КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 4, с. 620–629

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 538.913

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ НА СОВРЕМЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ ДИФРАКТОМЕТРАХ. ИЗУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА α-^{33}S

© 2024 г. П. С. Серебренникова[1,2,*], А. В. Панченко[1], Н. Б. Егоров[3], С. А. Громилов[1,2]

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.
После доработки 01.02.2024; 06.02.2024 г.
Принята к публикации 06.02.2024 г.

Описана методика уточнения параметров элементарной ячейки кристаллов произвольной сингонии на современных монокристальных дифрактометрах. В основе методики лежит калибровка положения 2D-детектора. Проведено уточнение параметров элементарной ромбической ячейки монокристалла α-^{33}S. Изучена анизотропия изменения параметров в интервале 90–350 K. Показано, что относительное увеличение параметра с составляет 6.4%. Полученные зависимости аппроксимированы полиномами второй–третьей степени. Абсолютное увеличение объема ячейки составило 138.4 Å^3, а относительное – 4.3%. Уточнен температурный ход элементов тензора теплового расширения. Коэффициенты теплового расширения α-^{33}S при комнатной температуре составили: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5}$ K^{-1}.

DOI: 10.31857/S0023476124040071, **EDN:** XDAYUD

ВВЕДЕНИЕ

Изучение анизотропии теплового расширения кристаллических фаз предполагает точное измерение параметров их элементарных ячеек. Обычно эту задачу решают, используя дифракцию рентгеновских лучей на поликристаллах при разных температурах. Однако при работе с фазами низших сингоний с постоянными решеток более 10 Å, с образцами, плохо поддающимися измельчению, при наличии существенной преимущественной ориентации, наконец, при недостаточном объеме образца обеспечить качество дифракционной картины, необходимое для фиксирования малых смещений дифракционных линий в зависимости от температуры, становится сложно. В этих случаях следует переходить к изучению отдельных монокристаллов (конечно, если они доступны). Со времен реализации схемы Бонда [1] этот подход применяется редко, возможно, из-за высоких требований к точности гониометра (1″–5″). Однако при использовании эталонов можно измерять межплоскостные расстояния с относительной ошибкой 7×10^{-5}. В [2–7] был описан ряд методик, ориентированных на использование дифрактометров, оснащенных 2D-детектором. В основе этих методик лежат следующие этапы: калибровка гониометра с использованием эталонного монокристалла; съемка исследуемого монокристалла и эталона при определенном (неизменном) положении детектора; использование рефлексов с хорошо разделенными дублетами, что позволяет уточнить угловые размеры пикселей детектора; вывод рефлексов типа $h00$ на экваториальную окружность гониометра (далее экватор); нахождение максимумов пиков путем обработки 2D-профилей дифракционных дублетов с выделением $K_{\alpha 2}$-составляющей.

При проведении температурных экспериментов этот подход осложнен практически неизбежным “уходом” выбранных рефлексов с экватора. В [7] была описана программа SearchXY-2θ (может быть получена у авторов), учитывающая такие смещения. Это позволило исследовать температурный ход параметров элементарной ромбической ячейки монокристалла $LiCsMo_3O_{10}$ в широком интервале температур с относительной точностью 1×10^{-4}.

Использование трехкружного гониометра накладывает ограничения на выбор рефлексов типа $h00$, что вынуждает использовать и другие

рефлексы и уточнять параметры элементарной ячейки методом наименьших квадратов. В таком варианте методика пригодна для кристаллов любой сингонии. Особо следует отметить, что подготовка образца для стандартного рентгеноструктурного анализа (**РСА**) не отличается от подготовки образца для предлагаемых методик уточнения параметров элементарной ячейки при использовании одного и того же прибора (длины волны, размера пучка и интенсивности излучения). Таким образом, предлагаемые методы могут использоваться в качестве первого этапа РСА.

Ромбическую модификацию серы (далее α-S) можно рассматривать как рентгенографический эталон, так как параметры ее решетки были определены в [8] на однокристальном спектрометре с хорошей точностью: a = 10.4646(1), b = 12.8660(1), c = 24.4860(3) Å. Однако необходимо учитывать, что в указанной работе длина волны рентгеновского излучения была приведена не в ангстремах, а в kX – λ = 1.53739kX (использована рентгеновская трубка с медным анодом). Во время выхода статьи в 1961 г. общепринятым коэффициентом перехода было значение 1.00202(3). То есть использовалось значение λCu$K_{\alpha1}$ = 1.54050 Å, которое заметно отличается от принятого в настоящее время 1.5405929(5) Å [9]. Поэтому приведенные в [8] параметры требуют уточнения.

Ранее изменение параметров элементарной ячейки монокристалла α-S было изучено при проведении РСА в интервалах 100–363 [10] и 78–298 K [11]. Отметим, что коэффициент теплового расширения вдоль оси c, рассчитанный по данным [10] при 300 K, составляет 2.17×10^{-5} K^{-1}, а по данным [11] – 1.05×10^{-5} K^{-1}, в то время как линейный коэффициент теплового расширения, полученный на поликристаллических образцах, составляет 5.6×10^{-5} K^{-1} [12] (при расчетах использована длина волны λCu$K_{\alpha1}$ = 1.54050 Å) и 2.05×10^{-5} K^{-1} (рассчитано по температурным зависимостям параметров [13]). Уточнение графика $c(T)$ позволит использовать его в дальнейшем для контроля температуры при проведении температурных рентгенографических экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали изотоп ^{33}S производства АО “Сибирский химический комбинат” с чистотой 99.4%. Для получения химически чистой серы проводили трехкратную дистилляцию в вакууме с последующей кристаллизацией из толуола по методике [14]. Монокристаллы, пригодные для рентгенографического исследования, были получены при медленном испарении раствора ^{33}S в гексане.

Рентгенографическое исследование монокристаллов α-^{33}S (линейные размеры менее 100 мкм) было проведено на дифрактометре Bruker D8 Venture (микрофокусная трубка Incoatec IμS3.0, MoK_α-излучение, монохроматизация и фокусировка с помощью многослойных зеркал Монтеля, трехкружный гониометр, детектор PHOTON III с разрешением 768 × 1024 и размером пикселя 135 × 135 мкм). Прибор оснащен температурной приставкой Cryostream 800 Plus с паспортной стабильностью температуры 0.1 град. На первом этапе для одного из монокристаллов выполнен стандартный РСА при температуре 298 K: a = 10.4663(3), b = 12.8645(3), c = 24.4814(7) Å, V = 3296.27(15) Å^3; пр. гр. $Fddd$, Z = 16, $\rho_{выч}$ = 2.067 г/см^3, $\mu_{выч}$ = = 2.066 мм$^{-1}$, $F(000)$ = 2048.0, диапазон сбора данных 2θ 5.286°–56.578°, D = 50 мм, измерено 7420 отражений ($-13 \le h \le 13$, $-16 \le k \le 16$, $-12 \le l \le 32$), независимых рефлексов $N_{рефл}/N_{рефл}$ [$I > 2\sigma(I)$] = = 1024/910, $N_{параметров}$ = 37, S-фактор по F^2 = 1.048; R_1 [$I > 2\sigma(I)$]/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0208/0.045, R_1/wR_2 [все данные] = 0.0253/0.0479.

Анализ первичных данных РСА показал относительно невысокую интенсивность рефлексов с межплоскостными расстояниями менее 0.6 Å, поэтому для уточнения параметров ячейки были выбраны наиболее интенсивные отражения с минимальным d: 16 00, 2θ 65.61°; 0 16 24, 68.27°; 0040, 70.70° (рис. 1). Рефлекс 0 20 0 попадает в интервал 2θ 65°–71°, но имеет очень низкую интенсивность, поэтому вместо него использован рефлекс 0 16 24. С учетом диапазона углов 2θ указанных рефлексов было выбрано положение детектора (D = 109 мм, $2\theta_D = -70°$), которое далее не изменяли.

Методика “Экватор”. При уточнении параметров элементарных ячеек трех монокристаллов (**1**, **2** и **3**) по методикам [2–7] в качестве внешнего эталона использовали монокристалл Si с a_{Si} = 5.430933(12) Å [15]. Предварительно все кристаллы были помещены на отдельные гониометрические головки и сцентрированы, это позволило в дальнейшем устанавливать их на гониометр без изменения геометрии съемки.

Для проведения калибровки по методике [7] использовали пять отражений эталона Si: $00\bar{8}$, 337, $22\bar{8}$, $51\bar{7}$, $\bar{4}0\bar{8}$. Установочные углы φ и ω для их вывода на экваториальную плоскость вычислены по программе APEX3 [16]. Запись фреймов проведена путем ω-сканирования в интервале 4°. В результате обработки 2D-профилей функцией Gauss в режиме Multiple Peak (включая $K_{\alpha2}$-составляющие) по программе Origin [17] были определены координаты максимумов. С помощью аналогичной процедуры изучены выбранные рефлексы для трех исследуемых монокристаллов (**1**–**3**) α-S. Профили дублетов показаны на вставках рис. 1. Пример использования методики “Экватор” для уточнения параметра a монокристалла **3** приведен на рис. 2. Результаты вычислений представлены в табл. 1, в скобках даны

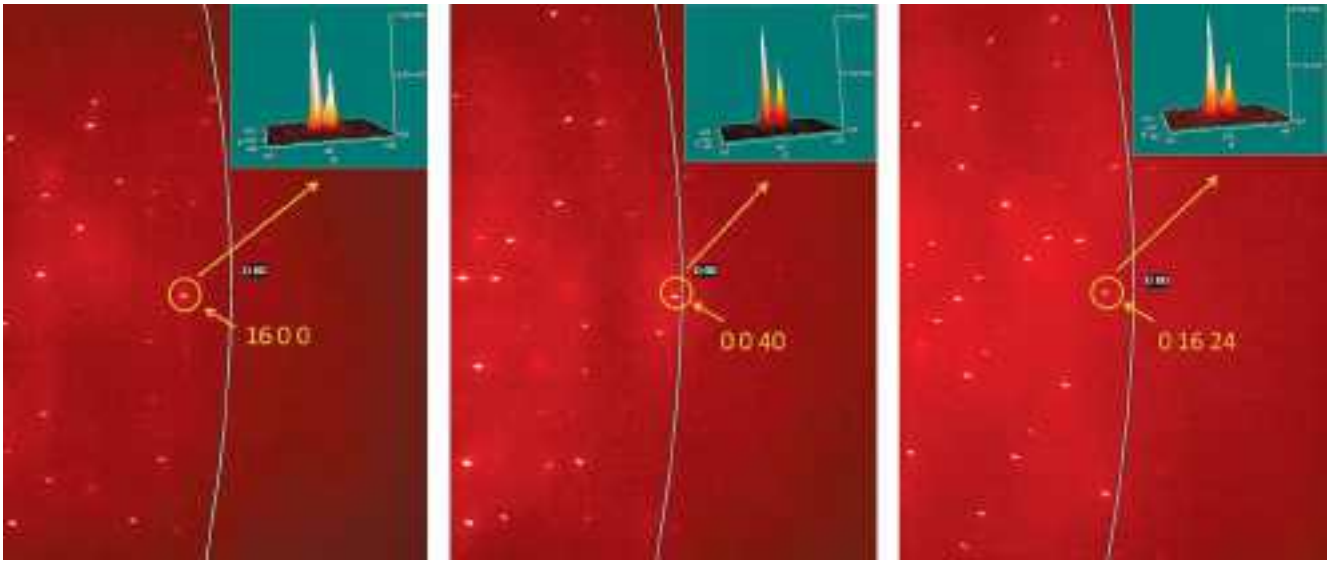

Рис. 1. Дифракционные картины (Bruker D8 Venture, MoK_α-излучение, ω-сканирование в диапазоне 3°) монокристалла α-S в разной ориентации. Рядом с дугами показано ориентировочное значение межплоскостного расстояния. Показаны индексы рефлексов, по которым было проведено уточнение параметров ячейки. На вставках представлены профили дублетов.

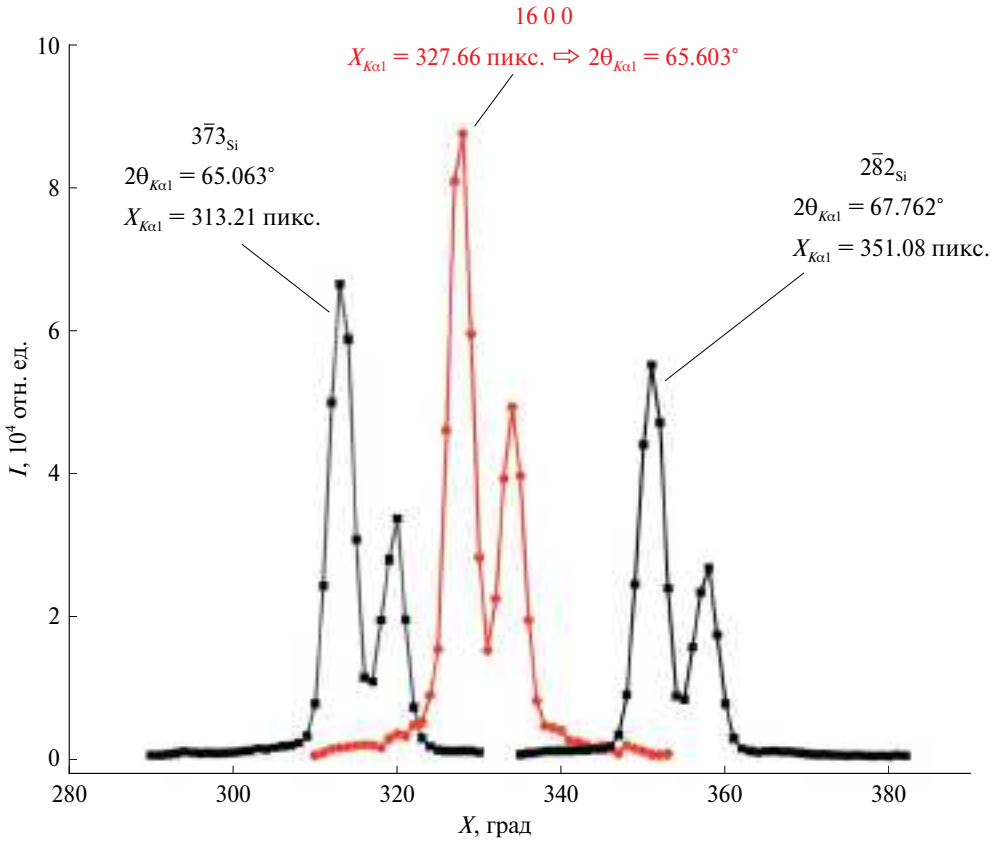

Рис. 2. Процесс уточнения параметров элементарной ячейки монокристалла **3** α-S при комнатной температуре по методике “Экватор”. Жирными линиями показаны плоские сечения двумерных профилей и X-координаты максимумов двух рефлексов внешнего эталона. Отношение $\Delta2\theta/\Delta X$ определяет угловой размер пикселя γ и позволяет рассчитать угловое положение $K_{\alpha1}$-составляющей рефлекса 16 0 0.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки α-S при 300 K

Методика	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å
Литературные данные			
Однокристальный спектрометр [8]	10.4653(1)	12.8669(1)	24.4876(3)
Δ	–0.006	–0.009	–0.002
РСА* [10]	10.4672(1)	12.8676(3)	24.5015(3)
РСА* [11]	10.4633(17)	12.8786(23)	24.4784(45)
Поликристалл* [12]	10.4703	12.8530	24.5233
Δ	–0.001	–0.023	0.033
Поликристалл* [13]	10.4925(4)	12.9022(5)	24.559(1)
Δ	0.022	0.026	–0.069
Диапазон значений	0.0253	0.0492	0.0806
Настоящая работа			
РСА, **2***	10.4663(3)	12.8645(3)	24.4814(7)
Δ	0.005	0.012	0.009
МНК, **2***	10.4680(6)	12.8732(4)	24.4930(7)
Δ	–0.001	–0.003	0.003
“Экватор”, **1**	10.469(1)	12.878(3)	24.492(3)
Δ	–0.002	0.002	0.002
“Экватор”, **2**	10.474(1)	12.877(3)	24.492(3)
Δ	0.003	0.001	0.002
“Экватор”, **3**	10.469(1)	12.874(3)	24.489(3)
Δ	–0.002	–0.002	–0.001
<“Экватор”>	10.471(1)	12.876(3)	24.490(3)

Примечание. Δ – отклонение параметров ячеек от данных, приведенных в последней строке этой таблицы, и полученных в ходе усреднения по данным методики “Экватор”; * – в скобках даны величины среднеквадратичных отклонений.

погрешности, оцененные исходя из точности гониометра ω 0.005°.

Полная калибровка гониометра. Набор рефлексов по всей площади детектора получен с использованием пяти ω-сканов в интервале ±30° от вычисленных значений ω для рефлексов эталона Si: $00\bar{8}$, 337, $22\bar{8}$, $51\bar{7}$, $\bar{4}0\bar{8}$. Это позволило набрать кроме рефлексов, выводимых в отражающее положение для методики “Экватор”, суммарно еще около 1000 отражений. Обработку полученных фреймов проводили в пакетном режиме по программе SearchXY-2θ. В новой версии этой программы усовершенствована работа с “горячими” пикселями. Раньше пики, на профиль которых попадал такой пиксель, не участвовали в калибровке (отбраковывался программой). В текущем варианте программа присваивает пику рассчитанную среднюю интенсивность окружающих его восьми пикселей и далее работает с ним как с обычным отражением. Также в текущую версию добавлена функция для отбраковки рефлексов, не полностью вошедших в интервал съемки: для каждой из проведенных дифракционных дуг программа рассчитывает максимальное значение интенсивности I_{max} и не учитывает рефлексы, интенсивность которых меньше некоторой доли I_{max}, задаваемой пользователем. В окончательном расчете были задействованы 794 рефлекса, расположенных на 22 дугах (при проведении калибровки использовали только $K_{\alpha 1}$-составляющие). Калибровочные дуги с наложенными на них рефлексами Si изображены на рис. 3. Среднее абсолютное отклонение экспериментальных дифракционных линий от уточненных положений теоретических дуг $\langle|\Delta 2\theta|\rangle$ составило 0.005°. Критерий качества проведенной калибровки согласно [7] $Q_c = 176$. Полученные характеристики положения детектора (согласно [18]): Poni1 = 518.58 пикс., Poni2 = 388.58 пикс. (координаты центра ортогональной проекции образца на плоскость детектора); $D = 108.72$ мм (расстояние от центра образца до точки Poni1,2); Rot1 = = 69.93°, Rot2 = –0.43°, Rot3 = (2.61×10^{-8})° (углы наклона плоскости детектора).

Уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (**МНК**) проведено для кристалла **2**. Достаточное количество рефлексов было получено в трех сериях ω-сканов (при произвольных углах φ и ω) с шагом 3°. Индексы *hkl* были приписаны рефлексам с помощью программы

Рис. 3. Результат калибровки положения детектора D = 109 мм, $2\theta_D = -70°$ дифрактометра Bruker D8 Venture по результатам съемки внешнего эталона Si. Использована программа SearchXY-2θ. Показаны только $K_{\alpha 1}$-составляющие рефлексов, задействованные в итоговом уточнении положения детектора.

APEX3 (режим Cursor Position) с использованием предварительно определенной матрицы ориентации кристалла. Координаты максимумов определены по программе Origin [17] в результате обработки полученных дублетов функцией 2D-Gauss, а значения углов 2θ – по программе SearchXY-2θ (использованы результаты проведенной полной калибровки гониометра). Параметры уточнены МНК по 26 рефлексам в диапазоне углов дифракции 59°–60°. Полученные значения представлены в табл. 1.

Температурные эксперименты. Результаты проведенных калибровок гониометра использовали при определении углов 2θ в ходе температурных экспериментов на кристаллах **2** и **3**. Для кристалла **2** была изучена только зависимость $c(T)$ в интервале 100–350 K. Результаты изменения $c(T)$ представлены на рис. 5. Изменение всех трех параметров ромбической элементарной ячейки кристалла **3** изучено в интервале 90–350 K (табл. 2, рис. 4). Результаты представлены на рис. 5 в сравнении с литературными данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение параметров ячейки при 300 K. В табл. 1 для сравнения даны параметры элементарной ячейки трех монокристаллов α-S, полученные по разным методикам в настоящей работе, и литературные данные. Можно ожидать, что наиболее точно параметры α-S были определены в [8] по схеме Бонда, однако существует неопределенность, связанная с использованной при вычислениях длиной волны $\lambda Cu K_{\alpha 1}$ = 1.540496 Å. В табл. 1 приведены параметры, пересчитанные для рекомендованной в [9] длины волны $\lambda Cu K_{\alpha 1}$ = 1.5405929 Å (эта же процедура проведена для данных [12]). В настоящих экспериментах использовали трубку с молибденовым анодом и, соответственно, рекомендованное значение $\lambda Mo K_{\alpha 1}$ = 0.70931715 Å. В целом разброс параметров, представленных в литературе, составляет Δa = 0.0253, Δb = 0.0492, Δc = 0.0806 Å, что заметно превышает заявленные точности измерений. Видно, что данные, полученные на монокристаллах, достаточно хорошо совпадают между собой, а параметры, определенные на поликристаллах, демонстрируют максимальные отклонения.

Основная проблема уточнения параметров ячейки α-S связана с относительно невысокой интенсивностью рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям менее 0.6 Å (рис. 1). Тем не менее использованные для уточнения рефлексы разрешены достаточно хорошо: на вставке рис. 1 показаны профили дублетов, выведенных на экваториальную окружность гониометра. Такие профили описываются суммой двух функций Гаусса (в экспериментах погрешность таких аппроксимаций не превышала 0.02 пикс.), что позволяет вместе с данными для эталона провести измерения по методике “Экватор” [7]. Параметры ячейки трех изученных кристаллов приведены в табл. 1. Разброс параметров, полученных этим методом, составляет Δa = 0.006, Δb = 0.007, Δc = 0.004 Å, т.е. для параметра a он оказывается больше допустимого (определенного с учетом погрешности) в 3 раза. Такой результат может быть связан с некими неучтенными погрешностями эксперимента, однако полученный разброс значений все равно оказывается почти на порядок меньше по сравнению с другими методами. С учетом этого факта и доказанной ранее [5, 7] эффективности методики “Экватор” наиболее точными среди приведенных в табл. 1 можно считать усредненные параметры, полученные с ее помощью, а также данные [8]. При сравнении видно, что наибольшее отклонение 0.009 Å демонстрирует параметр b. Относительно большая ошибка его определения связана с использованием рефлекса с индексами 01624, что предполагает наложение ошибки измерения параметра c [7]. Дальнейшее повышение точности измерения параметров ячейки монокристаллов α-S

Таблица 2. Изменение параметров элементарной ромбической ячейки α-S в интервале 90–350 K

T, K	*X*, пикс.	*Y*, пикс.	"Экватор"		Полная калибровка	
			$2\theta_{выч}$, град	*a*, *b*, *c*, Å	$2\theta_{выч}$, град	*a*, *b*, *c*, Å
			1600			
90	340.89	508.51	66.582	10.338	66.578	10.339
125	338.87	508.27	66.439	10.358	66.435	10.358
150	337.29	507.96	66.327	10.373	66.323	10.374
175	335.99	507.18	66.234	10.386	66.232	10.387
200	334.55	506.85	66.132	10.400	66.130	10.401
225	333.04	506.45	66.025	10.415	66.023	10.416
250	331.34	505.67	65.904	10.432	65.903	10.432
275	329.53	505.67	65.776	10.450	65.775	10.451
300	327.65	505.77	65.643	10.469	65.642	10.469
325	325.77	505.91	65.509	10.488	65.509	10.488
350	323.66	503.31	65.360	10.509	65.361	10.509
			01624			
90	377.44	509.95	69.176	12.683	69.174	12.683
125	375.69	509.35	69.092	12.710	69.050	12.710
150	374.33	508.95	68.955	12.731	68.953	12.731
175	372.86	508.63	68.850	12.753	68.849	12.753
200	371.37	508.33	68.744	12.775	68.743	12.775
225	369.89	507.52	68.639	12.798	68.638	12.797
250	368.28	507.06	68.524	12.823	68.524	12.823
275	366.72	506.16	68.413	12.848	68.414	12.847
300	365.06	505.21	68.295	12.874	68.296	12.873
325	363.33	504.1	68.171	12.903	68.174	12.902
350	361.47	491.61	68.039	12.934	68.052	12.930
			0040			
90	406.22	502.52	71.228	24.362	71.225	24.363
125	405.37	503.1	71.168	24.379	71.164	24.381
150	404.73	503.49	71.123	24.393	71.119	24.394
175	404.02	503.86	71.073	24.408	71.068	24.409
200	403.18	504.12	71.014	24.426	71.008	24.427
225	402.42	505.2	70.960	24.442	70.953	24.444
250	401.68	507.06	70.908	24.457	70.900	24.460
275	400.94	504.27	70.855	24.473	70.849	24.475
300	400.19	504.45	70.803	24.489	70.795	24.491
325	399.54	504.77	70.757	24.503	70.749	24.505
350	398.82	503.31	70.706	24.518	70.698	24.520

на использованном приборе возможно лишь при переходе к отражениям при больших 2θ, что предполагает существенное увеличение времени эксперимента. Другой вариант – определение положения множества рефлексов и использование для уточнения параметров МНК.

Параметры элементарной ячейки, полученные МНК, отличаются от усредненных параметров, определенных методом "Экватор" (среднее значение в табл. 1), на $\Delta a = -0.001$, $\Delta b = -0.003$, $\Delta c = 0.003$ Å. От данных, полученных на однокристальном спектрометре, они отличаются на

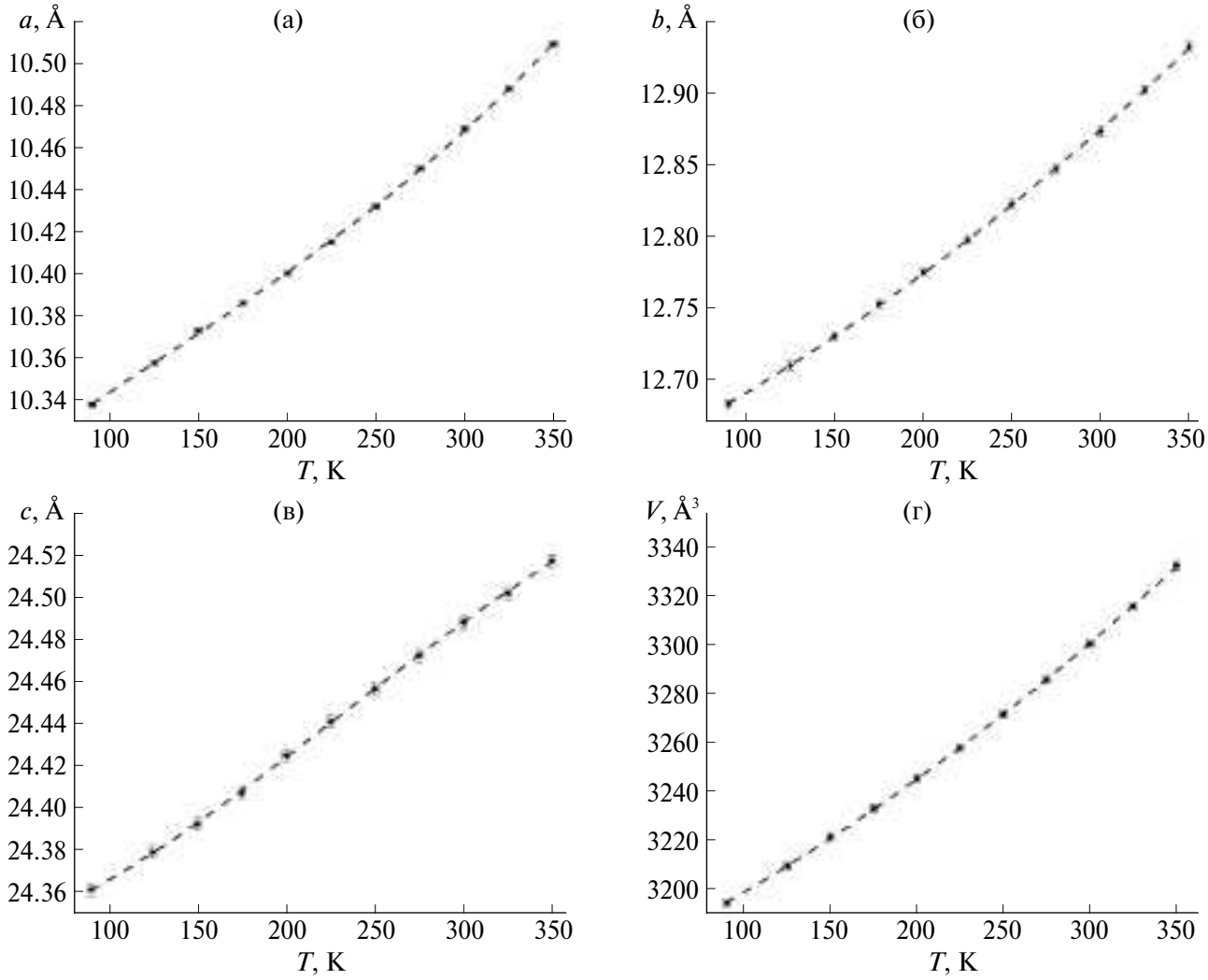

Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки монокристалла **3** α-S, построенные по методике "Экватор", и результат их аппроксимации полиномами.

$\Delta a = 0.003$, $\Delta b = 0.006$, $\Delta c = -0.005$ Å. Среднеквадратичное отклонение, приведенное в табл. 1 в качестве погрешности определения параметров МНК, отражает только случайную погрешность. Для оценки возможной систематической погрешности можно использовать паспортную точность гониометра ω 0.005° (напомним, что положение детектора во всех экспериментах не менялось). В задействованном диапазоне углов она составляет $\Delta d/d = 1.5 \times 10^{-4}$, что соответствует: $\Delta a \approx \approx \Delta b \approx 0.002$, $\Delta c \approx 0.004$ Å. Параметры элементарной ячейки, определенные МНК и полученные методом "Экватор", хорошо укладываются в данный диапазон. Основной недостаток МНК состоит в том, что обработка (определение координат) большого количества пиков для его успешной реализации занимает довольно много времени. Однако для кристаллов низших сингоний и/или при использовании гониометра с меньшим количеством степеней свобод данный метод может оказаться единственно возможным.

Отметим, что отклонения параметра *c* (представляющего наибольший интерес), полученные в [8], а также результатов <"Экватор"> и МНК не превышают 0.003 Å (табл. 1).

Температурные эксперименты. Кристалл **2** изучали в диапазоне 90–350 K. В табл. 2 представлены результаты нахождения максимумов рефлексов (программа SearchXY-2θ) при разных температурах. Переход к углам 2θ проведен двумя способами: по методике "Экватор" (рис. 4, смещение рефлекса по *Y* не учитывали) и по программе SearchXY-2θ (полная калибровка положения детектора, учет смещения пика по *Y*). В табл. 2 представлены обе полученные температурные зависимости параметров

ячейки. Видно, что значения совпадают в пределах погрешности измерений. Максимальные отличия составили: $\Delta a_{max} = 5 \times 10^{-4}$, $\Delta b_{max} = 4 \times 10^{-3}$, $\Delta c_{max} = 3 \times 10^{-3}$ Å.

Сравнивая зависимости $c(T)$, построенные по [10–13] и данным настоящей работы (рис. 5), можно отметить заметную разницу результатов, полученных на поликристаллах [12, 13], и данных РСА монокристаллов [11]. Изученное в настоящей работе поведение параметра c в пределах погрешности экспериментов для кристаллов **2** и **3** практически не отличается, и также хорошо соответствует результатам, полученным ранее [10]. В изученном интервале температур $\Delta a/a_{90K} = 1.6$, $\Delta b/b_{90K} = 2.0$ и $\Delta c/c_{90K} = 6.4\%$. Абсолютное увеличение объема элементарной ячейки – 138.3 Å^3, относительное – $\Delta V/V_{90K} = 4.3\%$.

Полученные температурные зависимости параметров a и c были аппроксимированы полиномами третьей степени, температурное поведение параметра b наилучшим образом удалось описать полиномом второй степени:

$$a(T) = 10.285(5) + 6.4(8) \times 10^{-4}T - 7(3) \times 10^{-7}T^2 + 2.1(6) \times 10^{-9}T^3;$$

$$b(T) = 12.625(2) + 5.8(2) \times 10^{-4}T - 8.7(5) \times 10^{-7}T^2;$$

$$c(T) = 24.333(5) + 1.5(8) \times 10^{-4}T + 2.1(4) \times 10^{-6}T^2 - 3.1(5) \times 10^{-9}T^3;$$

$$V(T) = 3162.6(8) + 0.326(7)T + 4.6(2) \times 10^{-4}T^2.$$

На рис. 6 представлены вид тензора теплового расширения, рассчитанный по программе TEV [19], и температурный ход коэффициентов теплового расширения в главных кристаллографических направлениях. Коэффициент теплового расширения вдоль оси c составил 9.12×10^{-5} K^{-1} при комнатной температуре, что достаточно сильно отличается от всех данных, приведенных в литературе. Наиболее близким оказалось значение [12] (5.6×10^{-5} K^{-1}), рассчитанное в результате отслеживания смещения отдельных рефлексов поликристалла α-S при изменении температуры с введением поправки на внутренний эталон. В [12] не удалось выделить "чистые" рефлексы для независимого определения параметров a, b и c, а измерения проводились при малых углах дифракции (~26° на медном излучении), что в совокупности могло привести к достаточно большой погрешности измерения параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения.

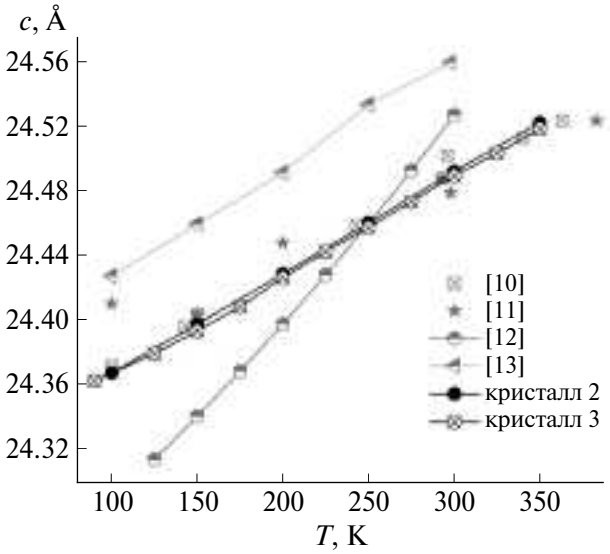

Рис. 5. Зависимости параметра c элементарной ячейки α-S от температуры по данным разных источников.

При определении температурного поведения параметров ячеек монокристаллов по методике "Экватор" существенная погрешность измерений может быть связана с постепенным смещением наблюдаемого рефлекса по оси Y, поскольку в рамках этой методики калибруется только экваториальная окружность гониометра. Из табл. 2 видно, что разница значений координат Y исследуемых рефлексов в начальных и конечных температурных точках, как правило, не превосходит 6 пикс. – скачкообразное изменение Y на более чем 10 пикс. наблюдается только для рефлекса 01624 при переходе от 325 до 350 K. Для оценки реальной погрешности измерения, возникающей вследствие таких отклонений, требуется проводить эксперименты по определению параметров ячеек эталонных кристаллов, последовательно выводя рефлексы на разную высоту относительно некоторых, принятых за референсные, и сравнивать получаемые параметры с теоретическими. В ходе работы эта процедуру не проводили, однако судить о допустимости смещений по оси Y на 5–10 пикс. можно исходя из совпадения полученных параметров в пределах погрешности измерений с результатами расчета программы SearchXY-2θ, нечувствительной к положению рефлексов на плоскости детектора. Таким образом, в ряде случаев не требуется проводить полную калибровку положения детектора и для проведения расчетов можно ограничиться съемкой одного–двух рефлексов эталона. Все необходимые расчеты выполняет программа Origin или аналоги.

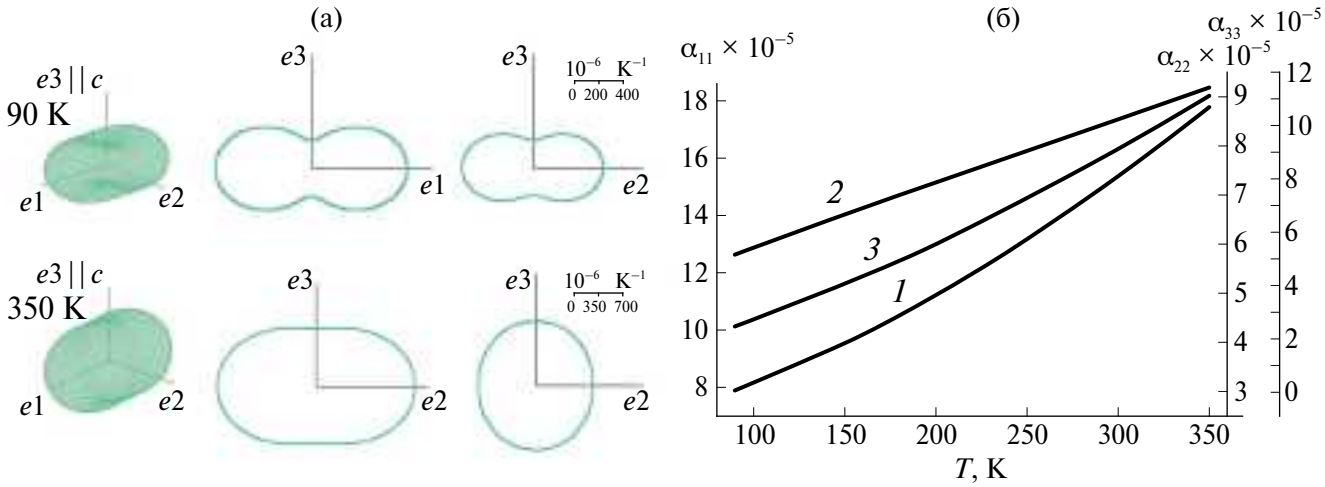

Рис. 6. Вид тензора теплового расширения α-S (а) и зависимость его элементов α_{11} (*1*), α_{22} (*2*), α_{33} (*3*) от температуры (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнение параметров элементарных ячеек трех монокристаллов α-^{33}S проведено с использованием двух методик – “Экватор” [2–7] и в результате полной калибровки детектора с помощью программы SearchXY-2θ и последующего уточнения МНК. Показано, что в первом случае разброс параметров трех изученных монокристаллов составляет Δa = 0.006, Δb = 0.007, Δc = 0.004 Å при усредненных значениях a = 10.471(1), b = 12.876(3), c = 24.490(3) Å. Отличия этих значений от результатов МНК составляют Δa = –0.001, Δb = –0.003, Δc = 0.003 Å. Такая точность определения параметров выглядит заметно хуже ошибок РСА, но это “реальная” точность эксперимента, учитывающая наиболее значимые систематические ошибки, о чем свидетельствует повторяемость результатов для трех изученных образцов.

С использованием методики “Экватор” и результатов полной калибровки детектора с помощью программы SearchXY-2θ проведено уточнение температурного хода параметров ячейки α-^{33}S в диапазоне 90–350 K. Относительное увеличение параметров a, b и c составляет 1.6, 2.0 и 6.4% соответственно. Абсолютное увеличение объема элементарной ячейки – 138.4 Å^3, относительное – 4.3%. Уточнен температурный ход элементов тензора теплового расширения исследуемой фазы. Коэффициенты теплового расширения α-^{33}S при комнатной температуре составили: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5}$ K^{-1}. Таким образом, методика введения поправки на внешний эталон позволила получить достоверную информацию о характере изменения параметров элементарной ячейки и проанализировать температурную динамику тензора теплового расширения, которая указывает на наибольшее изменение именно параметра c. Исследование было проведено на стандартном лабораторном монокристальном дифрактометре без каких-либо конструкционных изменений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8) и в рамках программы “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bond W.L.* // Acta Cryst. 1960. V. 13. № 10. P. 814. https://doi.org/10.1107/s0365110x60001941
2. *Серебренникова П.С., Комаров В.Ю., Сухих А.С. и др.* // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 5. С. 734. https://doi.org/10.26902/JSC_id72860
3. *Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 6. С. 838. https://doi.org/10.26902/JSC_id94655
4. *Панченко А.В., Серебренникова П.С., Комаров В.Ю. и др.* // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 8. С. 114114. https://doi.org/10.26902/JSC_id114114
5. *Серебренникова П.С., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 11. С. 101790. https://doi.org/10.26902/JSC_id101790
6. *Панченко А.В., Сухих А.С., Исаенко Л.И. и др.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 10. С. 99973. https://doi.org/10.26902/JSC_id99973
7. *Серебренникова П.С., Комаров В.Ю., Трифонов А.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 1. С. 121273. https://doi.org/10.26902/JSC_id121273

8. *Cooper A.S., Bond W.L., Abrahams S.C.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. № 9. P. 1008.
9. International Tables for Crystallography. Volume H. Powder Diffraction. International Union of Crystallography. Wiley, 2019. 904 p.
10. *Громилов С.А., Пирязев Д.А., Егоров Н.Б. и др.* // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 8. С. 1761. https://doi.org/10.26902/JSC20160824
11. *Coppens P., Yang Y.W., Blessing R.H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 760. https://doi.org/10.1021/ja00445a017
12. *Wallis J., Sigalas I., Hart S.* // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 273. https://doi.org/10.1107/s0021889886089446
13. *George J., Deringer V.L., Wang A. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 23. P. 234512. https://doi.org/10.1063/1.4972068
14. *Андриенко О.С., Егоров Н.Б., Акимов Д.В. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2/2. С. 117.
15. *Лисойван В.И.* Измерение параметров элементарной ячейки на однокристальном спектрометре. Новосибирск: Наука, 1982. 126 с.
16. 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.
17. OriginPro, Northampton, MA, USA: OriginLab Corporation, Version 2022b.
18. *Kieffer J., Wright J.P.* // Powder Diffraction. 2013. V. 28. S2. P. 339. https://doi.org/10.1017/S0885715613000924
19. *Langreiter T., Kahlenberg V.* // Crystals. 2015. V. 5. P. 143. https://doi.org/10.3390/cryst5010143

STUDY OF THE ANISOTROPY OF α-^{33}S SINGLE CRYSTAL THERMAL EXPANSION

P. S. Serebrennikova[a,b,*], A. V. Panchenko[a], N. B. Egorov[c], S. A. Gromilov[a,b]

[a] *Novosibirsk State University, 1 Pirogova str., 630090 Novosibirsk, Russia*

[b] *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3 Acad. Lavrentiev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia*

[c] *Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina Avenue, 634050 Tomsk, Russia*

**e-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru*

Abstract. A technique for arbitrary symmetry crystals unit cell parameters refining on modern single-crystal diffractometers is described. The technique is based on the 2D detector position calibration. The elementary orthorhombic unit cell parameters of the α-^{33}S single crystal have been refined. The anisotropy of parameters changes in the range of 90–350 K has been studied. It is shown that the relative increase in parameter *c* is 6.4%. The obtained dependences are approximated by second–third degree polynomials. The absolute increase in cell volume is 138.4 A3, and the relative increase is 4.3%. The temperature dependencies of the thermal expansion tensor elements has been refined. The coefficients of α-^{33}S thermal expansion tensor at the room temperature are: $\alpha_{11} = 15.35 \times 10^{-5}$, $\alpha_{22} = 8.56 \times 10^{-5}$, $\alpha_{33} = 9.12 \times 10^{-5}$ K^{-1}.