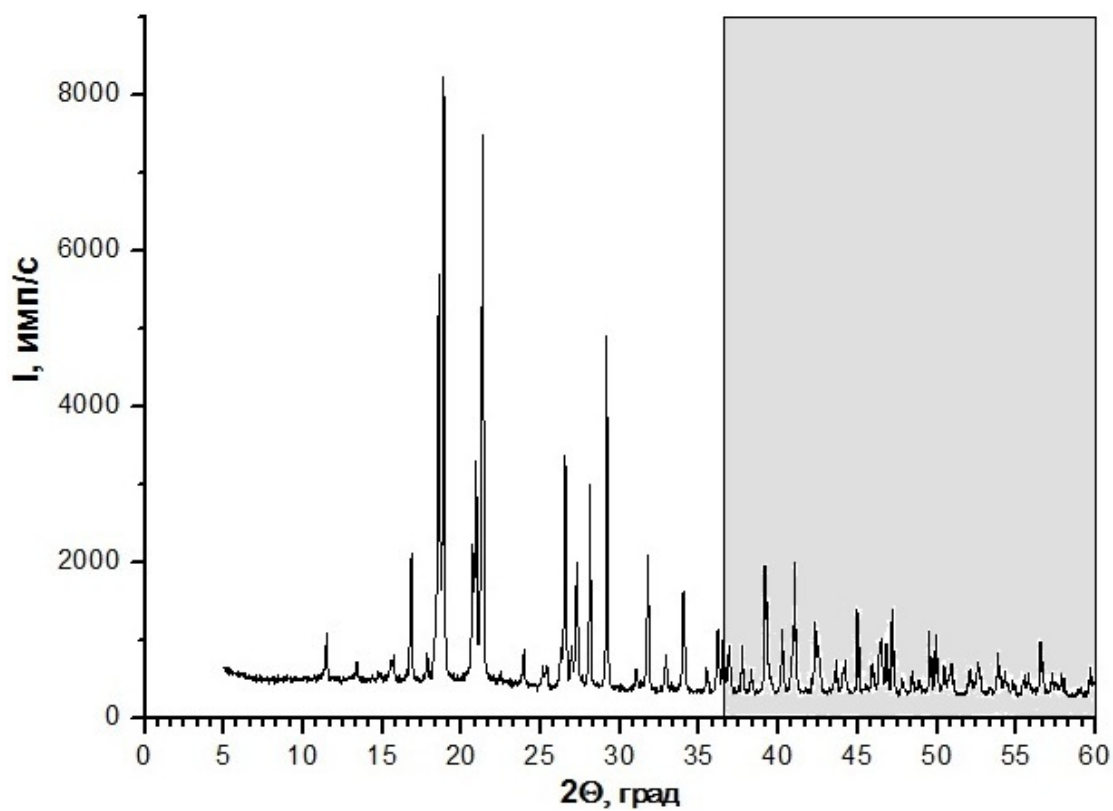


Рис. 4. Дифрактограмма  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  (корректировка положений максимумов одиночных пиков  $2\theta_{\text{эксп}}$  по калибровочной кривой проведена в незатемненной области)

были вычислены теоретические положения пиков (2 0 0), (4 0 0), (8 0 0) и (12 0 0), а затем разность  $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}$ . Аналогичные вычисления выполнены для ряда пиков Si. Полученные точки представлены на рис. 3. Аппроксимирующая (калибровочная) кривая  $\Delta 2\theta(2\theta)$  описывается уравнением

$$\Delta 2\theta = 1,95 \times 10^{-6} \times (2\theta)^2 - 1,53 \times 10^{-4} \times 2\theta + 0,017.$$

Ее вид указывает на наличие в геометрической схеме гониометра aberrаций, в первую очередь смещение образца с оси гониометра. Это достаточно стандартная ситуация и она объясняется тем, что штатная настройка ARL X'TRA выполняется по эталонному образцу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который представляет собой керамику. Из-за малого коэффициента поглощения, рентгеновские лучи проникают вглубь керамики, что приводит к соответствующему смещению эффективной отражающей плоскости. Для компенсации эффекта искусственно смещают держатель образца с оси гониометра. В итоге при исследовании образца, приготовленного путем набивки в выемку кюветы, точность измерений зависит от того, насколько его коэффициент поглощения близок к использованному эталону. В такой ситуации контроль за сдвигом дифракционных пиков можно выполнить только с помощью внутреннего эталона. В случае образца, приготовленного так же, как и предлагаемый внешний эталон «Si + CuL<sub>2</sub>», в виде тонкого слоя (~50–60 мкм), эффективная отражающая плоскость расположена практически на оси гониометра и в отражении участвует весь объем вещества. При этом смещения дифракционных пиков не зависят от коэффициента поглощения, что и позволяет использовать результаты проведенной калибровки.

### Уточнение ПЭЯ [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub>

Полученная калибровочная кривая (см. рис. 3) была использована при уточнении ПЭЯ биметаллической комплексной соли [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub>, структура которой была определена ранее в работе [4]. Как и в предыдущих случаях, положения максимумов одиночных пиков определяли путем описания их профилей обобщенной функцией Пирсона-VII. Корректировка положений проведена в области до 37° 2 $\theta$ , на рис. 4 эта область не затемнена. В этой области наблюдается значительное перекрывание пи-

ков, и одиночные отражения практически отсутствуют. Наличие значительной преимущественной ориентации кристаллитов не позволило нам корректно описать профиль мультиплетов путем полнопрофильного уточнения с помощью программы PCW [5]. После введения поправок  $2\theta_{\text{эксп}}$  были вычислены межплоскостные расстояния для 20 отражений и при уточнении методом наименьших квадратов получены следующие значения ПЭЯ:

$$\begin{aligned} a &= 11,279(4), \\ b &= 8,488(3), \\ c &= 10,549(5) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

При сравнении их с данными [4], полученными при  $-123^\circ\text{C}$  ( $a = 11,2374(4)$ ,  $b = 8,4857(3)$ ,  $c = 10,5326(3) \text{ \AA}$ ), можно сделать вывод о значительной анизотропии теплового расширения кристаллической решетки [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub>.

### Выводы

Таким образом, в настоящей работе описана процедура создания лабораторного эталона, позволяющего калибровать рентгеновский гониометр начиная с 4° 2 $\theta$ . Корректировка положений максимумов одиночных дифракционных отражений [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub> позволила повысить точность определения ПЭЯ и выявить отсутствие теплового расширения структуры при нагревании от  $-123$  до  $23^\circ\text{C}$  в направлении оси  $u$ .

Очевидно, что построенную калибровочную кривую  $\Delta 2\theta(2\theta)$  можно использовать не только для введения поправок к положениям одиночных отражений, она позволяет корректировать непосредственно экспериментальный массив  $2\theta(I)$  и в дальнейшем проводить полнопрофильное уточнение в широком диапазоне углов.

### Список литературы

1. Лисойван В. И., Громилов С. А. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 243 с.
2. Hubbard C. R., Swanson H. E., Maurer F. A. A Silicon Powder Diffraction Standard Reference Material // J. Appl. Crystallogr. 1975. Vol. 5. P. 45–48.

3. Ларионов С. В., Овчаренко В. И., Куриченко В. Н. и др. Комплексы металлов с парамагнитным енаминокетоном // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1982. № 1. С. 14–18.

4. Храненко С. П., Шушарина Е. А., Смоленцев А. И. и др. Кристаллическая структура  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 601–604.

5. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. 29. P. 301–303.

*Материал поступил в редколлегию 26.01.2012*

**P. Yu. Vanina, S. A. Gromilov**

#### **IMPROVING OF ACCURACY OF MEASUREMENTS OF UNIT CELL PARAMETERS BY DIFFRACTION REFLECTIONS AT SMALL ANGLES**

The main purpose of the work is the improving of accuracy of the unit cell parameters the measurements by diffraction data at small angles. The basis of this approach is creating of new laboratory standard, which is the mixture of the etalon silicon SRM-640 and chelate compound of the copper (II) 4-phenatsetiliden-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazoline-1-oxyl ( $\text{CuL}_2$ ). The feature of the preparing of this standard is a crystallizing of  $\text{CuL}_2$  directly on a sample holder. That causes almost ideal orienting of the needle tetragonal crystals on a cuvette and there are diffraction reflections on the diffractogram only of  $hk0$  type. Their depositions allow to make a calibration of the goniometer starting with  $4^\circ 2\theta$ .

*Keywords:* x-ray diffraction of polycrystallines, standard, small angles of diffraction, accuracy.