

УДК 548.734

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ 2D ДИФРАКТОМЕТРИИ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ВЫБОРЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ****А.С. Сухих<sup>1,2</sup>, Т.В. Басова<sup>1,2</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: a\_sukhikh@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 20 декабря 2016 г.*

Описан подход к обоснованному выбору варианта индирования дифрактограммы. Методика основана на совместном использовании данных рентгенографических исследований в схемах Брэгга—Брентано и 2D GIXD преимущественно ориентированных поликристаллических образцов.

DOI: 10.15372/JSC20170514

**Ключевые слова:** рентгеновская дифрактометрия поликристаллов, ориентированные образцы, тонкие пленки, индирование, фталоцианины палладия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема корректного индирования экспериментальных дифрактограмм и определения симметрии и параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) является одной из ключевых проблем рентгеноструктурного анализа поликристаллов. Эта проблема может быть обусловлена: невозможностью получения качественных монокристаллов для проведения классического рентгеноструктурного анализа (РСА); неоднородностью образца; большими и близкими (в том числе кратными) ПЭЯ; большой (в несколько раз) разницей линейных параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; небольшими отклонениями угловых параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  от 60, 90 или 120°. Несмотря на то, что современные дифрактометры для исследования поликристаллов и соответствующие программы обработки позволяют определять положения максимумов рефлексов с точностью до  $0,01^\circ 2\theta$ , индирование часто приводит к нескольким равнозначным вариантам. Такая ситуация требует привлечения дополнительных сведений, к которым можно отнести: огранку микрокристаллов (если они в принципе есть); плотность (если образец однофазный); микродифракцию электронов (если фаза не разрушается под пучком электронов); дифракцию синхротронного излучения, если оно доступно. Последний подход имеет наибольшие перспективы, так как позволяет исследовать кристаллы размерами до 0,1 мкм, однако до повсеместного применения синхротронного излучения пока далеко, а совершенные монокристаллы (даже такие небольшие) не всегда можно получить.

При проведении РСА фталоцианинов переходных металлов (далее ФПМ) исследователь сталкивается практически со всем спектром указанных ранее проблем: крупные монокристаллы не растут (особенно для метастабильных кристаллических фаз), большая разница ПЭЯ, низкая сингония, наличие нескольких модификаций [1—3]. По этим причинам к настоящему времени можно указать лишь единичные случаи полного определения структуры. Это вынуждает исследователей идти по пути исследования поликристаллов, однако здесь к указанным проблемам

добавляются: значительная текстурируемость, перекрывание рефлексов и обрыв дифрактограммы уже к  $25^\circ 2\theta$ . Последнее делает практически невозможным поиск рефлексов, характеризующих кратчайший линейный параметр (обычно его значение лежит в интервале 3,5—4,5 Å). В такой ситуации применение методов автоматического поиска ПЭЯ по малому количеству рефлексов может приводить к сомнительным вариантам индицирования, например, в работах [4, 5] ПЭЯ триклинной ячейки были определены всего по 7—8 отражениям.

Другой аспект изучения ФПМ связан с изучением их свойств в устройствах, где они находятся в виде тонких слоев. Так как эти соединения являются летучими, то для создания таких слоев применяют осаждение из газовой фазы. Обычно в результате образуются ориентированные поликристаллические образцы [6—9]. Их состояние можно характеризовать как промежуточное между моно- и поликристаллическим. Характерной особенностью дифракционной картины, полученной от таких образцов в геометрии Брэгга—Брентано, является наличие лишь одного дифракционного отражения, которое соответствует выделенному кристаллографическому направлению. Слои ФПМ, полученные осаждением в вакууме, практически всегда представляют собой определенную кристаллическую модификацию, в отличие от исходного продукта, который, как правило, является многофазным. Таким образом, рентгенографическая информация, полученная именно от слоя ФПМ, может оказаться крайне важной при решении ряда кристаллоструктурных задач.

В работе [10] было показано, что для рентгенографической идентификации фазы, представленной в виде ориентированного слоя, можно использовать геометрию съемки "скользящего пучка" с использованием двумерного детектора. В литературе за ней закрепилась аббревиатура 2D GIXD (2D Grazing Incidence X-ray Diffraction) [11—14]. Методика отличается от классической схемы "скользящего пучка" [15, 16], предполагающей фиксацию одномерной дифрактограммы. Использование двумерного детектора позволяет фиксировать отражения, выходящие из плоскости окружности фокусировки. Так, при исследовании идеально ориентированного слоя  $\text{CoPc}$  толщиной всего 37 нм удалось зарегистрировать положения нескольких таких дополнительных отражений и однозначно идентифицировать фазу как  $\alpha$ -модификацию  $\text{CoPc}$  [10]. Использование такой методики при определении степени кристалличности ориентированных пленок описано в [17]. В работе [18] благодаря сопоставлению 2D GIXD дифракционных картин удалось показать, что тетразамещенный фталоцианин кобальта ( $\text{CoPcF}_4$ ) изоструктурен  $\alpha$ - $\text{CoPc}$ , и на этом основании провести индицирование дифрактограммы  $\text{CoPcF}_4$ .

В настоящей статье мы предлагаем дальнейшее развитие методики в плане совместного использования достаточно точных данных, полученных в схеме Брэгга—Брентано, и менее точных, но несущих дополнительную кристаллоструктурную информацию, данных 2D GIXD. Эта информация — углы между кристаллографическими плоскостями. Определение ряда таких углов позволяет проверить правильность индицирования, т.е. обоснованно выбрать корректный вариант среди нескольких равнозначных. Другой вариант — использование только данных 2D GIXD ориентированного образца, причем это может быть и просто образец со значительной преимущественной ориентацией. При достаточном количестве рефлексов на 2D дифрактограмме можно рассчитывать на получение пяти ПЭЯ (двух линейных и трех угловых). В данной статье решение поставленных задач будет продемонстрировано на примере образцов тетрафторированного фталоцианина палладия ( $\text{PdPcF}_4$ ) и гексафторированного фталоцианина палладия ( $\text{PdPcF}_{16}$ ) (рис. 1). Для обеих фаз кристаллоструктурная информация отсутствует. Для  $\text{PdPc}$  (все периферийные атомы водорода)

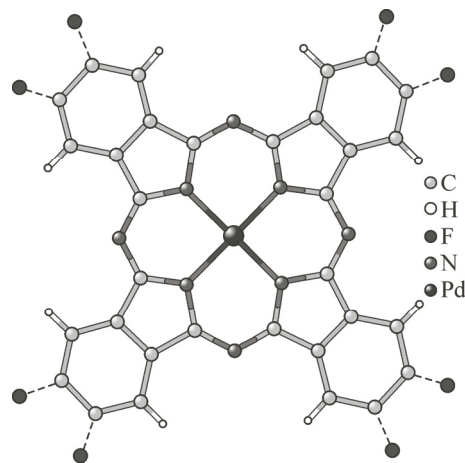


Рис. 1. Молекула  $\text{PdPcF}_4$ .

Штриховой линией показаны разориентированные по двум позициям атомы фтора. В молекуле  $\text{PdPcF}_{16}$  все периферийные атомы являются атомами фтора

известно существование двух кристаллических фаз — стабильной высокотемпературной  $\beta$ -PdPc [ 19 ] и метастабильной  $\alpha$ -PdPc [ 20 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

PdPcF<sub>4</sub> получали путем нагрева смеси 4-фторофтало-1,2-динитрила (99 % Sigma-Aldrich) и безводного хлорида палладия(II) (99,9 % Sigma-Aldrich) в ампуле до 220 °С в течение 6 ч. Полученный продукт затем двукратно очищали в градиентной печи методом зонной сублимации в вакууме. Синтез исходного поликристаллического продукта PdPcF<sub>16</sub> описан в [ 20 ].

Слои PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> наносили в одинаковых условиях методом термического осаждения с использованием камеры Кнудсена (остаточное давление  $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$  мбар, 450 °С). В качестве подложек использовали стеклянные пластинки толщиной 0,1 мм. Толщина полученных слоев составляла не более 100 нм.

Съемка в геометрии GIXD предполагает засветку образца узким параллельным пучком рентгеновского излучения под скользким углом (рис. 2). В нашем случае такая геометрия реализована на базе монокристаллического дифрактометра Bruker DUO, оснащенного 2D CCD детектором и микрофокусной трубкой Incoatec I $\mu$ Cu с медным анодом (сменные коллиматоры 0,25 и 0,6 мм) [ 17 ]. Исследуемый образец крепили при помощи специального адаптера и центрировали с помощью штатной видеокамеры. Разворот образца относительно первичного пучка задавали путем изменения угла  $\varphi$ , при этом другие установочные углы гониометра ( $\omega$ ,  $\chi$ ) были равны 0. Таким образом, геометрия съемки была аналогична съемке на гониометре горизонтального типа с вертикальным расположением образца. Для удобства дальнейшей обработки дифракционные картины фиксировали при нулевом угле разворота детектора ( $2\theta_D = 0$ ). Переход к стандартному виду дифрактограммы (интегрирование) проводили в программе XRD2DScan 4.1.1 [ 21 ].

Для проведения съемки в геометрии 2D GIXD необходимо выбрать оптимальные условия: угол падения первичного пучка на образец  $\varphi$ , ширину первичного пучка (определяется диаметром коллиматора) и расстояние между образцом и детектором  $L$ . Правильный выбор позволит получить требуемые характеристики дифракционной картины (разрешение, интенсивность, диапазон углов дифракции) за разумное время.

**Выбор оптимального расстояния до детектора.** Расстояние между детектором и образцом ( $L$ ) влияет не только на интенсивность дифракционной картины, но и на ширину наблюдаемых дифракционных рефлексов. Выбор оптимального значения  $L$  всегда является поиском компромисса между интенсивностью дифракционной картины и ее разрешением. В нашем случае гониометр позволяет варьировать  $L$  в диапазоне 35÷180 мм с точностью 0,01 мм.

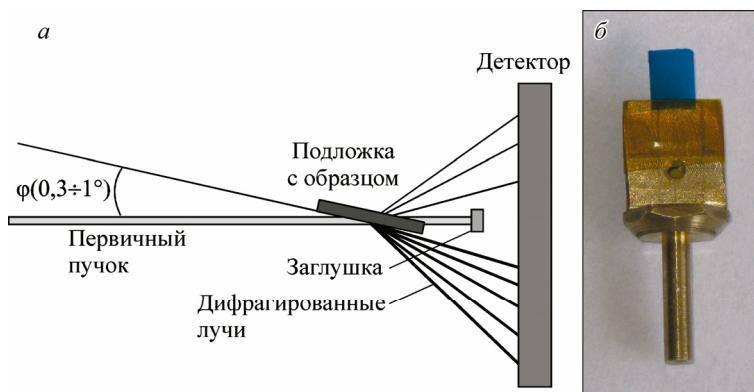


Рис. 2. Схема съемки в геометрии 2D GIXD: первичный пучок рентгеновских лучей падает под острым углом  $\varphi$  на поверхность образца; дифрагированные лучи фиксируются плоским детектором; часть лучей проходит через материал подложки и при этом заметно ослабляется (а); образец в виде фрагмента тонкой стеклянной пластины, закрепленный на адаптере при помощи полиимидной клейкой ленты (б)

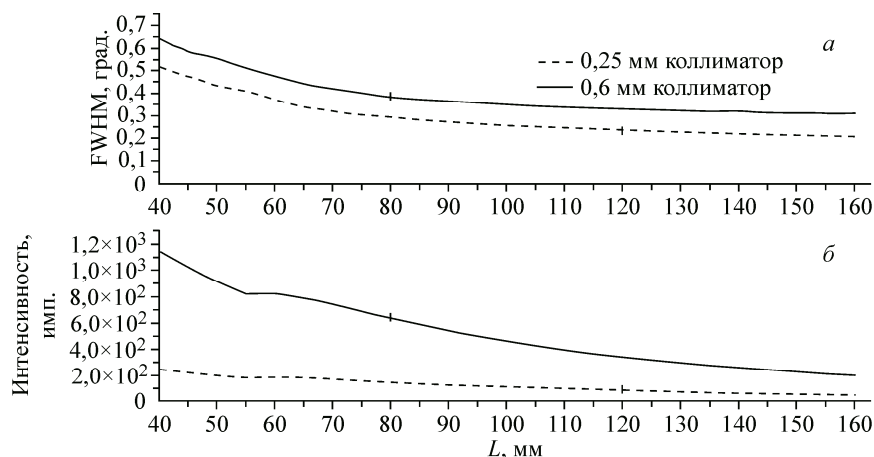


Рис. 3. Зависимость полуширины (а) и интенсивности (б) линии (012) корунда от расстояния до детектора

Для обоснованного выбора  $L$  были проведены две серии съемок эталона с использованием коллиматоров разного диаметра (далее  $\varnothing$ ). Расстояние  $L$  увеличивали от 40 до 160 мм с шагом 5 мм. В качестве образца был использован небольшой ( $\sim 0,3 \times 0,3 \times 0,05$  мм) осколок корундовой керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (эталон NIST SRM-1976b). Детектор был развернут на  $-25,57^\circ 2\theta$ , таким образом, что линия (012) корунда фиксировалась центральной частью детектора, и погрешности, связанные с его наклонами, были минимальны. Графики зависимости полуширины (FWHM) и интенсивности (программа XRD2DScan усредняет интенсивность по всей окружности дифракционного кольца) наблюдаемой линии в зависимости от  $L$  приведены на рис. 3.

На всем интервале  $L$  использование коллиматора с  $\varnothing = 0,25$  мм в сравнении с 0,6 мм позволяет получить FWHM примерно на  $0,1^\circ$  меньше (см. рис. 3, а). В обоих случаях основное уменьшение FWHM (примерно в 1,7 раза) происходит на отрезке от 40 до 80 мм. Примерно также падает интенсивность (см. рис. 3, б). При дальнейшем увеличении расстояния от 80 до 160 мм полуширина асимптотически приближается к  $0,3^\circ$  для  $\varnothing = 0,6$  мм и  $0,2^\circ$  для  $\varnothing = 0,25$  мм. Вместе с этим интенсивность уменьшается примерно в 3 раза. Таким образом, после 80 мм выигрыш FWHM становится все менее значимым. Построенные графики позволяют выбрать две оптимальных комбинации  $\varnothing/L$ : 0,6/80 для получения наибольшей интенсивности и 0,25/120 для наилучшего разрешения. Ориентируясь именно на первый аспект, при исследовании тонких слоев ФПМ мы использовали коллиматор 0,6 мм и  $L = 80$  мм.

**Выбор оптимального угла падения первичного пучка.** При исследовании тонкого слоя в геометрии 2D GIXD основным параметром, определяющим получение дифракционной картины, является угол падения первичного пучка. От этого параметра зависит интенсивность наблюдаемой дифракционной картины и интенсивность фона от материала подложки. При больших углах часть дифракционной картины может быть затенена подложкой. При слишком острых углах интенсивность дифракционной картины резко уменьшается, поскольку на образец попадает лишь часть первичного пучка, а большая часть рассеивается подложкой, что приводит к возрастанию фона. Таким образом, встает задача определения оптимального угла падения пучка, который при разумной длительности эксперимента позволил бы получить максимально качественные данные. Основная проблема заключается в отсутствии способа, который позволил бы точно измерить угол между пучком и плоскостью подложки.

Гониометр позволяет поворачивать закрепленный образец вокруг оси  $\varphi$  на произвольный угол с хорошей точностью и повторяемостью ( $\pm 0,001^\circ$ ), однако положение образца, при котором его плоскость совпадает с первичным пучком, можно контролировать только визуально при помощи штатной видеокамеры, которой малая глубина резкости, которой не позволяет точно фиксировать расположение торцов подложки при разворотах на  $180^\circ$  вокруг оси  $\varphi$ . Для оп-

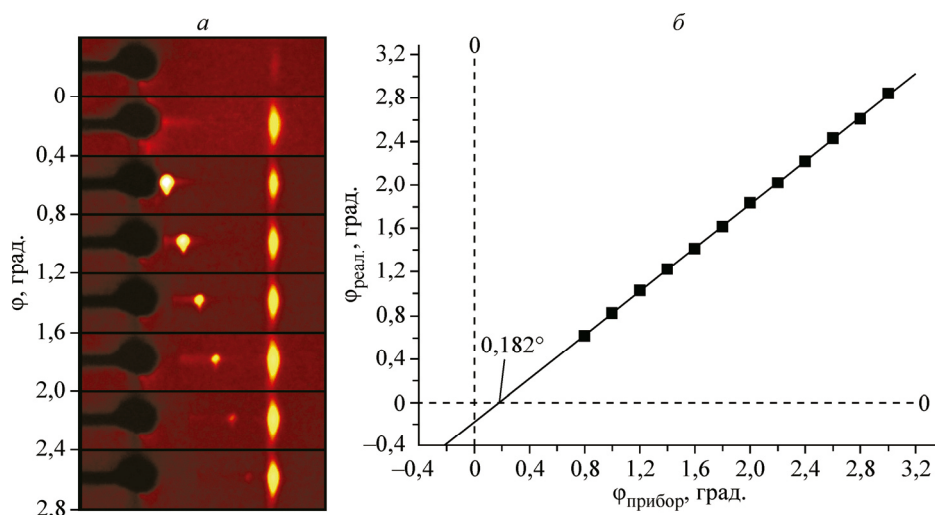


Рис. 4. К определению угла падения первичного пучка: фрагменты дифракционных картин PdPcF<sub>4</sub> при разных углах разворота образца  $\varphi$  (на двух верхних картинках пятно, вызванное отражением первичного пучка, закрыто заглушкой (а)); зависимость угла отражения первичного пучка от угла разворота образца (б)

ределения реального угла падения мы использовали явление оптического отражения первичного пучка от поверхности подложки. Суть этого явления заключается в том, что при падении рентгеновского пучка на достаточно гладкую поверхность под малыми углами часть пучка отражается от этой поверхности, как от зеркала. Это проявляется в виде дополнительного рефлекса на дифракционной картине, причем угол отражения равен удвоенному углу падения первичного пучка. На рис. 4 приведены фрагменты дифракционных картин PdPcF<sub>4</sub> при различных углах  $\varphi$  в интервале  $0 \div 3$  с шагом  $0,2^\circ$ . Хорошо видно, что положение дифракционного рефлекса PdPcF<sub>4</sub> остается неизменным, в то время как пятно, вызванное отражением первичного пучка, постепенно теряет интенсивность и смещается в область больших углов.

На рис. 4, б приведена зависимость углового положения отражения первичного пучка от угла разворота образца. Эту зависимость можно описать линейным уравнением  $\varphi_{\text{реал}} = 1,003(3) \times \varphi_{\text{прибор}} - 0,182^\circ(8)$ . В результате установлено, что нулевым положением образца следует считать  $\varphi = 0,182^\circ$ .

После определения нулевого положения образца можно построить зависимость интенсивности дифракционных пятен и уровня фона от угла разворота образца. На рис. 5 приведены такие зависимости для отражения от кристаллитов PdPcF<sub>4</sub>, ориентированных параллельно плоскости подложки. В качестве критерия интенсивности фона была выбрана самая высокая фоно-

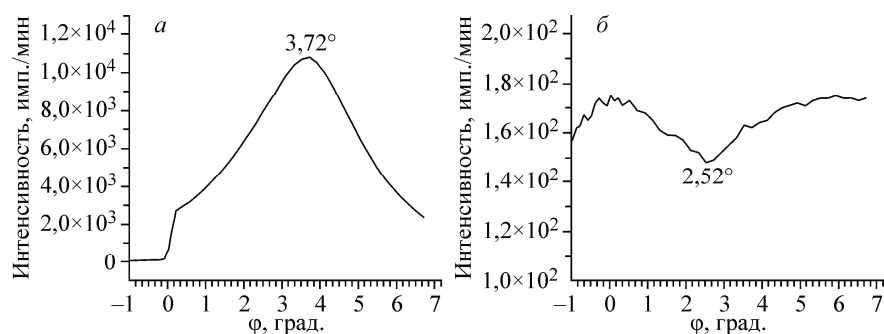


Рис. 5. Зависимость интенсивности дифракционного пятна PdPcF<sub>4</sub> с  $d = 13,56 \text{ \AA}$  от угла  $\varphi$  (а); зависимость уровня фона от угла  $\varphi$  (б)



вая точка на дифракционной картине (после сглаживания кадра для удаления локальных выбросов и "горячих" пикселей).

Из полученных графиков видно, что интенсивность резко возрастает в области  $0,2\text{--}0,3^\circ \varphi$ . На линейном участке от  $0,3$  до  $3,7^\circ$  происходит увеличение в 4 раза. При этом уровень фона остается практически на одном уровне и лишь незначительно уменьшается по мере увеличения  $\varphi$ . Увеличение  $\varphi$  больше  $4^\circ$  приводит к уменьшению интенсивности и увеличению уровня фона, кроме того, тень от подложки (ее хорошо видно на рис. 4) будет закрывать значительную область дифракционной картины. Таким образом, оптимальным диапазоном  $\varphi$  в данном случае можно считать область от  $0,3$  до  $\sim 3,7^\circ$ .

**Центрировка образца.** Поскольку гониометрическая головка дифрактометра BRUKER DUO изначально предназначена для монтажа и центрирования небольших (до 1 мм) монокристаллов, возникают значительные проблемы при установке наших образцов (подложки с нанесенными слоями), размеры которых достигают 5 мм (рис. 6).

Если образец установлен корректно, то центры первичного пучка, образца и ось  $\varphi$  совпадают (см. рис. 6, а). В этом случае реальные координаты центра полученной дифракционной картины и расстояние до детектора совпадают с приборными значениями. Во втором варианте (см. рис. 6, б) центр первичного пучка и центр образца лежат на одной прямой, однако подложка расположена ближе (другой вариант — дальше) к детектору. Такая ошибка центрирования приводит к неверному значению расстояния между детектором и образцом  $L$  и соответствующей систематической погрешности. Попытка обработки таких данных без введения поправки на расстояние приведет к увеличению/уменьшению угловых положений всех наблюдаемых дифракционных пятен. В последнем случае (см. рис. 6, в) первичный пучок преимущественно засвечивает ближнюю (другой вариант — дальнюю) часть образца. При такой ситуации центр наблюдаемой дифракционной картины сдвинут относительно приборного нуля. Как показала практика, в наших экспериментах величина такого сдвига не превышает 5 пикселей (т.е. 0,3 мм). Однако даже такое незначительное отклонение при интегрировании дифракционной картины приводит к заметному искажению формы пиков и их смещению. Особенно в области углов менее  $10^\circ 2\theta$ . Поскольку в нашем случае образец располагается вертикально, основной сдвиг дифракционной картины будет происходить по  $X$  координате, в то время как значение  $Y$  координаты остается практически неизменным. Направления осей показаны на рис. 7.

Из-за геометрических особенностей схемы 2D GIXD картина имеет симметрию  $C_{2v}$ . Это можно использовать для коррекции неточности установки центра образца. На 2D GIXD картине (см. рис. 7, а) каждому набору  $hk0$  соответствует четыре симметрично связанных рефлекса, а для  $h00$  (которые приняты параллельными плоскости подложки) — два.

Относительно грубо центр дифракционной картины можно определить как точку пересечения прямых, проведенных через центры симметричных дифракционных пятен  $hk0$ . Однако низкая интенсивность пятен в левой (затененной подложкой) половине кадра не всегда позволяет достаточно точно определить их центры. Кроме того, в некоторых случаях интенсивность рефлексов настолько мала, что все они, за исключением  $h00$  (выделено на рис. 7, а белым овалом), просто отсутствуют в левой части кадра. В этом случае для определения центра можно попарно сравнить  $2\theta$  углы для всех симметрично связанных рефлексов только в правой части. Если центр определен корректно, то значения  $2\theta$  для

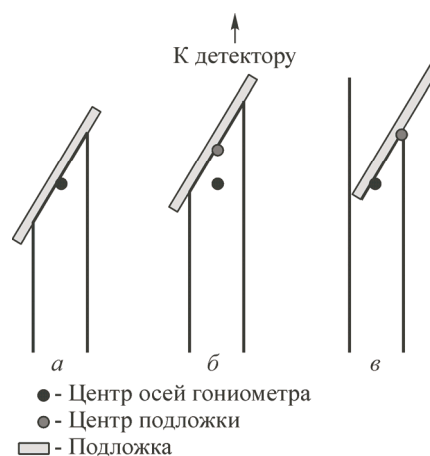


Рис. 6. Возможные варианты расположения образца относительно первичного пучка: правильное расположение (а); поверхность образца не проходит через ось гониометра (б); центр образца смещен с оси гониометра (в)

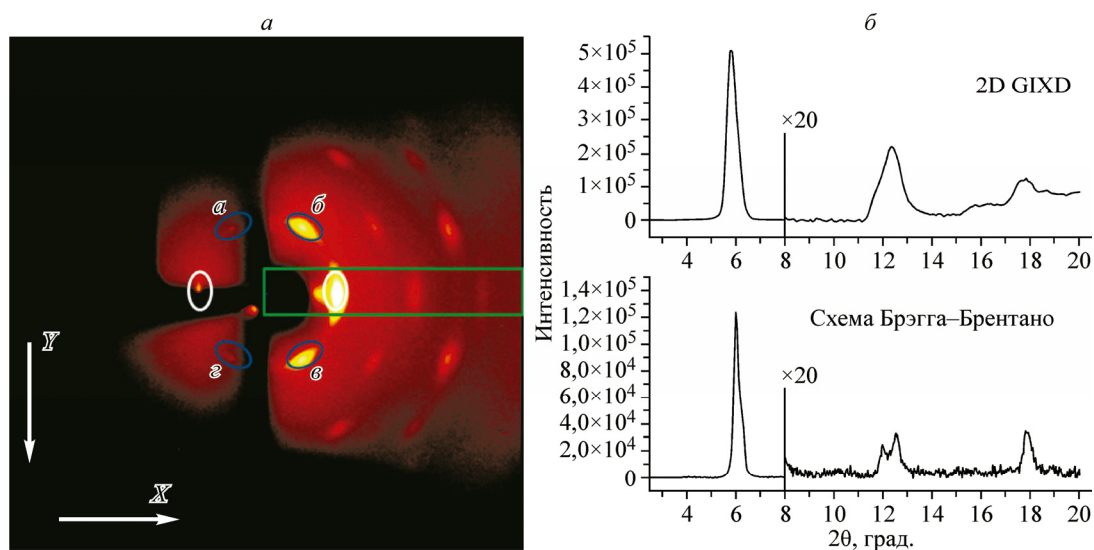


Рис. 7. Дифракционные картины PdPcF<sub>16</sub>: 2D GIXD картина (овалами синего цвета выделены четыре симметрично связанных рефлекса) (а); сравнение дифрактограмм, полученных по разным схемам (область от 8 до 20° 2θ показана с 20-кратным увеличением) (б). Зеленый прямоугольник показывает область интегрирования

каждой пары должны совпадать. В противном случае координаты центра необходимо сместить в направлении рефлекса с большим 2θ. Такой подход позволяет вручную итерационно уточнить координаты центра детектора.

Для примера опишем поиск центра дифракционной картины PdPcF<sub>16</sub> по рис. 7, а. В качестве стартовых значений были использованы приборные (т.е. установленные в результате юстировки гониометра) координаты нуля детектора:  $X = 514,44$ ,  $Y = 508,78$ . При обработке областей, выделенных синими овалами, были получены следующие значения 2θ для четырех симметрично связанных рефлексов: 6,14° (а), 6,42° (б), 6,47° (в) и 6,19° (г). Очевидно, что реальный центр дифрактограммы находится где-то ниже по оси Y и значительно правее по оси X. После нескольких итераций были получены следующие координаты нуля:  $X = 518,9$ ,  $Y = 508,8$ , а значения 2θ для дифракционных пятен: 6,294° (а), 6,298° (б), 6,301° (в) и 6,294° (г). Теперь значения 2θ различаются лишь на тысячные доли градуса. При этом координаты центра изменились на 4,5 пикселей по X и лишь на 0,02 пикселя по Y. Малый сдвиг по оси Y характерен для 2D GIXD картин и обусловлен вертикальным расположением образца.

После определения точных координат центра дифракционной картины можно вычислить поправку для расстояния между образцом и детектором (L). Для этого было проведено интегрирование фрагмента кадра, выделенного зеленым прямоугольником на рис. 7, а. Интервал примерно соответствует зоне регистрации дифракционной картины в схеме Брэгга—Брентано. Сравнение дифрактограмм (см. рис. 7, б) позволяет установить смещение дифракционного отражения на 2D GIXD картине. Если расстояние между образцом и детектором выбрано верно, то положения дифракционных пиков на обеих дифрактограммах должны совпадать. Если же положения пиков различаются на некоторое значение Δ2θ, то величину поправки можно рассчитать как:

$$\Delta L = L \left( \frac{\text{ctg}(2\theta + \Delta 2\theta)}{\text{ctg}(2\theta)} - 1 \right).$$

**Обработка полученных данных.** Полученные дифракционные картины (с учетом описанных выше поправок) можно обработать, например, в программе XRD2DScan 4.1.1. На рис. 8, а приведена 2D GIXD картина PdPcF<sub>4</sub>. На первом этапе было проведено интегрирование по 2θ в узком секторе (выделен белым цветом), содержащем выбранное дифракционное пятно, и по

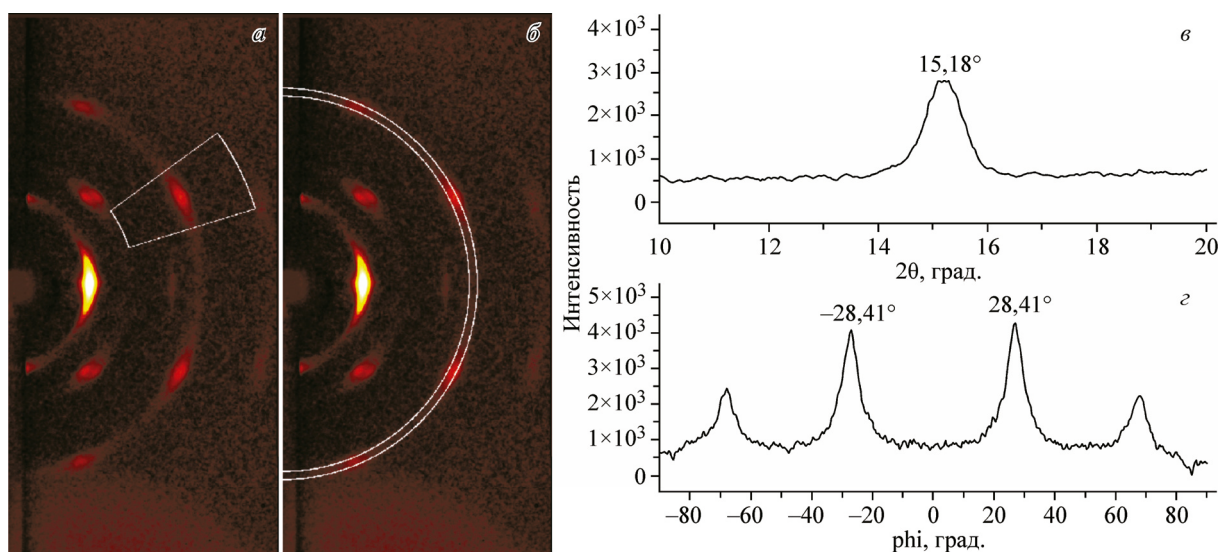


Рис. 8. Обработка данных 2D GIXD на примере PdPcF<sub>4</sub>: сектор, выбранный для интегрирования по  $2\theta$  (а); сектор для интегрирования по  $\phi$  (б); определение положения по  $2\theta$  (в); определение положения по  $\phi$  (г) (показанные значения — углы между выбранной кристаллографической плоскостью и плоскостью преимущественной ориентации)

полученной дифрактограмме было определено положение максимума. Теперь, зная значение  $2\theta$ , для выбранного пятна было проведено интегрирование по  $\phi$  в интервале  $\pm 0,3^\circ$   $2\theta$  (интервал выбран равным полуширине дифракционного пика) от его максимума (рис. 8, б). Для симметрично связанных дифракционных пятен использовали средние значения (см. рис. 8, в), которые и являются углами между выбранной кристаллографической плоскостью и плоскостью преимущественной ориентации.

Все указанные процедуры были использованы в процессе обработки дифракционных картин при изучении тонких слоев PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Определение параметров элементарной ячейки PdPcF<sub>4</sub>.** Дифрактограммы (Shimadzu-7000, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга—Брентано) поликристаллического образца и слоя PdPcF<sub>4</sub> приведены на рис. 9. В обоих случаях общее время накопления составляло  $\sim 15$  ч. В качестве внутреннего эталона использовали поликристаллический образец корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Положения основных линий ( $2\theta = 6,51^\circ$ ) на обеих дифрактограммах совпадают, причем на дифрактограмме тонких слоев можно проследить пять порядков этого отражения. В результате обработки дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub> средствами программы Origin9 удалось определить положения максимумов 44 дифракционных пиков в интервале углов  $6\div 40^\circ$ . Попытки индирования по первым 20 пикам при помощи программы Dicvol06 дали большое ( $>30$ ) количество вариантов ПЭЯ с вполне приемлемыми критериями качества. В такой ситуации невозможно однозначно сделать выбор в пользу того или иного варианта. В табл. 1 приведены три варианта индирования, для всех критерии качества ( $F_{24}$ ) рассчитаны по первым 24 рефлексам. Кристаллохимические соображения о возможном объеме молекулы PdPcF<sub>4</sub> (правило о  $18 \text{ \AA}^3$  объема ячейки на каждый атом, кроме водорода) дают значение  $810 \text{ \AA}^3$ , которое лучше согласуется с объемом элементарной ячейки варианта 3. Однако после обработки 2D GIXD дифракционной картины и определения углов  $\sigma$  между основной плоскостью и кристаллографическими плоскостями (их номера показаны на рис. 9, рефлекс под номером 5 наблюдается, но имеет слишком малую интенсивность для точного определения положения). Вариант 3 отвергнут. Дифракционная картина слоя PdPcF<sub>4</sub> на стеклянной подложке, полученная в геометрии 2D GIXD, пока-



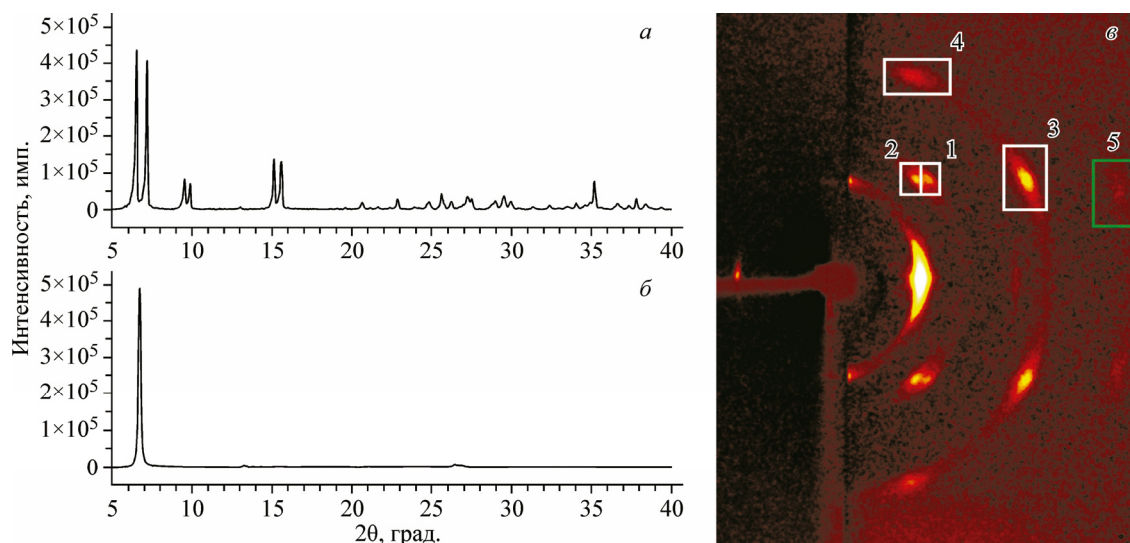


Рис. 9. Дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub> (Shimadzu-7000, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга—Брентано): поликристаллический образец (а); слой на стеклянной подложке (б); 2D GIXD дифракционная картина слоя PdPcF<sub>4</sub> (в).

Белыми прямоугольниками выделены четыре пятна, для которых удалось измерить углы  $\sigma$ . Зеленым прямоугольником выделено пятно, различимое, но слишком размытое для точного измерения

зана на рис. 9, в. Она была получена в следующих условиях: угол падения первичного пучка  $\varphi = 1^\circ$ ,  $L = 80$  мм, диаметр коллиматора 0,6 мм, время накопления 1 ч.

Как видно из табл. 1, значения углов  $\sigma$  в вариантах 1 и 2 хорошо согласуются с экспериментальными данными (отклонение не превышает  $0,15^\circ$ ). Для обоих вариантов рассчитанные значения межплоскостных углов практически идентичны. Это показывает, что даже при увеличении точности определения углов  $\sigma$  четырех значений было бы недостаточно для однозначного выбора. В такой ситуации можно воспользоваться аналогией с  $\alpha$ -CoPc и CoPcF<sub>4</sub> [ 5 ]. Объем триклинной элементарной ячейки CoPcF<sub>4</sub> ( $605 \text{ \AA}^3$ ) на  $27 \text{ \AA}^3$  больше, чем у  $\alpha$ -CoPc ( $578 \text{ \AA}^3$ ). Считая, что между элементарными ячейками  $\alpha$ -PdPc и PdPcF<sub>4</sub> имеется такая же связь, можно ожидать, что элементарная ячейка PdPcF<sub>4</sub> должна быть триклинной и иметь объем  $\sim 619 \text{ \AA}^3$  (объем элементарной ячейки  $\alpha$ -PdPc  $592 + 27 \text{ \AA}^3$ ). Таким образом, предпочтительнее выглядит вариант 1.

**Определение параметров элементарной ячейки PdPcF<sub>16</sub>.** Дифрактограммы образцов PdPcF<sub>16</sub>, полученные по схеме Брэгга—Брентано, представлены на рис. 10, а, б. Выраженный

Т а б л и ц а 1

Сравнение вариантов индцирования дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub>

Характеристика	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
$a, b, c, \text{ \AA}$	12,39(4), 3,74(2), 13,68(5)	12,329(3), 3,610(3), 13,605(4)	13,61, 5,42, 13,70
$\alpha, \beta, \gamma, \text{ град.}$	84,14(1), 87,325(6), 84,603(6)	90, 92,147(5), 90	64,31, 92,42, 91,13
$V, \text{ \AA}^3$	630	605	910
$F_{24} (n_{\text{возм}})$	54,8 (34)	74,1 (29)	95,6 (56)
$ \Delta 2\theta _{24}, \text{ град.}$	0,013	0,011	0,0044
$\sigma_1, \text{ град.}$	46,49 <sub>эксп</sub>   46,63 (-101)	46,64 (101)	41,25 (101)
$\sigma_2, \text{ град.}$	48,87 <sub>эксп</sub>   48,99 (101)	49,00 (-101)	43,18 (-101)
$\sigma_3, \text{ град.}$	28,41 <sub>эксп</sub>   28,37 (-102)	28,38 (102)	24,76 (-102)
$\sigma_4, \text{ град.}$	67,52 <sub>эксп</sub>   67,41 (201)	67,42 (-201)	62,79 (-201)

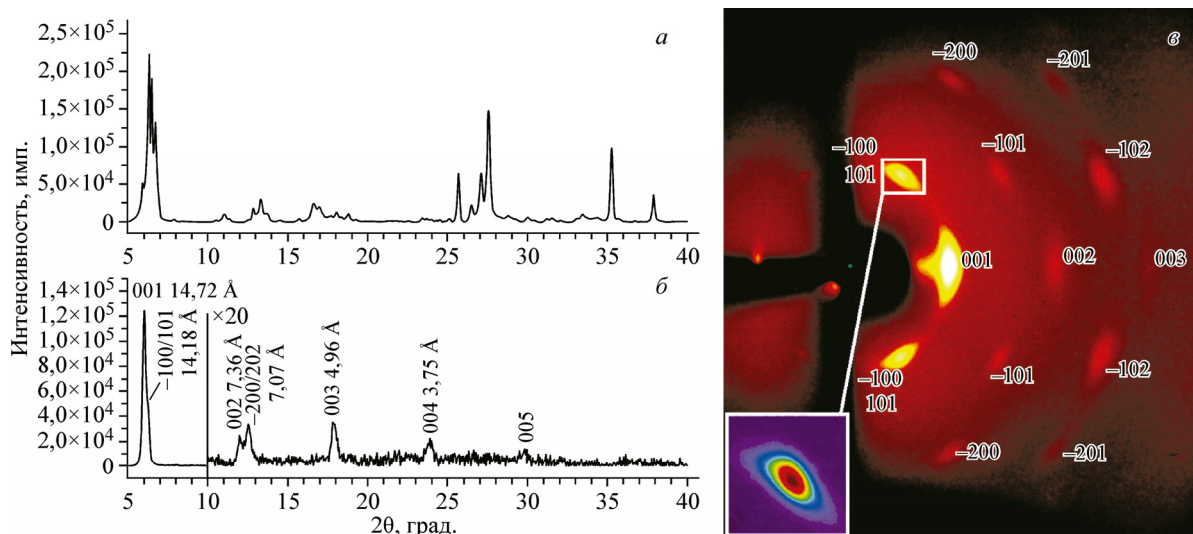


Рис. 10. Дифрактограммы образцов PdPcF<sub>16</sub>: исходный поликристаллический образец (а); слой на стеклянной подложке (область от 10 до 40° 2θ приведена с 20-кратным увеличением) (б); 2D GIXD картина (в).  
Искаженная форма дифракционного пятна на врезке вызвана наложением пятен от плоскостей (101) и (–100)

сложный мультиплет в области 5—7° 2θ на дифрактограмме исходного поликристаллического образца свидетельствует о сложном фазовом составе: продукт содержит, как минимум, две кристаллические фазы со сравнимыми ПЭЯ. Индексирование в такой ситуации, очевидно, невозможно. Вместе с тем дифрактограмма слоя PdPcF<sub>16</sub> имеет вид, характерный для однофазно ориентированного образца. Для оценки ПЭЯ была использована 2D дифракционная картина (см. рис. 10, в), полученная при угле падения первичного пучка 0,3° и  $L = 80$  мм. В данном случае был использован коллиматор с  $\varnothing 0,25$  мм, что позволило повысить разрешение дифракционной картины, но вместе с этим увеличило время съемки до 15 ч.

Приписывая рефлексам с наибольшими значениями  $d$  индексы (100) и (001) на 2D GIXD картине, было проведено индексирование остальных рефлексов. Как видно, на вставке отражения (–100) и (101) сливаются, поэтому в дальнейшем их не использовали. Далее, была проведена коррекция межплоскостных расстояний по дифрактограмме, полученной в схеме Брэгга—Брентано (значения даны в табл. 2 в скобках). Используя девять независимых экспериментальных параметров (выделено жирным) — пять межплоскостных расстояний и четыре угла  $\sigma$  —

Т а б л и ц а 2

Рентгенографические характеристики PdPcF<sub>16</sub> по данным 2D GIXD

№	2θ <sub>эксп</sub> , град.	$d_{\text{эксп}}$ , Å	$hkl$	σ <sub>эксп</sub> , град.	σ <sub>выч</sub> , град.	2θ <sub>выч</sub> , град.
1	5,96	14,83 ( <b>14,72</b> )*	001	0	0	6,13
2	11,90	7,44 ( <b>7,37</b> )*	002	0	0	12,13
3	17,90	4,96 ( <b>4,96</b> )*	003	0	0	18,47
4	6,29	14,05 ( <b>14,18</b> )*	–100 / 101	62,6	63,06 / 61,37	6,44 / 6,54
5	12,92	<b>6,85</b>	–200	<b>62,3</b>	63,06	12,90
6	10,72	<b>8,25</b>	–101	<b>32,2</b>	32,62	10,66
7	16,09	<b>5,51</b>	–102	<b>19,6</b>	20,91	16,13
8	16,57	<b>5,35</b>	–201	<b>42,2</b>	44,01	16,58

\* В скобках даны значения, полученные в схеме Брэгга—Брентано.

были оценены пять из шести ПЭЯ:  $a \approx 15,4$ ,  $c \approx 16,4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx 87$ ,  $\beta \approx 63$ ,  $\gamma \approx 88^\circ$ . Для проверки в последних двух столбцах табл. 2 даны вычисленные значения углов  $\sigma$  и  $2\theta$ .

### ВЫВОДЫ

Сочетание высокой яркости микрофокусной трубки и 2D CCD детектора позволили эффективно реализовать 2D GIXD геометрию на стандартном монокристалльном дифрактометре и исследовать дифракцию ориентированных слоев толщиной  $\sim 100$  нм. Был предложен комплекс мер, которые позволили компенсировать искажения полученных экспериментальных данных, вызванные неточностями установки образца и детектора. На примере исследования тонких слоев PdPcF<sub>4</sub> было показано, что дополнительные данные об углах между кристаллографическими плоскостями позволяют отсеять заведомо неверные варианты ПЭЯ. Совместное использование рентгенографических данных исследования ориентированного слоя PdPcF<sub>16</sub>, полученных в геометрии Брэгга—Брентано и 2D GIXD, позволило получить достоверные сведения о пяти параметрах триклинной элементарной ячейки. Описанный подход может быть использован при изучении фазовых переходов, проходящих в тонких слоях фталоцианинов переходных металлов при изменении внешних условий.

Авторы выражают благодарность м.н.с. Д.Д. Клямер, к.х.н. Р.Г. Пархоменко за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10014).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams G.A., Figgis B.N., Mason R., Mason S.A., Fielding P.E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1980. – 9. – P. 1688.
2. Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C., Maras A., Orru M.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – 120. – P. 12798.
3. Jiang H., Ye J., Hu P., Wei F., Du K., Wang N., Ba T., Feng S., Kloc C. // Scient. Rep. – 2014. – 4. – P. 7573.
4. Dhanya I., Menon C.S. // Vacuum. – 2012. – 86. – P. 1289 – 1295.
5. Lebedeva N.S., Parfenyuk E.V., Malkova E.A. // Spectrochim. Acta A. – 2007. – 68, N 3. – P. 491 – 494.
6. El-Nahhas M.M., El-Gohary Z., Soliman H.S. // Opt. Laser Technol. – 2003. – 35. – P. 523.
7. Sizun T., Bouvet M., Chen Y., Suisse J.M., Barochi G., Rossignol J. // Sensors Actuators B. – 2011. – 159. – P. 163 – 170.
8. Singh A., Samanta S., Kumar A., Debnath A.K., Prasad R., Veerender P., Balouria V., Aswal D.K., Gupta S.K. // Organic Electron. – 2012. – 13. – P. 2600 – 2604.
9. Jafari M.J., Azim-Araghi M.E., Barhemat S. // J. Mater. Sci. – 2012. – 47. – P. 1992 – 1999.
10. Сухих А.С., Басова Т.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2016. – 57, № 3. – С. 636 – 639.
11. Vasseur K., Broch K., Ayzner A.L., Rand B.P., Cheyng D., Frank C., Schreiber F., Toney M.F., Froyen L., Heremans P. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – 5, N 17. – P. 8505 – 8515.
12. Lei T., Dou J.-H., Ma Z.-J., Yao C.-H., Liu C.-J., Wang J.-Y., Pei J. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – 134, N 49. – P. 20025 – 20028.
13. Katosouras A., Asparini N., Koulogiannis C., Spanos M., Ameri T., Brabec C.J., Chochos C.L., Avgeropoulos A. // Macromol. Rapid Commun. – 2015. – 36, N 20. – P. 1778 – 1797.
14. Yang H., Bhimaraj P., Yang L., Siegel R.W., Schadler L.S. // J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys. – 2007. – 45, N 7. – P. 747 – 757.
15. Dutta P. // Current Sci. – 2000. – 78, N 12. – P. 1478.
16. Lifshin E. (ed.). X-Ray characterization of materials. – Wiley-VCH, 1999.
17. Sukhikh A.S., Basova T.V., Gromilov S.A. // Acta Physica Polonica A. – 2016. – 130, N 4. – P. 889 – 891.
18. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – 372. – P. 79 – 86.
19. Ruiz-Ramirez L., Moreno R., Brianso J., Solans X., Alejandro L., Mendieta J., Chinchon J. // Afinidad. – 1998. – 45. – P. 509.
20. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Kadem B., Hassan A.K., Basova T.V. // J. Phys. Chem. C. – 2017. – 121, N 2. – P. 1200 – 1209.
21. Rodriguez-Navarro A.B. // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – 39, N 6. – P. 905 – 909.