

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АН СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АН ЛАТВССР

ПРЕЦИЗИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

ДОКЛАДЫ I ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ
(Юрмала, 26—29 апреля 1988 г.)

Рига, 1989

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В.В.Чернышев, Г.В.Фетисов, А.В.Лактионов, Л.А.Асланов

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

В последние два десятилетия резко усилилась активность в исследовании кристаллов с особыми свойствами, таких, как полупроводники, сегнетоэлектрики, нелинейные кристаллы, сверхпроводники и т.п., свойства которых весьма чувствительны к структуре и составу. В связи с этим не только для научных исследований, но и для решения технологических задач стала важной информация о заселенности атомных позиций в кристалле, о параметрах тепловых колебаний и даже о распределении валентных электронов. В русле этих интересов активно развивались и совершенствовались методы рентгеноструктурного анализа, которые во многих случаях дают такую информацию, хотя и требуют прецизионного эксперимента и устранения случайных и систематических ошибок, как на стадии измерений, так и при подготовке данных к структурным расчетам. К сожалению, несовершенство существующих методов проведения рентгендифракционного эксперимента в плане измерения интегральных интенсивностей, что обсуждается в статье [1], и методов обработки экспериментальных данных до получения модулей структурных амплитуд $|F|$ не исключает пока субъективных ошибок в получаемых значениях параметров тепловых колебаний, заселенности и не гарантирует получения абсолютно достоверных карт распределения электронной плотности (см., например, [3]), а следовательно, и выявления тонких деталей строения кристалла, и поэтому оставляет возможность необоснованных выводов. Как можно видеть из обзоров [2,3], продолжается необходимое совершенствование теории рентгеноструктурного анализа и накопление экспериментального мате-

риала в области прецизионных структурных исследований. К этой области относится и данная работа, в которой на примере кристалла ниобата лития, широко применяющегося в электронике и нелинейной оптике [4], и кристалла кубического нитрида бора, обладающего уникальными теплофизическими и механическими свойствами [5], демонстрируются подходы к прецизионному эксперименту с использованием некоторых методов и программ, разработанных на химическом факультете МГУ.

Монокристалл кубического нитрида бора

Исследовался монокристалл кубического BN в форме полиэдра размерами $0,20 \times 0,20 \times 0,22 \text{ мм}^3$ (пр. гр. $F\bar{4}3m$, структурный тип сфалерита, $a = b = c = 3,6160(2) \text{ \AA}$), синтезированный фирмой "Дженерал Электрик". Рентгеновские дифракционные измерения проводились на автоматическом дифрактометре CAD-4 (Эйраф-Нюниус, Голландия) с излучением $\text{Mo K}\alpha$ от графитового монохроматора при комнатной температуре $25(2)^\circ\text{C}$. Параметры элементарной ячейки уточняли по 25 рефлексам при брэгговских углах от 55 до 65° на излучении $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$. Сбор интегральных

интенсивностей выполнен методом $\omega/2\theta$ -сканирования с интервалом $\Delta\omega = 2,0 + 0,9 \text{ tg } \theta$ и апертурой $1,33^\circ$ до $\sin \theta / \lambda \leq 1,319 \text{ \AA}$. До угла $\theta = 40^\circ$ снимались рефлексы в полной сфере обратного пространства, а в области $40^\circ < \theta \leq 75^\circ$ - в половине сферы. Погрешность измерения $\sigma(|F_m|)$ определялась с поправкой на нестабильность прибора, как $\sigma(|F_m|) = \sigma_{\text{Puas}}(|F_m|) + (0,005|F_m|)^2$.

Всего измерено 627 рефлексов, для которых выполнялось условие $|F_m|^2 > 3\sigma(|F_m|^2)$. При переходе от измеренных интенсивностей к $|F_m|^2$ проводилась коррекция на факторы Лоренца и поляризация.

Поглощение в кристалле было пренебрежимо мало ($\mu_r = 0,02$). Внутренний фактор расходимости эквивалентных отражений по $|F_m|$ составлял $R_{\text{int}} = 0,009$. После усреднения эквивалентов (фриделевские пары не усреднялись) в уточнении участвовали 68 рефлексов. Уточнение методом наименьших квадратов проводилось с помощью пакета программ AE1, разработанного в лаборатории

структурной химии МГУ [6]. Программы AE1 позволяют уточнять изотропную и анизотропную экстинкцию по трем формализмам: до 12 параметров, описывающих модель мозаичного кристалла, для формализмов Беккера-Коппенса [7] и Попа [8] и до 6 параметров в случае формализма Олехновича [9]. Перед расчетом рядов Фурье значения F_m корректировались на аномальное рассеяние [16].

В независимой части элементарной ячейки кристалла BN находятся атомы N(0,0,0) и B(1/4,1/4,1/4) с кратностью 1/24. Для выяснения эффекта стратегии уточнения на точность и надежность структурных данных уточнение проводилось четырьмя разными способами. Полученные факторы недостоверности уточнений (1) - (4) показаны в табл. 1.

Таблица 1

Факторы недостоверности для уточнений (1) - (4)
кристалла BN

Фактор недостоверности	(1)	(2)	(3)	(4)
R	0,0051	0,0096	0,0110	0,0074
R_w	0,0068	0,0227	0,0198	0,0113
*) S	0,6041	2,3808	2,0890	1,2121

*)

$$S = \left[\frac{\sum w(|F_m| - |F_c|)^2}{n - p} \right]^{1/2},$$

где n - число рефлексов; p - число уточняемых параметров.

(1) - высокоугловое уточнение по 54 рефлексам с $\sin \theta / \lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$, в котором уточнялись два параметра U_{11} тепловых колебаний атомов B и N и коэффициент приведения к абсолютной шкале (всего 3 параметра); (2) аналогично предыдущему, но по всем 68 рефлексам; (3) подобно предыдущему, но с

учетом изотропной первичной экстинкции Беккера-Коппенса (всего 4 уточняемых параметра); (4) как и предыдущее, но с помещением атома водорода в точку $x = y = z = 0,12$ на линии связи $N(0,0,0)$ - $B(1/4,1/4,1/4)$ и уточнением для него заселенности позиции $P(H)$ и параметра изотропных тепловых колебаний $B_{iso}(H)$ для определения степени ковалентности связи (всего 6 уточняемых параметров). В уточнении (4) получены значения параметров $P(H) = 0,52(8)$ и $B_{iso}(H) = 1,8(8)$ с коэффициентом корреляции между ними 0,82. Наблюдалось различие тепловых колебаний в подрешетках бора и азота по результатам высокоуглового уточнения (1): $U_{11}(N) = 0,00218(5) \text{ \AA}^2$, $U_{11}(B) = 0,00273(6) \text{ \AA}^2$.

На основе уточнения (3) по рефлексам с $\sin \theta / \lambda < 1 \text{ \AA}^{-1}$ (22 рефлекс после усреднения фриделевских пар) построена карта сечения ДЭП плоскостью, проходящей через цепочку атомов $B-N-B-\dots$ и начало координат (рис. 1). Карта демонстрирует заметный перенос заряда от атомов бора к атомам азота, что может служить признаком появления ионной составляющей химической связи в кристалле кубического BN, которая, по-видимому, и определяет особенности физических свойств кубической модификации по сравнению с гексагональной. Смещение заряда к атомам азота отмечалось ранее в работе [10] на основе данных исследования комптоновского рассеяния рентгеновских лучей.

Кристалл ниобата лития

Кристаллическая структура метаниобата лития подробно изучена (см., например, [4,11] и установлено, что эти кристаллы склонны иметь высокую концентрацию собственных дефектов, сильно влияющих на их физические свойства. В таком случае прецизионный рентгеноструктурный анализ может быть весьма полезен для технологического контроля, например, для оценки стехиометрии и типа дефектов.

Исследовался образец LiNbO_3 сферической формы ($R = 0,014 \text{ см}$, $\mu = 51,1 \text{ см}^{-1}$, $\mu R = 0,71$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = b = 5,1493(3) \text{ \AA}$, $c = 13,8650(6) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$). Кристалл выращен методом Чохральского в ИФТТ АН СССР (Черноголовка), после раз-

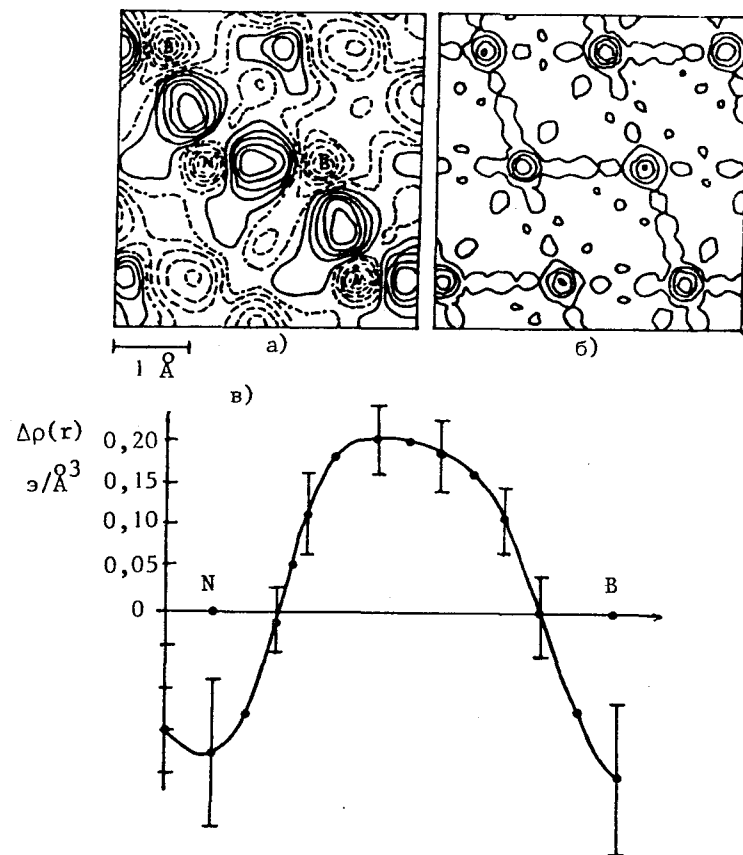


Рис. 1. Сечение ДЭП кристалла кубического BN плоскостью, проходящей через цепочку атомов $B-N-B$, построенная по уточнению (3): а - карта ДЭП, ——— обозначает избыток электронов, - нулевой контур, ----- - дефицит электронов, шаг контура $0,035 \text{ э/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\max} = 0,20 \text{ э/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -0,21 \text{ э/\AA}^3$; б - карта ошибок к сечению (а), шаг контура $0,02 \text{ э/\AA}^3$; в - распределение ДЭП вдоль линии связи $B-N$.

резки и обкатки подвергался травлению в смеси плавиковой и уксусной кислот для снятия наклепанного поверхностного слоя. Измерения проводились в тех же условиях, что и в предыдущем эксперименте, но с интервалом сканирования $\Delta\omega = 1,4 + 0,9 \operatorname{tg} \theta$ по полной сфере обратного пространства до 30° и по половине сферы до 52° ($\sin \theta/\lambda \leq 1,107 \text{ \AA}^{-1}$). Измерено 3112 отражений, из которых 2702 удовлетворяли условию $|F_m|^2 > 3\sigma(|F_m|^2)$. Фактор расходимости для интенсивности эквивалентных рефлексов составлял $R_{\text{int}} = 0,012$ (фриделевские пары не усреднялись). При переходе к $|F_m|$ вводились поправки на факторы Лоренца, поляризацию и поглощение. Усредненный набор интенсивностей корректировался на изотропное однофононное тепловое диффузное рассеяние программой TDSCOR (см. [3]) по известным из литературы модулям упругости [15]. Таким образом получено 522 модуля структурной амплитуды, участвовавших в уточнении. В независимой части элементарной ячейки (см. [11]) кристалла LiNbO_3 находятся три атома:

$\text{Nb}(0,0,0)$, $\text{Li}(0,0,z)$ с кратностью 1/3 каждый, лежащие на оси 3-го порядка, и атом кислорода в общем положении. При уточнении нами варьировались 15 параметров: 4 позиционных, 10 тепловых и коэффициент приведения к абсолютной шкале. В исследуемом кристалле оказался очень сильным эффект экстинкции, дававший, например, для рефлекса 012 экстинкционный фактор $y \approx 0,17$ и сильно искажавший результаты высокоугловых уточнений, что видно из табл. 2. Как неоднократно отмечалось в литературе и показано на примерах в работах [3,6], пренебрежение экстинкцией может в отдельных случаях привести к неверной оценке зарядов, вплоть до ошибок в знаках ДЭП.

Для определения типа экстинкции (формализм Беккера-Коппенса) в данном образце проводились следующие высокоугловые уточнения по 445 рефлексам с $\sin \theta/\lambda > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$: (1) без поправки на экстинкцию (15 уточняемых параметров); (2) с учетом первичной экстинкции (16 параметров); (3) с учетом вторичной экстинкции, тип I (16 параметров); (4) в предположении смешанного типа экстинкции (17 параметров). Оценки качества уточнений приведены в табл. 2.

Факторы недостоверности для уточнений (1) – (4) кристалла LiNbO_3

Фактор недостоверности	(1)	(2)	(3)	(4)
R	0,0373	0,0100	0,0099	0,0096
R_w	0,0472	0,0125	0,0123	0,0121
S	3,2073	0,8511	0,8369	0,8226

Из таблицы невозможно определить, какой тип экстинкции доминирует в данном кристалле. Однако из уточнения (3) следует, что параметр α разориентации блоков мозаики, определенный как $5,82/g'$ ($g' = g \cdot 10^{-4}$), оказывается равным $5,82/1,50 \approx 4''$. Аналогично из уточнения (4) следует, что $\alpha = 5,82/0,57 \approx 10''$. Подобные значения параметра α , исходя из совершенства кристалла, не соответствуют действительности, поэтому предпочтение было отдано первичной экстинкции. Радиус сферического блока составил $10,8(1) \text{ мкм}$.

По всему набору из 522 рефлексов также был проведен ряд уточнений: (5) без учета экстинкции; (6) – (8) с учетом соответственно первичной, вторичной и смешанной экстинкции. Оценки качества уточнений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Факторы недостоверности для уточнений (5) - (8)
кристалла LiNbO_3

Фактор недосто- верности	(5)	(6)	(7)	(8)
R	0,0883	0,0178	0,0176	0,0120
R_w	0,1130	0,0269	0,0242	0,0179
S	8,0270	2,0530	1,7912	1,2678

Казалось бы, что предпочтение следует отдать смешанному типу экстинкции. Однако полученное значение разориентации блоков мозаики в этом случае ($\alpha \approx 2,5(1)''$) является физически нереальным. Поэтому дополнительно проведено еще уточнение (9) со смешанным типом экстинкции, в котором радиус сферического блока полагался равным 10,8 мкм (из уточнения 2) и больше не варьировался. Значения характеристик качества уточнения при этом были $R = 0,0147$, $R_w = 0,0224$, $S = 1,5854$ и разориентация блоков $\alpha = 38(2)''$.

Учет экстинкции методом уточнения параметров ее модели в МНК часто приводит к сильной корреляции между параметрами и уточняемые величины нередко оказываются лишены физического смысла. Например, размер блока мозаики может оказаться меньше расстояния между дислокациями в кристалле. Естественно, что часть ошибок эксперимента, не связанных с эффектом экстинкции, при этом включается в экстинкционные поправки, искажая получаемые значения структурных факторов и карты ДЭП. Стремление избавиться от этой ошибки заставило авторов работы [12] определить разориентацию блоков экспериментально, как ширину кривой качания, измеренной от исследуемого образца на синхротронном излучении, и включить ее в вычисление параметра g экстинк-

ционной модели. Однако использование синхротронного излучения в рентгеноструктурном анализе крайне ограничено; поэтому метод не получил распространения. Нами предложен метод восстановления функции разориентации блоков непосредственно из дифракционного профиля, измеренного на дифрактометре (см. кратко [1,3], подробно [13]). Метод основан на модели процесса измерения рефлекса на дифрактометре [14], с включением в нее разориентации блоков мозаики, и методе математической редукции профиля интенсивности рефлекса к виду, который он имел бы при измерении на приборе с аппаратной функцией, близкой к идеальной. Его работоспособность подтверждена на кристаллах с известной плотностью дислокаций. В данной работе восстанавливалась функция мозаичности для нескольких рефлексов исследуемого кристалла, в результате чего получена полуширина функции мозаичности в предположении ее лоренцовского распределения $\alpha_{\text{ред}} = 42(5)''$. Ширина разориентации блоков, полученная в результате уточнения (9), хорошо совпадала с полученной методом редукции.

По результатам уточнений (8) и (9) построены сечения ДЭП (см. рис. 2) в плоскости (00z), $z = -0,064$, по рефлексам с $\sin \theta / \lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Всего таких рефлексов после усреднения эквивалентов было 157. При построении ДЭП из них были удалены 12 рефлексов, имевших экстинкционный параметр $u < 0,4$. Удаление этих рефлексов не влияло на картины ДЭП, но повышало их достоверность.

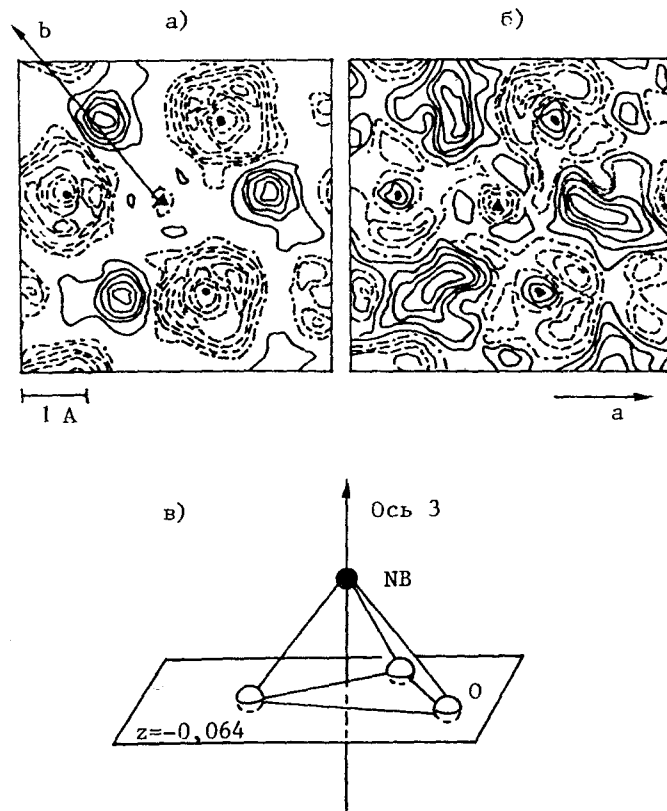


Рис. 2. Сечение ДЭП кристалла LiNbO_3 плоскостью $(00z)$, $z = -0,064$ по 145 рефлексам с $\sin \theta / \lambda < 0,81 \text{ \AA}^{-1}$: а - по результатам уточнения (9) (шаг положительного контура $0,13 \text{ э/\AA}^3$; отрицательного - $0,05 \text{ э/\AA}^3$); б - по результатам уточнения (8) (шаг положительного и отрицательного контура $0,04 \text{ э/\AA}^3$; в - положение плоскости сечения $(00z)$, $z = -0,064$ относительно атомов Nb и O.

1. Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Прецизионная рентгеновская дифрактометрия монокристаллов // В настоящем сб., с. 5-14.
2. Кристаллохимия (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). - 1986. - Т. 20. - 264 с.
3. Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Развитие инструментальных методов в прецизионном рентгеноструктурном анализе // Методы структурного анализа. - М.: Наука, 1989 (в печати).
4. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. - М.: Наука, 1987. - 264 с.
5. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в угле-роде и нитриде бора. - Киев: Наук. Думка, 1979. - 188 с.
6. Чернышев В.В. Влияние систематических погрешностей на распределения рентгеновской электронной плотности // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Кишинев, 1988.
7. Becker P.J., Coppens P. Extinction within the limit of Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction // Acta Crystallogr. - 1975. - Vol. A31. - P. 417-420.
8. Popa N. Extinction in the framework of transfer equations for general-type crystals // Acta Crystallogr. - 1987. - Vol. A43. - P. 304-316.
9. Olekhovich N.M., Markovich V.L. On formalism of extinction correction within the validity limits or the mosaic model // Acta Crystallogr. - 1980. - Vol. A36. - P. 989-996.
10. Weiss R.-J. Electron distribution in BN // Philos. Mag. - 1974. - Vol. 29. - p. 1029-1032.
11. Abrahams S.-C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Crystallogr. - 1986. - Vol. B42. - P. 61-68.

12. Hoche H.R., Schulz H., Weber H.-P., Belzner A., Wolf A., Wulf R. Measurements and correction of secondary extinction in CaF_2 by means of synchrotron X-ray diffraction // Acta Crystallogr. - 1977. - Vol. A42. - P. 106-110.
13. Laktionov A.V., Chulichkov A.I., Chulichkova N.M., Fetisov G.V., Pyt'ev Yu.P., Aslanov L.A. Modeling of Bragg intensity profiles: 1. Allowance for crystal mosaicity // J. Appl. Crystallogr. - 1989. - Vol. 22. - (In the press).
14. Чуличков А.И., Чуличкова Н.М., Фетисов Г.В., Пытьев Ю.П., Лугян Ю.В., Лактионов А.В., Нестеренко А.П., Асланов Л.А. Моделирование профиля интенсивности брэгговского рефлекса, измеренного на дифрактометре // Кристаллография. - 1987. - Т. 32. - С. 1107-1114.
15. Блистанов А.А. Акустические кристаллы. - М.: Наука, 1982. - 285 с.
16. Ibers I.A., Hamilton W.C. Dispersion corrections and crystal structure refinements // Acta Crystallogr. - 1964. - Vol. 17. - P. 781-783.