

Diss. ETH No. 17498

# Experimental Extension of the Texture Method for Structure Solution of Polycrystalline Materials

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree

Doctor of Sciences

presented by

Lars Alexander Massüger  
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

Born 11. August 1975

citizen of Täuffelen (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. W. Steurer, examiner  
Dr. Lynne B. McCusker, co-examiner  
Dr. Christian Baerlocher, co-examiner  
Dr. Luca Lutterotti, co-examiner

2007

## Abstract

Before any crystalline material, whether extracted from natural sources or synthesized in a laboratory, can be further processed, its physical properties have to be explored. An essential part of this process is the determination of its crystal structure. Whenever single crystals of sufficient size (ca.  $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) and quality are available, single crystal studies are the method of choice. Otherwise powder diffraction is usually the only alternative. Unfortunately, reflections with similar lattice spacings overlap in powder data, and this results in an inexact estimation of their integrated intensities. This increases the likelihood that structure determination will fail. Several approaches have been developed over the years to overcome these limitations. One of them is the improvement of the powder diffraction experiment itself, and that is the topic of this project.

In 1999, Wessels *et al.* demonstrated the practical viability of the 'texture method' for resolving reflections that overlap in a powder diffraction pattern. More information about the relative intensities of overlapping reflections could be obtained by collecting synchrotron data on a textured polycrystalline sample as a function of sample orientation. In contrast to other related approaches, a full texture analysis was used to establish how the crystallites were oriented in the sample. This information was then used to extract a single set of single-crystal-like reflection intensities via a joint refinement procedure using all diffraction patterns (between 5 and 1296) simultaneously.

The main drawbacks of this first implementation of the method, which used a reflection geometry, were: (1) three days of synchrotron beamtime were required, (2) severe intensity corrections had to be applied to the data collected at high sample tilt angles, and (3) a large homogeneous sample (ca. 2.5 cm) had to be prepared. By collecting data in transmission mode using an 2-dimensional imaging plate detector, these disadvantages could be overcome (Prokić, 2004). The beamtime could be reduced to ca. 6 h per sample; no tilt correction was necessary, and only a very small sample was required. However, these advantages were gained at the expense of data resolution in both  $d$ -spacing ( $2\theta$  range) as well as in peak width (FWHM). These drawbacks were addressed in this project.

First, an attempt was made to improve the resolution of the transmission geometry setup, by shifting the area detector diagonally so that only a single (non-redundant) quadrant of the original data was collected. In a second series of experiments, the setup was adapted to accommodate the one-dimensional Si-microstrip detector that had just been installed on the powder diffractometer on the Materials Science Beamline at the SLS (Schmitt *et al.*, 2004). This setup allowed the resolution of the data to be improved both in  $2\theta$  (from  $0-35^\circ$  to  $0-60^\circ$ ) and in peakwidth (from ca.  $0.06^\circ$  to ca.  $0.03^\circ$ ) with an acceptable increase in the amount of beamtime required (ca. 12 h per sample).

The data analysis software *Expol* was adapted accordingly. New techniques for preparing textured samples were developed and standardized, so that the sample prepared is not dependent on the person preparing it. The data collection procedure itself was further optimized. For the latter, it was reasoned that once the orientation distribution function (ODF) has been determined for

a specific sample, the sample orientations that yield the best resolution of the overlapping reflections can be identified using a cluster analysis algorithm. Data collection was then concentrated on these specific orientations (5 - 12 of the 1296 possible orientations) to yield fewer patterns (without significant loss of information) and better counting statistics. This, in turn, facilitates the final intensity extraction step, which uses all of these patterns simultaneously.

The method was applied to zeolites with known structures: (1) synthetic offretite to evaluate different sample preparation techniques and to test the data analysis procedure, and (2) a single-crystal like agglomerate of the high-silica zeolite IM-12 to explore the limitations of the method.

The method was also applied to samples of unknown structures. The structure of the layer silicate DLM-2,  $|((\text{CH}_3)_3\text{N})_8(\text{H}_2\text{O})_{20}|[\text{Si}_2\text{4O}_5\text{6}]$  was solved using the powder charge flipping algorithm included in the program *Superflip* (Palatinus & Chapuis, 2006) and intensities extracted from diffraction patterns collected on a textured sample. For the zeolite catalyst IM-5, some partial structural models were obtained, but none were sufficient for structure solution. The structures of two other materials, silver behenate and a novel niobium silicate, remain elusive.

A major problem was the poor quality of the diffraction data, obtained from the prototype Si-microstrip detector, because the count-rate was low and many counting channels defective. Fortunately, the next generation of the detector which is presently being commissioned, will provide a much higher counting rate and almost no defective counting channels. The amount of amorphous matrix material in the samples also reduced the quality of the data. Therefore, new methods that use only a very limited amount or no matrix material at all need to be developed. Further improvement in the final intensity extraction step, could be gained by refining the initial orientation distribution function together with the reflection intensities.

# Zusammenfassung

Vor der Anwendung oder Weiterverarbeitung von natürlich vorkommenden oder künstlich hergestellten kristallinen Materialien werden normalerweise die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Ein wesentlicher Teil des Charakterisierungsprozesses ist die Bestimmung der Kristallstruktur. Wenn immer möglich werden dazu Röntgendiffraktionsexperimente an Einkristallen benutzt. Sind die Kristalle aber kleiner als ca.  $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$  ist Pulverdiffraktion meistens die einzige Alternative. Unglücklicherweise ist die Qualität von Pulverdaten schlechter, da sich die Peakpositionen von Reflexen mit ähnlichen Netzebenenabständen überlappen. Als Folge davon können ihre Intensitäten nicht korrekt aus den Daten extrahiert werden, was die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Strukturbestimmung mit direkten Methoden verringert. Um dieses Problem zu lösen wurden verschiedene Methoden entwickelt. Eine davon ist die Verbesserung des Pulverdiffraktionsexperiments, welche das Thema der vorliegenden Arbeit ist.

Wessels *et. al* zeigten im Jahre 1999, dass die 'Texturmethode' zur Auflösung überlappender Reflexpositionen in Röntgenpulverdaten in der Praxis anwendbar ist. Die Intensitäten von sich überlappenden Reflexen konnten exakter bestimmt werden, wenn Pulverdiffraktionsdaten als Funktion der Probenorientierungen einer texturierten polykristallinen Probe an einem Synchrotron gemessen werden. Im Vergleich zu verwandten Methoden wird aber eine quantitative Texturanalyse zur Bestimmung der Orientierung der Kristallite in der Probe benutzt. Auf deren Grundlage kann ein Satz von Intensitäten aus allen Diffraktogrammen (zwischen 5 und 1296) gleichzeitig extrahiert werden, welcher nahezu dem eines Einkristallexperiments entspricht.

Die erste Umsetzung der Methode basierend auf Messungen in Reflektionsgeometrie, brachte folgende Nachteile mit sich: (1) eine Messdauer von drei Tagen an der Synchrotronstrahlungsquelle, (2) starke Korrektur der bei grossen Kippwinkel gemessenen Intensitäten und (3) die Herstellung einer relativ grossen (2.5 cm) homogenen Probe. Die zuvor aufgezählten Nachteile konnten durch Übertragen der Messanordnung in eine Transmissionsgeometrie und Aufnahme der Daten mittels einer Bildspeicherplatte (imaging plate) überwunden werden (Prokić, 2004). Die benötigte Messzeit reduzierte sich dadurch auf 6 h pro Probe. Leider ging dies auf Kosten der Auflösung der Daten in  $2\theta$  und der Breite der Reflexe (FWHM).

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Auflösung der Transmissionsanordnung durch eine diagonale Verschiebung des Flächendetektors zu verbessern, in dem nur noch ein Quadrant der Originaldaten aufgezeichnet wird. Des Weiteren wurde die experimentelle Messanordnung an den eindimensionalen Si-Microstrip Detektor (Schmitt *et al.*, 2004) angepasst, welcher zur Zeit an der Synchrotron Lichtquelle Schweiz entwickelt wird. Diese Messanordnung ermöglicht es eine Verbesserung der Auflösung der Daten in  $2\theta$  (von  $0-35^\circ$  auf  $0-60^\circ$ ) und in der Peakbreite (von  $0.06^\circ 2\theta$  auf  $0.03^\circ 2\theta$ ) zu erreichen. Der Preis dafür ist eine Verlängerung der Messzeit, von 6 auf 12 h pro Probe. Das Programm *Expol* zur Auswertung der Daten wurde entsprechend angepasst. Neue Techniken zur Präparation von texturierten Pulverproben wurden entwickelt und standartisiert, damit die Proben nicht durch die präparierende

Person beeinflusst werden können. Die eigentliche Messprozedur wurde wie folgt optimiert. In einer ersten schnellen Messung wird die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) für eine spezifische Probe bestimmt. Mit Hilfe einer Klusteranalyse können aus der ODF diejenigen Probenorientierungen bestimmt werden, welche die beste Auflösung zur Trennung der überlappenden Reflexe ermöglichen. In einer zweiten Messung werden dann nur noch Daten mit besserer Statistik an diesen Orientierungen (zwischen 5 - 12 aus allen Orientierungen) gemessen. Dies vereinfacht den letzten Schritt, nämlich die gleichzeitige Extraktion der Intensitäten aus allen Diffraktogrammen.

Die Methode wurde zuerst auf Texturproben, hergestellt aus Zeolithen mit bekannter Struktur, angewendet: (1) synthetisch hergestelltem Offretith, um verschiedene Probenpräparationstechniken und die Datenanalyse zu testen und (2) eine Probe aus dem Zeolith IM-12, welcher während der Synthese grössere, stark vorzugsorientierte Agglomerate bildeten.

Schlussendlich wurden Texturproben aus Substanzen mit unbekannter Struktur hergestellt und mit der optimierten Methode untersucht. Die Struktur des Schichtsilikats DLM-2,  $| ((\text{CH}_3)_3\text{N})_8(\text{H}_2\text{O})_{20} | [\text{Si}_{24}\text{O}_{56}]$ , konnte gelöst werden mit dem für Pulverdaten erweiterten Charge-Flipping Algorithmus und Intensitäten extrahiert aus Diffraktogrammen, welche an einer texturierten Probe des Materials gemessen wurden. Für den Zeolithkatalysator IM-5 wurden mit derselben Kombination aus Charge-Flipping und mit aus Texturdaten extrahierten Intensitäten Strukturmodelle erhalten. Keines konnte jedoch soweit vervollständigt werden, dass damit die Struktur hätte gelöst werden können. Die Struktur eines neuen Niobsilikates, konnte trotz Anwendung der Texturmethode noch nicht gelöst werden.

Das Hauptproblem war die schlechte Qualität der Daten, welche vor allem auf die begrenzte Zählrate und die defekten Kanäle des Prototypdetektors zurückzuführen ist. Glücklicherweise wird die neue Detektorgeneration, welche momentan getestet wird, eine viel höhere Zählrate ermöglichen und keine defekten Kanäle mehr haben.

Die Probenpräparation sollte weiter optimiert werden damit nur noch sehr wenig oder gar kein Matrixmaterial mehr benötigt wird, was die Qualität der gewonnenen Daten weiter verbessern wird. Auch sollten die Unsicherheiten in der Texturbestimmung weiter reduziert werden können, durch eine zusätzliche Verfeinerung der anfangs bestimmten Orientierungsverteilungsfunktion zusammen mit den Intensitäten im letzten Extraktionsschritt aus allen Daten.