

12,09

Аномальная зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов Cs_2SO_4 от размера и формы кристаллитов

© И.М. Шмытько, В.В. Кедров, А.С. Аронин

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2017 г.)

Проведены детальные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования порошков Cs_2SO_4 , состоящих из шароподобных и пластинчатых кристаллитов. Установлено, что распределение интенсивности рентгеновских рефлексов в обоих случаях кардинально отличается друг от друга, сохраняя свое положение на оси углов дифракции в соответствии с базой данных PDF-2. Электронно-микроскопические микродифракционные исследования ориентации развитых поверхностей пластинчатых кристаллитов выявили 4 различных направления, однако эти направления не смогли обеспечить текстурного усиления целого ряда наблюдаемых (hkl) отражений. Сделано заключение, что в основе перераспределения интенсивностей лежит сферичность рентгеновских волн, падающих на образец.

Работа выполнена в рамках научного плана ИФТТ РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45397.240

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению структурного состояния и фазовых трансформаций наноскопических систем при изменении размера кристаллитов [1–13]. При этом используются стандартные методы рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов, основанные на кинематической теории дифракции, которые по определению предполагают падающую на объект исследования рентгеновскую волну плоской. Влияние сферичности волны обычно не учитывается. Она учитывается при исследовании высокосвершенных монокристаллов в динамической теории дифракции, основанной на многократном рассеянии одной и той же волны внутри кристалла. В этом случае в экспериментах наблюдаются многочисленные эффекты, неизвестные для кинематического приближения. Это и эффект Бормана, и эффект маятниковых осцилляций (эффект Пенделлезунга) и эффекты фокусировки дифрагированных волн и многие другие. Однако наш опыт определения структуры нанопорошков и нанокерамик показал, что часто распределение интенсивности рентгеновских рефлексов для данного фазового состава не соответствует вычисленному для известной пространственной группы симметрии. Более того, если проанализировать данные базы PDF-2 для одного и того же вещества, то оказывается, что распределения интенсивностей $I(hkl)$ сильно изменяются от карточки к карточке. Самым простым объяснением такого расхождения могло бы быть влияние текстуры образцов в разных экспериментах. Однако это не всегда так. Недавно мы опубликовали работу, посвященную влиянию формы кристаллитов на интенсивности рентгеновских рефлексов нанокристаллических порошков

YBO_3 , синтезированных из аморфных прекурсоров [14]. Выбор ортобората иттрия был обусловлен тем, что существовали разногласия по поводу его структуры при комнатной температуре как таковой и структуры его высокотемпературной фазы, образующейся при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [15–25]. Так в базе структурных данных PDF-2 считалось, что в обоих случаях борат иттрия имеет гексагональную решетку фатерита и пространственную группу симметрии $S.G. P63/m$ для низкотемпературной фазы и $S.G. P63/mmc$ для высокотемпературной фазы. Это же утверждается и в работах [15–23]. В то же время в работах [24,25] делается утверждение, что реальная структура имеет моноклинную кристаллическую ячейку и пространственную группу симметрии $C2/c$. Более того в работе [24] приводятся литературные данные о структурных состояниях с пространственными группами симметрии $P-6c2$, $P63/m$, $R32$, $C2/c$. Нами были проведены детальные исследования при комнатной температуре изменения положений, интенсивности и полуширин рентгеновских рефлексов после последовательных изотермических отжигов образцов YBO_3 , а также проведены для сравнения эксперименты *in situ* при температуре, выше температуры фазового перехода (1300°C). Одновременно на основе сканирующей электронной микроскопии (SEM) были сравнены формы кристаллитов, образованные на первых этапах кристаллизации из аморфного прекурсорного состояния и после высокотемпературных отжигов. Полученные результаты позволили сделать заключение, что в основе перераспределения интенсивности рефлексов может быть изменение формы и размера кристаллитов в процессе изотермических отжигов порошкообразного образца. При этом основной причиной влияния формы и размера кристаллитов на распределение интенсивности

рентгеновских рефлексов, по нашему мнению, является то, что в реальном эксперименте используются не плоские монохроматические рентгеновские волны, принятые в кинематической теории, а сферические.

Настоящее исследование посвящено дополнительному экспериментальному подтверждению аномального влияния сферичности рентгеновских волн на распределение интенсивностей рентгеновских рефлексов на примере исследований порошков Cs_2SO_4 , состоящих из объемных шароподобных кристаллитов и кристаллитов в форме тонких вытянутых пластинок.

2. Образцы и методы исследования

Исследовались два типа образцов Cs_2SO_4 (*S.G. Pmcn* (62); crystal system: orthorhombic; $a = 8.2436 \text{ \AA}$, $b = 6.262 \text{ \AA}$, $c = 10.9474 \text{ \AA}$; $Z = 4$), приготовленные по разной методике из одного и того же исходного порошка сульфата цезия.

Образец I. 2.5 г порошка сульфата цезия поместили в 20 мл глицерина и нагревали суспензию при перемешивании до полного растворения соли. При этом температура раствора не превышала 150°C . В горячий глицериновый раствор соли быстро влили 150 мл этилового спирта. Выпавшие кристаллы Cs_2SO_4 выделили фильтрованием через двойной бумажный фильтр, промыли этиловым спиртом и сушили на воздухе при 150°C в течение 2 ч.

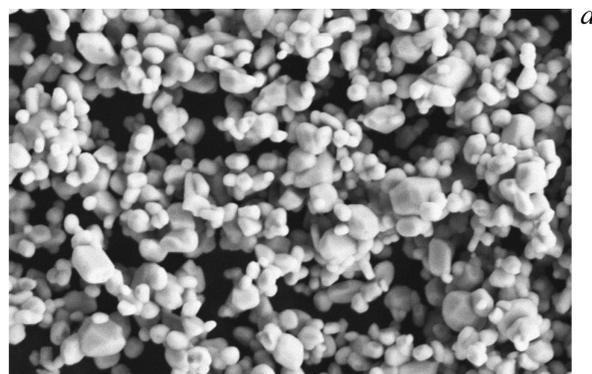
Образец II. 2.5 г порошка сульфата цезия поместили в 30 мл этиленгликоля и нагревали суспензию при перемешивании до полного растворения соли. При этом температура раствора не превышала 160°C . В горячий раствор соли быстро влили 50 мл диметилсульфоксида. Выпавшие кристаллы Cs_2SO_4 выделили фильтрованием через двойной бумажный фильтр, промыли этиловым спиртом и сушили на воздухе при 150°C в течение 2 ч.

Электронно-микроскопические исследования формы кристаллитов проводились на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50 VP. Ориентационные характеристики пластинчатых кристаллитов проводились на основе электроннограмм на электронном микроскопе JEM 100CX. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометрах D500 (Siemens) с использованием как $\text{CuK}\alpha$, так и $\text{CoK}\alpha$ -излучений. Использовалась схема Брэгга–Брентано. Расходимость первичного пучка составляла 1° .

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Изображения полученных порошков, зарегистрированные на сканирующем электронном микроскопе, показаны на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Наглядно видно, что для метода приготовления порошка Cs_2SO_4 № I кристаллиты имеют шароподобную форму, а для порошка № II это тонкие вытянутые пластинки. На рис. 2

показаны нормированные дифрактограммы порошков шарообразных (спектр *a*) и пластинчатых (спектр *b*) кристаллитов, полученные с использованием монохроматизированного выходным графитовым монохроматором $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Спектр *b* на рис. 2 снят в кювете



→ 1 μm



→ 10 μm

Рис. 1. *a* — SEM изображение порошка, полученного по методике I; *b* — SEM изображение порошка, полученного по методике II.

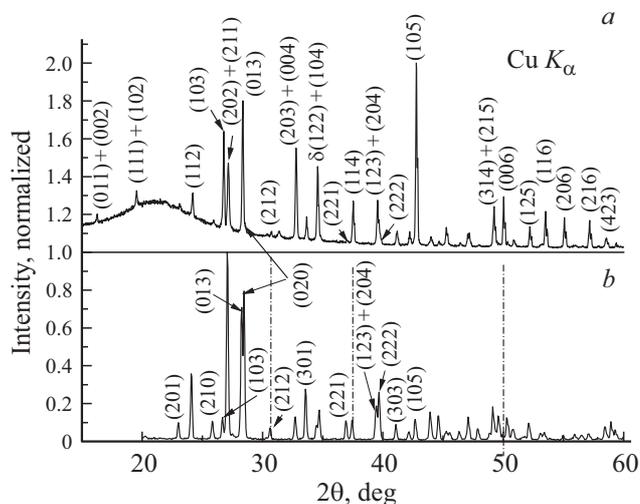


Рис. 2. Дифрактограммы шароподобных (*a*) и пластинчатых (*b*) порошков Cs_2SO_4 , полученные в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

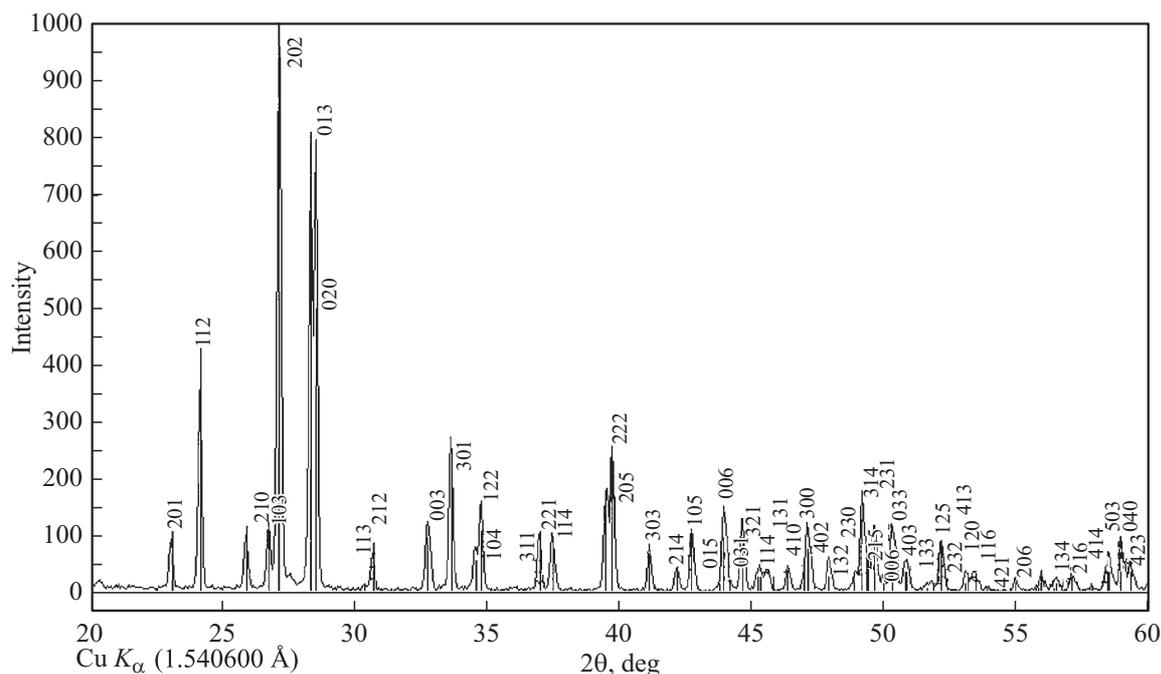


Рис. 3. Дифракционный спектр порошка, полученного по методике I, CuK_{α} -излучение.

из плавленного кварца. Эта кювета приводит к появлению гало в малоугловой части спектра. Сравнение обоих спектров наглядно показывает сильное различие в распределении интенсивностей $I(hkl)$ для шарообразных и пластинчатых кристаллитов. На рис. 3 показано наложение дифрактограммы шарообразных кристаллитов, спектр a на рис. 2, на штрих-диаграмму интенсивностей Cs_2SO_4 из базы данных PDF-2, карточка № 00-043-0306. Для этого использовалась программа MATCH (Phase Identification from Powder Diffraction), разработанная Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg (Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, D-53227 Bonn, Germany). Выбор карточки № 00-043-0306 был обусловлен по следующим соображениям: дата-файл был получен экспериментально с высококачественного образца (Martin K., McCarthy G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)). Распределение интенсивностей этой карточки практически совпадает с вычисленными для пространственной группы $Pnma$ (62) с близкими экспериментальными параметрами решетки, см. карточку № 00-070-0228. Последнее определяет надежность полученных нами и авторами карточки № 00-043-0306 распределениями интенсивности рентгеновских рефлексов для объемных кристаллитов порошка. Хорошо видно, что для порошка из шарообразных частиц штрих-диаграмма практически повторяет экспериментальное значение интенсивностей.

Сравнительный анализ распределения интенсивностей от порошка из пластинок со штрих диаграммой карточки PDF2 № 00-043-0306 наглядно показывает значительное перераспределение дифрагированных интенсивностей для пластинчатых кристаллитов по отношению

к интенсивностям шарообразных кристаллитов. Интенсивности рефлексов (103), (013), (004), (104), (204), (114), (123), (105), (314), (215), (006), (125), (116), (206), (216), (107), (017) и других (hkl), зарегистрированных в более широком интервале углов дифракции и содержащих индекс l , для пластинчатых кристаллитов значительно выросли, а интенсивности рефлексов без индекса l или значительно понизились, или практически не изменились. Такое разнообразие отражений с аномально повышенными интенсивностями, содержащих кроме индекса l также индексы h и k , не может быть объяснено просто текстурой образца. Действительно на рис. 4 показан набор экспериментальных электроннограмм пластинчатых кристаллитов Cs_2SO_4 , из которых следует, что для них осуществляется необычная ситуация из нескольких наборов ориентаций нормалей к развитой поверхности кристаллитов. Такими направлениями являются [112], [132], [012] и [001]. Однако эти ориентации также не могут обеспечить усиление рефлексов с индексом l за счет текстуры в ориентации кристаллитов, особенно таких как (103), (105), (107) и т.д., отображенных на спектре b рис. 2.

Одним из объяснений перераспределения интенсивности рефлексов могло бы быть влияние поглощения рентгеновского излучения для разных направлений $[hkl]$ по отношению к форме пластинчатых кристаллитов. Вычисленное значение линейного поглощения μ для Cs_2SO_4 равно 103.5/mm. Ясно, что поглощение падающего излучения для плоскостей параллельных торцам пластинок будет значительно больше, нежели от плоскостей параллельных, или почти параллельных, развитой поверхности кристаллитов в силу малой толщины пла-

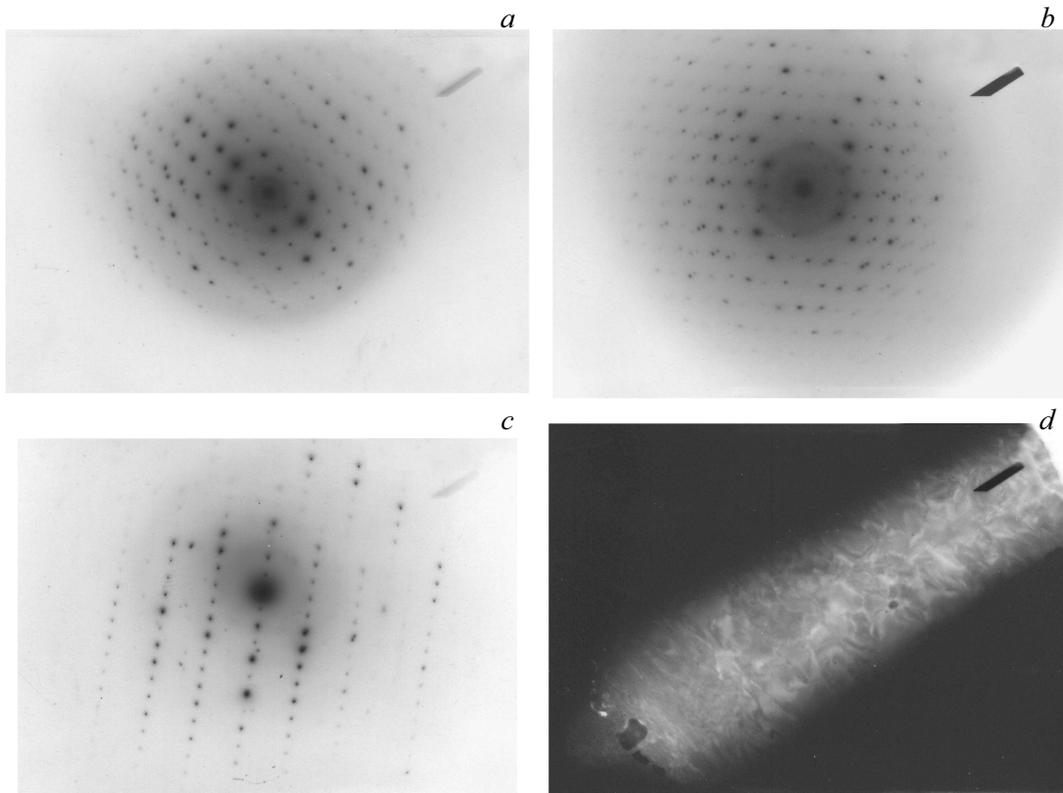


Рис. 4. Электроннограммы нескольких ориентаций пластинок Cs_2SO_4 (*a, b, c*), и темнопольное изображение одной из пластинок — (*d*).

стинок. Это должно привести к ослаблению отражений от плоскостей почти параллельных торцам пластинок по отношению к отражениям почти параллельным к развитой поверхности пластинок. Для проверки влияния поглощения на перераспределение интенсивностей для пластинчатых кристаллитов для тех же образцов были получены дифрактограммы при использовании

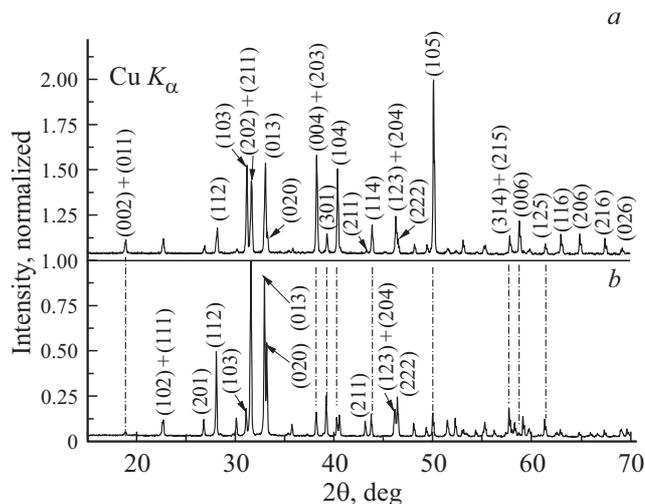


Рис. 5. Дифрактограммы шарообразных (*a*) и пластинчатых (*b*) порошков Cs_2SO_4 , полученные в CoK_α -излучении.

CoK_α -излучения, для которого $\mu_{\text{CoK}_\alpha} = 156.6/\text{mm}$, см. рис. 5. Съемка образцов проводилась в кювете из монокристалла кремния с иррациональным срезом поверхности. Такой держатель фактически служит „оптическим затвором“ для паразитного рассеяния самого держателя и галообразных рефлексов не содержит. На рисунке выбран такой интервал углов дифракции, чтобы были отражены те же рефлекссы, что и для CuK_α -излучения на рис. 2. Сравнение рис. 5 и 2 наглядно показывает, что спектры аналогичны друг другу. Также как и для CuK_α -излучения для CoK_α -излучения для пластинчатых кристаллитов наглядно видно резкое увеличение относительной интенсивности отражений (103), (013), (004), (104), (114), (105), (006), (116), (206), (107), (017) и других (hkl), содержащих индекс l , при регистрации спектра в более широком интервале углов дифракции.

На рис. 6 для CoK_α -излучения показано наложение дифрактограммы шарообразных кристаллитов, спектр *a* на рис. 5, на штрих диаграмму интенсивностей Cs_2SO_4 из базы данных PDF-2, карточка № 00-043-0306. Видно их практически полное совпадение, как и для медного излучения. Совпадение относительного распределения интенсивностей рефлексов для CuK_α - и CoK_α -излучений, полученных в разных кюветах, в разное время и разными операторами дополнительно устраняет роль текстуры как механизма аномального роста интенсивностей рефлексов, содержащих индекс l .

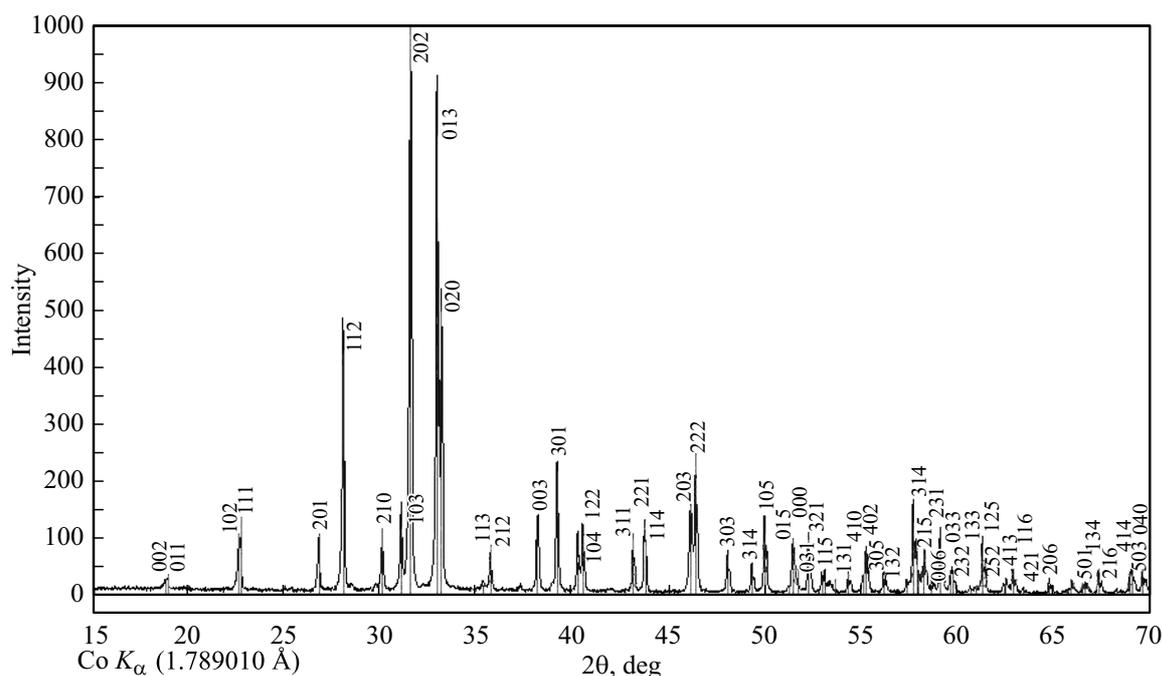


Рис. 6. Дифракционный спектр порошка, полученного по методике I, CoK_{α} -излучение.

Дополнительным и наиболее убедительным доказательством того, что перераспределение интенсивностей рефлексов для пластинчатых кристаллитов не связано с текстурой, является отношение интенсивностей нескольких порядков отражений (hkl). Для примера, согласно базе данных PDF-2 и нашим экспериментальным данным для порошков из шарообразных кристаллитов отношение $I(002)/I(004)/I(006) \cong 3/10/2$. Это отношение должно сохраняться и для порошков из пластинчатых кристаллитов, если оно обусловлено текстурой. Однако экспериментально наблюдается отношение $I(002)/I(004)/I(006) \cong 3/19.8/6.6$, что и отвергает роль текстуры как основного механизма перекачки интенсивности рефлексов для пластинчатых кристаллитов, наблюдаемой в экспериментах как для CuK_{α} так и CoK_{α} -излучений.

Что же касается поглощения, то, возможно, оно и приводит к перераспределению интенсивностей, но не столь значительно, нежели наблюдаемое. Более того, заметное поглощение для отражений от плоскостей, параллельных торцам пластинок, будет приводить к ослаблению интенсивности рефлексов последних, но не к росту, который наблюдается экспериментально.

Представленный выше анализ указывает на то, что „перекачка интенсивностей“ для пластинчатых кристаллитов определяется каким-то новым механизмом. Мы полагаем, что причиной такого перераспределения может быть сферичность используемого рентгеновского излучения. Теоретический анализ в кинематическом приближении вопроса о влиянии сферичности рентгеновских волн в дифракционном эксперименте рассмотрены в книге Ивероновой и Ревкевич „Теория рассеяния

рентгеновских лучей“ [26]. По аналогии с обычной оптикой вводятся такие понятия, как зоны Френеля, спираль Корню и т.д. На рис. 7 представлена схема, позволяющая определить некоторые параметры геометрической оптики, необходимые для вычисления количества перекрытых зон Френеля, необходимых для расчета интенсивности рассеяния. Согласно рисунку разность хода ΔR между центральным лучом, прошедшим путь „фокус трубки–кристалл–точка наблюдения“, и лучом, рассеянным точкой В атомной плоскости равна

$$\Delta R = \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_1} + \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_2}. \quad (1)$$

Граница первой зоны Френеля определяется условием $\Delta R = \lambda/2$. Тогда из вышеприведенного уравнения полу-

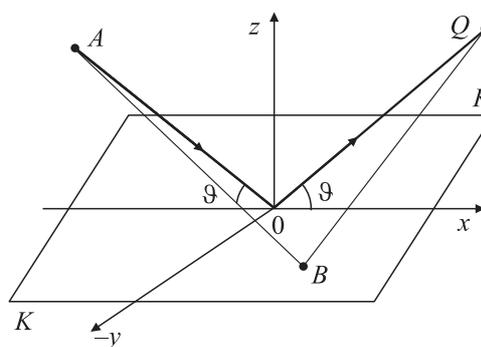


Рис. 7. Схема хода рентгеновских лучей, для вычисления геометрии зон Френеля.

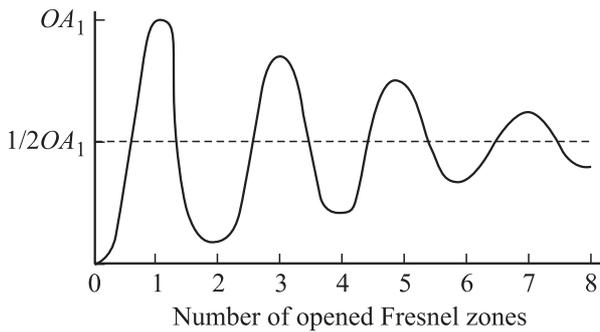


Рис. 8. Зависимость величины результирующей амплитуды рассеяния OA_1 от числа открытых зон Френеля.

чим уравнение границы первой зоны Френеля

$$\lambda = x^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{R_1 + R_2} \right) + y^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2)$$

Это уравнение показывает, что первая зона Френеля представляет собой эллипс, вытянутый вдоль оси x . Величины полуосей a и b равны

$$a = \frac{1}{\sin \vartheta} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}} \lambda, \quad b = \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}} \lambda \quad (3)$$

соответственно.

Учитывая, что в традиционно используемой схеме съемки Брегга-Брентано $R_1 = R_2$ и в большинстве рентгеновских дифрактометров равно 18–20 см, рассчитаем полуоси эллипса первой зоны Френеля для наиболее усиленного на спектрах рис. 2 и 5 отражения (105) для CuK_α и CoK_α -излучений. Углы дифракции 2θ для $\text{CoK}_\alpha = 50.03^\circ$, для $\text{CuK}_\alpha = 42.71^\circ$, $\lambda_{\text{CoK}_\alpha} = 1.7903 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.5419 \text{ \AA}$ соответственно. Отсюда получаем: $a_{\text{CoK}_\alpha} = 9.2 \mu$, $b_{\text{CoK}_\alpha} = 3.9 \mu$, $a_{\text{CuK}_\alpha} = 9.9 \mu$, $b_{\text{CuK}_\alpha} = 3.62 \mu$. Если сравнить полученные значения с размерами кристаллитов на рис. 1, то видно, что для шароподобных частиц их размер лежит внутри первой зоны Френеля. Для пластинчатых кристаллитов средний поперечный размер частиц близок к диаметру первой зоны Френеля в направлении оси b эллипса, а средний размер вдоль длинной оси пластинок практически близок к диаметру вдоль длинной оси эллипса. Если предположить, что плоскости (hkl), для которых наблюдается аномальный рост интенсивности, несильно наклонены к развитой поверхности пластинок, то все условия достижения границы первой зоны Френеля будут выполнены, и эти отражения будут обеспечены аномальным ростом интенсивности.

При переходе во вторую зону Френеля рассеяние рентгеновской волны происходит в противофазе рассеяния на первой зоне Френеля и, следовательно, суммарная интенсивность должна уменьшаться. Изменение амплитуды рассеяния OA_1 результирующей волны в зависимости от того, сколько зон Френеля открыто,

описывается спиралью Корню, см. рис. 8. Согласно оценке, полученной по формуле (3), для размеров частиц меньших $\sim 20 \mu\text{m}$ интенсивность рассеяния согласно рис. 2 будет расти с увеличением размера, а при превышении этого размера интенсивность отражений начнет уменьшаться. Кроме того, из формы спирали Корню можно заключить, что для размера кристаллитов, перекрывающих $\sim 7\text{--}10$ зон Френеля, интенсивность рефлексов выйдет на асимптотику и не будет больше влиять на перераспределение интенсивности рефлексов независимо от их формы.

Здесь следует сделать три существенных замечания.

1. В рассмотрении Ивероной и Ревкевич плоскость, на которую падает сферическая волна, параллельна поверхности кристалла. В нашем же случае из-за наличия усиленных отражений для множества кристаллографических плоскостей и ограниченного набора нормалей к развитой поверхности пластинчатых кристаллитов с уверенностью осуществляется случай, когда отражающие плоскости выходят под некоторым углом к поверхности кристаллита. Это означает, что длина оптического пути для данного отражения будет меняться вдоль центральной плоскости падения AOQ , см. рис. 7. Кроме того, для кристаллитов конечной толщины длина оптического пути будет меняться и с глубиной проникновения рентгеновской волны. Особенно это будет заметно для плоскостей, наклоненных к поверхности кристаллита.

2. Для данной кристаллографической плоскости кристаллиты развернуты случайно к плоскости падения AOQ . Это означает, что для получения выражения интенсивности рассеяния для конкретной кристаллографической плоскости необходимо провести усреднения по ориентациям кристаллитов, имея в виду, что первое замечание уже решено. И эти усреднения будут существенно зависеть от формы кристаллитов.

3. В схеме, описанной Ивероной и Ревкевич, интуитивно предполагается использование точечного источника рентгеновского излучения. В экспериментах для исследования порошкообразных и поликристаллических образцов используются линейные источники размеров $\sim 0.5 \times 10 \text{ mm}$. Ясно, что для волн из разных точек источника, падающих на одну и ту же кристаллическую плоскость, необходимо будет вводить определенные поправки на фазу падающей сферической волны. Таким образом, задача корректного определения дифрагированной интенсивности рефлексов для порошков из кристаллитов сложной формы в промежуточной области размеров между нано- и микроинтервалами требует специального рассмотрения кинематической теории дифракции сферической рентгеновской волны.

4. Заключение

Подводя итоги анализа экспериментальных результатов и выше проведенных обсуждений для порошков Cs_2SO_4 в виде шароподобных и пластинчатых кристаллитов можно сделать следующее заключение. Распре-

деление интенсивности рентгеновских рефлексов (hkl) порошкообразных образцов, состоящих из кристаллитов в переходном интервале между нано- и микроразмерами, имеет сильную зависимость от формы и размера кристаллитов. Физической причиной такой зависимости является сферичность используемых рентгеновских волн от реальных источников излучения, а не плоских, как это принято в кинематической теории рассеяния.

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.Ю. Постновой за проведение SEM-анализа.

Список литературы

- [1] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. Cryst. Rep. **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [2] И.М. Шмытько, Е.А. Курденко, Г.К. Струкова. Письма в ЖЭТФ **86**, 544 (2007).
- [3] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. ФТТ **50**, 924 (2008).
- [4] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Классен. ФТТ **50**, 1108 (2008).
- [5] И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1796 (2009).
- [6] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1834 (2009).
- [7] I. Shmytko, G. Strukova, E. Kudrenko. Acta Cryst. A **66**, 230 (2010).
- [8] И.М. Шмытько, И.Н. Кириякин, Г.К. Струкова. ФТТ **53**, 353 (2011).
- [9] I. Shmytko. Acta Cryst. A **67**, 533 (2011).
- [10] V.V. Kedrov, I.M. Shmytko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen. J. Mater. Res. **27**, 2117 (2012).
- [11] И.М. Шмытько, И.Н. Кириякин, Г.К. Струкова. ФТТ **55**, 1369 (2013).
- [12] E.A. Kudrenko, I.M. Shmytko, G.K. Strukova. Acta Cryst. A **64**, 427 (2008).
- [13] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen. Z. Krist. **27**, 211 (2008).
- [14] И.М. Шмытько, Г.Р. Ганеева. ФТТ **58**, 2439 (2016).
- [15] E.M. Levin, C.R. Robbins. J. Waring. J. Am. Ceram. Soc. **44**, 87 (1961).
- [16] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. J. Am. Miner. **46**, 1030 (1961).
- [17] E.M. Levin. J. Am. Ceramic Soc. **50**, 53 (1967).
- [18] E.M. Levin. In: Phase diagrams / Ed. A.M. Alper. Academic, N.Y. (1970). V. 3. P. 180.
- [19] Y.H. Wang, J.C. Zhang, L. He, X. Guo, L.L. Wang, C.F. Wu. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 878E, 4.7.1 (2005).
- [20] Z.-G. Wei, L.-D. Sun, C.-S. Liao, X.-C. Jiang, C.-H. Yan. J. Mater. Chem. **12**, 3665 (2002).
- [21] J. Plewa, T. Jüstel. J. Thermal Analys. Calorim. **88**, 531 (2007).
- [22] S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue. J. Mater. Sci. **43**, 2276 (2008).
- [23] H. Zhu, L. Zhang, T. Zuo, X. Gu, Z. Wanga, L. Zhu, K. Yao. Appl. Surf. Sci. **254**, 6362 (2008).
- [24] L. Lia, S. Zhoua, S. Zhanga. Solid State Sci. **10**, 1173 (2008).
- [25] J.H. Lin, D. Sheptyakov, Y.X. Wang, P. Allenspach. Chem. Mater. **16**, 2418 (2004).
- [26] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд-во МГУ, М. (1972). 246 с.