

Рентгеноструктурный анализ

Никитин Дмитрий Сергеевич

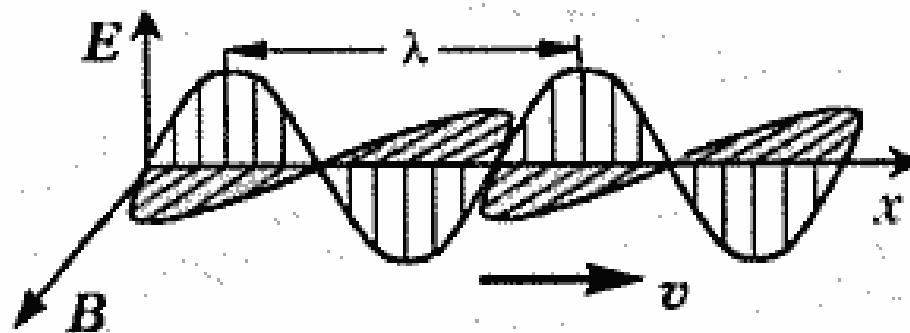
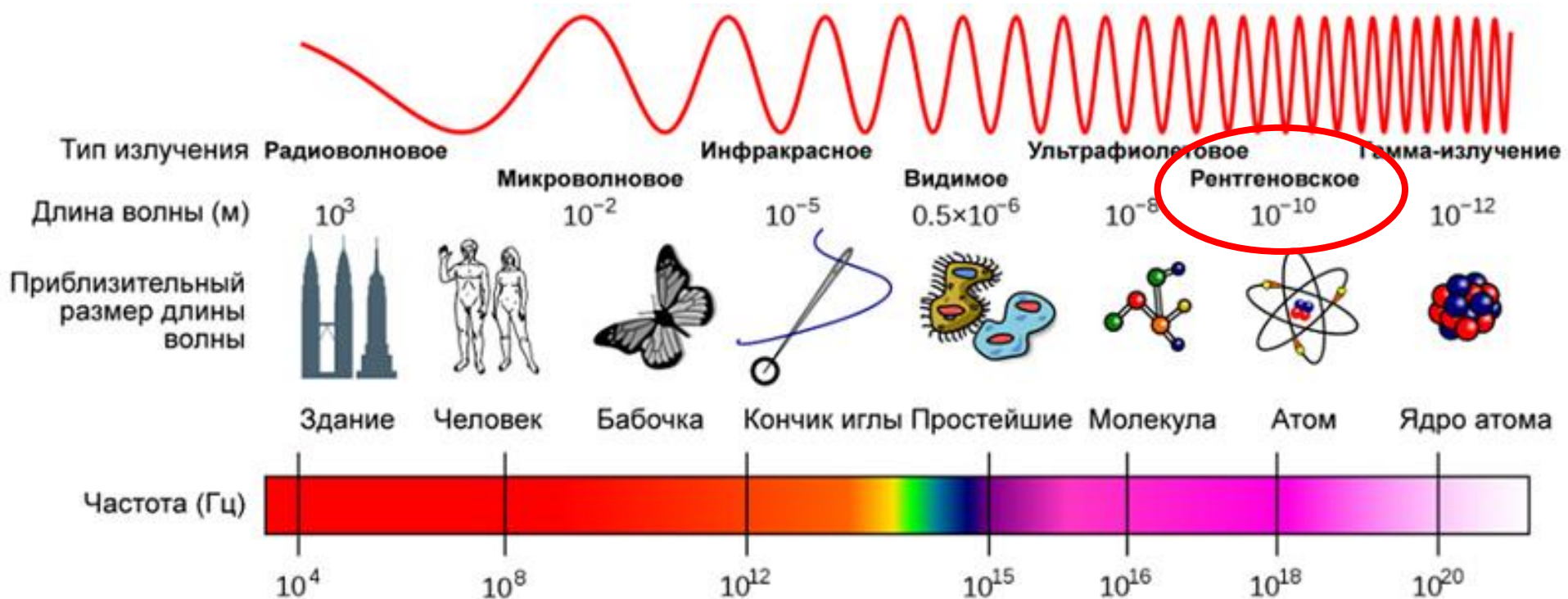
ассистент каф. ЭПП ЭНИН ТПУ

email: NikitinDmSr@yandex.ru

Рентгеновское излучение

электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением (от ~ 10 эВ до ~ 1 МэВ), что соответствует длинам волн от $\sim 10^3$ до $\sim 10^{-2}$ Å (от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-12}$ м).

Шкала электромагнитного излучения



Рентгеновское излучение

X-rays (гораздо реже Roentgen rays)

Открытие: Вильгельмом Конрадом Рентгеном, 1895 г.

До этого наблюдали: Н. Тесла, Й. Хитторф, В.Крукс, Г. Герц, Ф. Ленард.

Развитие в России: А.Ф. Иоффе

Доказательство волновой природы: М. Лауэ

Расшифровка рент. снимков: В.Г. Брэгг и В.Л. Брэгг

Объяснение явления: В.Г. Брэгг и В.Л.Брэгг,
Ю.В.Вульф

Разработка метода рентгеноструктурного анализа: П. Дебай и П. Шеррер.

Нобелевские премии за X-лучи

По физике:

Вильгельмом Конрадом Рентгеном – 1901 г., за открытие явления рентгеновских лучей.

Макс фон Лауэ – 1914 г., за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

Уильям Генри Брэгг и Уильям Лоренс Брэгг – 1915 г., за заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей.

Чарлз Гловер Баркла – 1917 г., за открытие характеристического рентгеновского излучения элементов

По химии:

Петер Дебай – 1936г., за вклад в понимание молекулярной структуры в ходе исследований дипольных явлений и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах

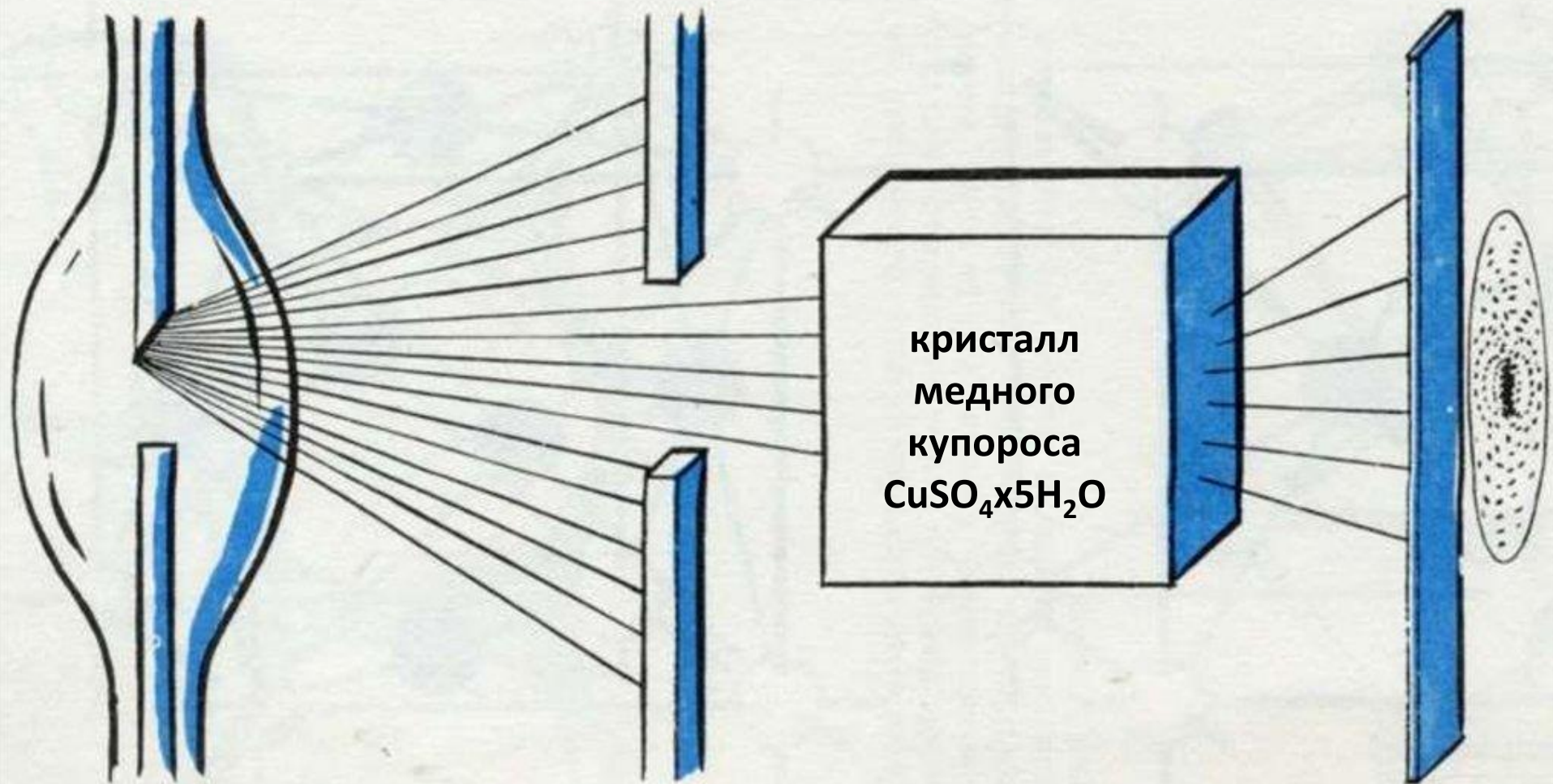
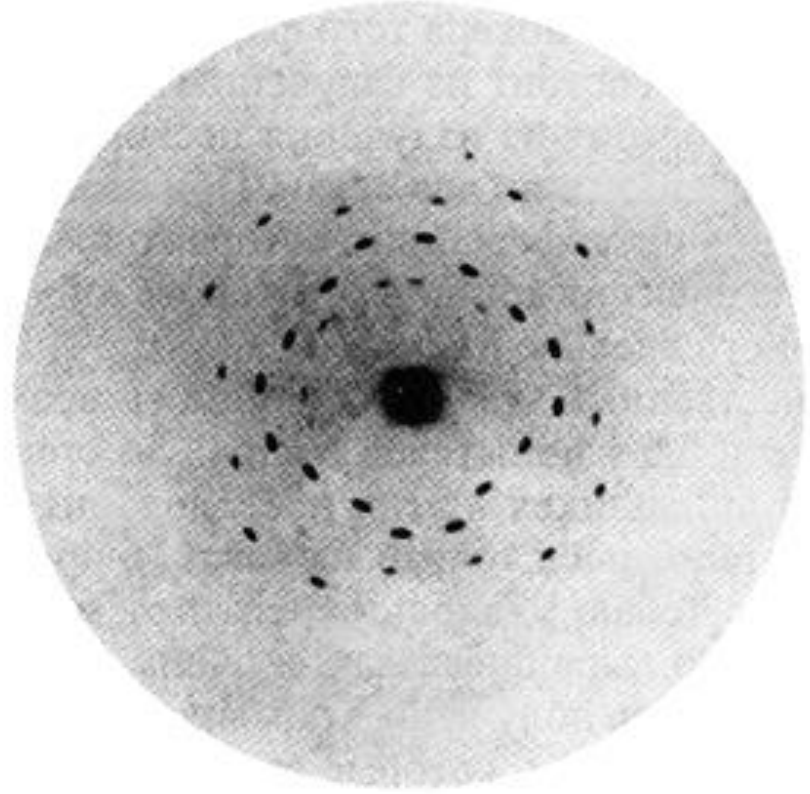
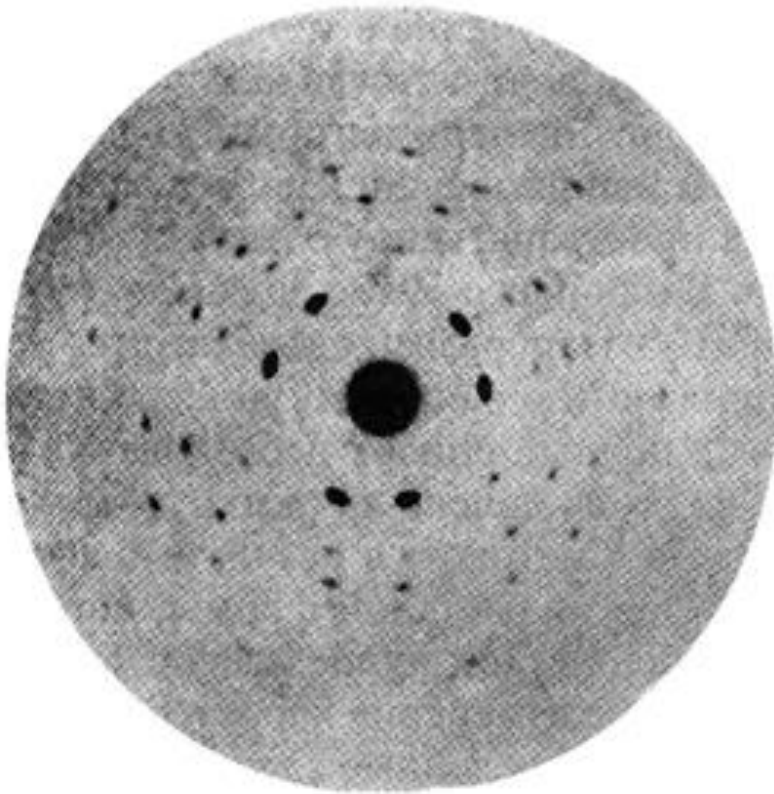


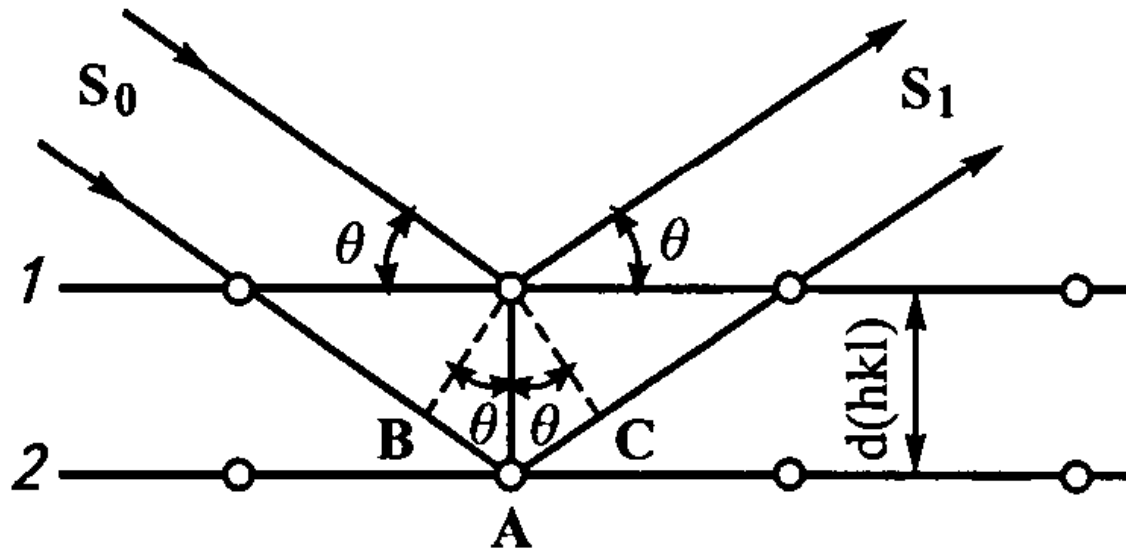
Схема опыта Лауэ

(дифракция рентгеновских лучей на кристалле)

Дифрактограммы, впервые полученные Лауэ, Книппингом и Фридрихом



Модель дифракции X-лучей по Брэггу



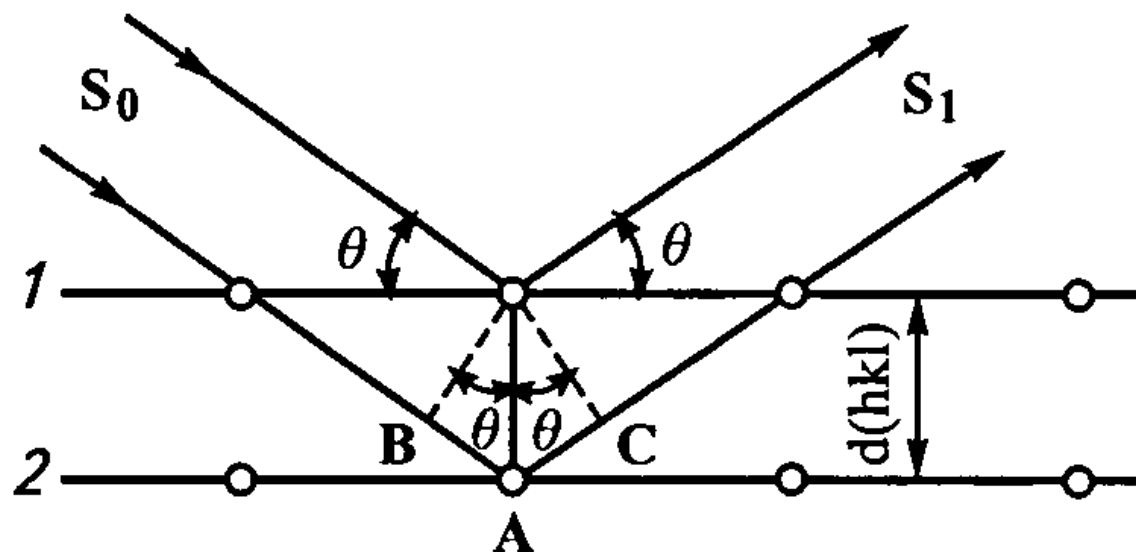
Условие
дифракции

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол между пучком X-лучей и плоскостью, λ – длина волны X-луча, n – целое число.

На основе эксперимента Лауэ – на высокосимметричных кристаллах цинковой обманки (ZnS) и каменной соли (NaCl).

Модель дифракции X-лучей по Брэггу

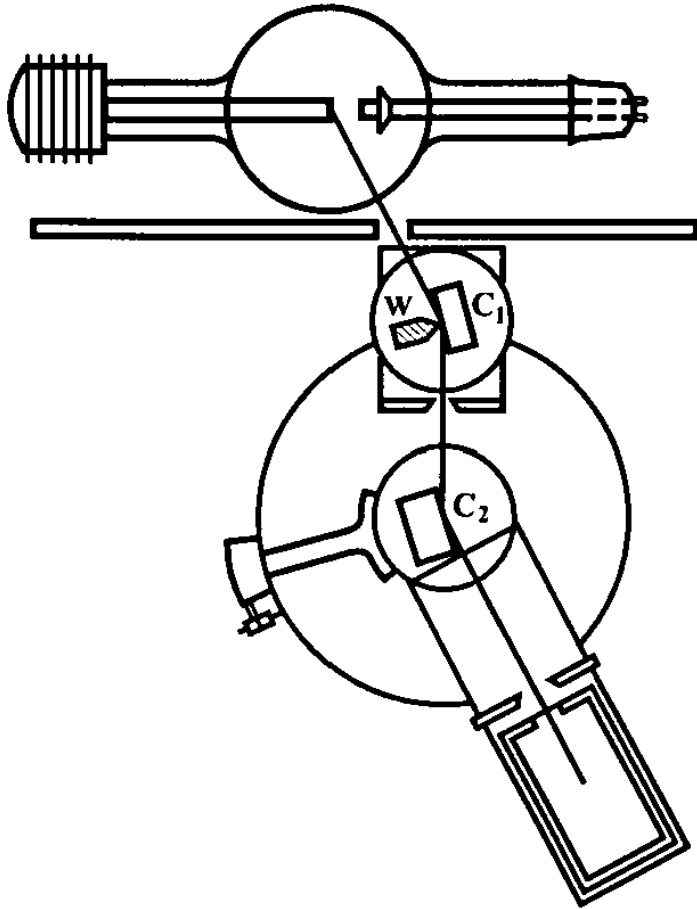


$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

Главный вывод:

***симметрия, наблюдаемая на рентгенограммах,
полностью соответствует симметрии
исследуемых кристаллов***

Ионизационный спектрометр Брэггов



1912 г. – Брэгги собрали ионизационный спектрометр, регистрирующий дифрагированные рефлексы при разных ориентациях различных атомных плоскостей относительно первичного пучка

Ионизационный спектрометр Брэггов

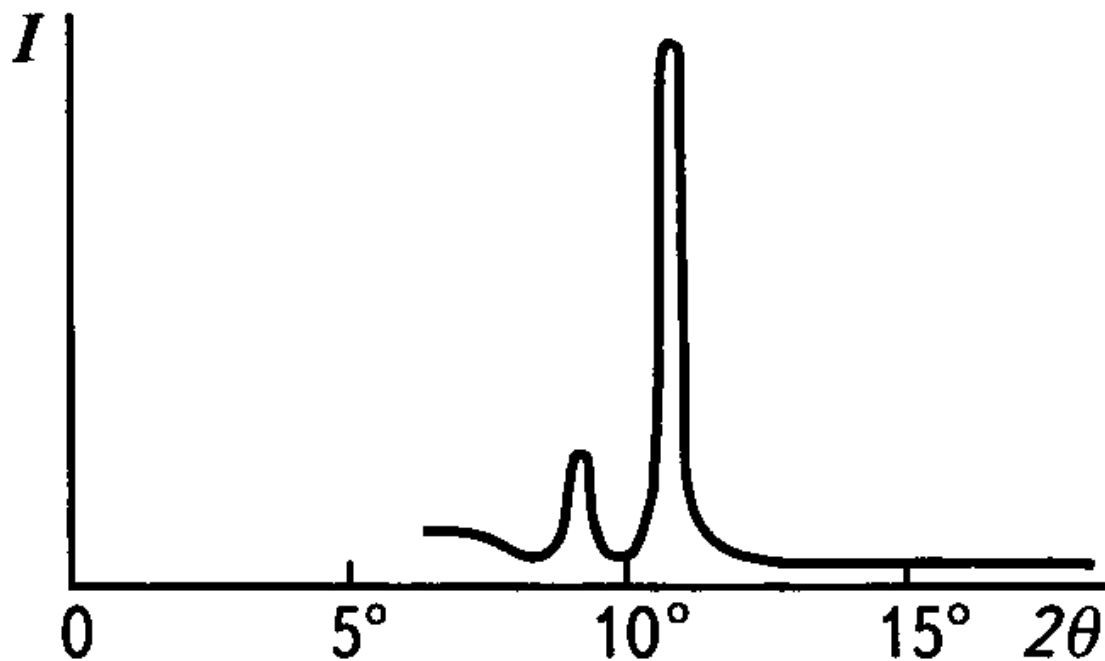


Рис. 1. Изменение интенсивности отраженных от одной системы плоскостей X-лучей

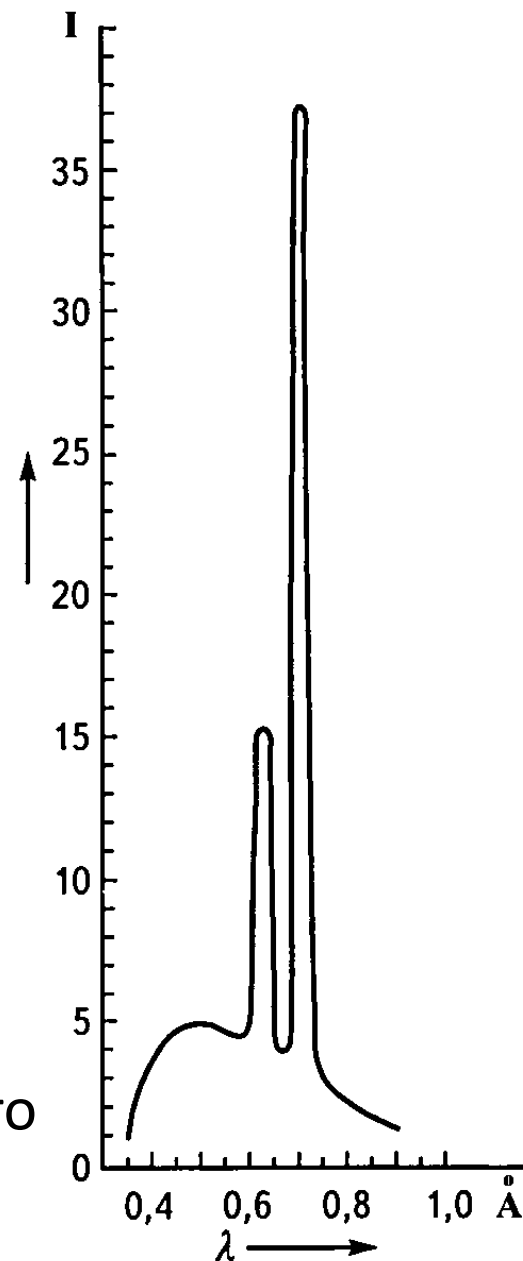


Рис. 2. Спектр X-луча, выходящего из рентгеновской трубки

Объяснение Ч. Баркла и Брэггов

Часть спектра, где отчетливо просматривался широкий максимум с меньшей интенсивностью, соответствующий отражениям широкого набора волн с меньшими длинами – **сплошной спектр**.

Участвующие в формировании сплошного спектра волны – **белое излучение** (по аналогии с белым цветом, содержащим различные волны).

Два следующие за широким максимумом пика – **характеристическая часть спектра**.

Характер рентгеновского излучения должен зависеть от вещества анода, и появление высоких максимумов связано с присутствием в пучке особых волн, длины которых определяются электронными переходами в атомах анода

Возникновение рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (**тормозное излучение**), либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов или молекул (**характеристическое излучение**). Оба эффекта используются в рентгеновских трубках.

Рентгеновская трубка

Излучающий элемент представляет собой вакуумный сосуд с тремя электродами: **катодом, накалом катода и анодом.**

Основные конструктивные элементы – **металлические катод и анод.** Катод при нагревании испускает электроны (термоэлектронная эмиссия). Большая ΔU между катодом и анодом ($\sim 10-100$ кВ) ускоряет поток электронов, который приобретает большую $E=eU$. Ускоренный пучок электронов попадает на положительно заряженный анод. Электроны испытывают резкое торможение, теряя большую часть энергии. Возникает тормозное излучение рентгеновского диапазона.

Рентгеновская трубка

Помимо торможения (рассеяния) электронов в электрическом поле атомных ядер, одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома. При этом испускается рентгеновское излучение с характерным для материала анода спектром энергий (**характеристическое излучение**).

Энергия спектра характеристического излучения значительно меньше энергии спектра тормозного излучения.

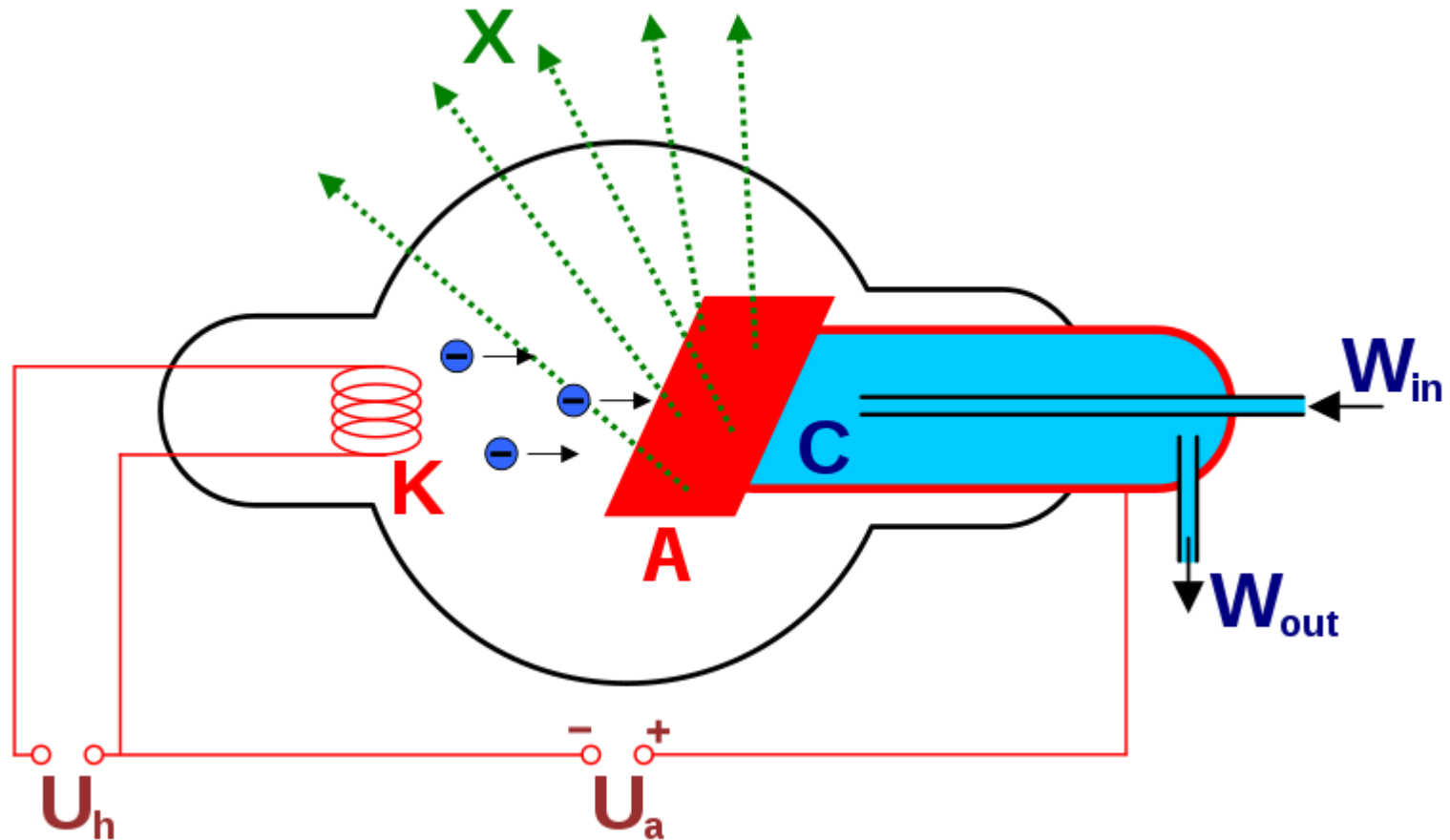
Рентгеновская трубка

В процессе торможения лишь **около 1% кинетической энергии** электрона идёт на рентгеновское излучение, **99% энергии превращается в тепло**. Чтобы предотвратить перегрев анода, в мощных рентгеновских трубках применяют водное или масляное охлаждение и вращающийся анод.

Рентгеновские трубки работают в режиме насыщения (почти все испущенные электроны достигают анода), поэтому ток через трубку почти не зависит от приложенного напряжения. Для регулировки тока через трубку управляют количеством испускаемых электронов, то есть изменяя напряжение накала.

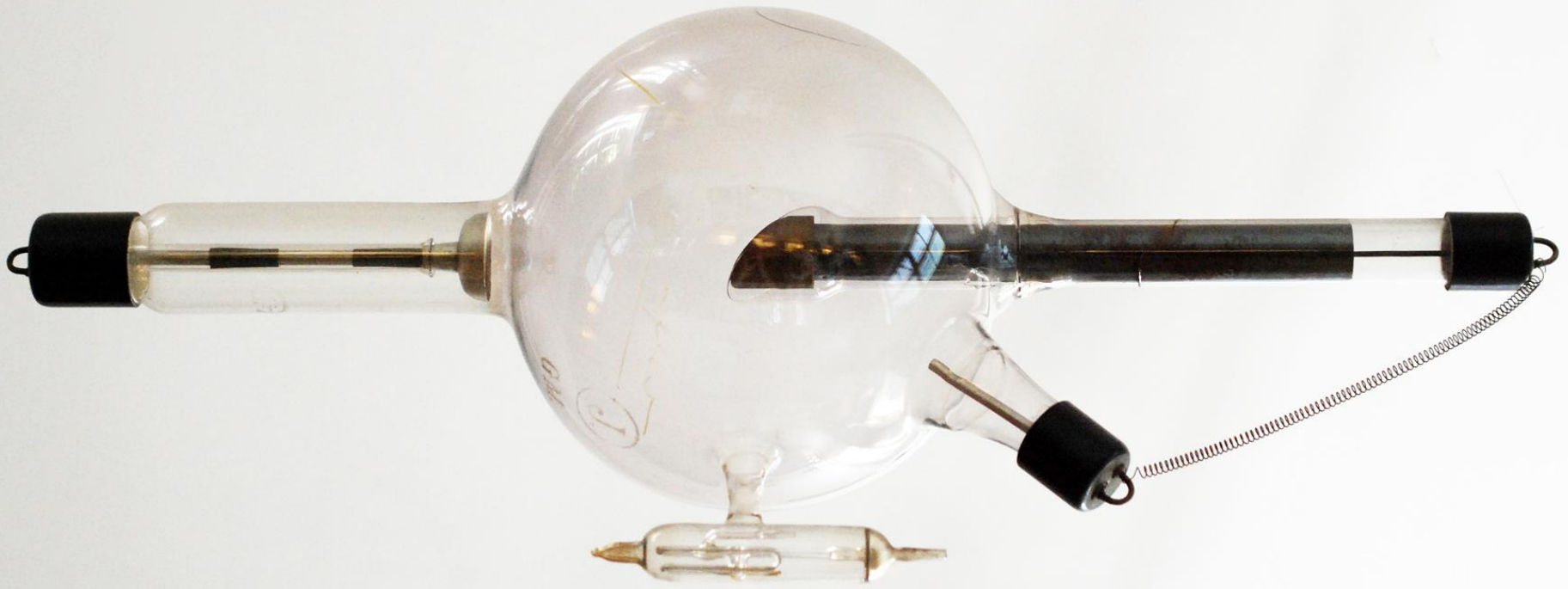
Типичные значения анодного напряжения в медицинских трубках для рентгенографии — 60...80 кВ, тока — десятки мА, таким образом импульсная мощность составляет несколько кВт.

Схема рентгеновской трубки



X — рентгеновские лучи, K — катод, A — анод, C — теплоотвод,
 U_h — напряжение накала катода, U_a — ускоряющее напряжение,
 W_{in} — впуск водяного охлаждения, W_{out} — выпуск водяного
охлаждения.

Рентгеновская трубка



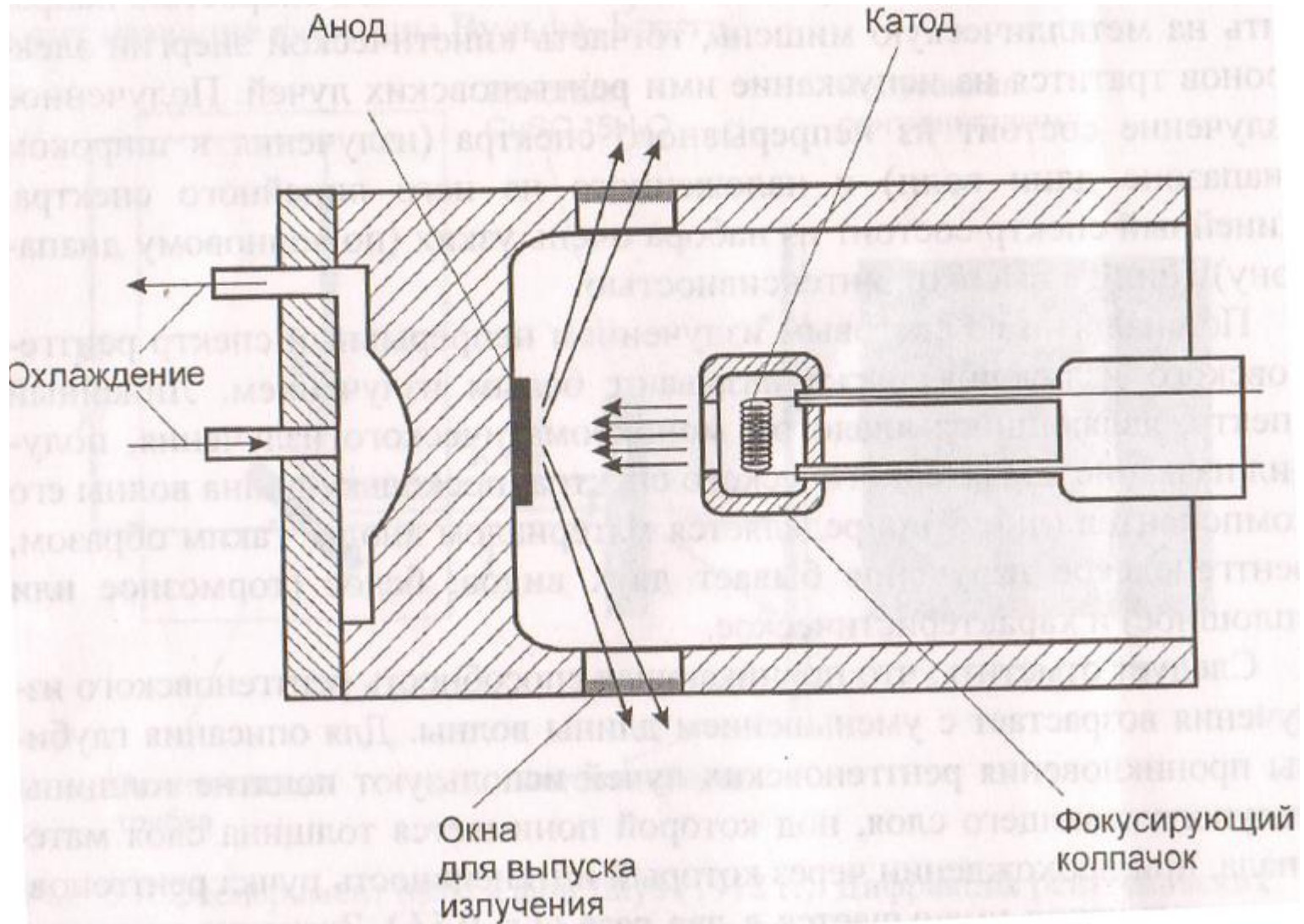
Одна из ранних моделей – с 1890-х годов до 1920 года.

Рентгеновская трубка



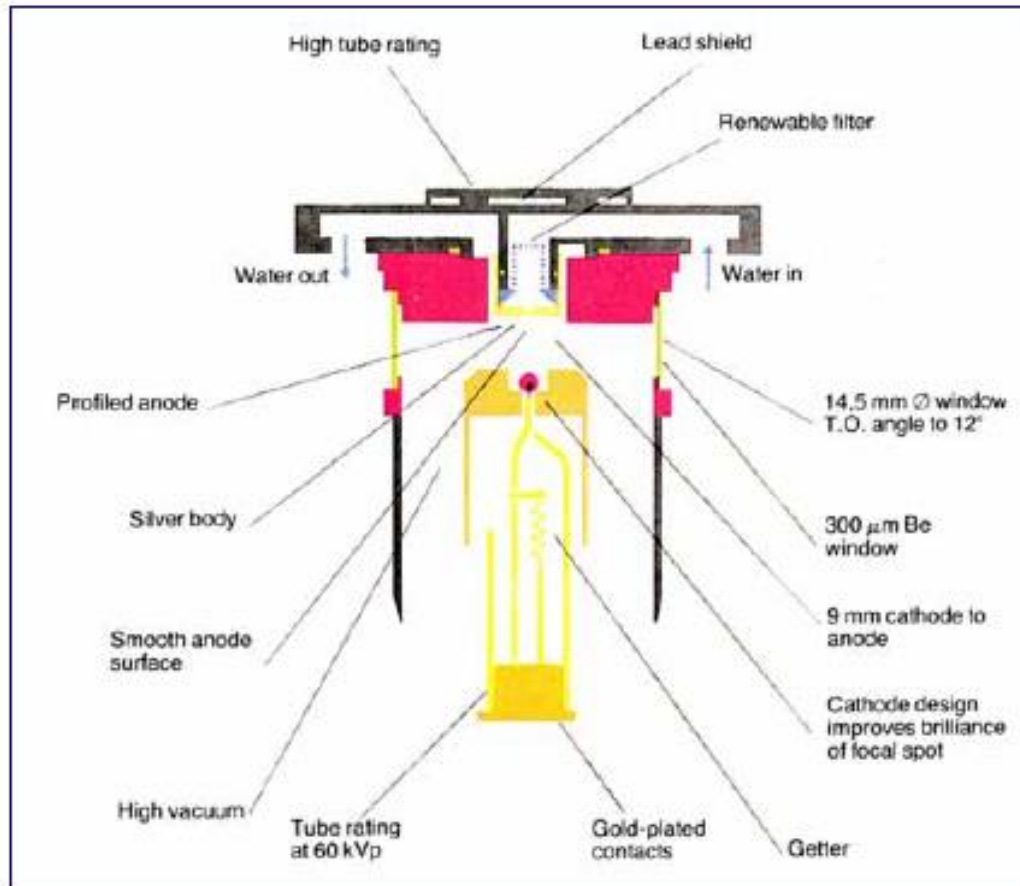
Советская рентгеновская трубка БСВ 29

Рентгеновская трубка. Устройство



Современные рентгеновские трубки

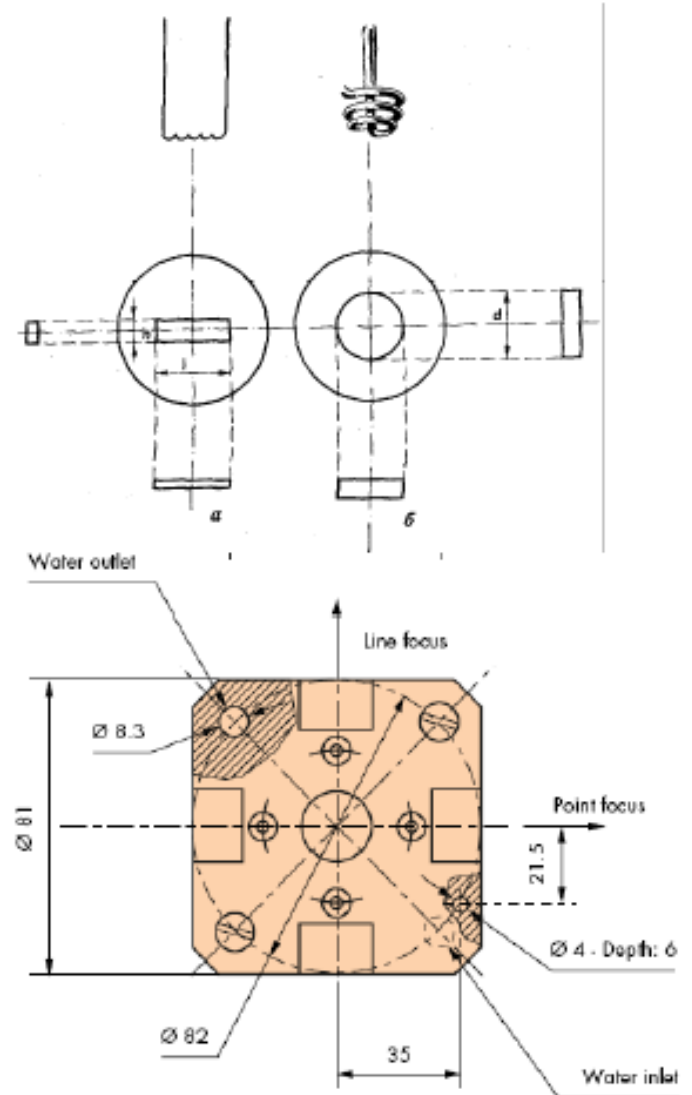
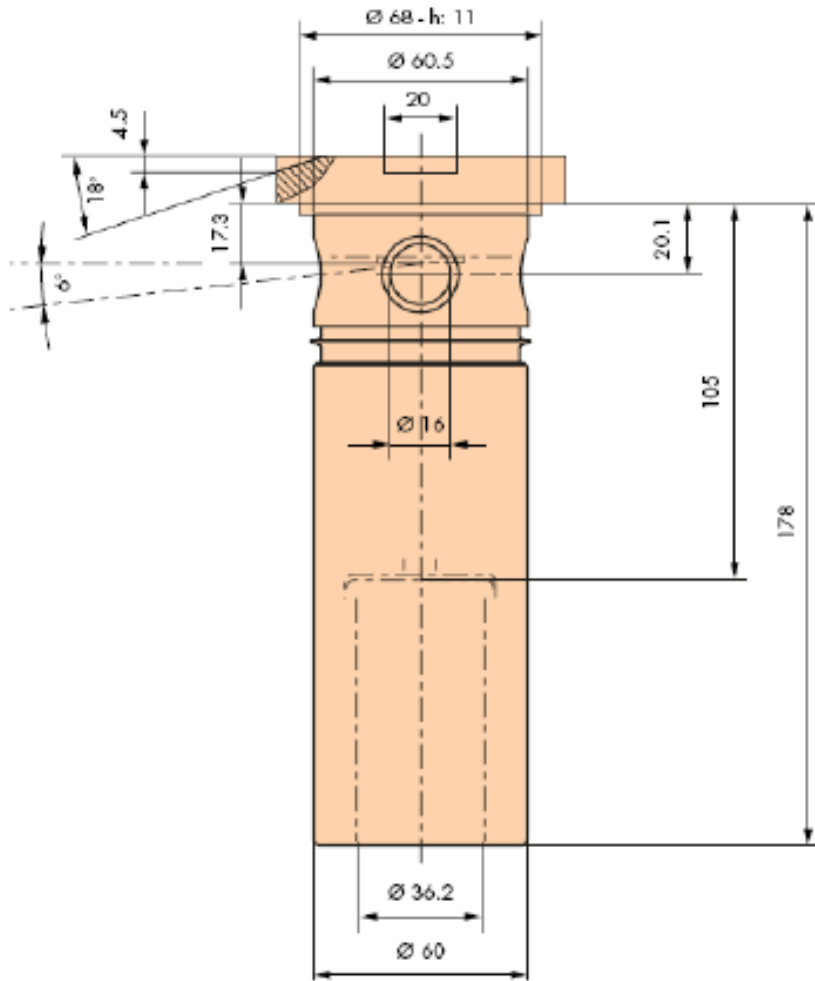
Отпаянная рентгеновская трубка (до 3 kW)



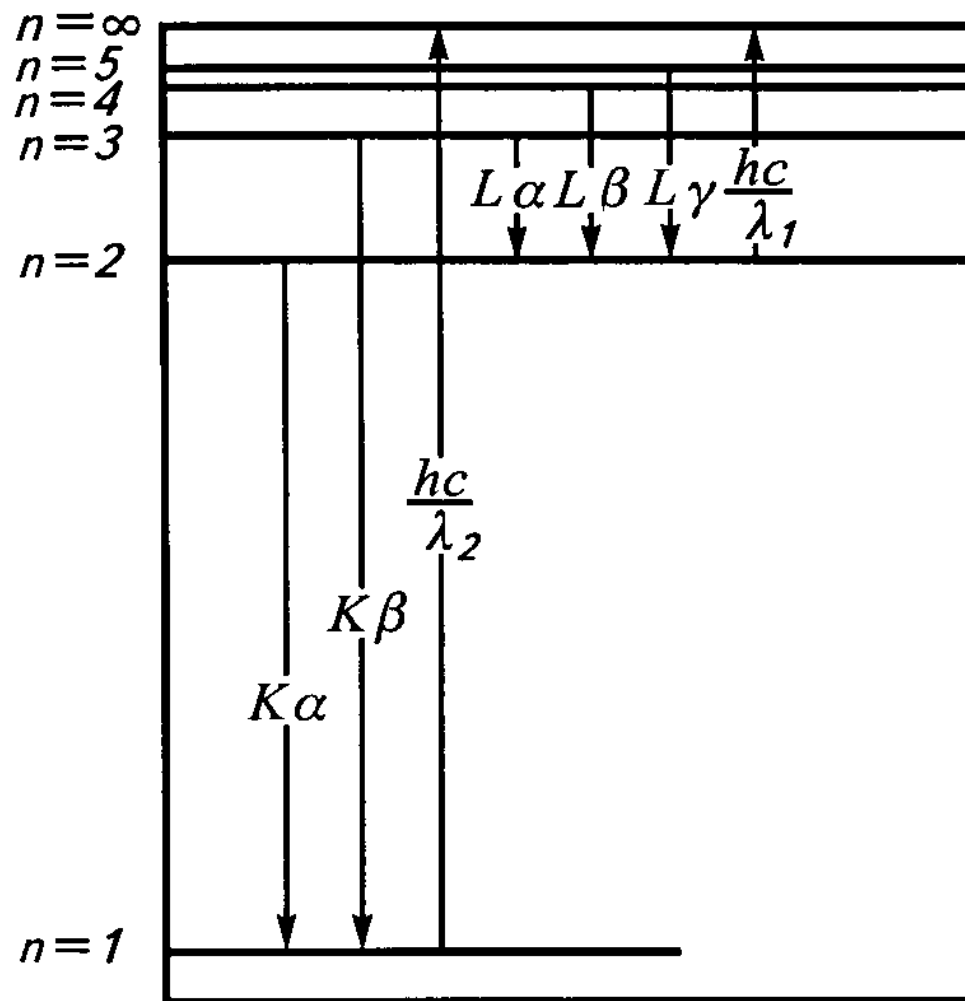
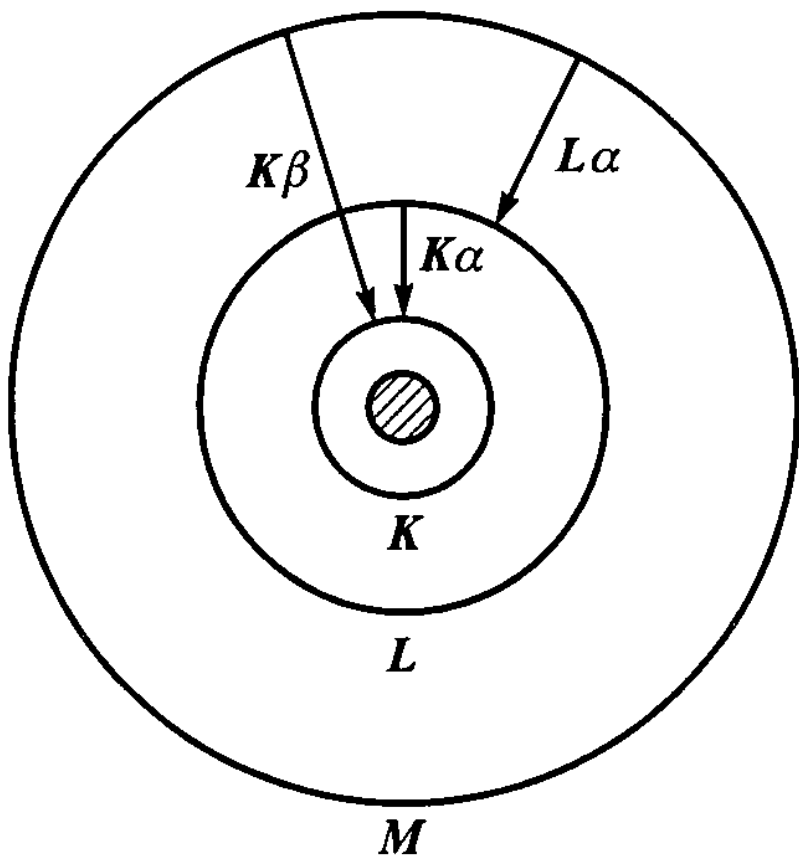
90% современных порошковых дифрактометров оборудовано такими трубками

Современные рентгеновские трубки

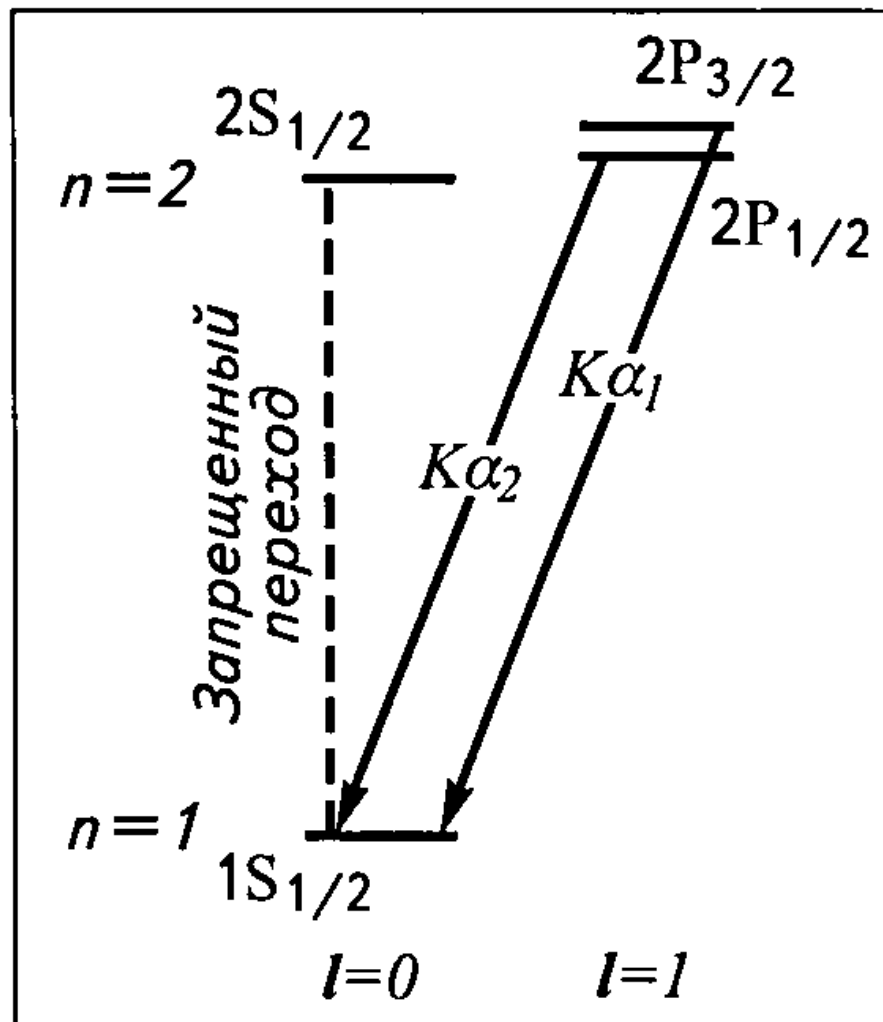
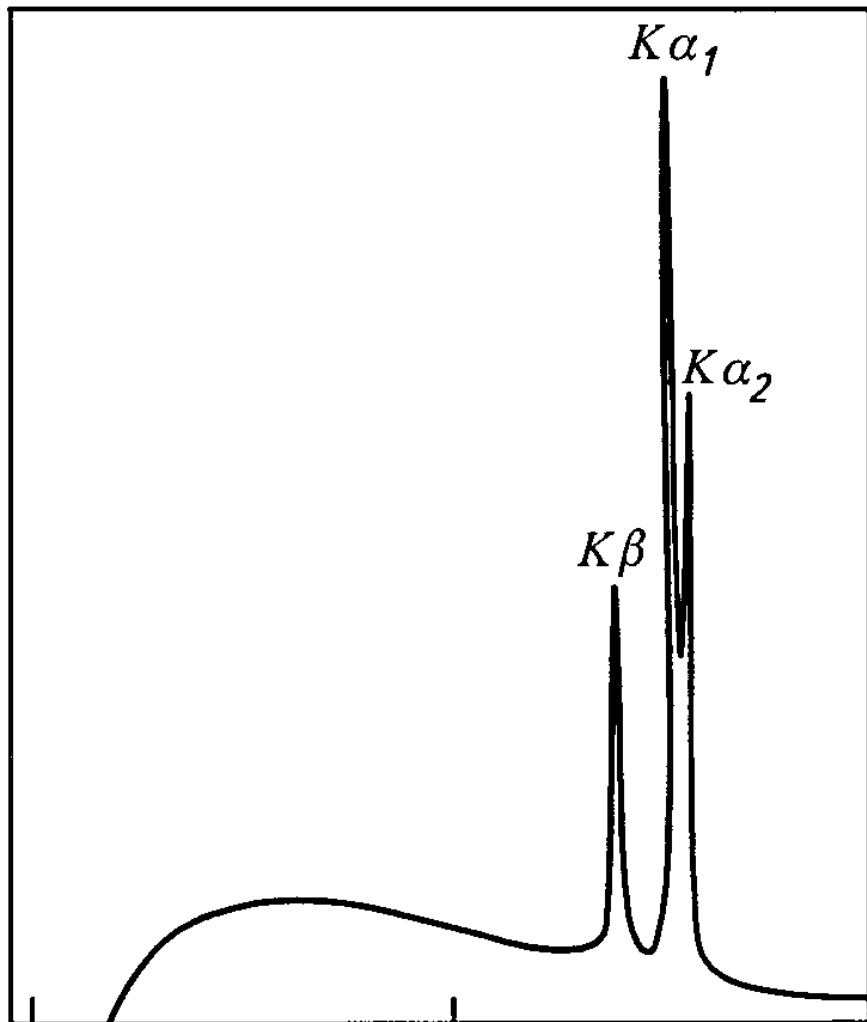
Размер фокального пятна 0.4x12 мм (LFF)



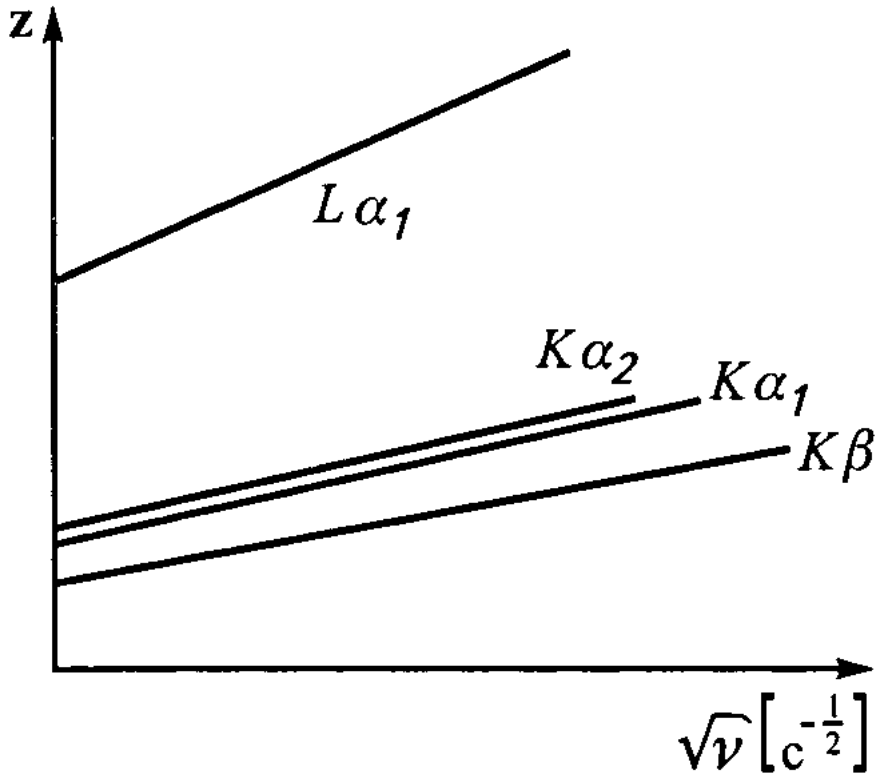
Электронные переходы при возникновении X-лучей



Электронные переходы при возникновении X-лучей



Закон Мюзли



$$\sqrt{\nu}(c^{-1/2}) = \sqrt{c / \lambda} = \kappa(Z - \sigma),$$

где κ и σ – константы.

Закон Мюзли указывает, как связаны длина волны (λ) (или частота ν)
характеристической части спектра с порядковым номером вещества анода Z

Жесткое рентгеновское излучение – $\lambda < 1 \text{ \AA}$.

Мягкое рентгеновское излучение – $\lambda > 1 \text{ \AA}$.

Поглощение рентгеновских лучей

Основное поглощение X-лучей $\lambda=0,4-2,5 \text{ \AA}$ определяется, наоборот, переходом K-электронов на первый свободный энергетический уровень данного атома, т.е. для большинства элементов на уровень, расположенный выше, чем L или M.

1) При прохождении пучка X-лучей сквозь кристалл, содержащий атомы того же вещества, что и вещество анода:

Длины $K\alpha$ - и $K\beta$ -волн в спектре излучения оказываются несколько больше длины поглощаемых волн при прохождении X-лучей сквозь кристалл =>>

Поглощение невелико и затрагивает только относительно коротковолновую часть белого спектра

Поглощение рентгеновских лучей

2) При прохождении пучка X-лучей сквозь кристалл вещества с атомным номером на 1 меньше порядкового номера вещества анода:

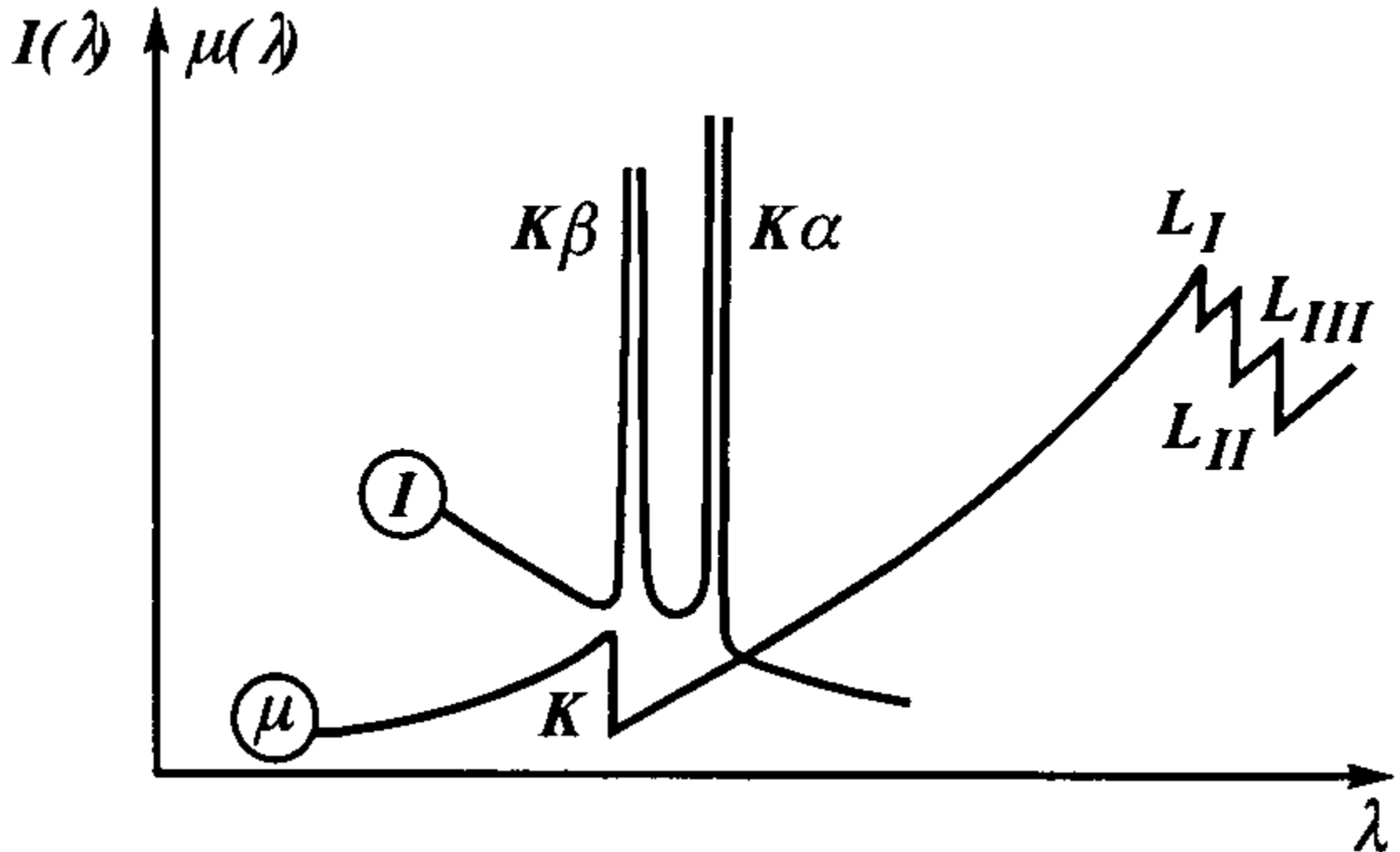
Край полосы поглощения сдвигается в более длинноволновую область и попадает между $K\alpha$ - и $K\beta$ -волнами =>>
 $K\beta$ -волна ослабляется.

Если на пути X-луча от медного анода поставить Ni-фольгу толщиной всего 0,021 мм, то отношение интенсивностей β/α -волн уменьшится в 600 раз!

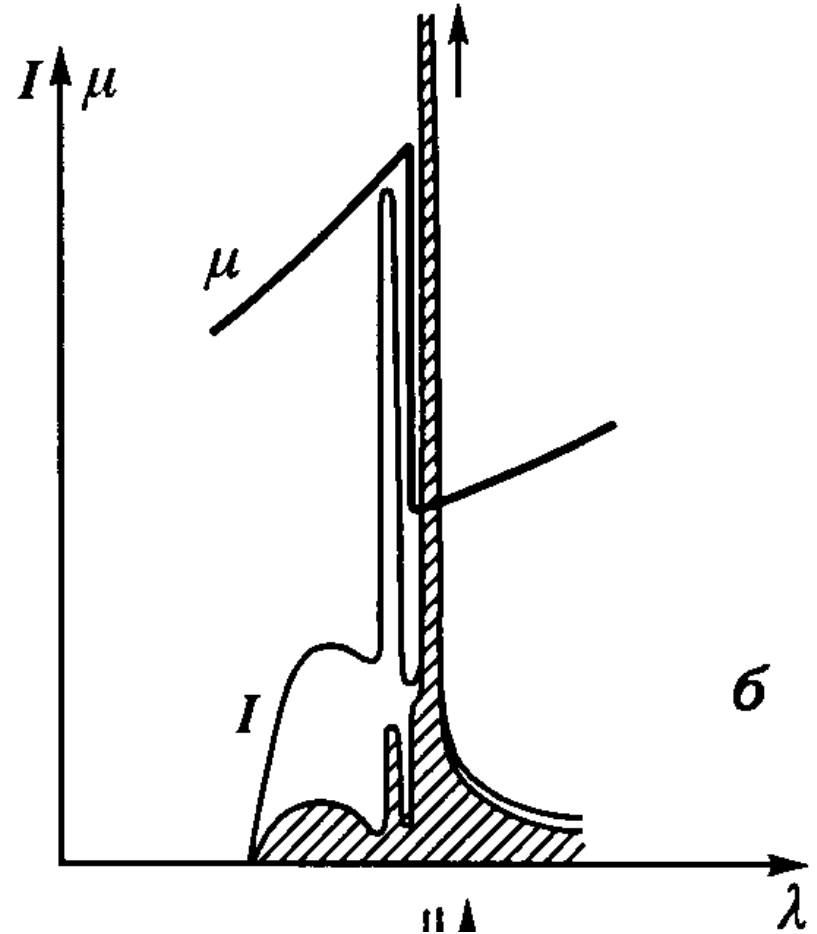
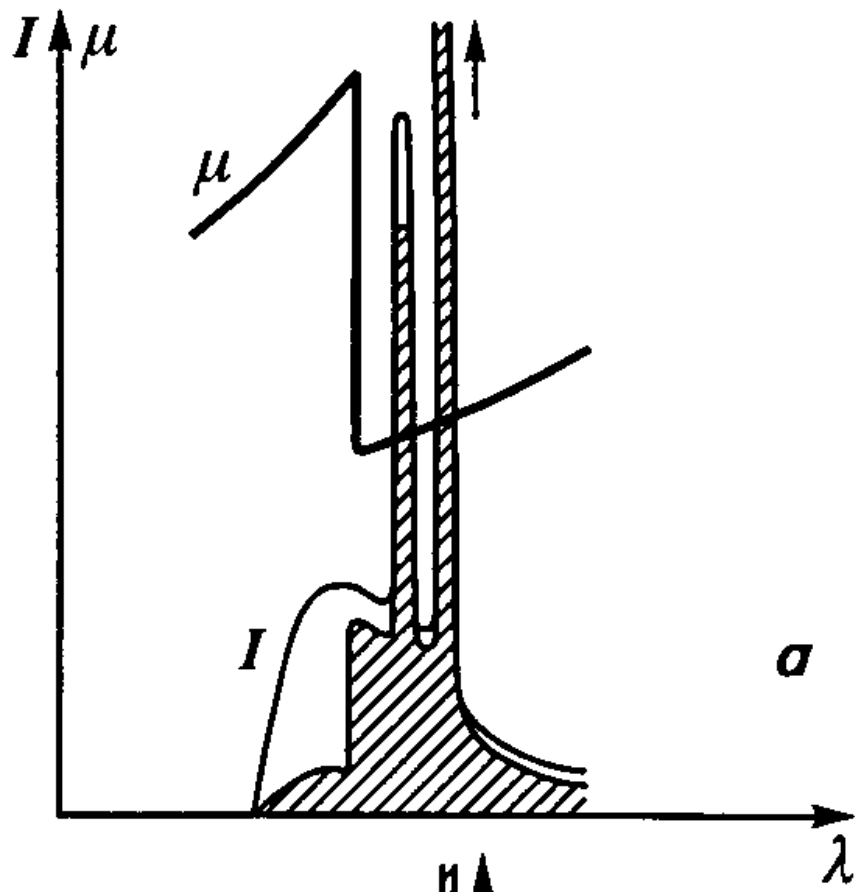
Материалы, способные ослаблять интенсивность β -волн, получили название рентгеновские фильтры.

Поглощение характеризуют линейным (μ) или массовым (μ^*) коэффициентами поглощения.

Величины коэффициентов поглощения для К- L-электронов
как функция длины волны

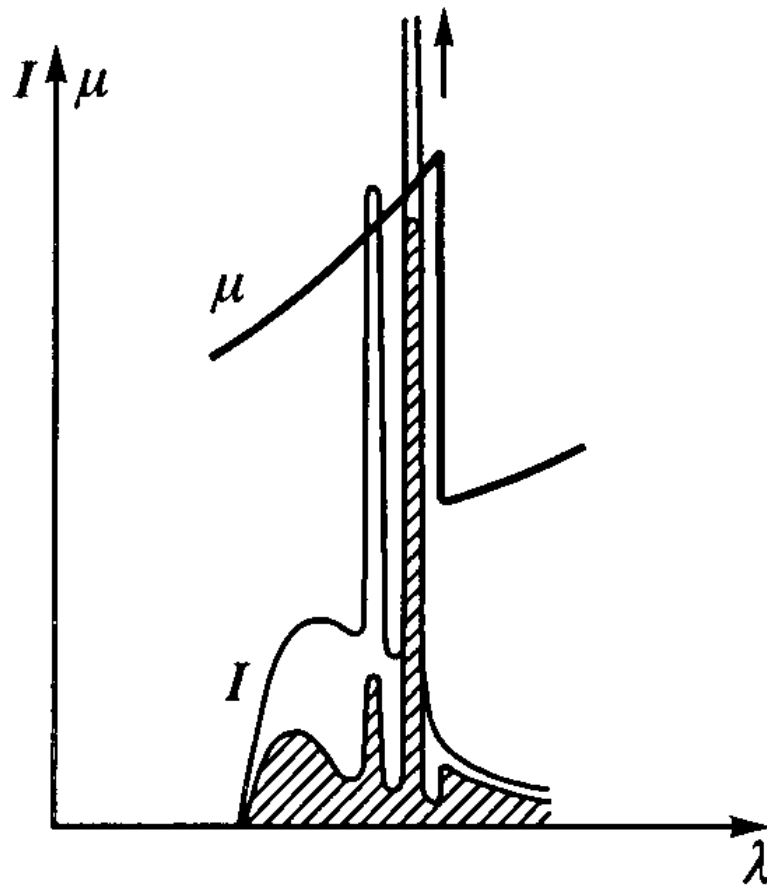


Поглощение рентгеновских лучей



Совмещение двух зависимостей – интенсивности и коэффициента поглощения от длины рентгеновских волн при прохождении сквозь вещество с порядковым номером, одинаковым по отношению к веществу анода (а), на 1 единицу меньше по отношению к веществу анода (б)

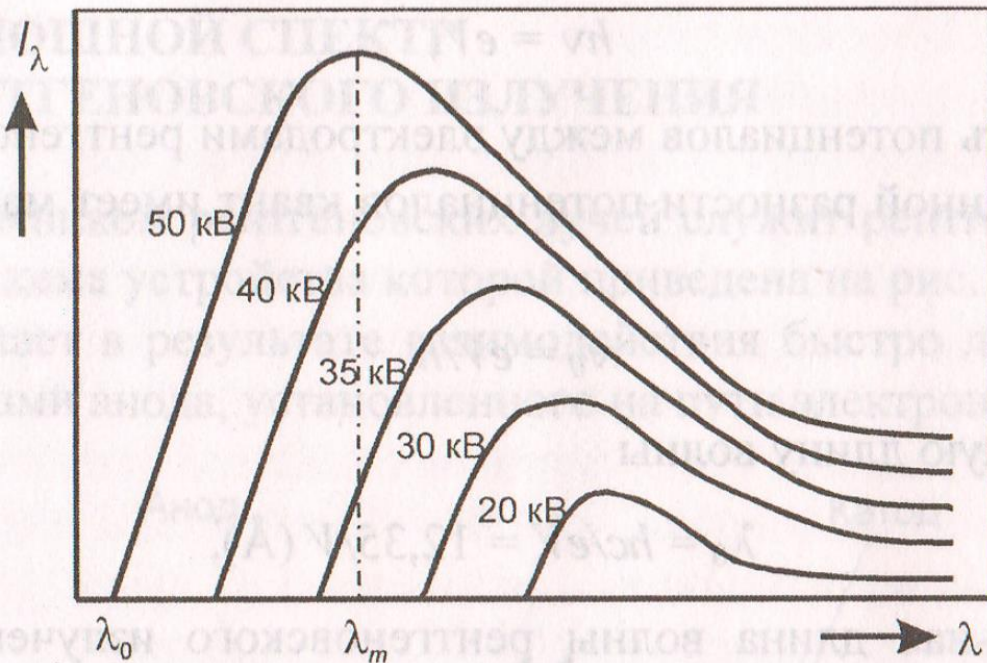
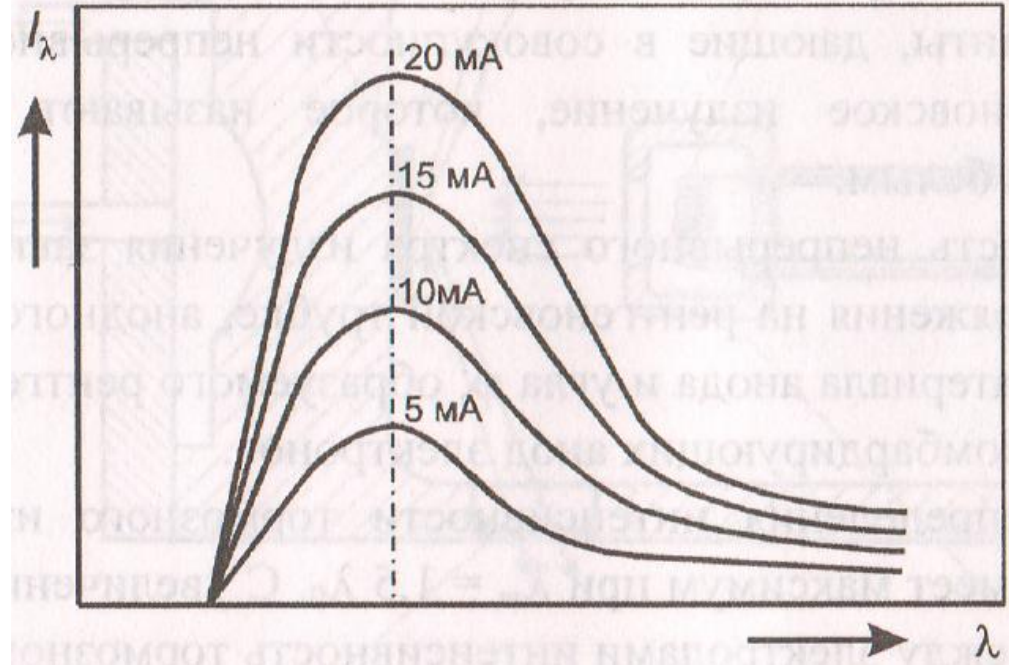
Поглощение рентгеновских лучей



Совмещение двух зависимостей – интенсивности и коэффициента поглощения от длины рентгеновских волн при прохождении сквозь вещество с порядковым номером на 2-3 единицы меньше по отношению к веществу анода

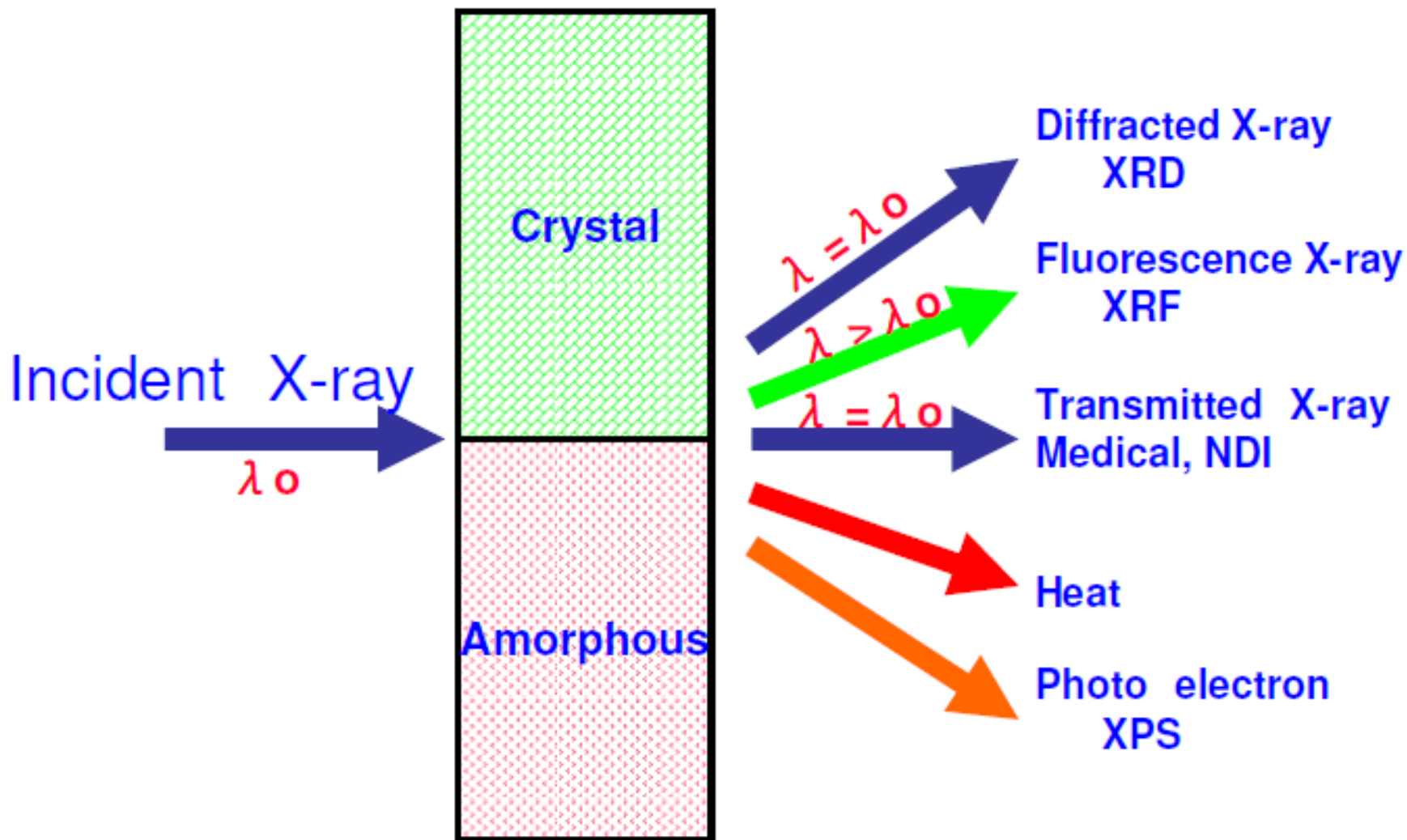
Распределение интенсивности непрерывного спектра

При различных значениях тока через рентгеновскую трубку



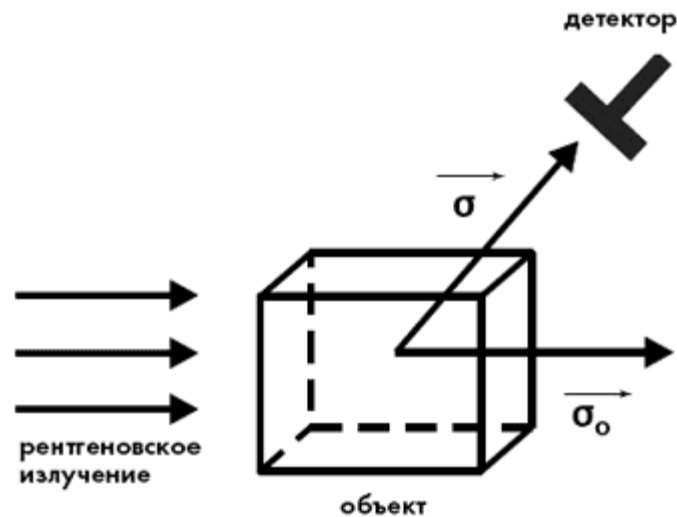
При различных значениях напряжения на рентгеновской трубке

Виды излучения при взаимодействии X-лучей с веществом



Рентгеноструктурный анализ (рентгенодифракционный анализ)

один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке.



Способы получения порошковых рентгенограмм

- Камера Дебая-Шерера-Халла

- Камера Гинье

Характеризуются регистрацией дифрагированных X-лучей на фотопленке.

- Порошковые дифрактометры

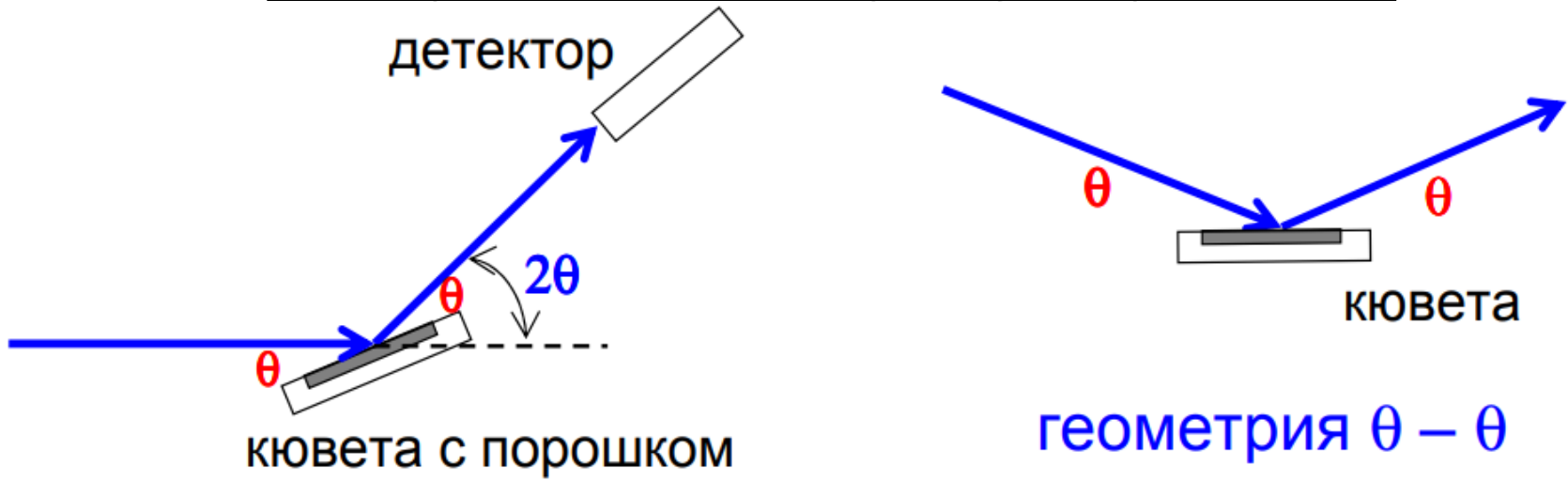
Изначально назывались рентгеновские спектрометры.

В 1952 г. в соответствии с решением комиссии по оборудованию Международного союза кристаллографов переименованы в дифрактометры.

Дифрагированные лучи фиксируются счетчиками, с которыми связано электронное регистрирующее устройство

Геометрия съемки

На отражение (по Бреггу – Brentano)



На пропускание (по Дебаю – Шереру)

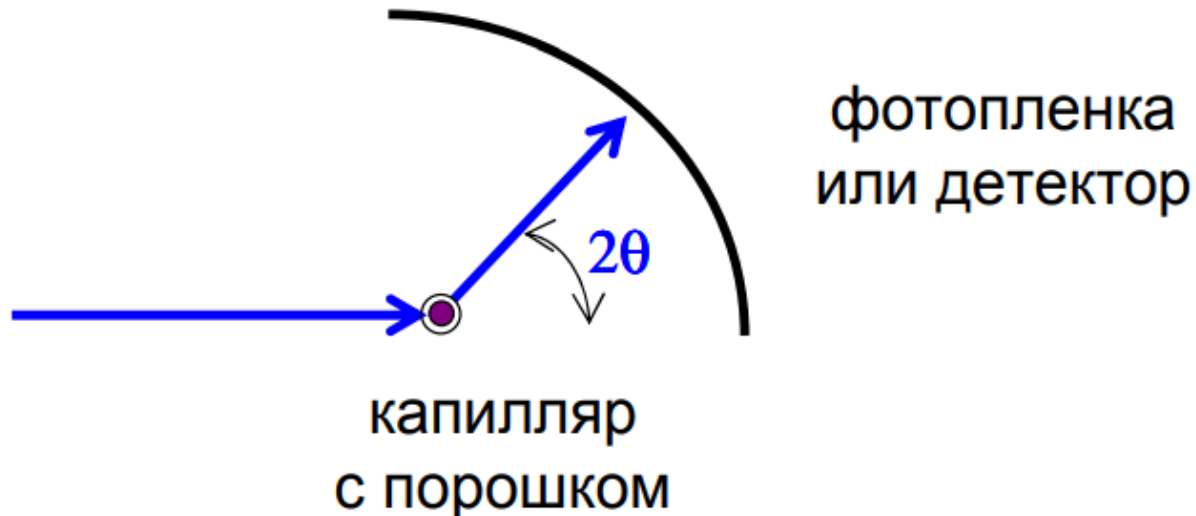


Схема камеры Дебая-Шерера

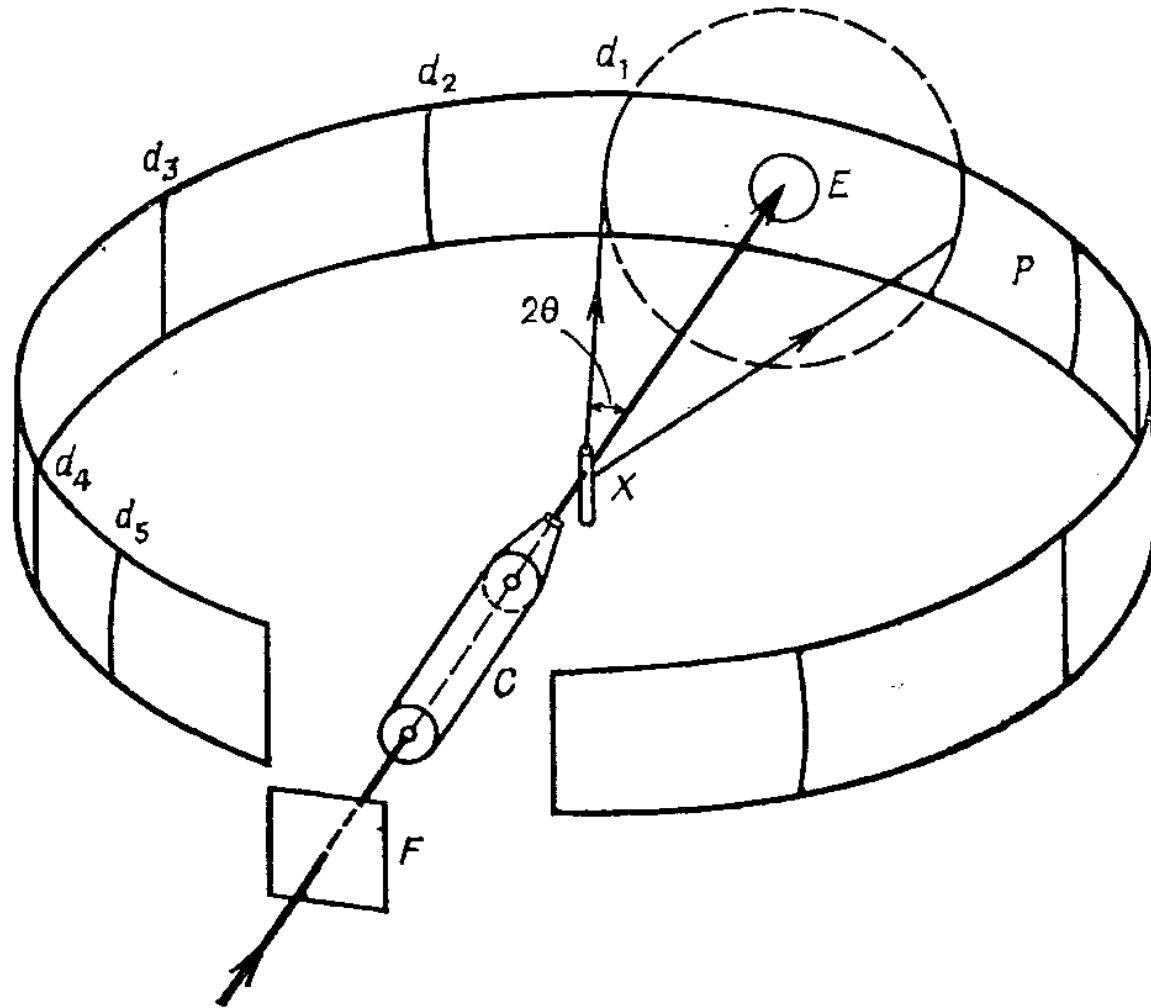
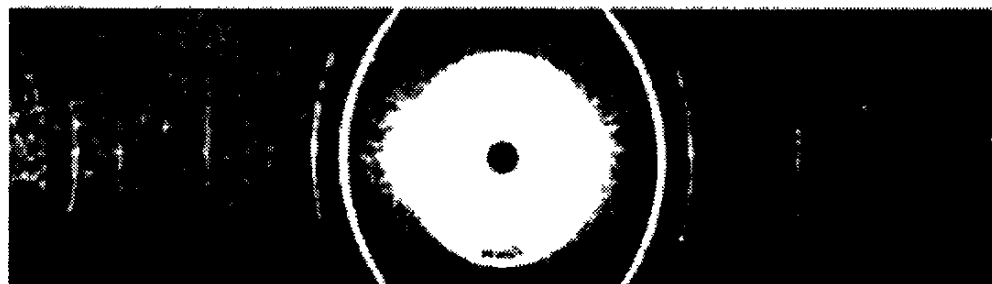
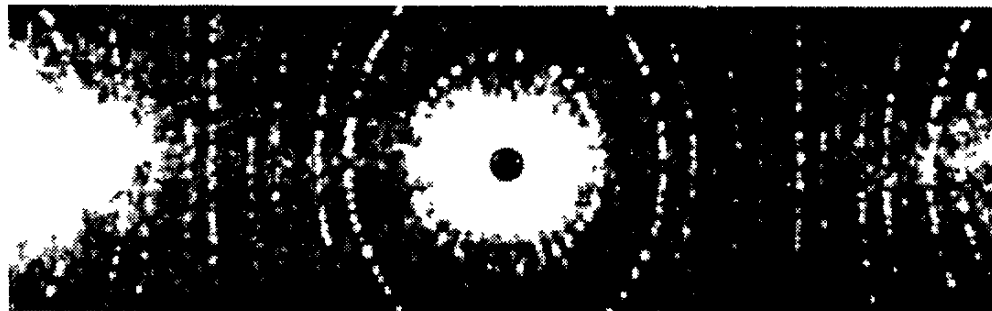
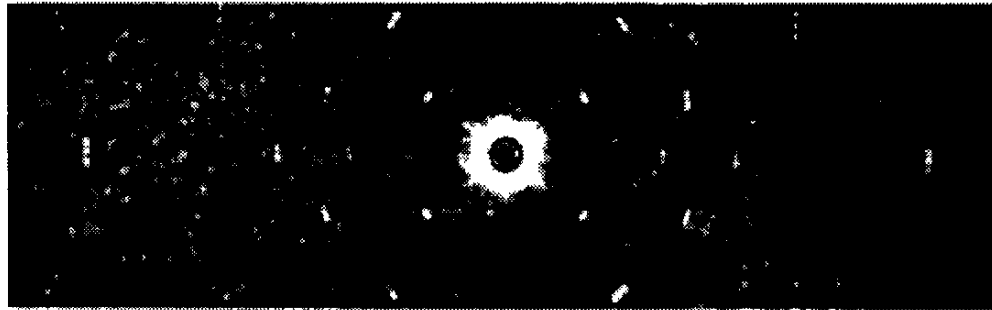
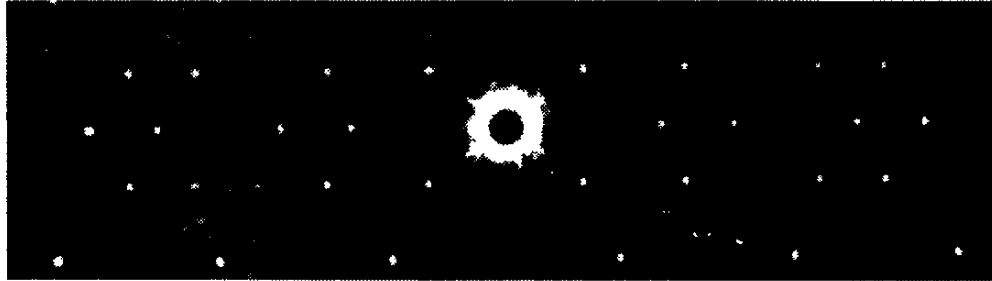
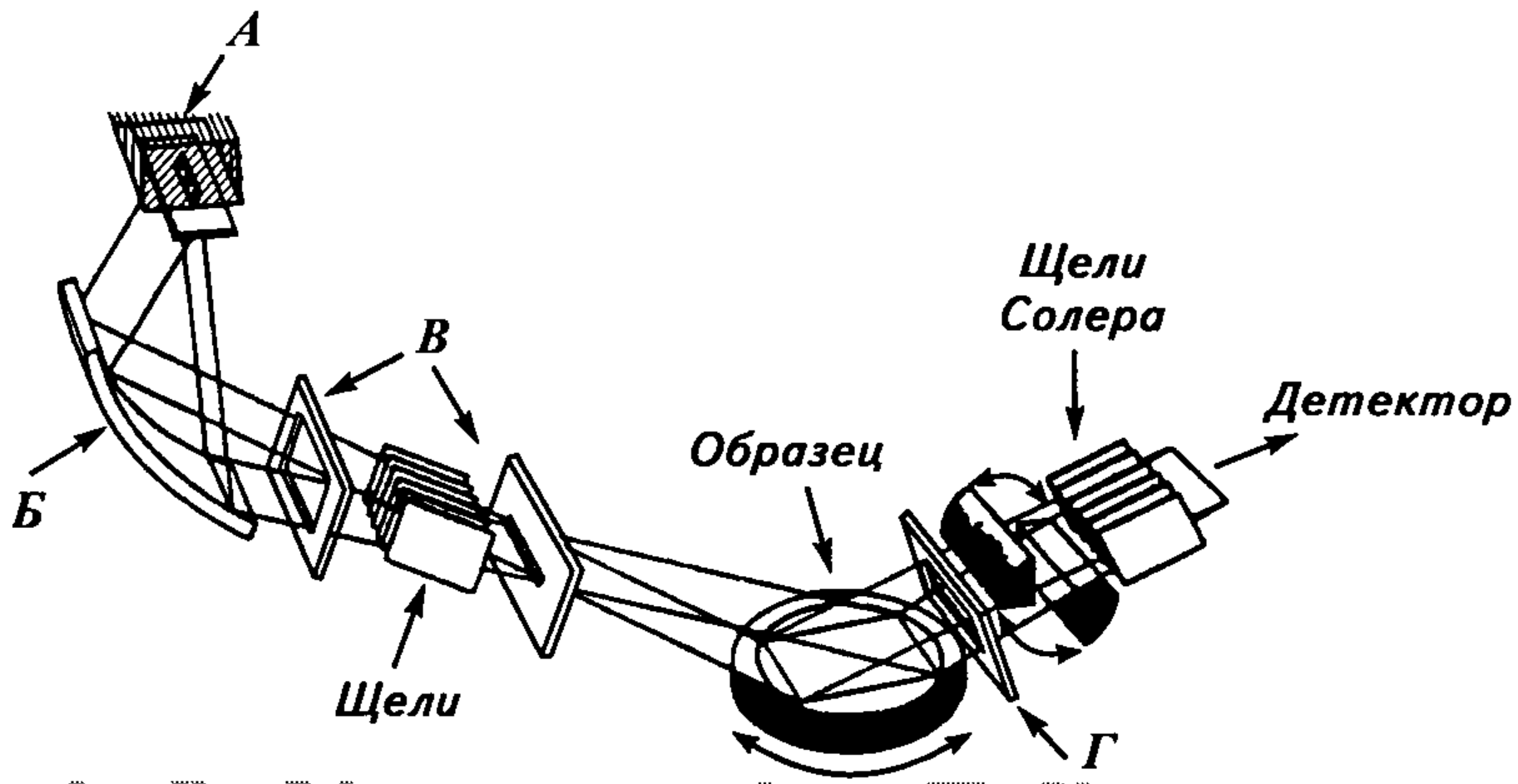


Рис. 11-11. Схема порошковой камеры Дебая — Шерера. Излучение входит через фильтр F и коллиматор C и попадает на образец X . Для предотвращения засвечивания пленки неотклонившийся центральный пучок захватывается ловушкой E (здесь она не показана, но ее можно видеть на рис. 11-12). Дифрагированные пучки падают на пленку в точках d_1 , d_2 и т. д. [1].

Рентгенограммы Дебая-Шерера

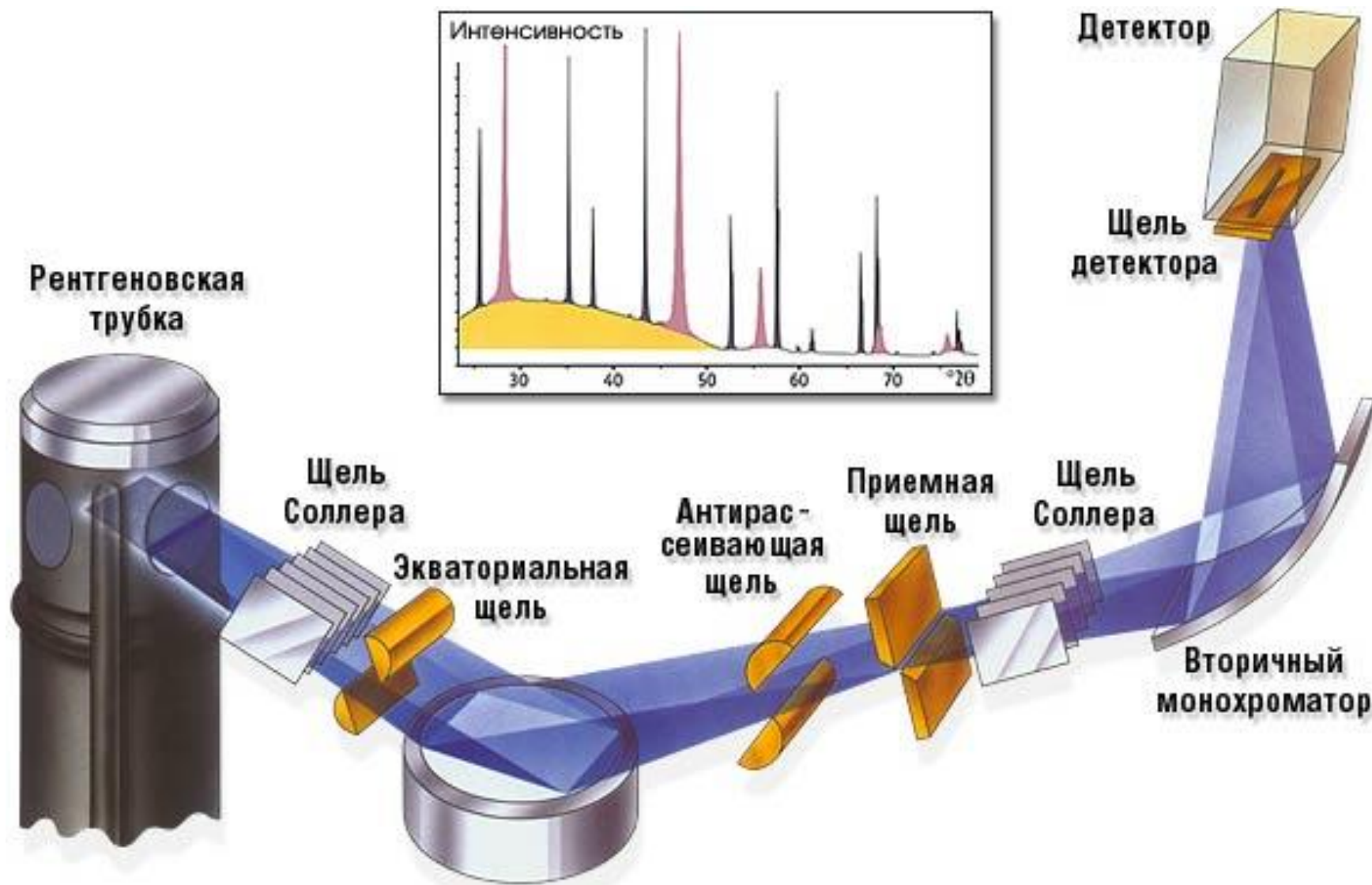


Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра



А – рентгеновская трубка, Б – монохроматор,
В – ограничивающие щели, Г – приемная щель

Геометрия съемки на отражение (по Брэггу-Брентано)



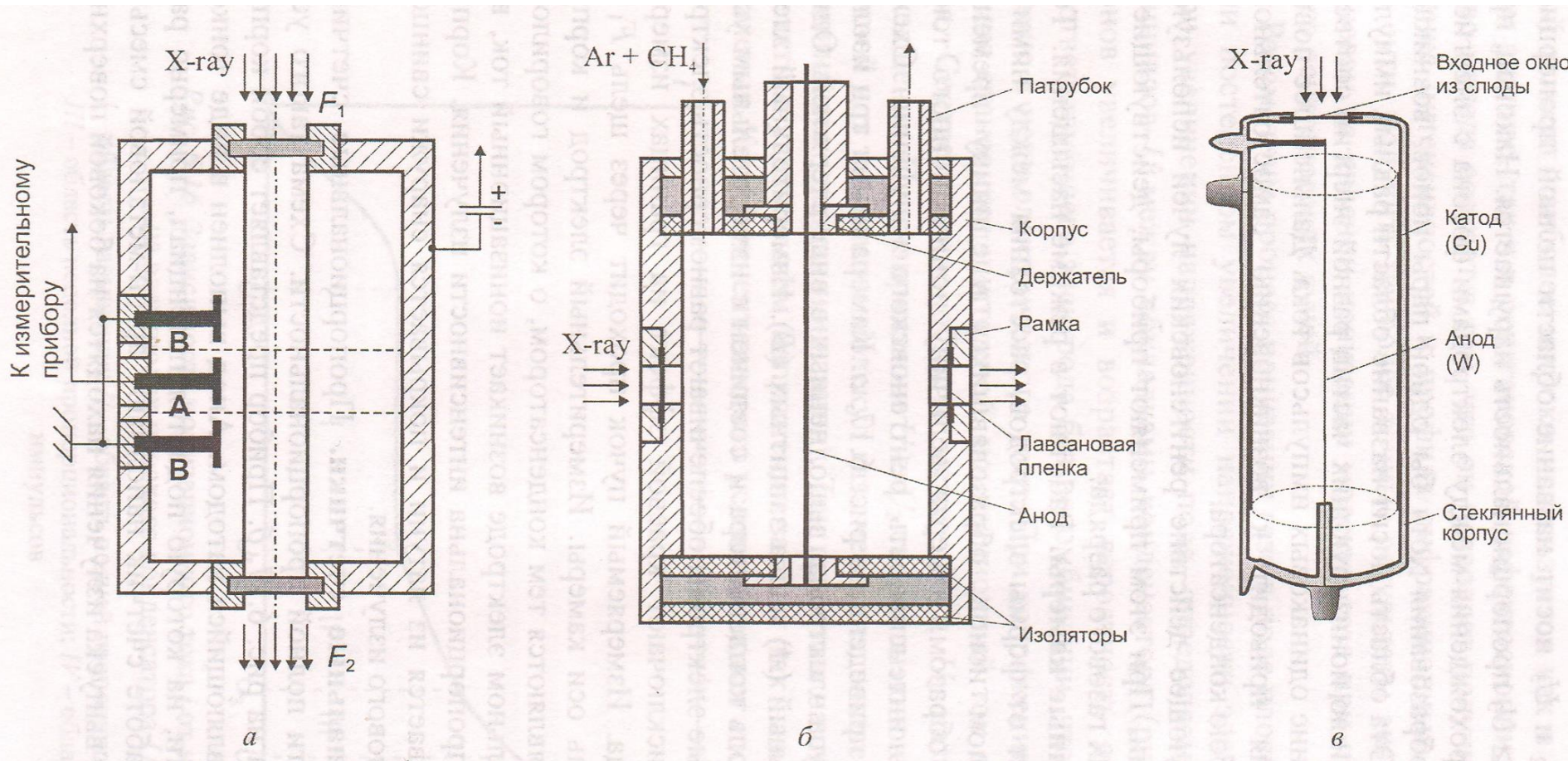
Рентгеновский дифрактометр

Состоит из источника рентгеновского излучения (рентгеновской трубки), связанного с высоковольтным генератором, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства.

Детектором излучения служит счётчик квантов (ионизационная камера, пропорциональные, сцинтиляционные и полупроводниковые счётчики).

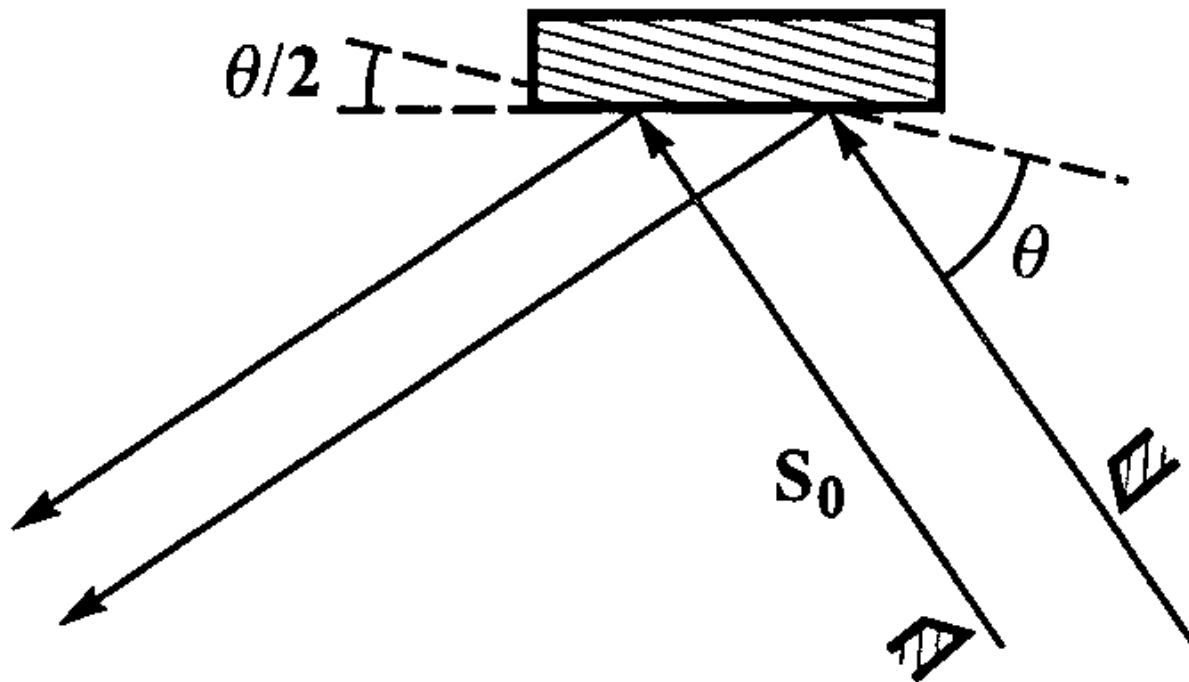
На счётчик выводится последовательно каждый дифракционный луч, что достигается перемещением счётчика в процессе измерения.

Приборы для регистрации X-лучей



а) ионизационная камера, б) пропорциональный счетчик, в) счетчик Гейгера

Монохроматор



Плоский монохроматор Фанкухена – используется при геометрия по Брэггу-Брентано

Области применения

Керамика, огнеупоры

Строительные материалы

Объекты окружающей среды,
отходы

Чёрные металлы

Химикаты, катализаторы



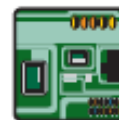
Цветные, благородные металлы

Материалы электроники

Машиностроение, автомобили,
судостроение

Фармацевтические препараты

Природные ресурсы (уголь,
торф, руды, минералы)



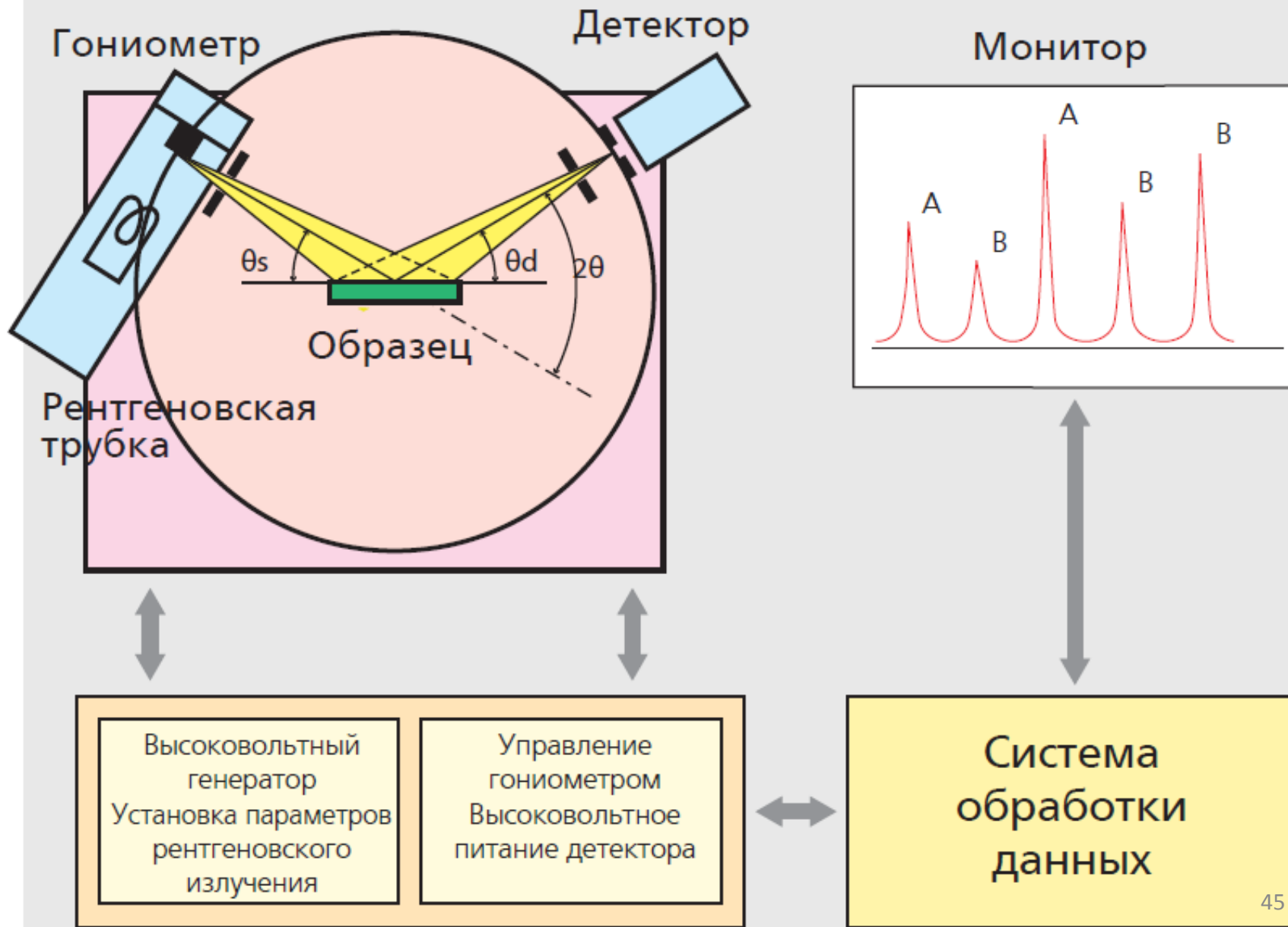
Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000



Вертикальный θ - θ гониометр



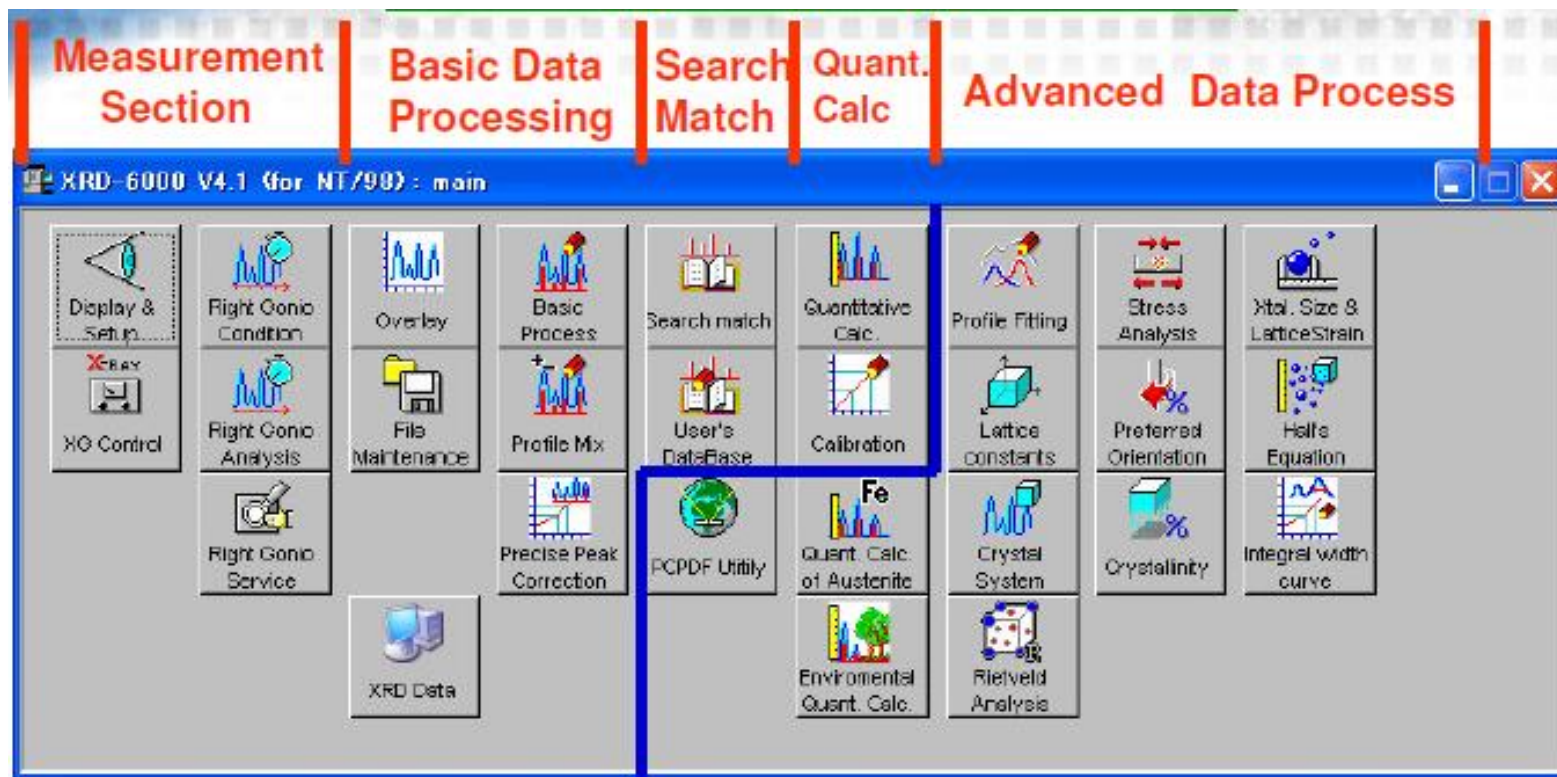
Схема XRD-7000



Приготовление образца

- 1) Используется плоский препарат: порошок, нанесенный на поверхность спец. кюветы, либо срез массивного агрегата. Толщина препарата (=кюветы) определяется светосилой прибора.
- 2) Произвести выравнивание поверхности образца (нарушения приводят к расширению и смещению пиков , искажению интенсивностей).
- 3) Кювета вставляется во вращающуюся приставку.
- 4) задается режим съемки в спец. программе.

Интерфейс начального окна программы



Standard Configuration

Optional Software

Интерфейс окон подпрограмм

SHIMADZU XRD-6000 STATUS DISPLAY WINDOW

Left Gonio Setup

Parameter	Value	Min. Step (deg)
2Theta	-6.0000 - 163.0000	0.0020
Theta	-180.0000 - 180.0000	0.0010
Beta	0.0000 - 360.0000	0.1000
Alpha	0.0000 - 50.0000	0.1000

Attachment: None
Sample Number: 5

OK Cancel

Display of XRD System Parameter Setup Program

File Left Calib. Parameter Set Error Right Calib. View Help

Left System

GonioType: Nonc
1theta (deg):
2theta (deg):
HV (V):
PHA Mode:
BI (V):
WI (V):
Attachment:

Target: Cu
Focus: Long
Power (kW): 2.2
Voltage (kV): 20.0
Current (mA): 2.0

Right System

GonioType: Vertical
Theta (deg): 25.0000
2Theta (deg): 50.0000
HV (V): 640
PHA Mode: Diff.
BL (V): 1.22
WI (V): 1.61
Attachment: Thin Film

Emergency Stop

For Help, press F1

NUM

XG Setup

X-ray Tube: Cu
Focus Size: Normal
Power(kW): 2.0

Parameter	Range	Step
Voltage(kV)	60.0 - 20.0	1.0
Current(mA)	50.0 - 2.0	1.0

OK Cancel

Error Display

Left System

2theta Upper Limit
2theta Lower Limit

Right System

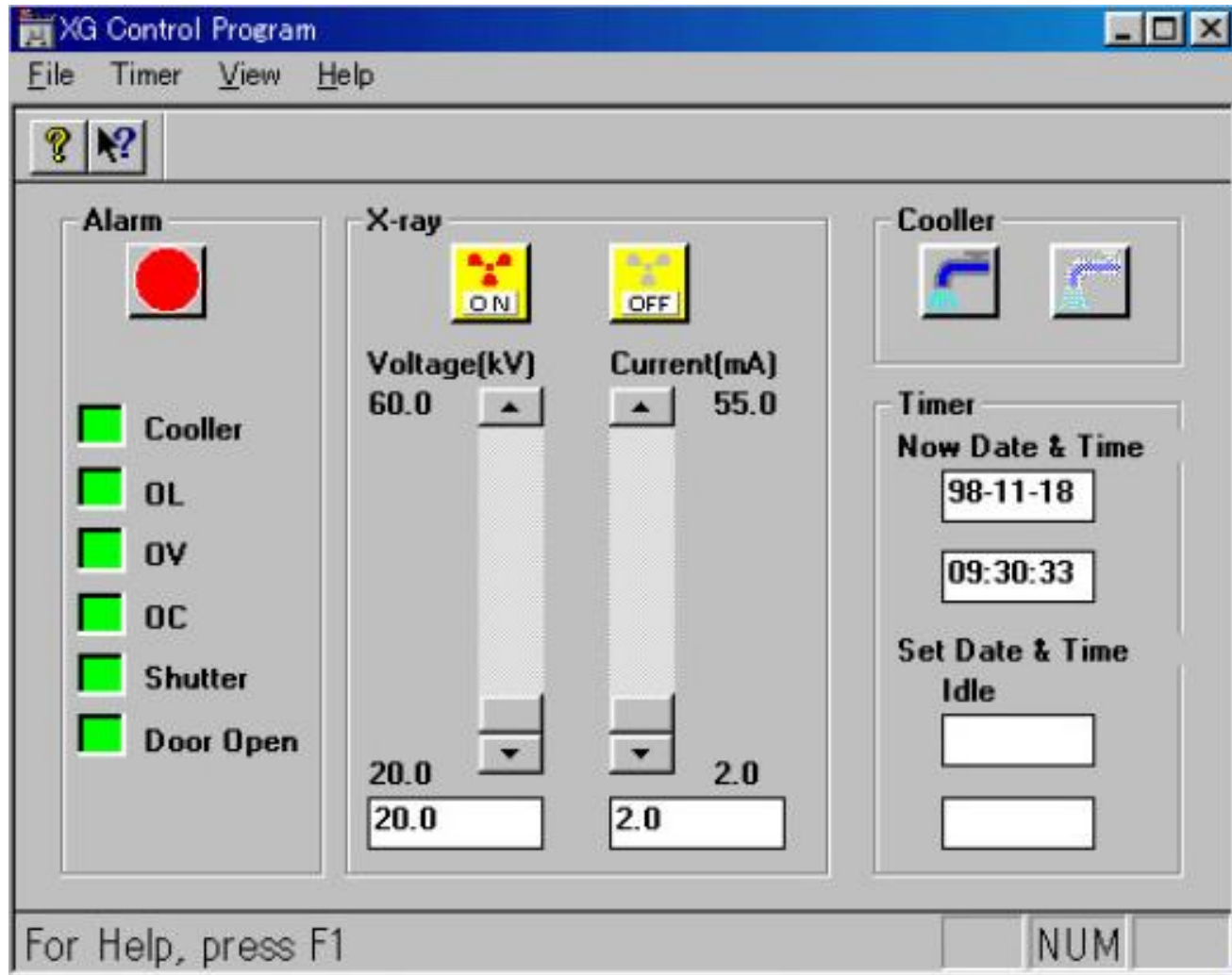
2theta Upper Limit
2theta Lower Limit

Cooller
OL
OV
OC
Shutter
Door Open

Close Error Reset

Access to your success

XG Control Program



Установка режима съемки

Угловой диапазон
Разрешение
Время экспозиции

Standard Condition Edit

Scanning Mode
Scan Mode : Continuous Scan
Scan Axis : 2Theta/Theta

Scanning Condition
Scan Range (deg) : 10.0000 - 80.0000
Step (deg) : 0.0200
2Theta Fixed Angle (deg) : 0.0000
Theta Fixed Angle (deg) : 0.0000
Scan Speed (deg/min) : 2000
Preset Time (sec) : 0.60

XG Condition
Voltage (kV) : 40.0
Current (mA) : 30.0

Optional Condition
 Option Enable
Beta Attachment
Mode : No
Oscillation Range (deg) : 0.0000 - 0.0000
Alpha Attachment
Mode : No
Oscillation Range (deg) : 0.0000 - 0.0000
Sample Changer
Sample Number : 0

Slit Condition
Divergence Slit : deg 1.00000 Auto
Scattering : deg 1.00000
Receiving Slit : 0.30000

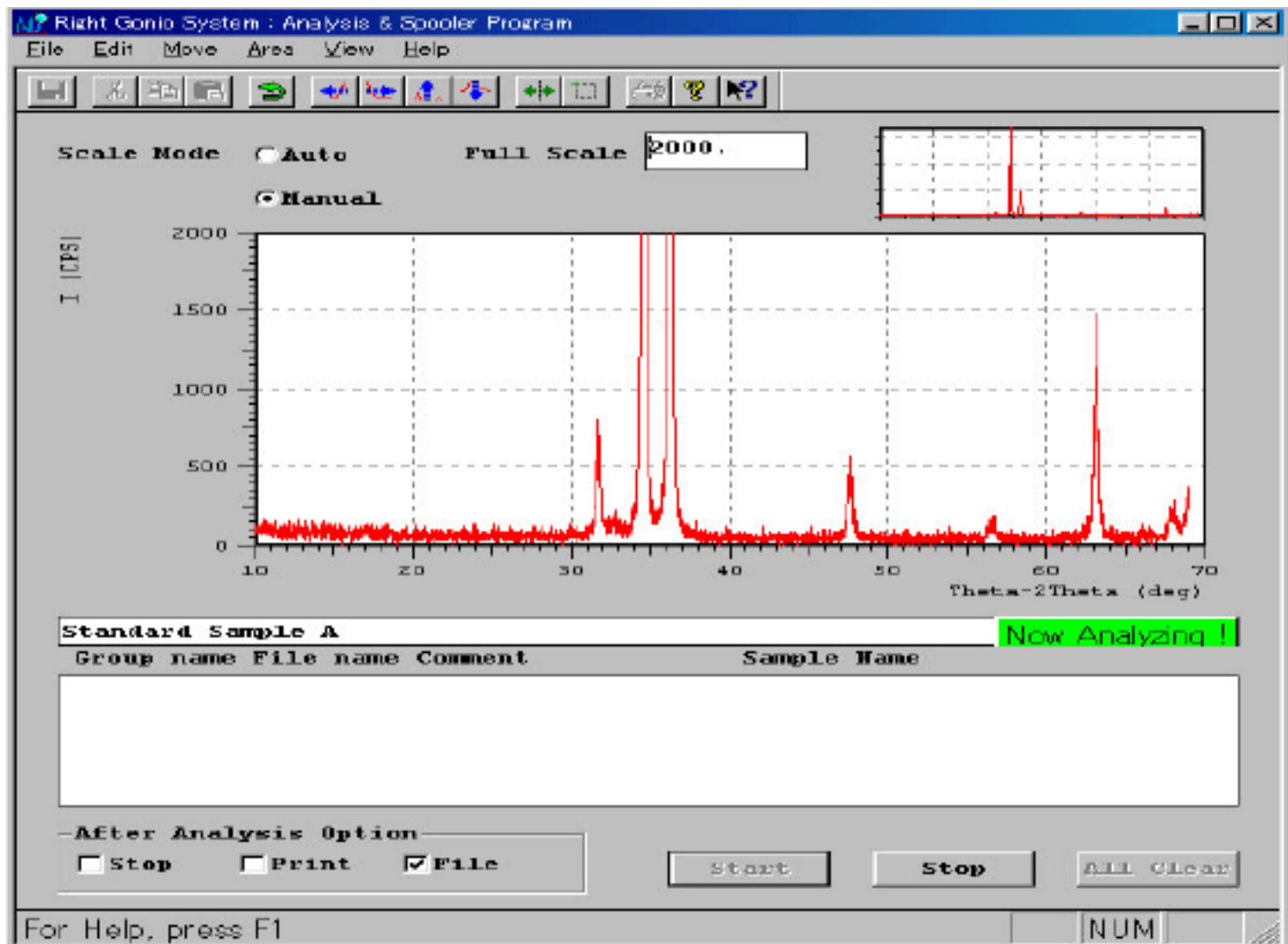
Profile Display Scale
 Auto Scale
Unit : cps
Full Scale : 100

Theta Oscillation
Mode : No
Width (deg) : 0.0000

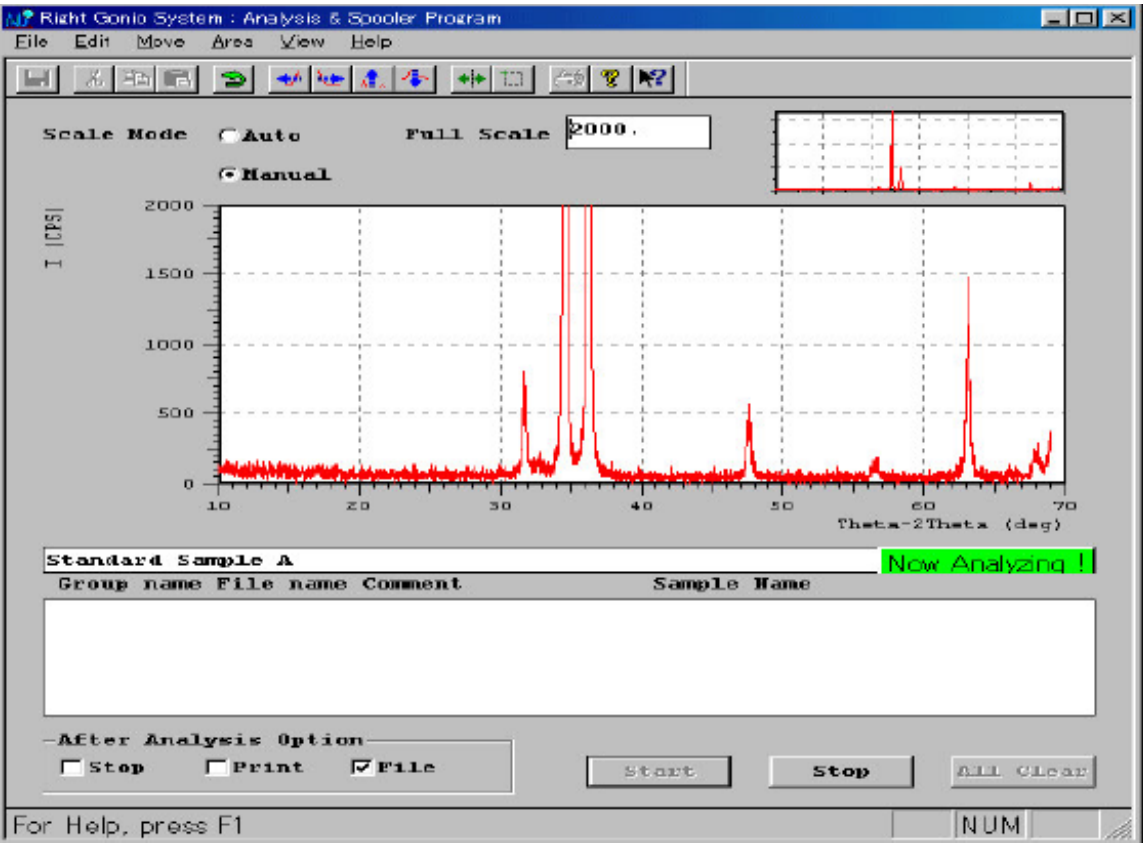
Temperature
Control Mode : No
Temperature (C) : 0
Wait Time (min) : 0
 Auto
P : 0.00 I : 0 D : 0

OK Close Quick Execute

Окно съемки рентгенограммы



Рентгеновский дифрактометр позволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении рентгеновского излучения (I) и углы дифракции (2θ).



77(16) — Блокнот

Файл	Правка	Формат	Вид	Сп
10.0000				68
10.0200				64
10.0400				56
10.0600				62
10.0800				76
10.1000				74
10.1200				64
10.1400				78
10.1600				66
10.1800				66
10.2000				68
10.2200				60
10.2400				60
10.2600				58
10.2800				72
10.3000				70
10.3200				68
10.3400				74
10.3600				60
10.3800				58
10.4000				74
10.4200				54
10.4400				64
10.4600				78
10.4800				54
10.5000				58
10.5200				60
10.5400				66
10.5600				44
10.5800				66
10.6000				58
10.6200				70
10.6400				66
10.6600				52
10.6800				66
10.7000				66
10.7200				66
10.7400				62
10.7600				52
10.7800				58
10.8000				56
10.8200				54
10.8400				58

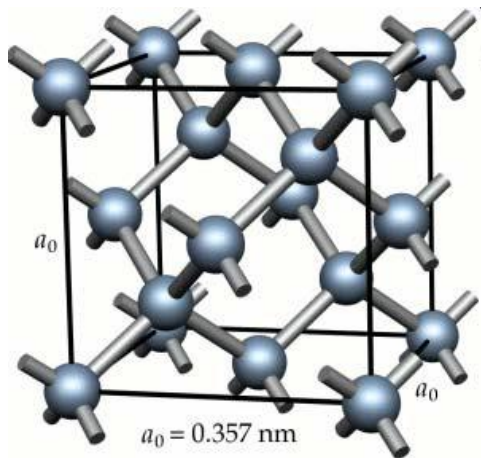
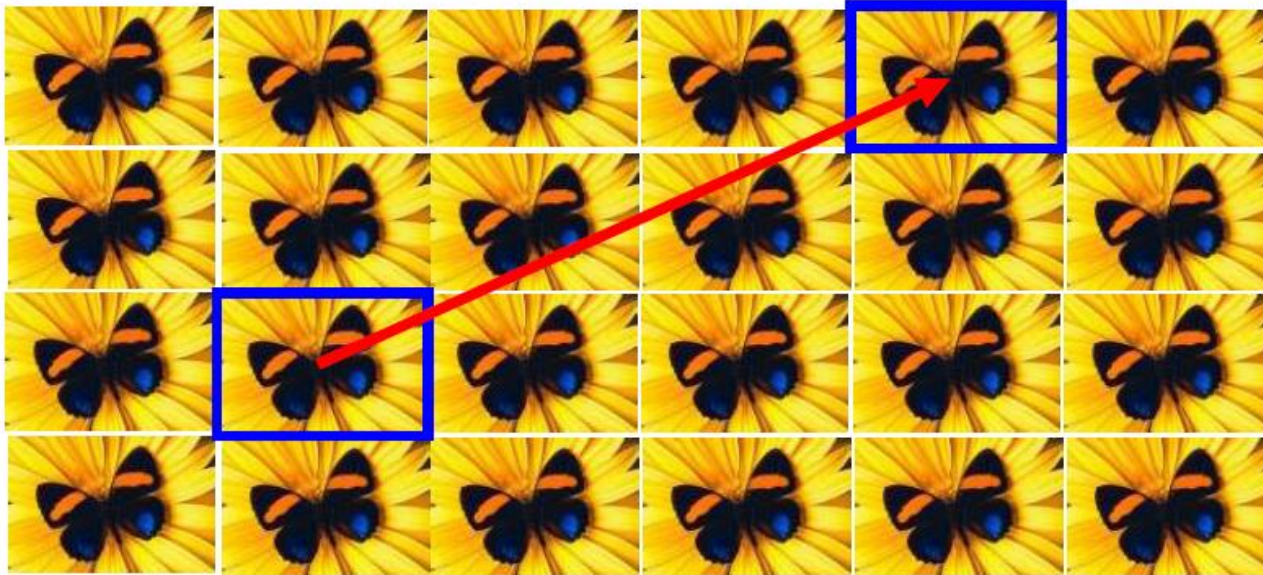
Задачи, решаемые методами порошковой дифрактометрии

- Определение параметров элементарной ячейки, типа решетки и пространственной группы (по погасаниям рефлексов)
- Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам
- Изучение внутренних напряжений (по профилю и сдвигу линий)
- Изучение текстур (характера преимущественной ориентации)
- Структурный анализ (распределение атомов в элементарной ячейке)

Понятие о кристаллическом строении вещества

Кристалл – это твердое тело, в котором атомы расположены закономерно, образуя трехмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку

Кристалл: элементарная ячейка + решетка (бесконечный набор трансляций)



Понятия кристаллографии

Симметрия — свойство геометрической фигуры при определенном преобразовании пространства приобретать новое положение, неотличимое от исходного (самосовмещаться).

Сингония — одно из подразделений кристаллов по признаку формы их элементарной ячейки. Применяется в кристаллографии для категоризации кристаллов.

Простая форма — совокупность граней, размноженных элементами симметрии

Всего известно 47 геометрически различных простых форм

Если в кристалле есть одинаковые грани (одинаковые по форме, размеру,...), то они должны быть связаны элементами симметрии.

И наоборот, если есть элементы симметрии, то они должны связывать (объединять) какие-нибудь грани.

Для каждой категории есть свой набор не повторяющихся простых форм.

Элементы симметрии кристаллов

Категория	Сингония	Признак
Низшая	Триклинная	Ось 1-го порядка
	Моноклинная	Одна ось 2-го порядка
	Ромбическая	Три \perp оси 2-го порядка
Средняя	Тригональная	Одна ось 3-го порядка
	Тетрагональная	Одна ось 4-го порядка
	Гексагональная	Одна ось 6-го порядка
Высшая	Кубическая	Четыре оси 3-го порядка

Элементы симметрии кристаллов

Категория	Сигнатура	Виды симметрии						
		Примитивные	Инверсионно-Примитивные	Центральные	Инверсионно-Планальные	Планальные	Аксиальные	Аксиально-Центральные
Низшая	Триклинная	C_1 1	C_i $\bar{1}$					
	Моноклиная	C_2 L_2	C_s M	C_{2h} $2/m$				
	Ромбическая					C_{2v} $mm2$	D_2 222	D_{2h} mmm
Средняя	Тетрагональная	C_4 L_4	S_4 $\bar{4}$	C_{4h} $4/m$	D_{2d} $\bar{4}2m$	C_{4v} $4mm$	D_4 422	D_{4h} $4/mmm$
	Тригональная	C_3 L_3	C_{3i} $\bar{3}$		D_{3d} $\bar{3}m$	C_{3v} $3m$	D_3 322	
	Гексагональная	C_6 L_6	C_{3h} $\bar{6}$	C_{6h} $6/m$	D_{3h} $\bar{6}m2$	C_{6v} $6mm$	D_6 622	D_{6h} $6/mmm$
Высшая	Кубическая	T $3L_4, 4L_3$		T_h $\bar{m}3$	T_d $\bar{4}3m$		O 432	O_h $m\bar{3}m$

Точечные группы

32 вида симметрии

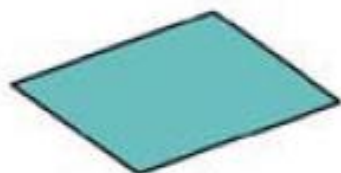
Триклинная	1	-1						Группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте
Моноклинная	2	m	$2/m$					
Ромбическая	222	$mm2$	mmm					
Тетрагональная	4	-4	$4/m$	422	$4mm$	$-42m$	$4/mmm$	
Тригональная	3	-3	32	$3m$	$-3m$			
Гексагональная	6	-6	$6/m$	622	$6mm$	$-62m$	$6/mmm$	
Кубическая	23	$m-3$	432	$-43m$	$m-3m$			

Центросимметричные группы

Простые формы

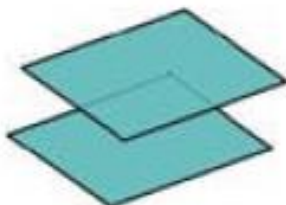
Низшая категория

1



МОНОЭДР

2



ПИНАКОИД

2

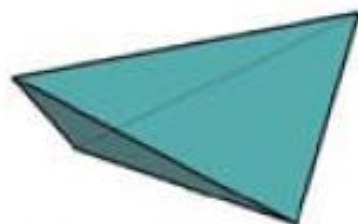


ДИЭДР

СЕЧЕНИЕ
РОМБИЧЕСКОЙ
ПРИЗМЫ



РОМБИЧЕСКАЯ
ПРИЗМА



РОМБИЧЕСКИЙ
ТЕТРАЭДР



РОМБИЧЕСКАЯ
ПИРАМИДА



РОМБИЧЕСКАЯ
БИПИРАМИДА

4

4

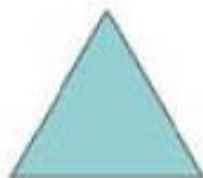
8

4

Простые формы

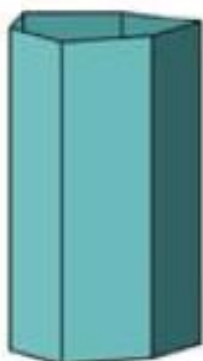
Средняя категория. Призмы

3



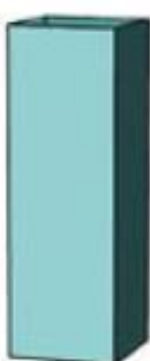
ТРИГОНАЛЬНАЯ

6



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

4



ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

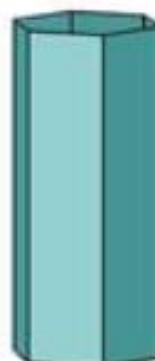
8



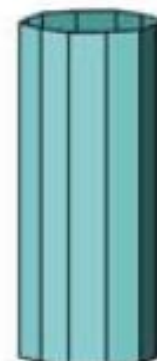
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

6



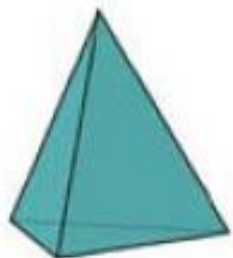
12



Простые формы

Средняя категория. Пирамиды

3



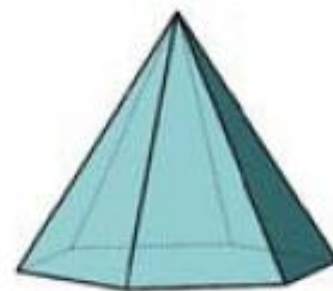
ТРИГОНАЛЬНАЯ

4



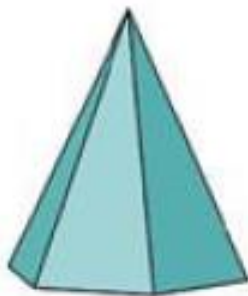
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

6



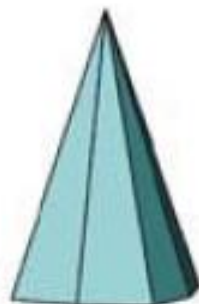
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

6



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

8



ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

12



ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

Простые формы

Средняя категория. Дипирамиды

6



ТРИГОНАЛЬНАЯ

8



ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

12



ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

12



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

16



ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

24

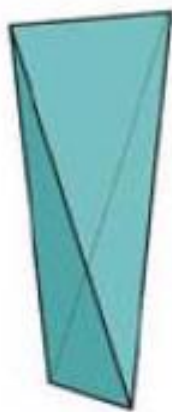


ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

Простые формы

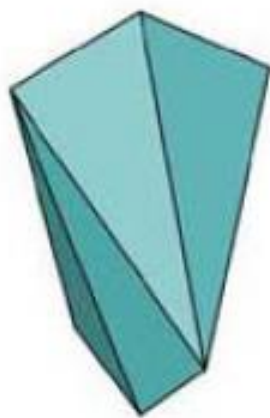
Средняя категория. Тетраэдры и скаленоэдры

4



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ
ТЕТРАЭДР

8



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ
СКАЛЕНОЭДР

6



РОМБОЭДР

12

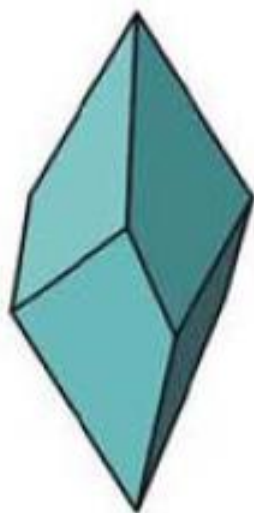


ТРИГОНАЛЬНЫЙ
СКАЛЕНОЭДР

Простые формы

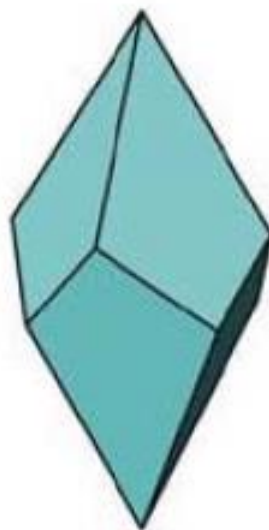
Средняя категория. Трапецеэдры

6



ТРИГОНАЛЬНЫЙ

8



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ

12



ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ

Простые формы

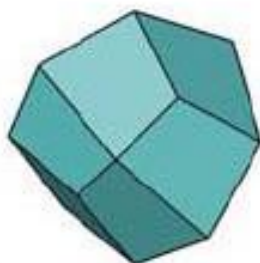
Высшая категория. Производные тетраэдра

12



ТРИГОНТРИТЕТРАЭДР

12



ТЕТРАГОНТРИТЕТРАЭДР



ПЕНТАГОНТРИТЕТРАЭДР

12



ТЕТРАЭДР

4



ГЕКСАТЕТРАЭДР

24

Простые формы

Высшая категория. Производные октаэдра

24



ТРИГОНТРИОКТАЭДР

24



ТЕТРАГОНТРИОКТАЭДР



ОКТАЭДР

8

24



ПЕТАГОНТРИОКТАЭДР

48



ГЕКСАОКТАЭДР

Простые формы

Высшая категория. Производные гексаэдра

12

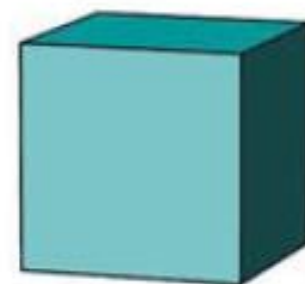


ПЕНТАГОНОДОДЕКАЭДР

24



ДИДОДЕКАЭДР



ГЕКСАЭДР (КУБ)

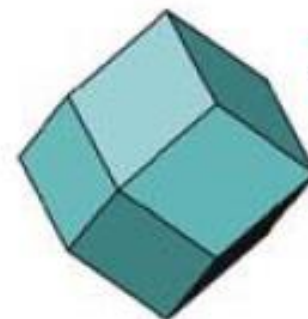
6

24



ТЕТРАГЕКСАЭДР

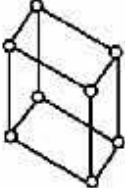
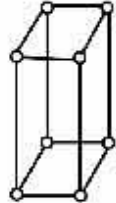
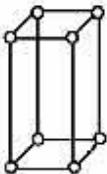
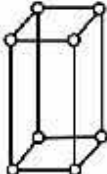
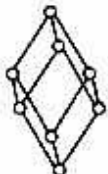
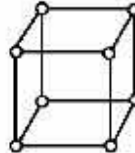
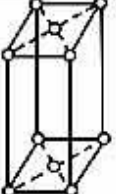
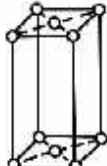
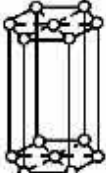
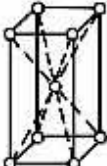
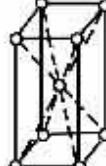
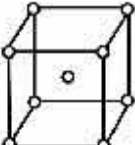
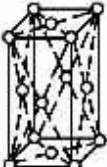
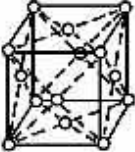
12



РОМБОДОДЕКАЭДР

Решетка Браве

понятие для характеристики кристаллической решётки относительно сдвигов

СИНГОНИЯ ТИП РЕШЕТКИ	ТРИКЛИННАЯ	МОНОКЛИННАЯ	РОМБИЧЕСКАЯ	ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ	ТРИГОНАЛЬНАЯ (РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ)	ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ	КУБИЧЕСКАЯ
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ПРИМИТИВНЫЙ							
БАЗОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫЙ							

Пространственные группы

Пространственная группа — совокупность преобразований симметрии кристаллической решетки, совмещающих эту решетку саму с собой

Всего существует 230 различных пространственных групп симметрии

32 точечные группы

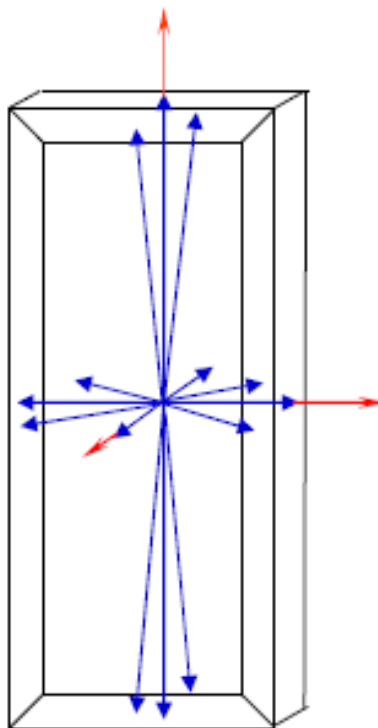


230 пространственных групп

47 простых форм ($32 + 15$)

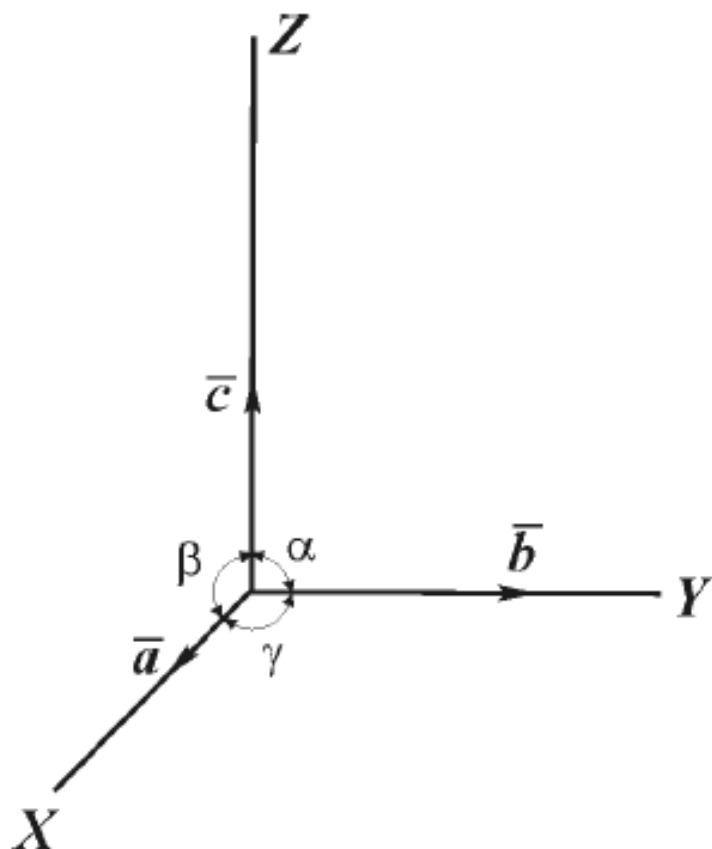
Число граней простой формы может быть от 1 (*моноэдр*) до 48 (*гексатетраэдр*)

Рене Гаюи (Haüy), 1801 г.: закон рациональных индексов граней кристалла («закон целых чисел»)



Расположение всех граней кристалла можно задать фиксированными целыми числами, если направить оси координат по трем его непараллельным ребрам

Кристаллографические системы координат



Параметры, задающие ячейку

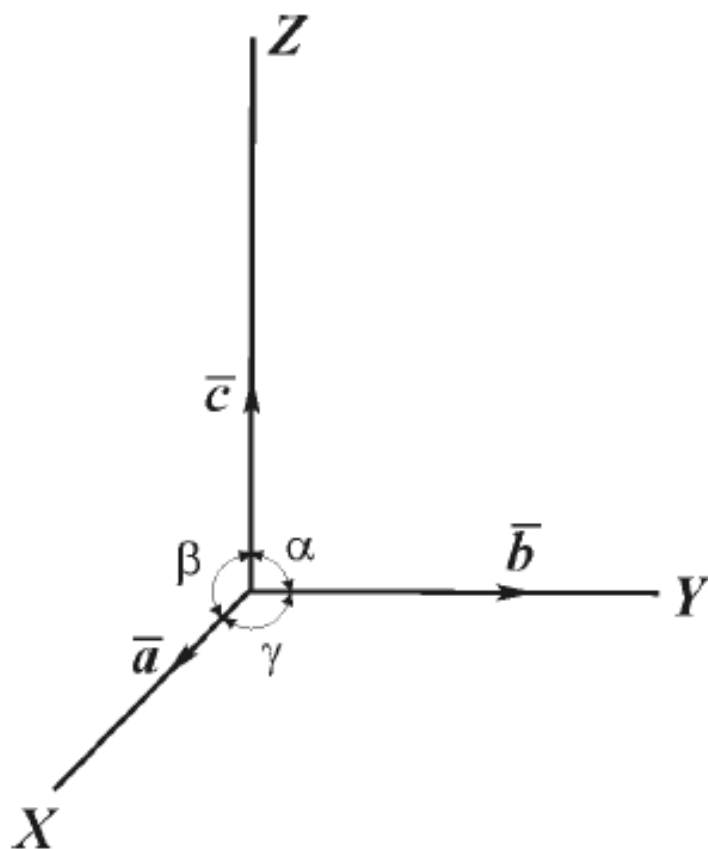
линейные параметры – длины векторов

a, b, c

угловые параметры – углы между векторами

α, β, γ

Кристаллографические системы координат



Кристаллический многогранник ориентируют таким образом, чтобы оси координат совпадали (шли параллельно) с имеющимися ребрами или гранями.

Это в значительной степени облегчает привязку элементов кристалла (грани, направления) и проведение геометрического сравнения внешнего облика для различных минеральных видов

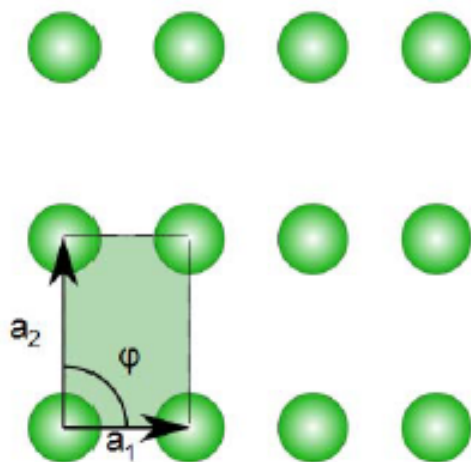
Прямоугольная система координат

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

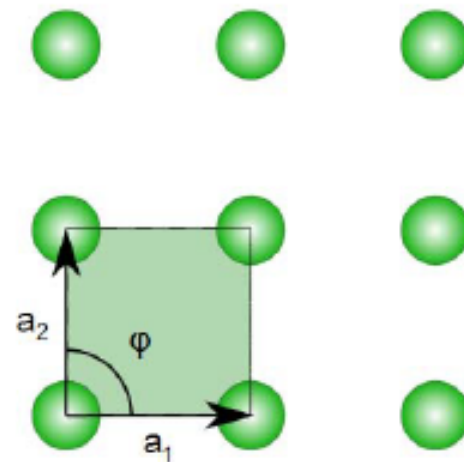
Кубическая сингония ($a = b = c$)

Тетрагональная сингония ($a = b \neq c$)

Ромбическая сингония ($a \neq b \neq c$)



$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi = 90^\circ$$



$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

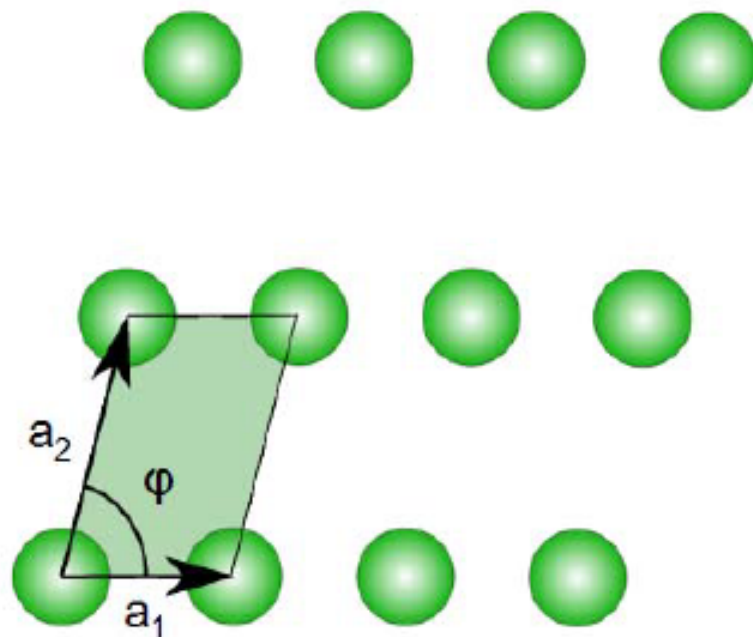
Косоугольная система координат

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

Моноклинная сингония ($a \neq b \neq c$)

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Триклинная сингония ($a \neq b \neq c$)

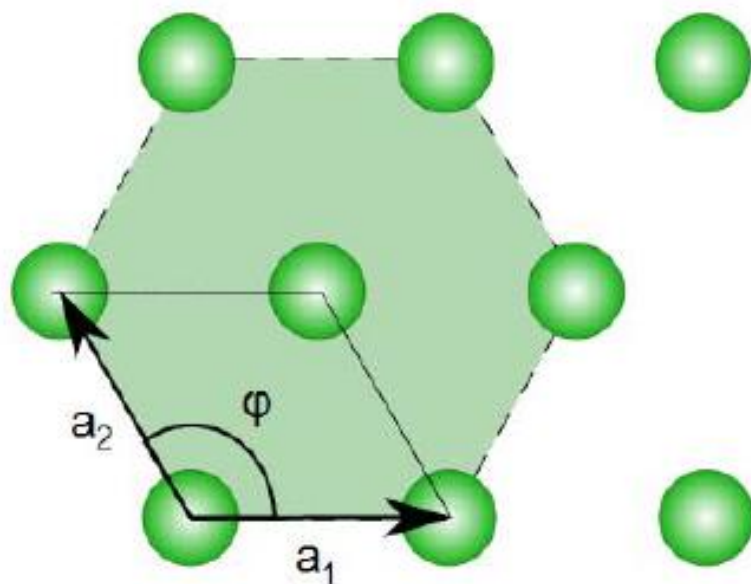


$$|a_1| \neq |a_2|, \quad \varphi \neq 90^\circ$$

Гексагональная система координат

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Гексагональная и тригональная сингонии ($a = b \neq c$)



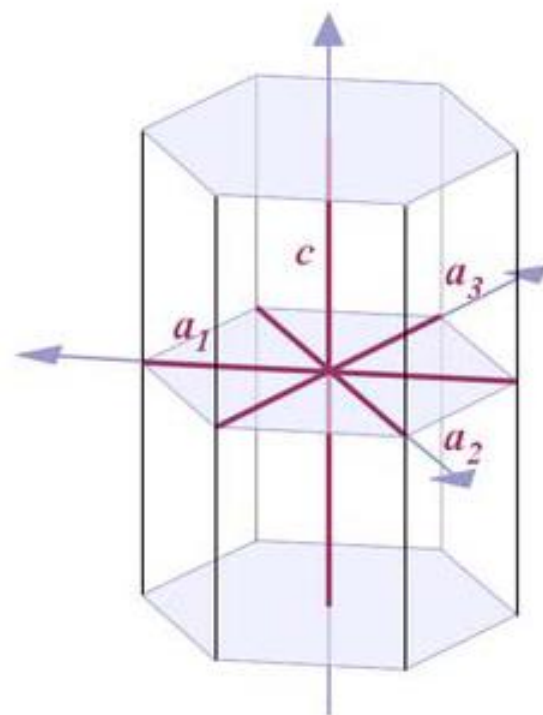
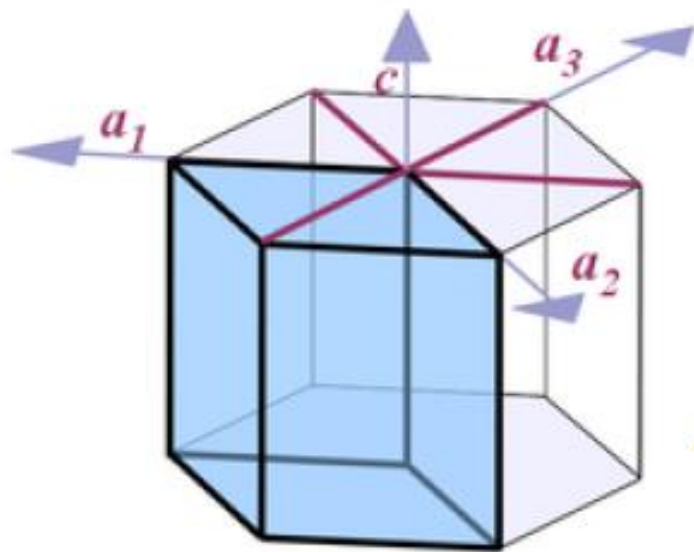
$$|a_1| = |a_2|, \quad \varphi = 120^\circ$$

Гексагональная система координат

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Гексагональная и тригональная сингонии ($a = b \neq c$)

В силу структурных особенностей, в гексагональной системе координат вводится третья горизонтальная ось (W), равнодействующая осям X и Y



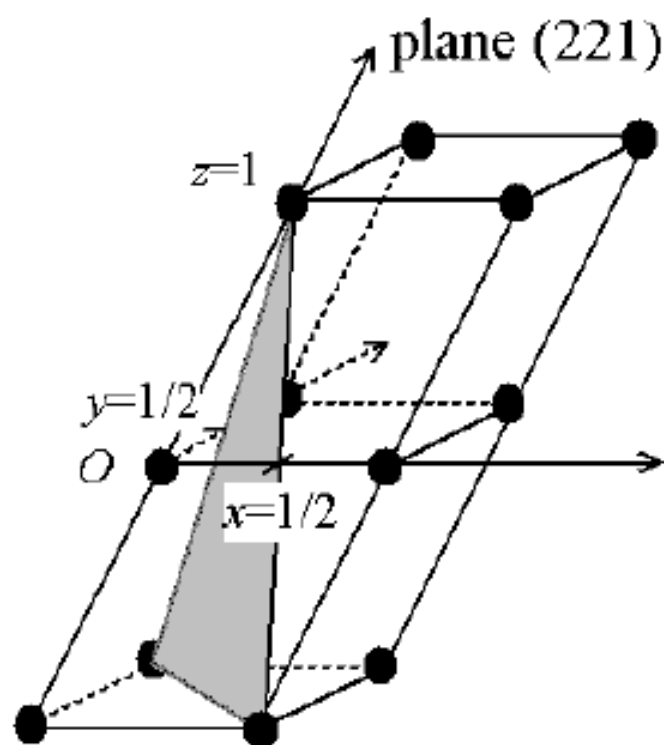
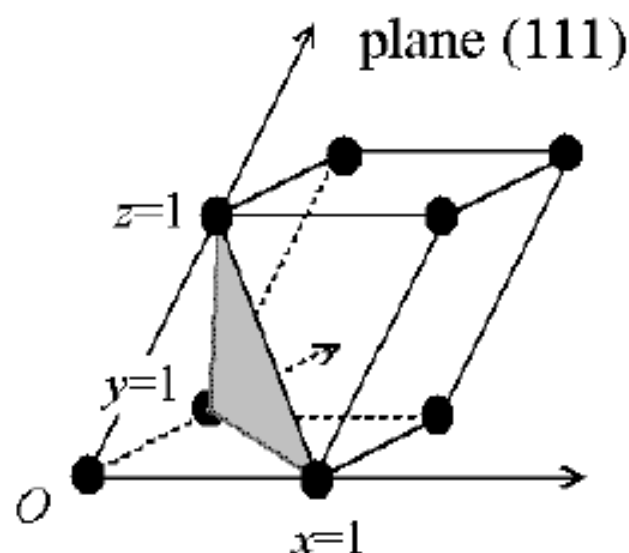
Символы граней

Символ грани записывается в виде группы цифр (hkl) , где индексы h , k и l символизируют положение плоскости относительно кристаллографических осей X , Y и Z , соответственно

Для тригональных и гексагональных кристаллов подобный индекс будет выглядеть $(hkil)$, где i – это символ грани относительно оси W , причем соотношение индексов описывается уравнением: $h + k = -i$

Символы граней

2. Сравнить единичные отрезки (111), с отрезками отсеченными другой гранью (abc) по кристаллографическим осям X, Y и Z:

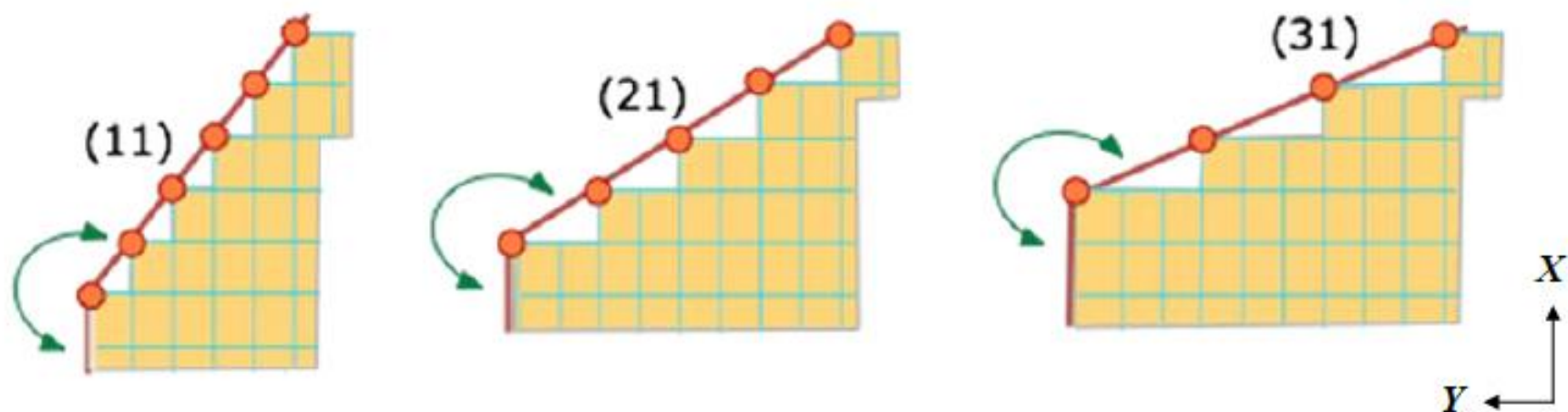


$$\frac{1}{x} \quad \frac{1}{y} \quad \frac{1}{z} = (hkl)$$

Чем больший отрезок отсекает грань, тем меньше ее индекс

Символы граней

2. Сравнить единичные отрезки (111), с отрезками отсеченными другой гранью (abc) по кристаллографическим осям X, Y и Z:



$$\frac{1}{x} \frac{1}{y} \frac{1}{z} = (hkl)$$

Чем больший отрезок отсекает грань, тем меньше ее индекс

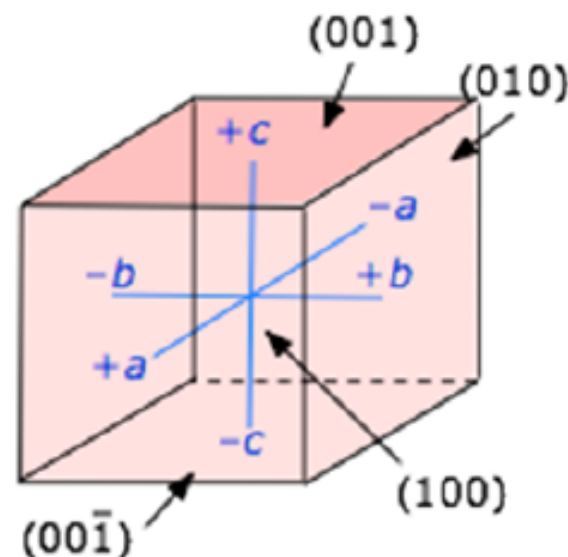
Символы граней

Если грань пересекает только одну кристаллографическую ось (например, верхняя грань 'куба'):

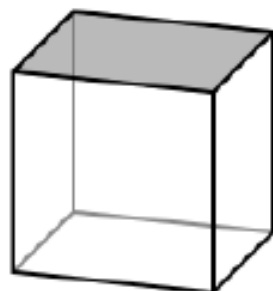
Она пересекает только ось Z^+ (сравнить эту отсечку с 'единичной' можно переместив первую параллельно самой себе, т.е. так или иначе здесь будет единичный отрезок)

Осям X и Y она параллельна (т.е. пересекает их в отметке ∞)

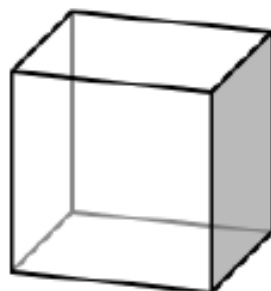
$$\frac{1}{\infty} \quad \frac{1}{\infty} \quad \frac{1}{1} = (001)$$



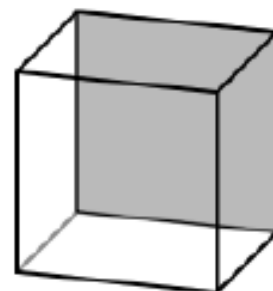
Символы граней простые случаи кубических кристаллов



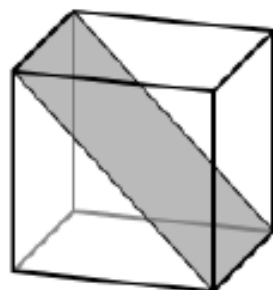
(001)



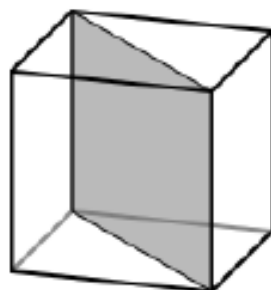
(100)



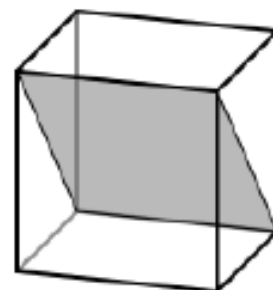
(010)



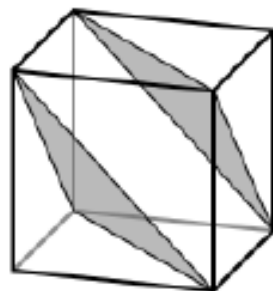
(101)



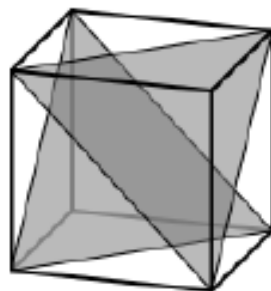
(110)



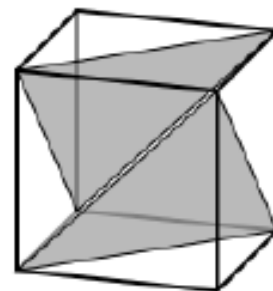
(011)



(111)



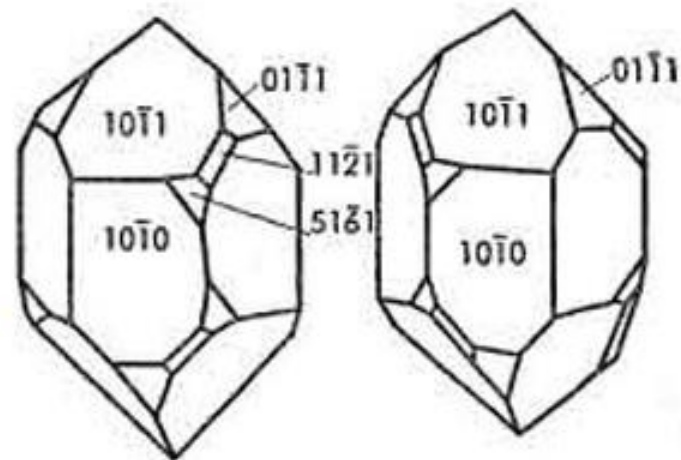
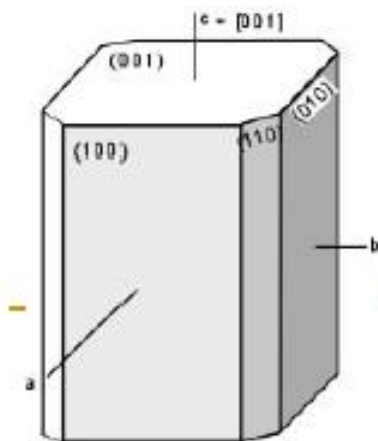
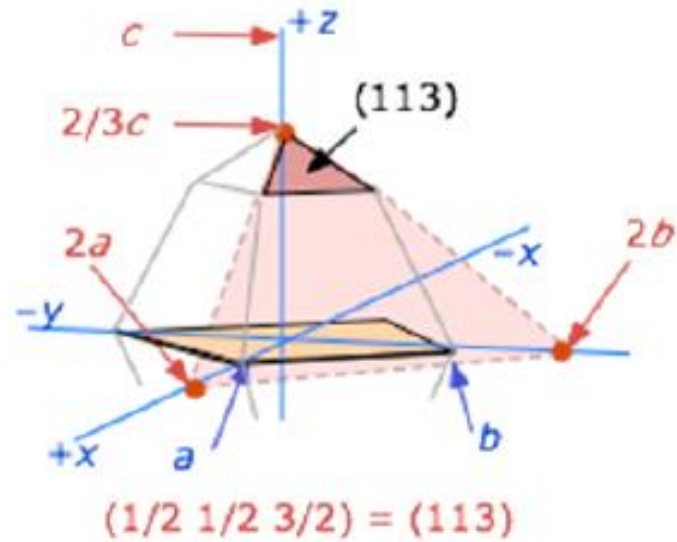
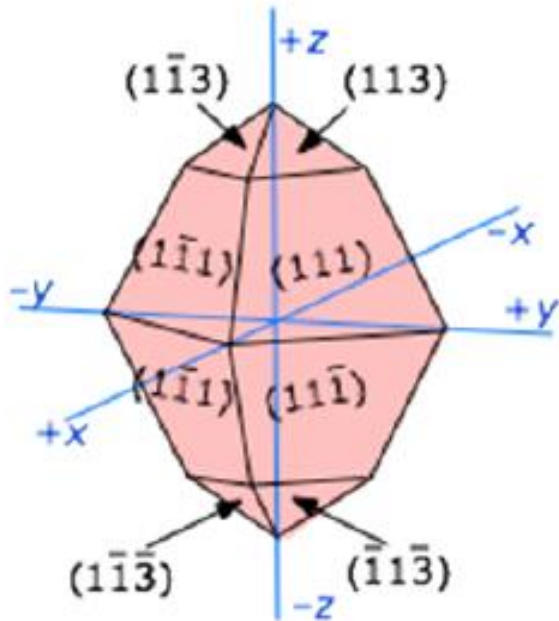
(1 $\bar{1}$ 1)



($\bar{1}$ 11)

Символы граней

Индексы граней, составляющих одну зону являются схожими

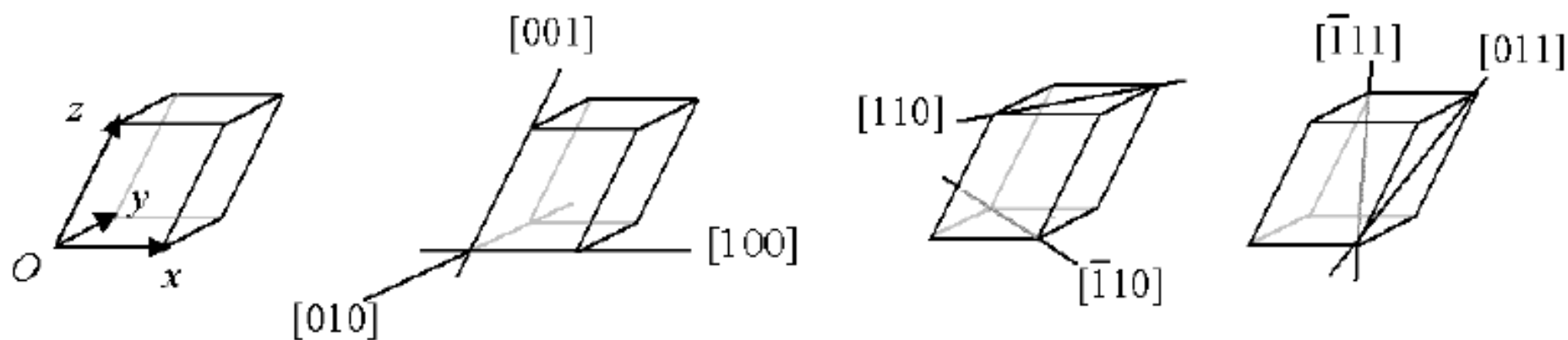


Символы направлений

Индекс направления записывается как $[hkl]$ и является перпендикуляром к грани с таким же числовым значением:

$[100]$ – направление вдоль X^+

$[00-1]$ – направление вдоль Z^-



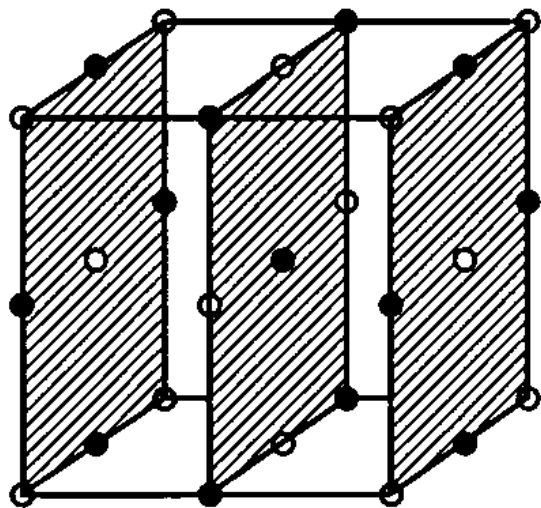
Символы простой формы

Индексы граней одной простой формы должны быть одинаковые (меняется только их положение в записи и знак). Так например индексы граней 'куба' будут записываться:

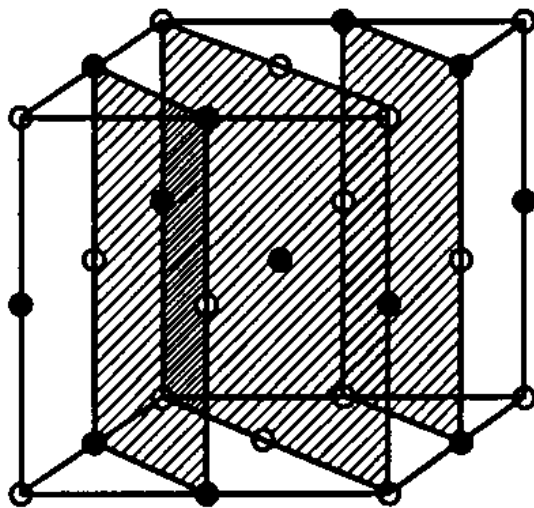
(100) , (010) , (001) , (-100) , $(0-10)$ и $(00-1)$.

Вместо этого можно записать индекс простой формы:

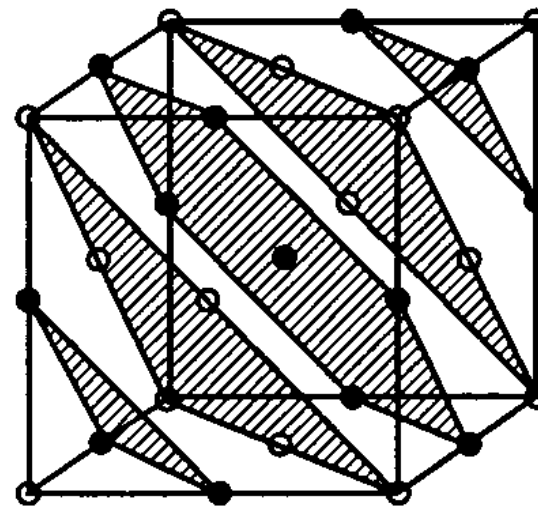
$\{100\}$



(100)



(110)



(111)

Рис 4 2 Атомные плоскости (100), (110) и (111) в структуре NaCl

Полиморфизм

От греческого πολὺ- — «много», и μορφή — «форма»

Способность вещества существовать в различных кристаллических структурах

которые называются *полиморфными модификациями* (их принято обозначать греческими буквами α , β , γ и т. д.)

Открыт в 1798 году М. Клапротом на примере карбоната кальция (CaCO_3), для которого были обнаружены две модификации кальцит и арагонит.



Мартин Генрих Клапрот
1743 - 1817

Полиморфизм

Полиморфизм объясняется тем, что одни и те же атомы вещества могут образовывать различные устойчивые кристаллические решётки, соответствующие минимумам на поверхности энергии Гиббса.

$$G = U + PV - TS,$$

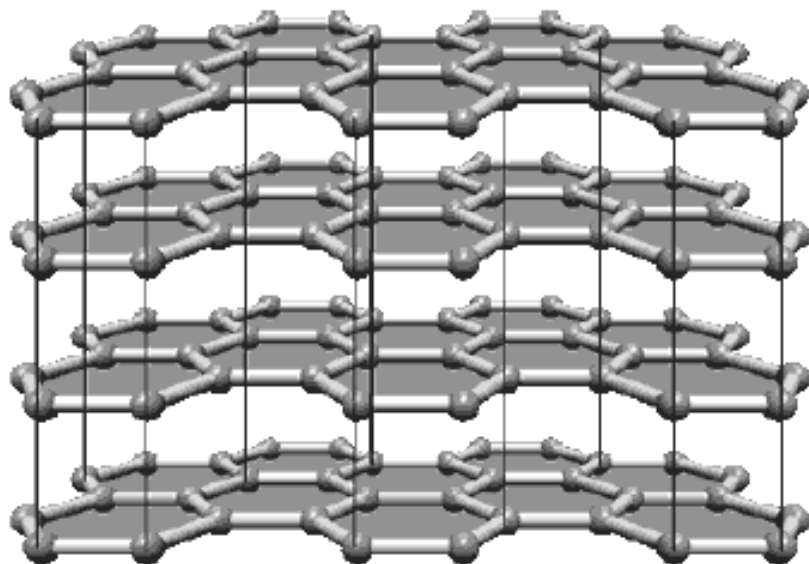
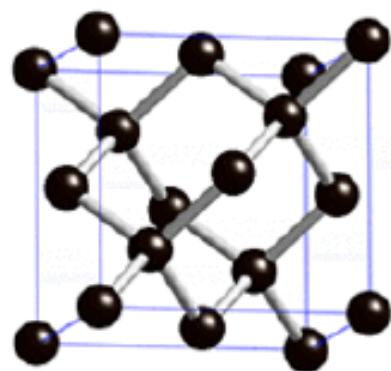
U – внутренняя энергия, P – давление, V – объем, T – абсолютная температура, S - энтропия

При повышении температуры более прочная кристаллическая решетка низкотемпературной модификации может характеризоваться меньшей энтропией за счёт того, что она менее восприимчива к возбуждению тепловых колебаний, поэтому другая модификация, характеризующаяся более крутой зависимостью энергии Гиббса от температуры, становится более выгодной.

Полиморфизм

Типы полиморфизма:

1. Реконструкционный – полное изменение структуры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)

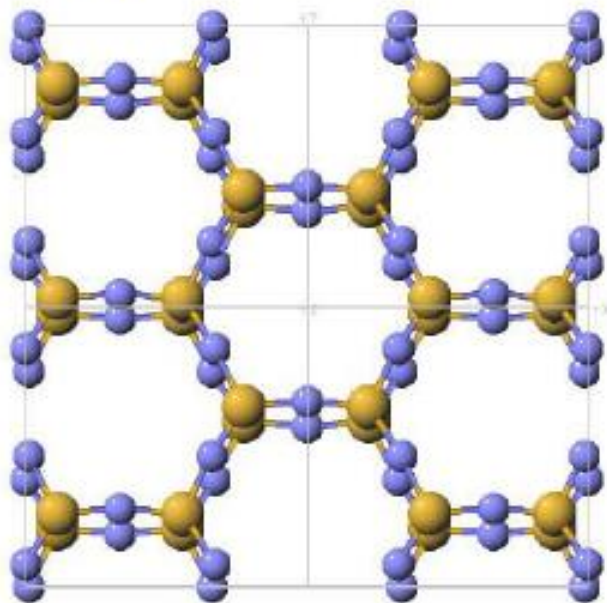


С изменением КЧ. Распад «до атомов»

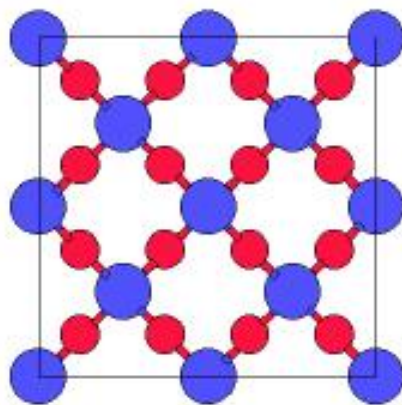
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

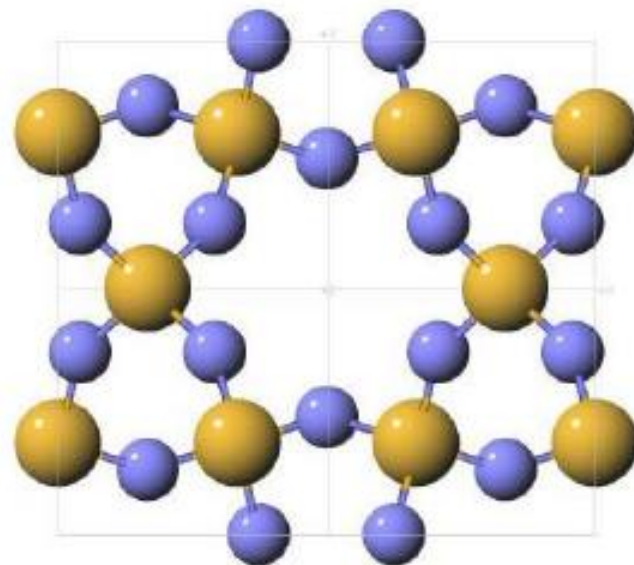
1. Реконструкционный – полное изменение структуры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)



Тридимит - ромбический



Кристаллит -
кубический



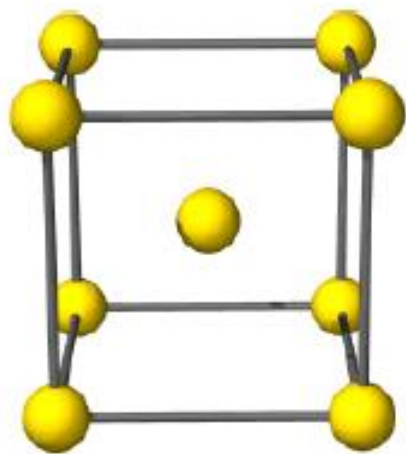
β -кварц -
гексагональный

Без изменения КЧ. Распад «тетраэдров»

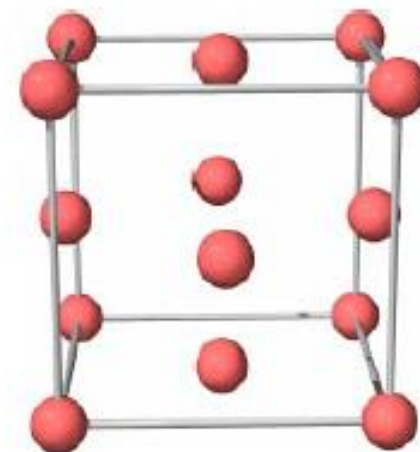
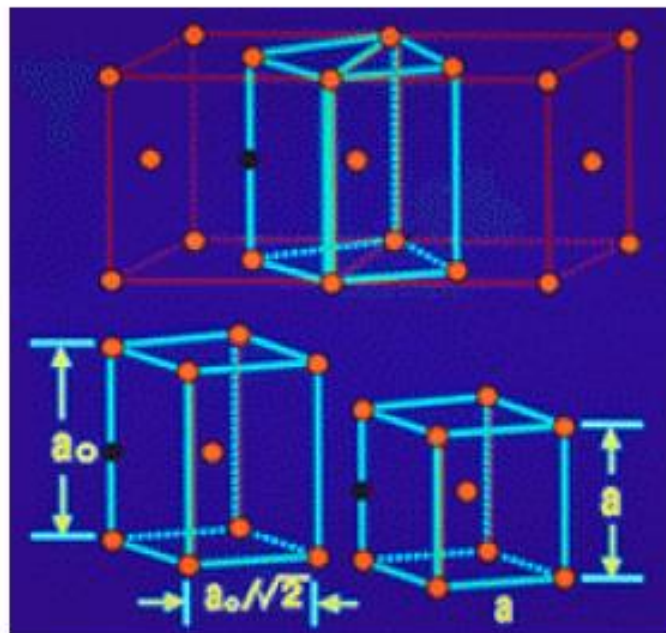
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

2. Деформационный – сжатие / растяжение структуры



α -Fe



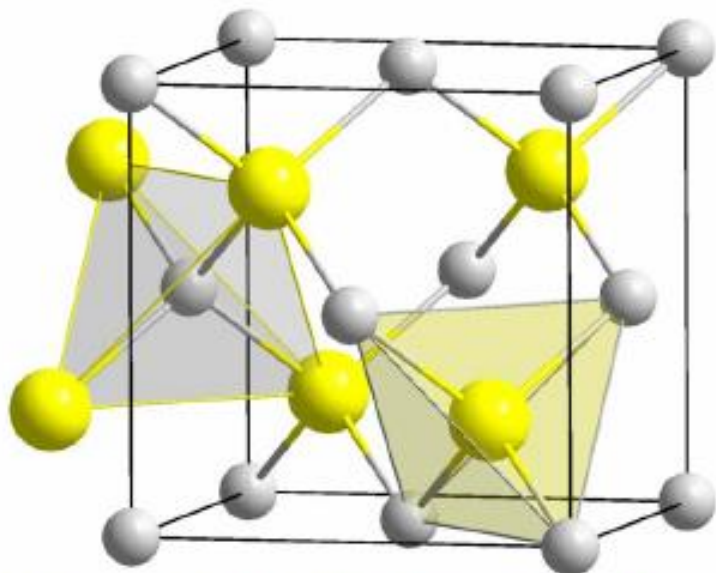
γ -Fe

В рамках кубической F-ячейки выбирается тетрагональная I по $\{110\}$.
Чтобы прийти к кубической – надо деформировать по (001) . И наоборот

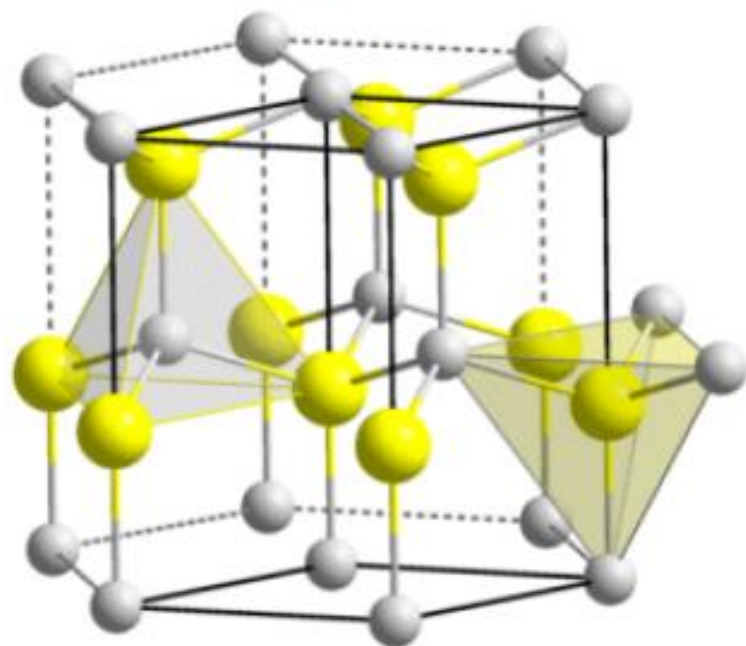
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

3. Сдвиговый – смещение фрагментов структуры (слоев)



ZnS – сфалерит (кубическая)



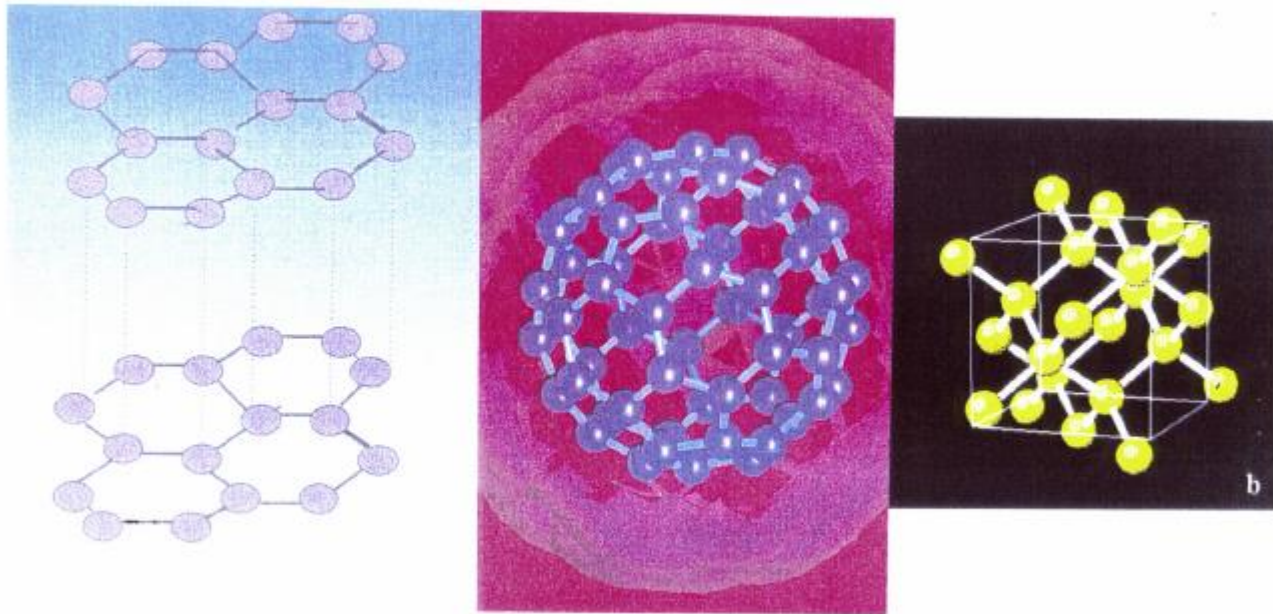
ZnS – вюртцит (гексагональная)

Сдвиг третьего слоя кубической плотнейшей упаковки, так, чтобы встал над первым (ГПУ). И наоборот

Полиморфизм

Полиморфизм простых веществ называют аллотропией (от греч. *αλλος* — «другой», *τροπος* — «поворот, свойство»)

Crystal Structures of different Carbons



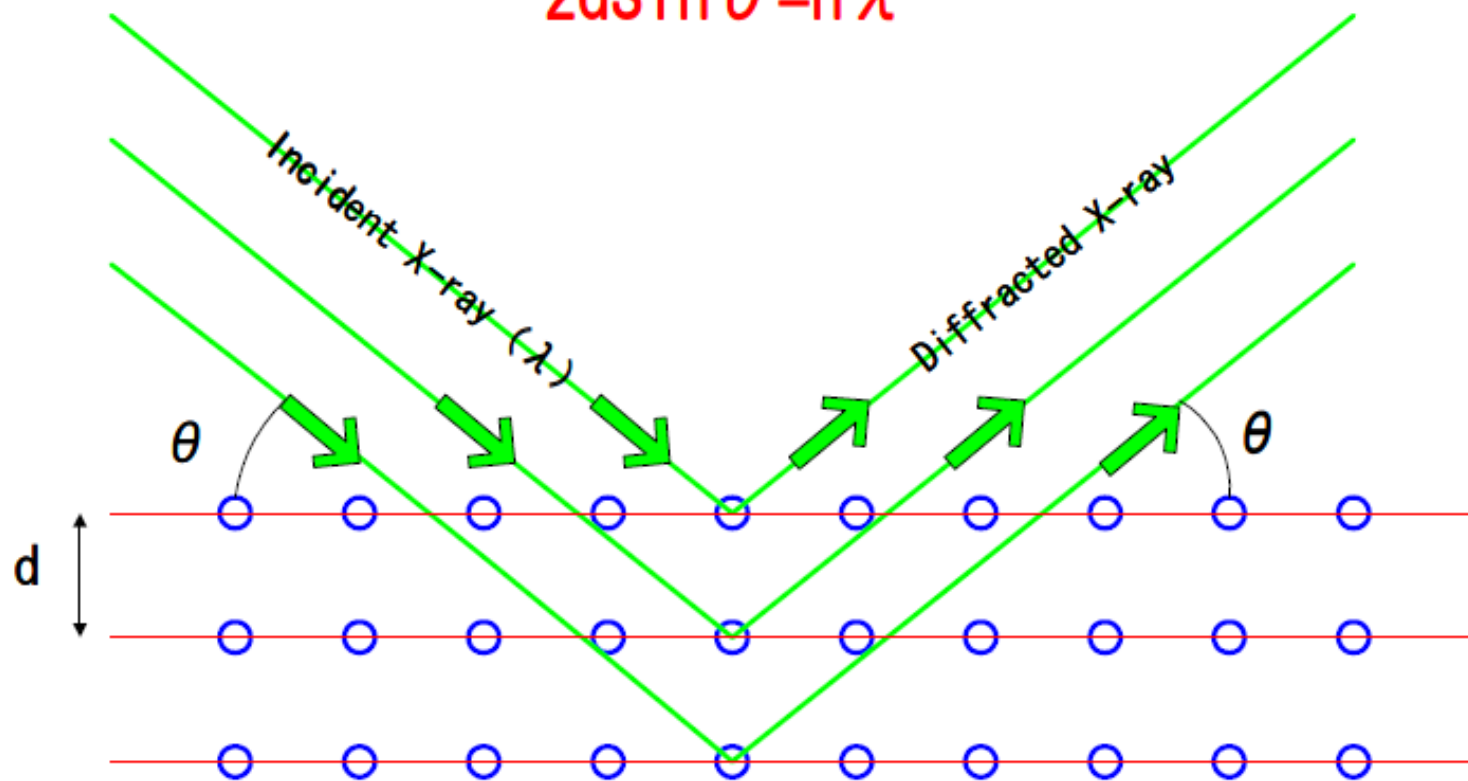
Graphite

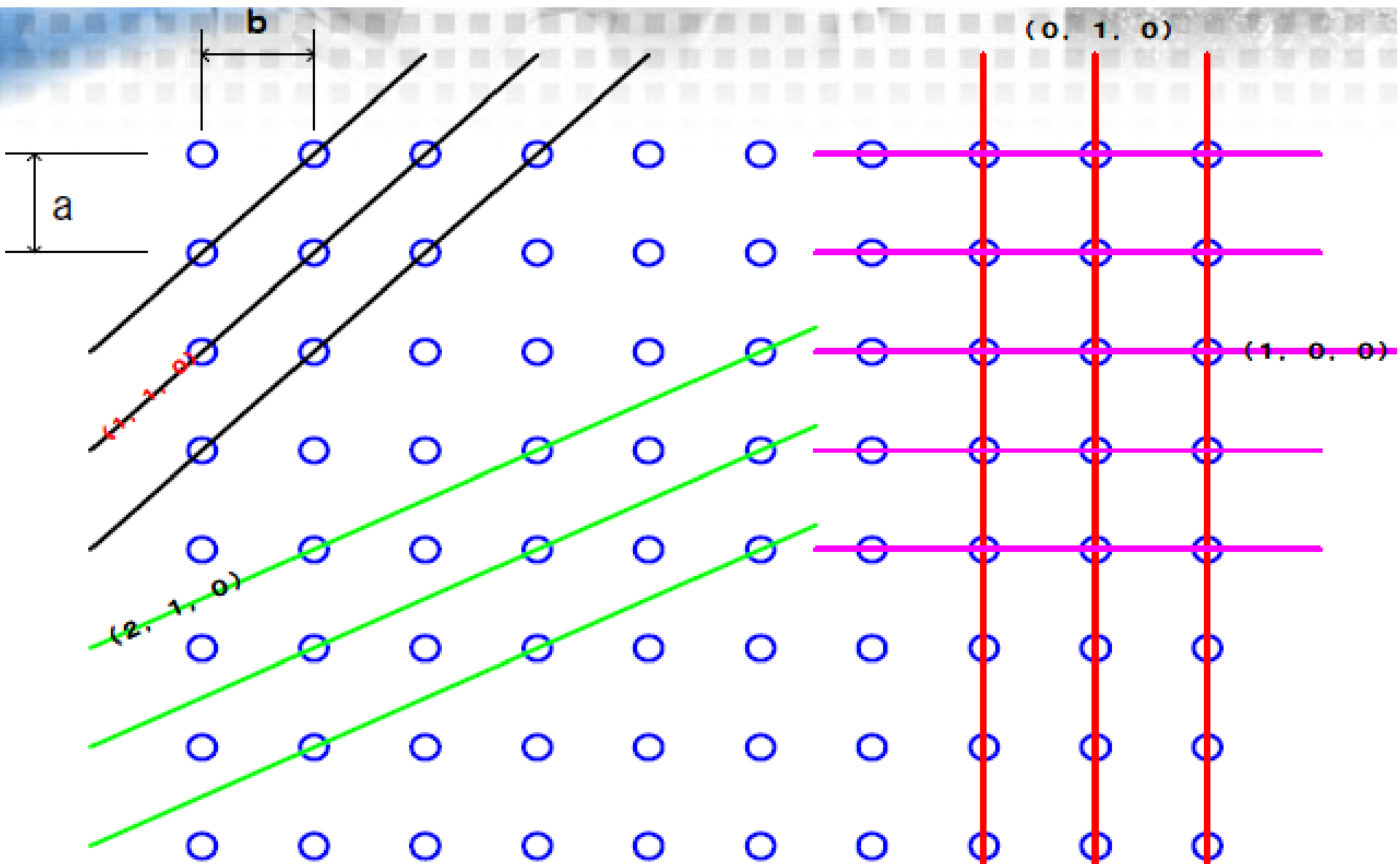
C60

Diamond

Аналитическая работа с полученной рентгеновской дифрактограммой

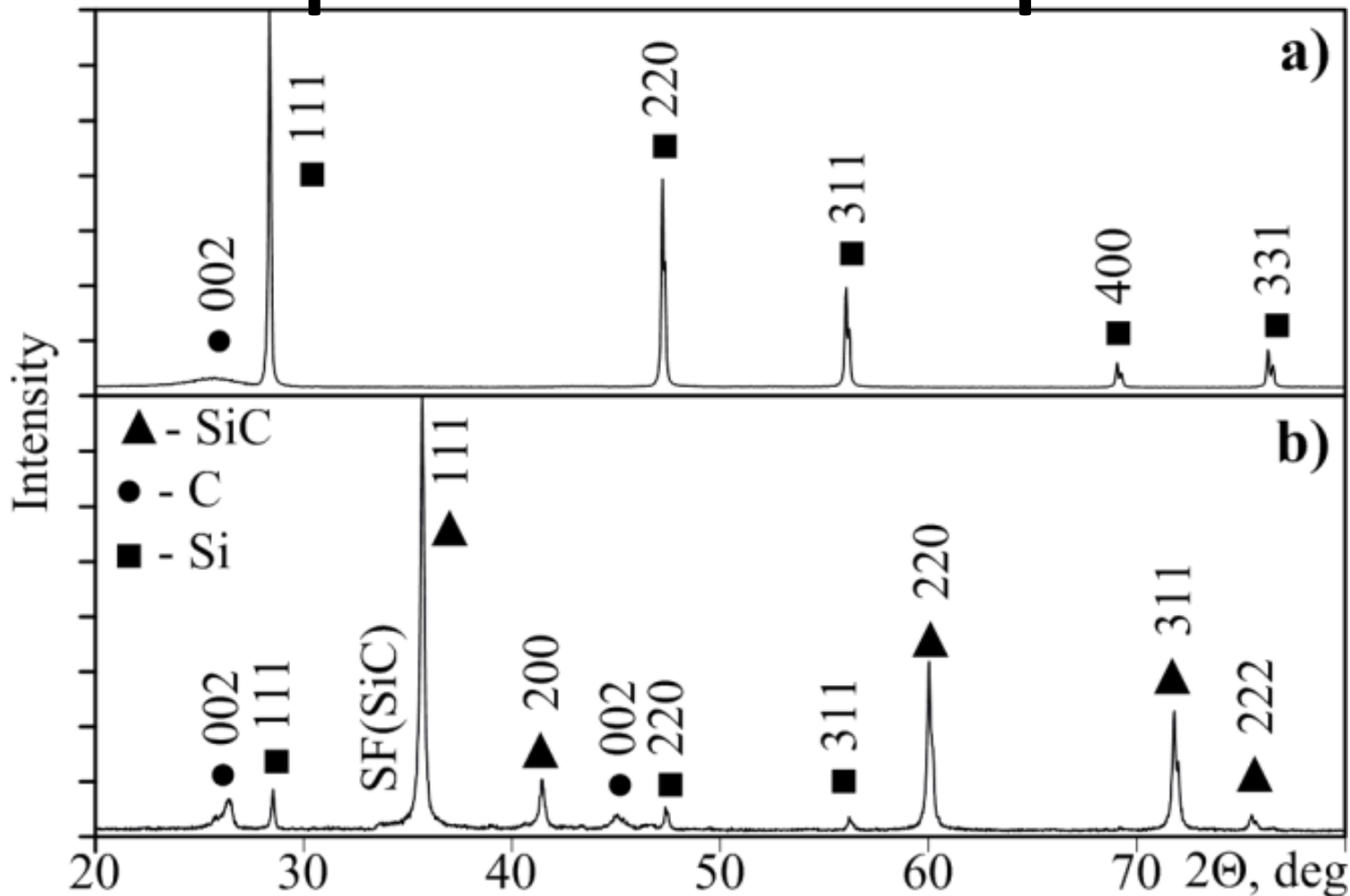
Bragg's Equation
 $2d \sin \theta = n \lambda$





Lattice structure and Lattice Plane (2-Dimension)

Максимум интенсивности = рефлекс кристаллической фазы



X-ray diffraction pattern of the used precursors mixture (b) and the synthesis product (b)

Аналитическая работа с полученной рентгеновской дифрактограммой

Качественный анализ: идентификация кристаллических фаз в составе продукта, их типа решетки и пространственной группы.

Количественный анализ:

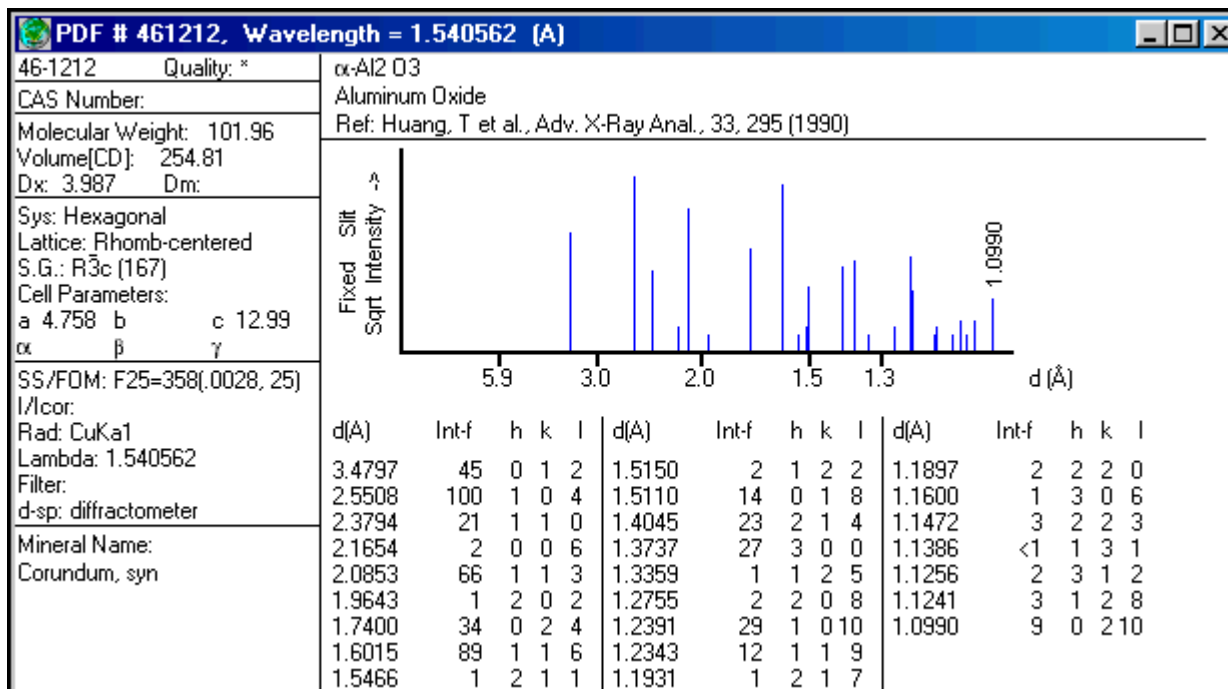
- определение содержания кристаллических фаз в продукте,
- определение параметров элементарной ячейки,
- определение средних размеров кристаллов,
- изучение внутренних напряжений

Выводы о фазовых переходах и химических реакциях в ходе процесса синтеза

International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Банк данных PDF (Powder Diffraction File)

Более 50000 экспериментальных порошковых дифрактограмм;
 ~300000 расчетных дифрактограмм, все классы соединений;
 программы поиска и фазового анализа
 Банк данных PDF (Powder Diffraction File)

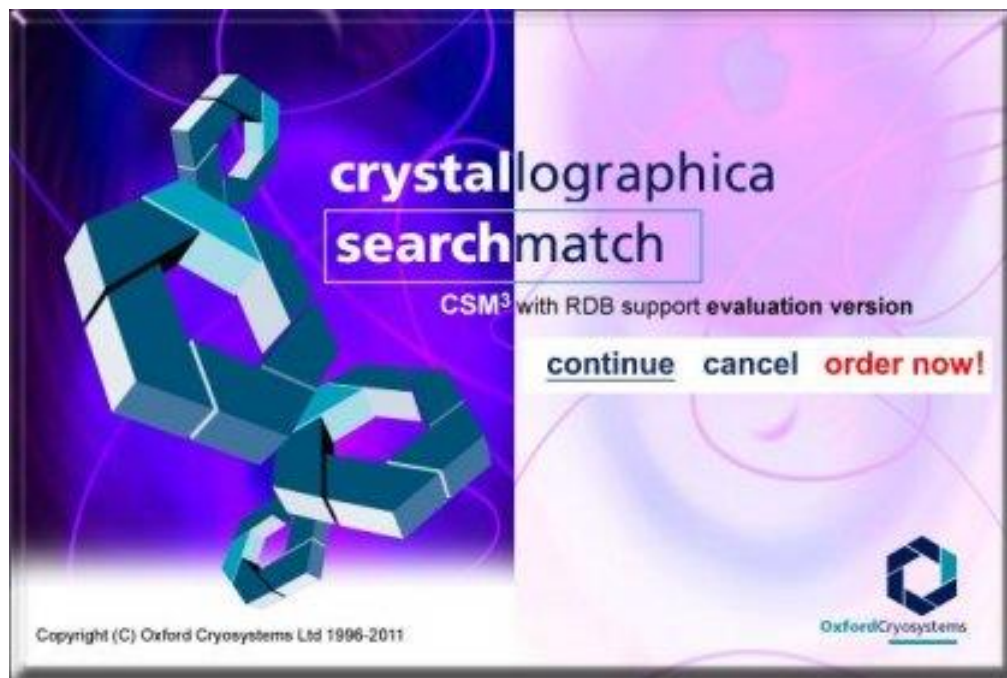


International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Карточки базы (обновляемые по мере проведения более прецизионных съемок) содержат информацию о химическом составе вещества, размерах и симметрии элементарной ячейки кристалла, условиях съемки и получения вещества, некоторых его физических свойствах (оптических, температурах фазовых переходов и т.д.), степени достоверности данных (“*” - высокая, “i” - средняя, “O” - низкая, “C” - расчетные данные) и положении дифракционных максимумов в координатах межплоскостное расстояние (d) - интенсивность (I) в процентах от максимальной, а также соответствующие значения h , k , l . Обязательными (присутствующими во всех карточках) являются название, химический состав, указатель достоверности и положения максимумов в координатах $d - I$.

Качественный анализ в Search-Match

Качественный анализ: идентификация кристаллических фаз в составе продукта, их типа решетки и пространственной группы.



Рабочее окно Search-Match

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Tools Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

Pdf No.	Name	Formula
---------	------	---------

Candidate Materials

Pdf No.	%	Name	Formula
---------	---	------	---------

Data: No Data Loaded
or Help, use the Help menu

Search-Match: 0/0 Peaks: 0/0 Cards: 131574/131574

Team LND 12345 100 Licences REGISTERED

Открыть массив дифрактограммы (.x_y)

The screenshot shows the Crystallographica Search-Match software interface. The title bar reads "Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]". The menu bar includes "File", "Edit", "View", "Search-Match", "Peak List", "Report", "Settings", "To", "Graph", "Window", and "Help". The toolbar contains various icons for file operations and data analysis. Below the toolbar, there are tabs for "Search Match", "Peak List", "Card Retrieval", and "Report". The "Matched Materials" section contains a table with columns "Pdf No.", "Name", and "Formula". The "Candidate Materials" section contains a table with columns "Pdf No.", "%", "Name", and "Formula". A red arrow points to the "Read Data into Graph" button in the graph window toolbar.

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings To Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

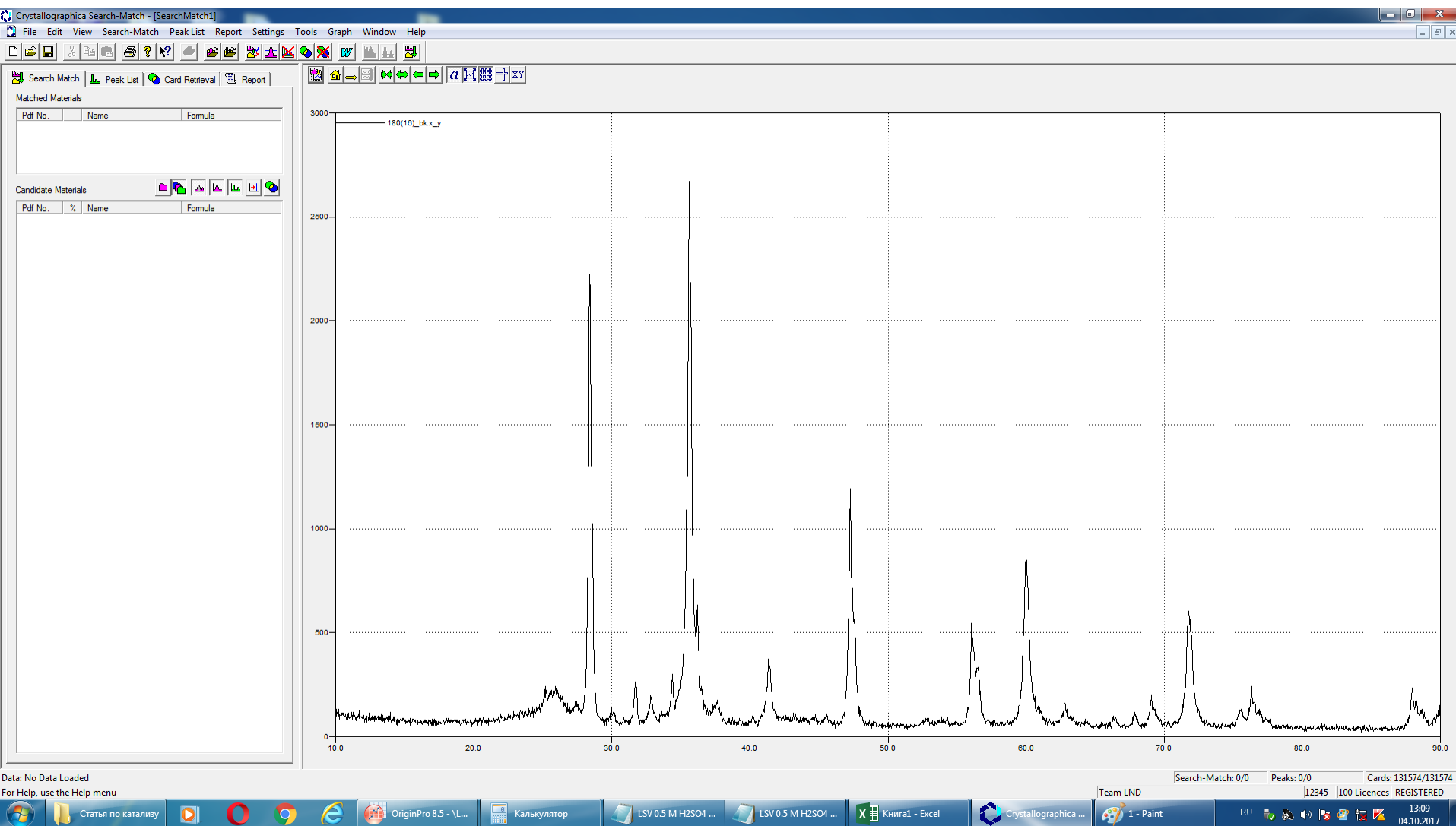
Pdf No.	Name	Formula
---------	------	---------

Candidate Materials

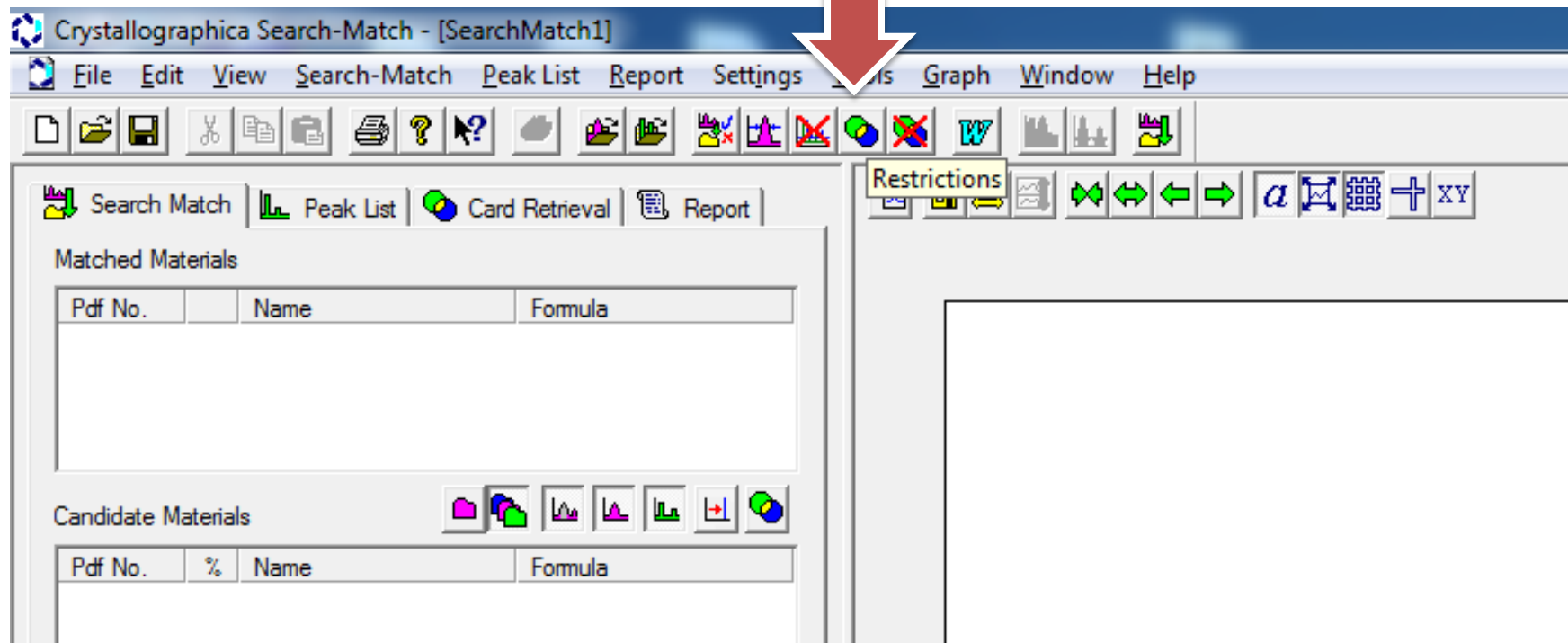
Pdf No.	%	Name	Formula
---------	---	------	---------

Read Data into Graph

Открыть массив дифрактограммы (.x_y)



Restrictions (выбор системы фаз)



The screenshot shows the Crystallographica Search-Match software interface. A red arrow points to the 'Restrictions' menu item in the top menu bar. The interface includes a menu bar with 'File', 'Edit', 'View', 'Search-Match', 'Peak List', 'Report', 'Settings', 'Restrictions', 'Graph', 'Window', and 'Help'. Below the menu bar is a toolbar with various icons. The main window is divided into several sections: 'Matched Materials' with a table containing columns for 'Pdf No.', 'Name', and 'Formula'; 'Candidate Materials' with a table containing columns for 'Pdf No.', '%', 'Name', and 'Formula'; and a 'Restrictions' panel on the right with a toolbar containing icons for 'a', a grid, and 'XY'.

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Restrictions Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

Pdf No.	Name	Formula
---------	------	---------

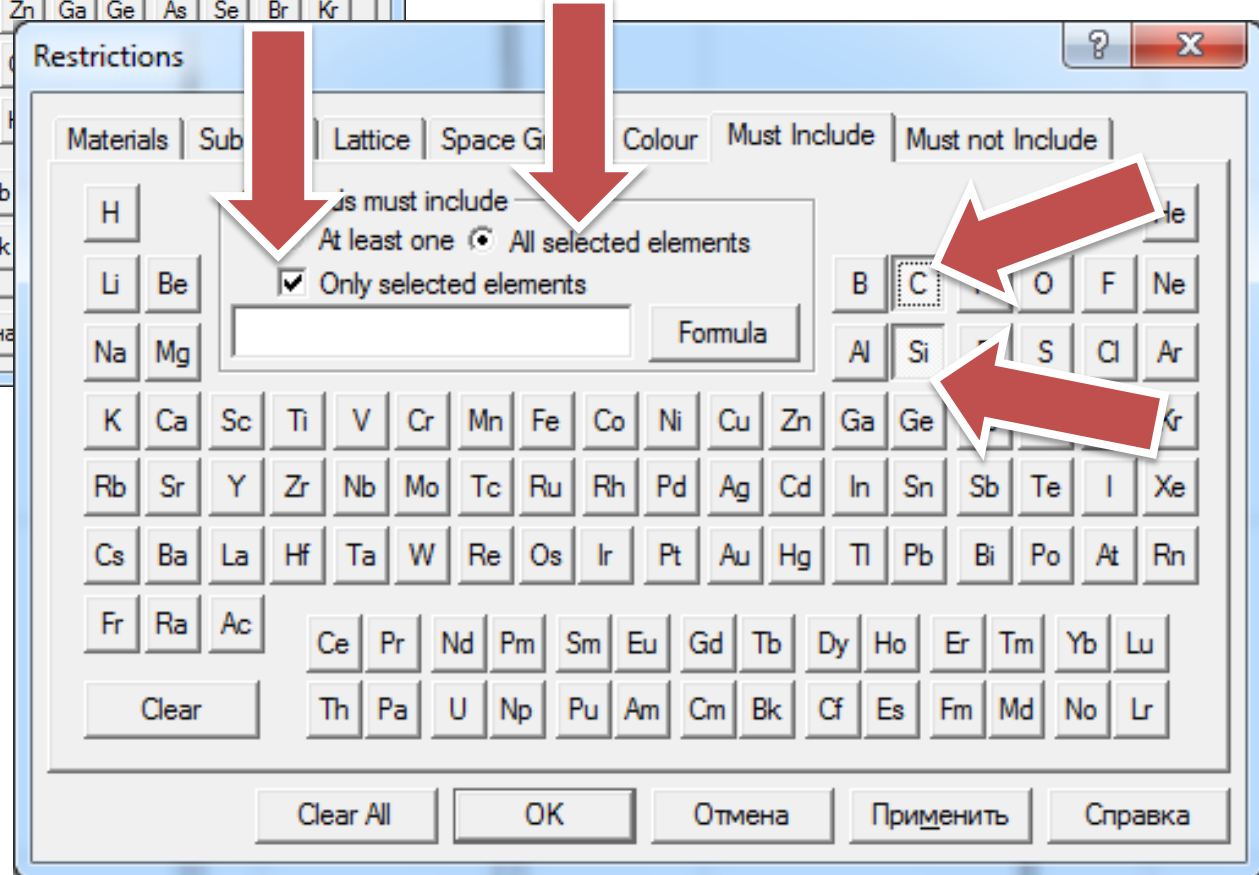
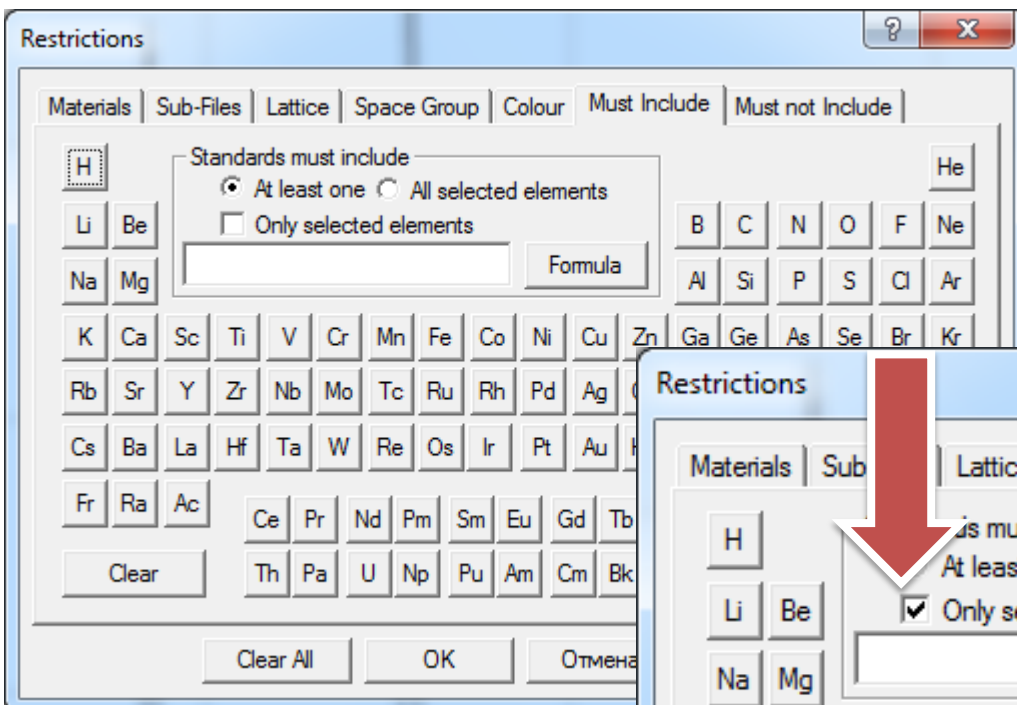
Candidate Materials

Pdf No.	%	Name	Formula
---------	---	------	---------

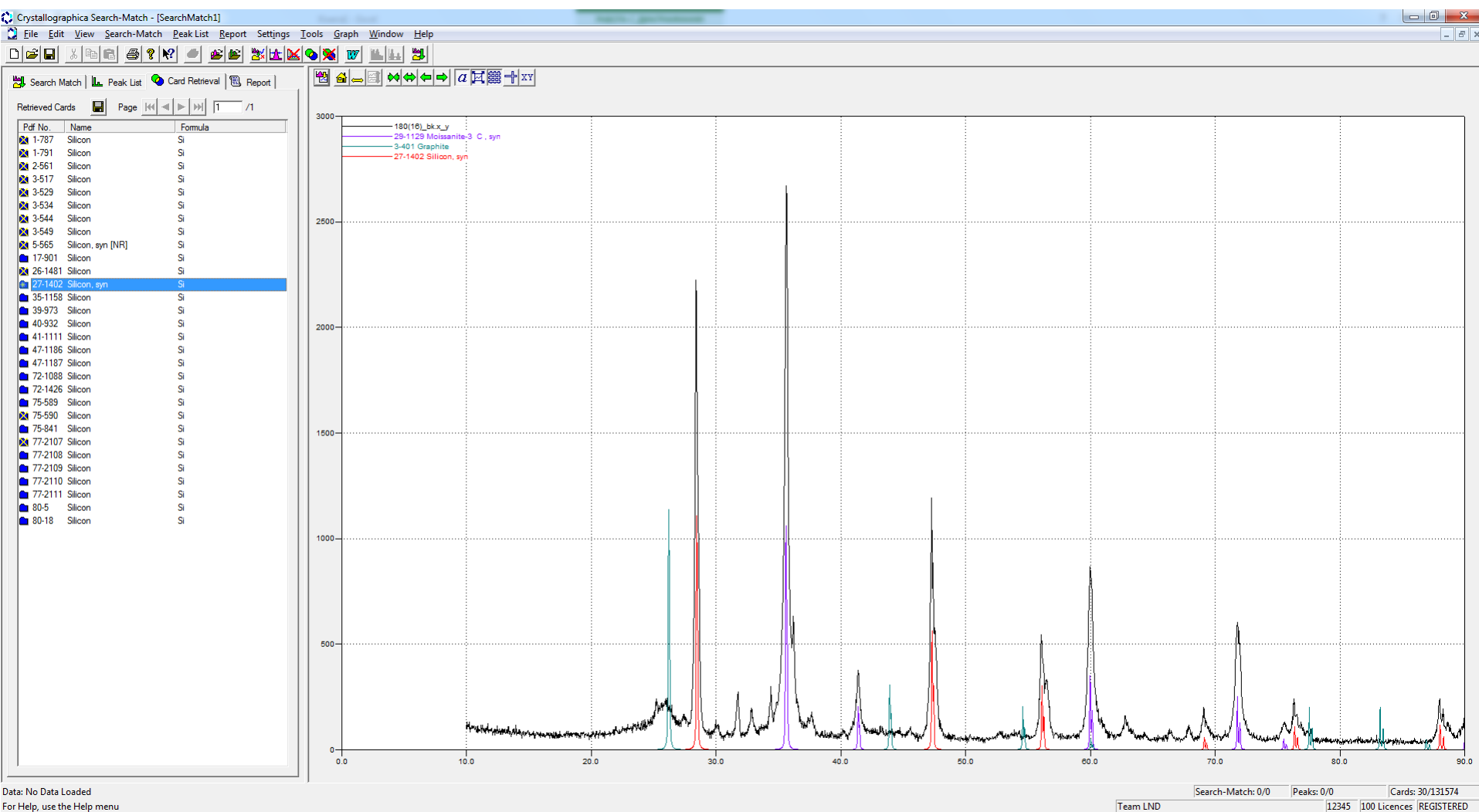
Restrictions

a [Grid] XY

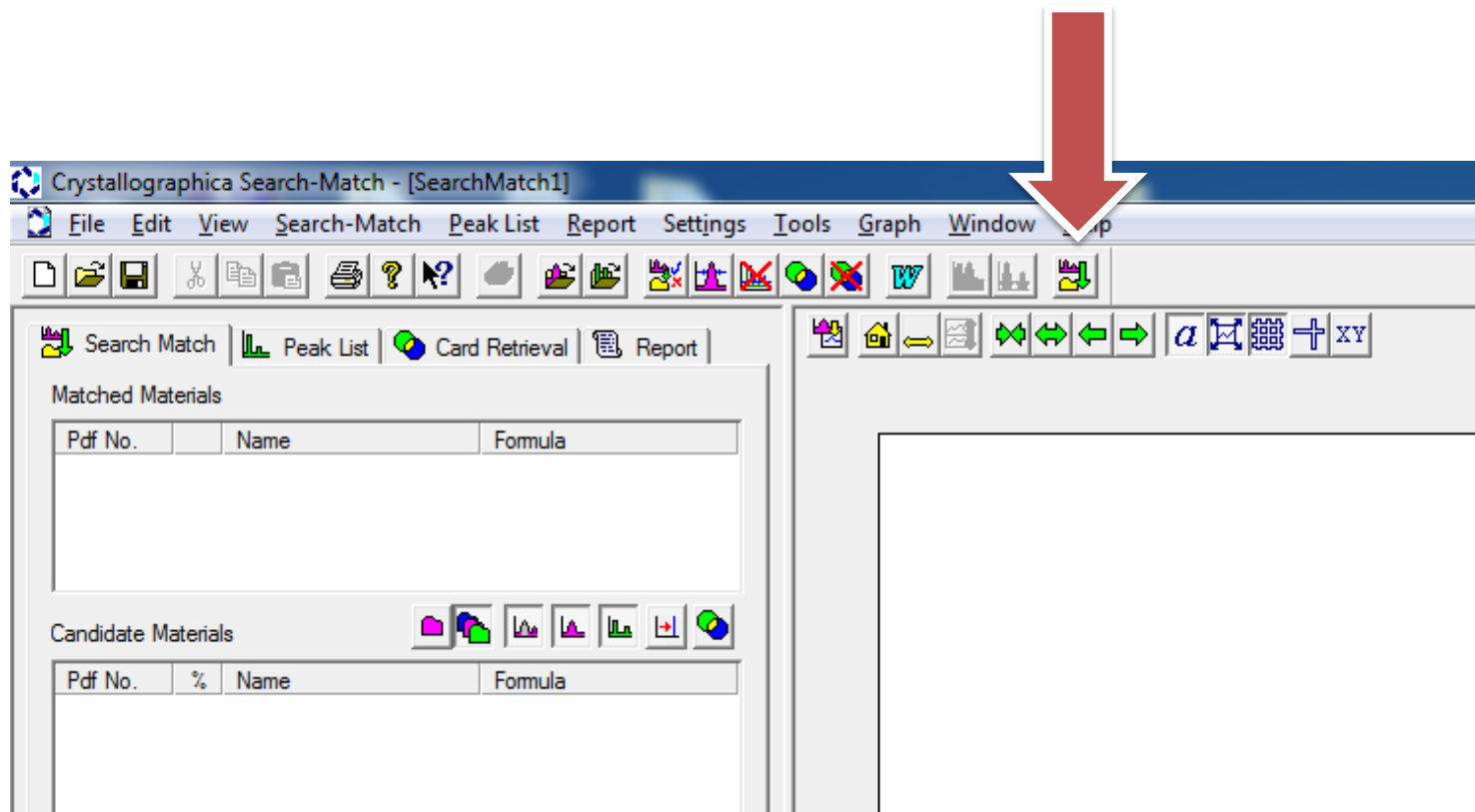
Restrictions (выбор системы фаз)



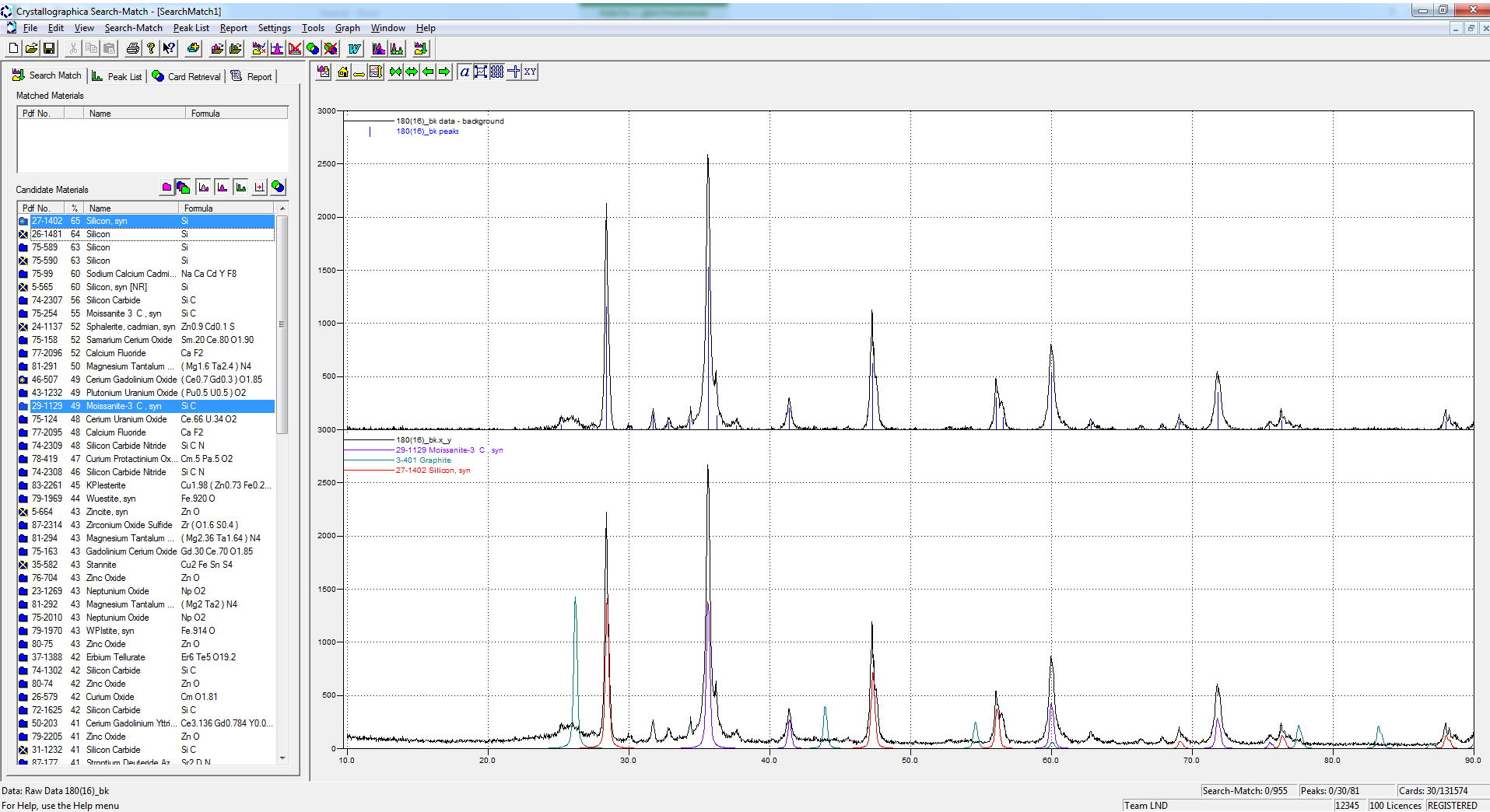
Рабочее окно Search-Match



Режим Search-Match



Режим Search-Match



Просмотр карточки Search-Match

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Tools Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Retrieved Cards Page 1 / 1

Pdf No.	Name	Formula
1-1118	Silicon Carbide	SiC
1-1119	beta-Moissanite-3 C, syn	SiC
2-1042	alpha-Silicon Carbide	SiC
2-1048	alpha-Silicon Carbide	SiC
2-1050	beta-Silicon Carbide	SiC
2-1462	alpha-Silicon Carbide	SiC
2-1463	alpha-Silicon Carbide	SiC
2-1464	alpha-Moissanite, syn	SiC
3-874	Silicon Carbide	SiC
3-880	Silicon Carbide	SiC
3-1146	Silicon Carbide	SiC
4-756	Moissanite-51 R, syn	SiC
4-757	alpha-Silicon Carbide	SiC
19-1138	Moissanite-2 H, syn	SiC
22-1273	Moissanite-6 H, syn	SiC
22-1301	Moissanite-15 R, syn	SiC
22-1316	Moissanite-33 R, syn	SiC
22-1317	Moissanite-4 H, syn	SiC
22-1319	Silicon Carbide	SiC
29-1126	Moissanite-2 H, syn	SiC
29-1127	Moissanite-4 H, syn	SiC
29-1128	Moissanite-6 H, syn	SiC
29-1129	Moissanite-3 C, syn	SiC
29-1130	Moissanite-2 H, syn	SiC
29-1131	Moissanite-6 H, syn	SiC
31-1231	Silicon Carbide	SiC
31-1232	Silicon Carbide	SiC
39-1196	Moissanite-15 R, syn	SiC
42-1091	Silicon Carbide	C Si
42-1360	Moissanite-5 H	SiC
48-708	Moissanite-9 H, syn	SiC
49-1428	Silicon Carbide	SiC
49-1429	alpha-Silicon Carbide	SiC
49-1430	Silicon Carbide	SiC
49-1431	Silicon Carbide	SiC
49-1623	Silicon Carbide	SiC
50-1349	gamma-Silicon Carbide	Si5 C3
72-18	Silicon Carbide	SiC
72-1625	Silicon Carbide	SiC
73-1407	Silicon Carbide	SiC
73-1662	Silicon Carbide	SiC
73-1663	Silicon Carbide	SiC
73-1664	Silicon Carbide	SiC
73-1665	Silicon Carbide	SiC
73-1708	Moissanite 3 C, syn	SiC
73-1749	Silicon Carbide	SiC
73-2082	Silicon Carbide	SiC
73-2083	Silicon Carbide	SiC

4-756 Moissanite-51 R, syn
Show Card
Powder Simulation...
Analyse Match...
Match Material
De-select
De-select All
Print...

180(16)_bk_x_y
4-756 Moissanite-51 R, syn

Data: No Data Loaded
For Help, use the Help menu

Search-Match: 0/0 Peaks: 0/0 Cards: 56/131574
Team LND 12345 100 Licences REGISTERED

Статья по каталому Калькулятор LSV 0.5 M H2SO4 ... Книга1 - Excel Crystallographica ...

RU 13:39 04.10.2017

Search-Match. Карточка

Crystallographica Search-Match - [4-756: Moissanite-51 R, syn]

File Edit **Peaks** Format Window Help

Peak List
 Show Graph
 I vs d
 I vs 2Theta
 Change Wavelength...

Card Information
 Names:
 Formula:
 PDF Number:
 Quality:
 Subfiles:

Cell and Symmetry Information
 System: rhombohedral **Space Group:** R3m (no. 160)
 a: 3.073 c: 128.17
 Density (Dm): 3.218 **Density (Dx):** 3.217 Z: 51

Instrument Information
 Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54050
 Instrument(d): unknown
 Instrument(l): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information
 d-Spacings: 1 FeK alpha radiation and Geiger-counter X-ray spectrometer.
 Analysis: % composition: Si 69.64, C 29.91, Al 0.05, Fe 0.20, Ca 0.16, Mg <0.01.
 Structure: Polytype 51R, formerly type V.

Literature References
 General: Thibault. *Am Mineral* 33 588 (1948)

Peak Data

Intensity 4-756 (Silicon Carbide)

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	7	2.6300	50
0	1	11	2.6000	20
1	0	13	2.5700	20
1	0	16	2.5300	30

Search-Match. Карточка

Crystallographica Search-Match - [4-756: Moissanite-51 R, syn]

File Edit Peaks Format Window Help

Card Information

Names: Silicon Carbide
Moissanite-51 R, syn

Formula: Si C

PDF Number: 4-756

Quality: unknown

Subfiles: inorganic mineral alloy FOR

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral **Space Group:** R3m (no. 160)

a: 3.073 **c:** 128.17

Density (Dm): 3.218 **Density (Dx):** 3.217 **Z:** 51

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54050

Instrument(d): unknown

Instrument(l): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information

d-Spacings: 1 FeK alpha radiation and Geiger-counter X-ray spectrometer.

Analysis: % composition: Si 69.64, C 29.91, Al 0.05, Fe 0.20, Ca 0.16, Mg <0.01.

Structure: Polytype 51R, formerly type V.

Literature References

General: Thibault. *Am Mineral* 33 588 (1948)

Peak Data

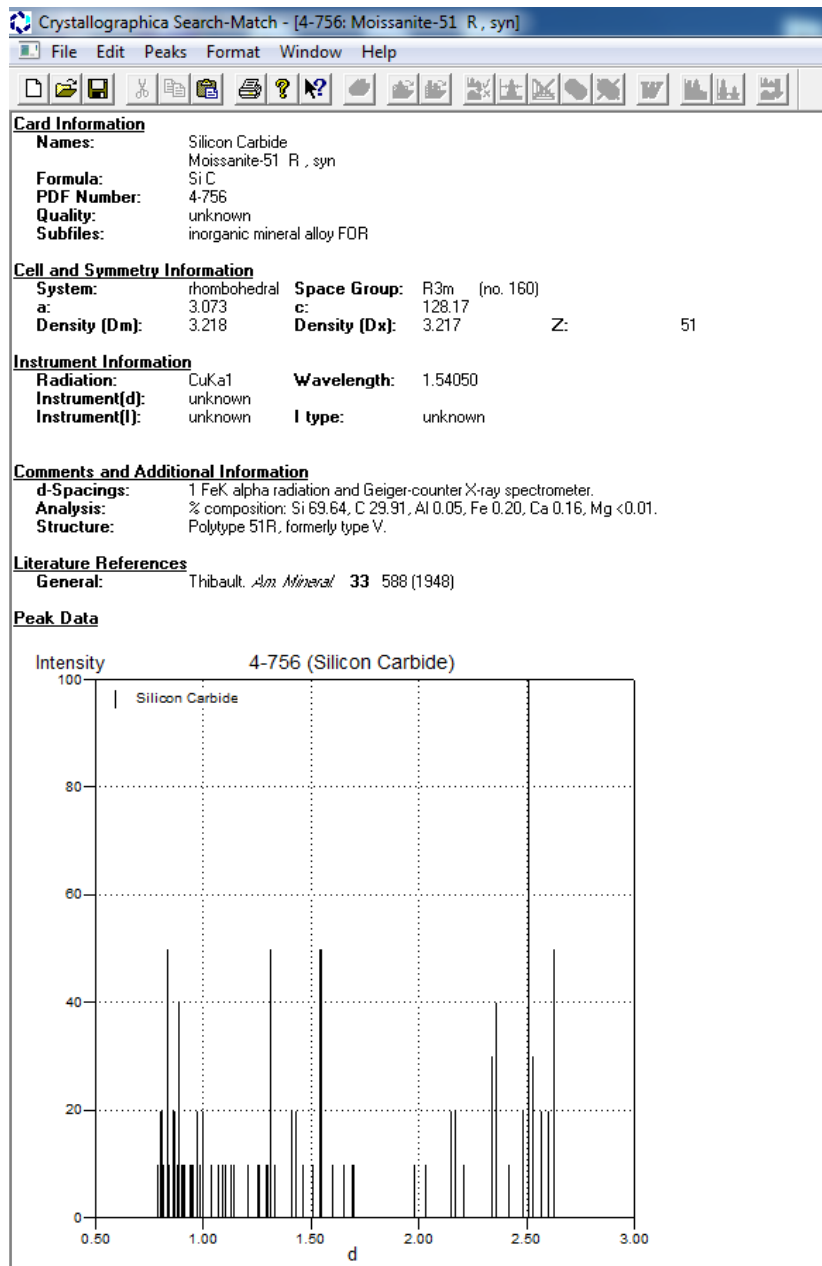
Intensity 4-756 (Silicon Carbide)

Note: Wavelength of 1.5405 Å used

PeakList

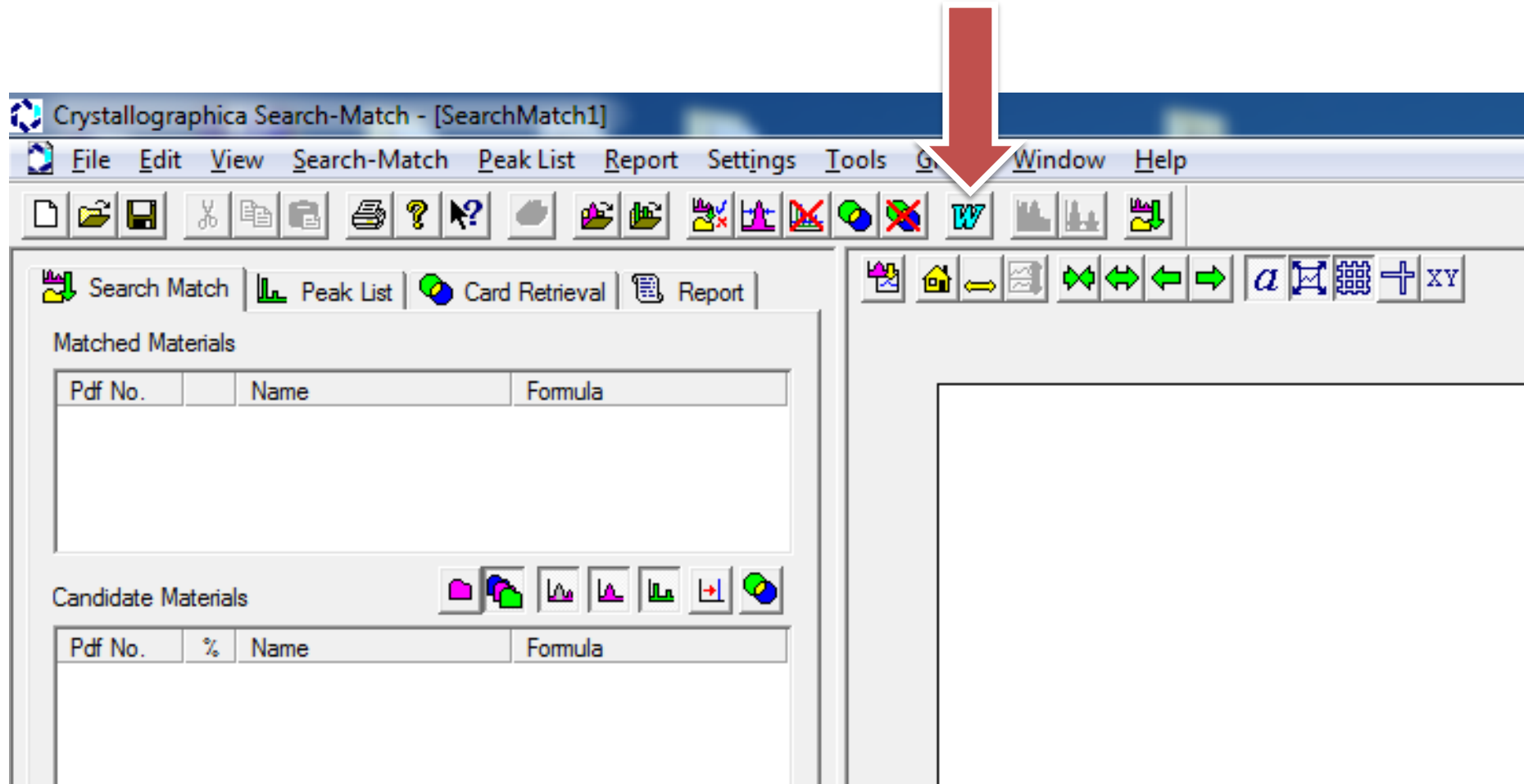
h	k	l	d	I
1	0	7	2.6300	50
0	1	11	2.6000	20
1	0	13	2.5700	20
1	0	16	2.5300	30

Search-Match. Карточка



Отчет Search-Match

Возможно сохранение в Word



Количественный анализ

Количественный анализ:

- определение содержания кристаллических фаз в продукте,
- определение параметров элементарной ячейки,
- определение средних размеров кристаллов,
- изучение внутренних напряжений

Положение линий определяется:

- параметрами элементарной ячейки
- симметрией решётки

Интенсивность линий определяется:

- положением и типом атомов в элементарной ячейке
- содержанием фазы в продукте

Ширина линий:

- размерами зерен

Метод Ритвельда (1967 г.)

Rietveld refinement

Метод полнопрофильного анализа, включающий в себя оптимизацию по нескольким десяткам параметров функции, заданной несколькими тысячами точек.

Основан на уточнении параметров элементарной ячейки, производится методом наименьших квадратов после индцирования всех линий на дифрактограмме, относящихся к рассматриваемой фазе.

Изначально мог быть реализован только на больших ЭВМ, однако с прогрессом вычислительной техники сейчас даже относительно слабые машины выполняют необходимые вычисления за вполне приемлемое время (несколько минут и менее).

Метод Ритвельда

Задача – минимизировать остаточную функцию с использованием алгоритма нелинейных наименьших квадратов и, таким образом, уточнить кристаллическую структуру соединения (параметры ячейки, положения атомов и коэффициенты Дебая-Валлера - Debye-Waller).

$$WSS = \sum_i w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2, w_i = \frac{1}{I_i^{\text{exp}}}$$

Метод Ритвельда

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{Nphases} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{Npeaks} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

- ☼ Starting with the “Diffraction Intensities”, the factors are:
 - ☼ A scale factor for each phase
 - ☼ A Lorentz-Polarization factor
 - ☼ The multiplicity
 - ☼ The structure factor
 - ☼ The temperature factor
 - ☼ The absorption
 - ☼ The texture
 - ☼ Problems: extinctions, absorption contrast, graininess, sample volume and beam size, inhomogeneity, etc.

R-фактор (фактор расходимости):

$$R = \frac{\sum | (|F_{hkl}^{\text{выч.}}| - |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|) |}{\sum | F_{hkl}^{\text{эксп.}} |}$$

R-фактор показывает, как уточняемая модель структуры кристалла согласуется с массивом дифракционных данных. Обычно в РСА $R < 0.10$; структура с $R \leq 0.05$ считается надежно установленной.

Goodness of fit: R's and χ^2

$$R_F = \frac{\sum |I_K('obs')^{1/2} - I_K('calc')^{1/2}|}{\sum I_K('obs')^{1/2}}$$

R-structure factor

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K('calc')|}{\sum I_K('obs')}$$

R-Bragg factor

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

R-pattern

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$$

R-weighted pattern

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

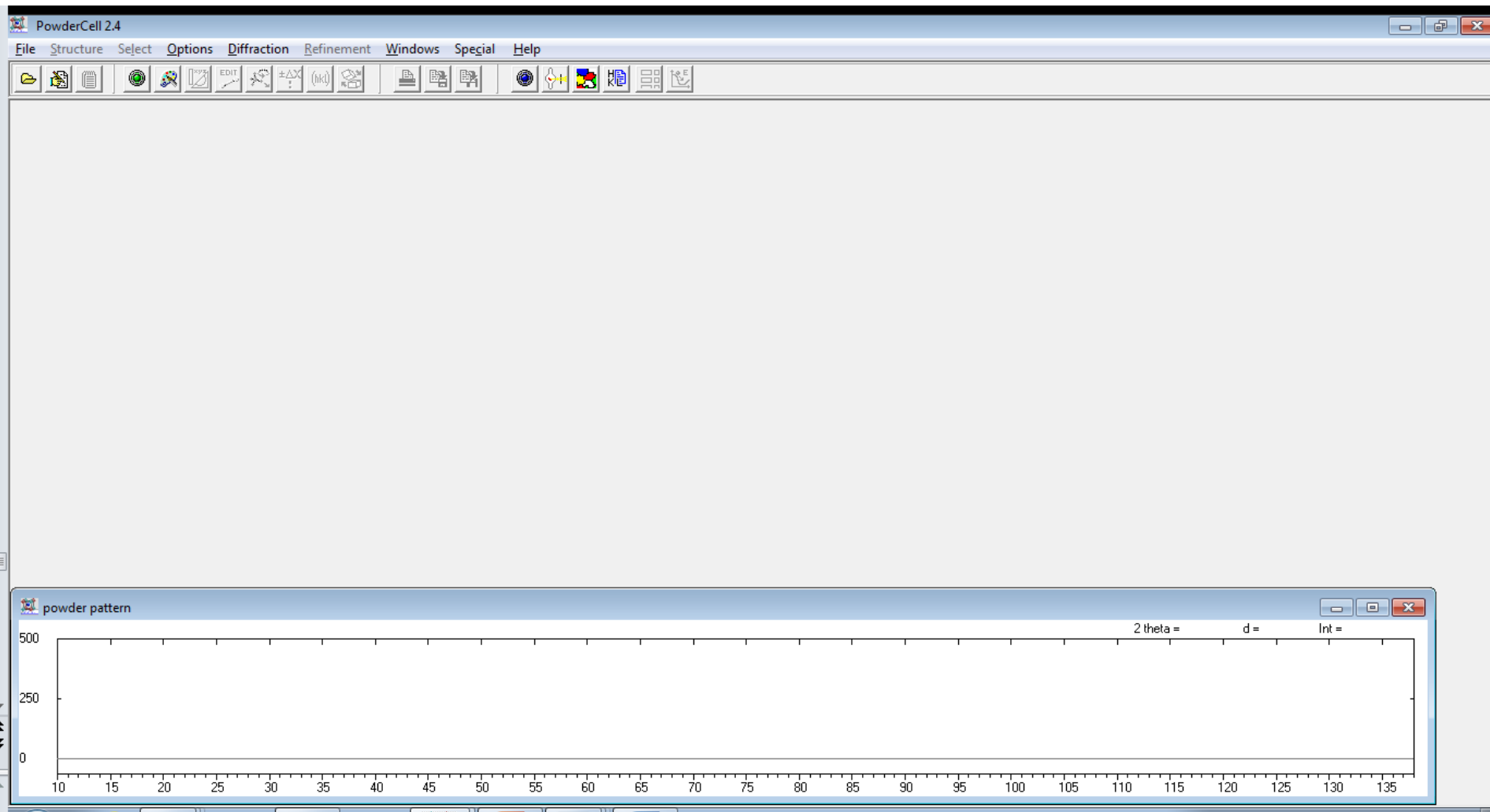
Reduced Chi-squared

A Rietveld refinement program

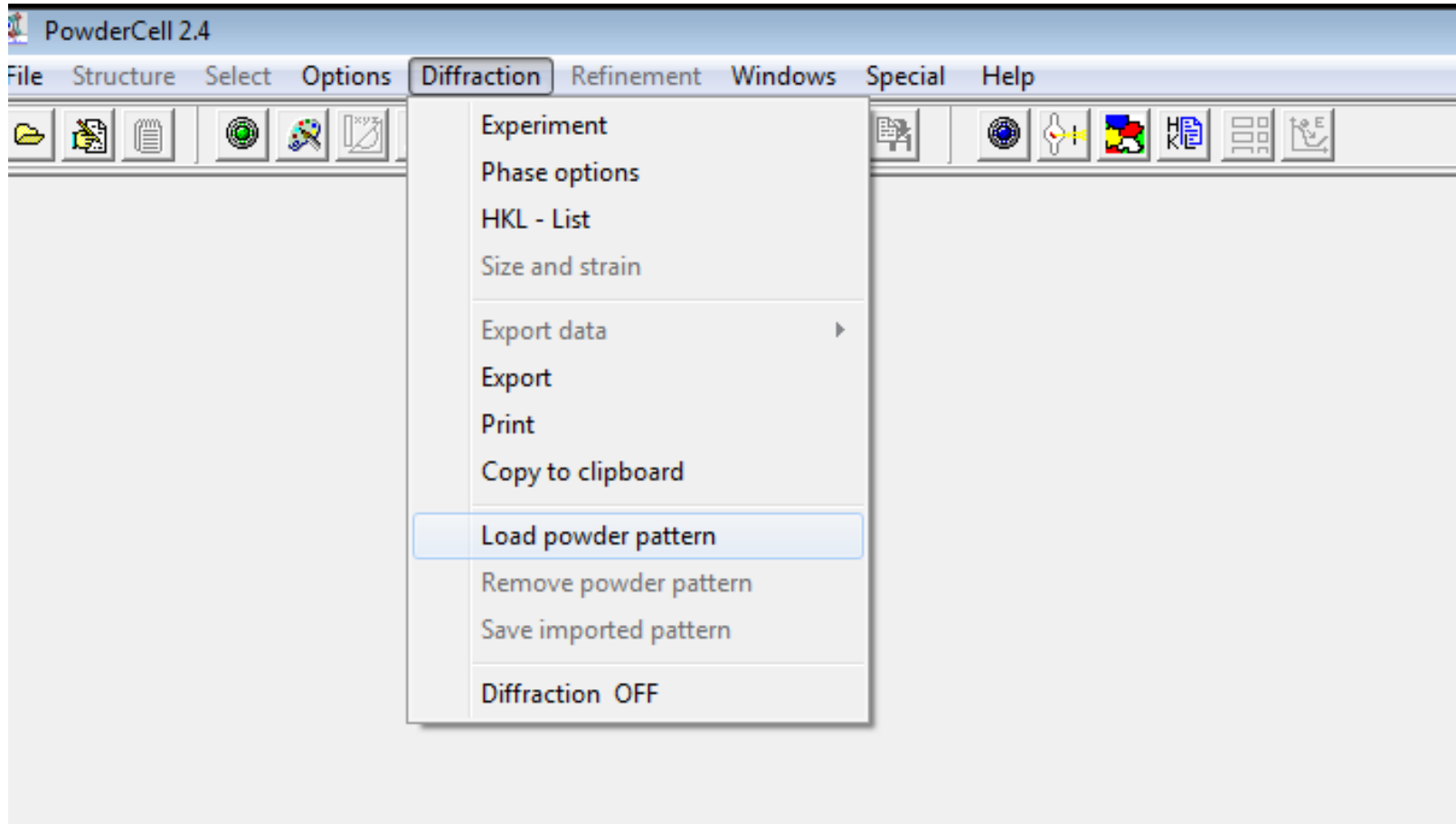
- a. GSAS (Larson and von Dreele)
- b. Fullprof (Rodriguez – Carvajal)
- c. Others: BGMN (Bergmann), DBW (Wiles and Young), LHPM-Rietica (Hunter), MAUD (Lutterotti), Rietan (Izumi), Simref (Ritter)

+ PowderCell

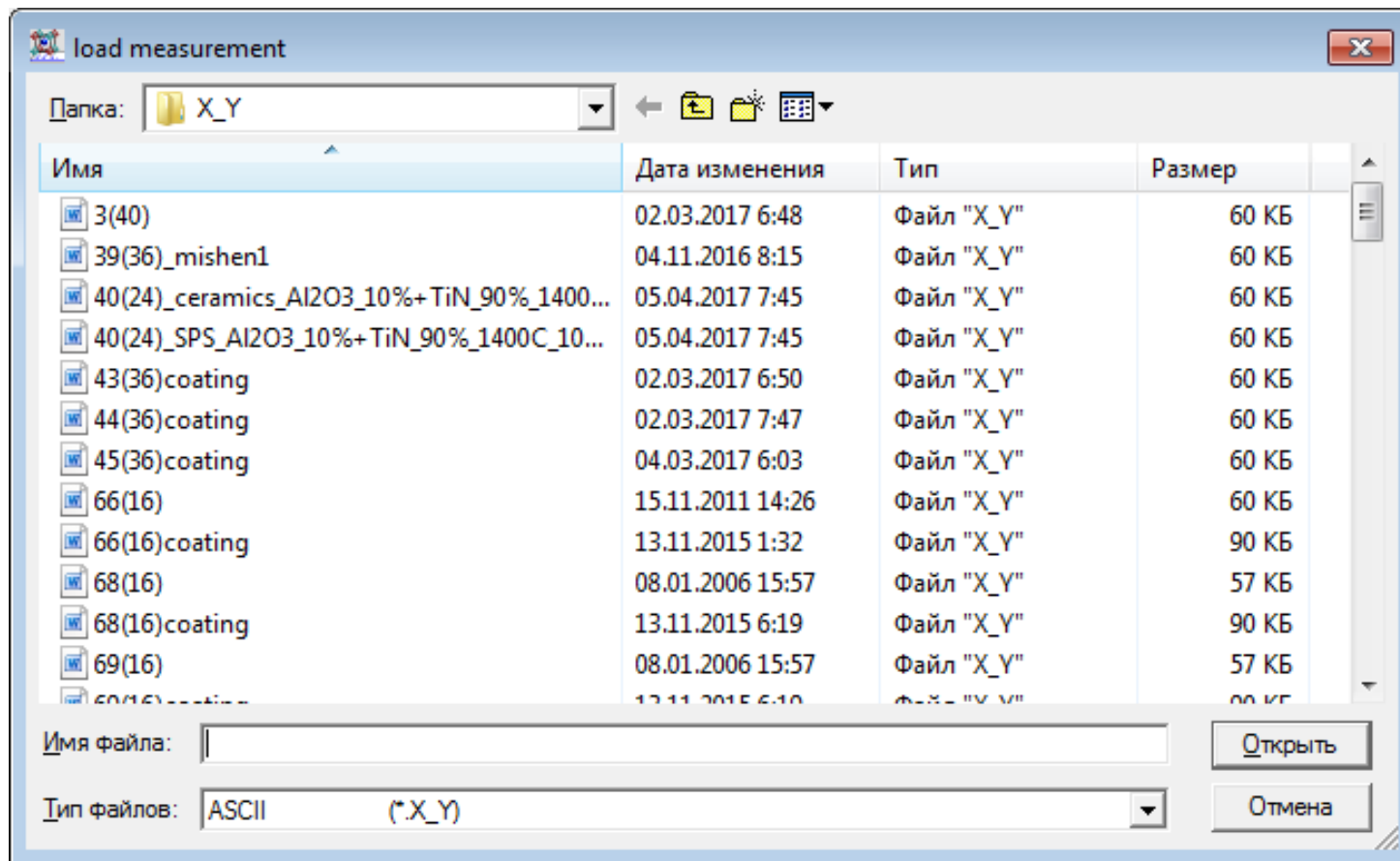
PowderCell. Рабочее окно



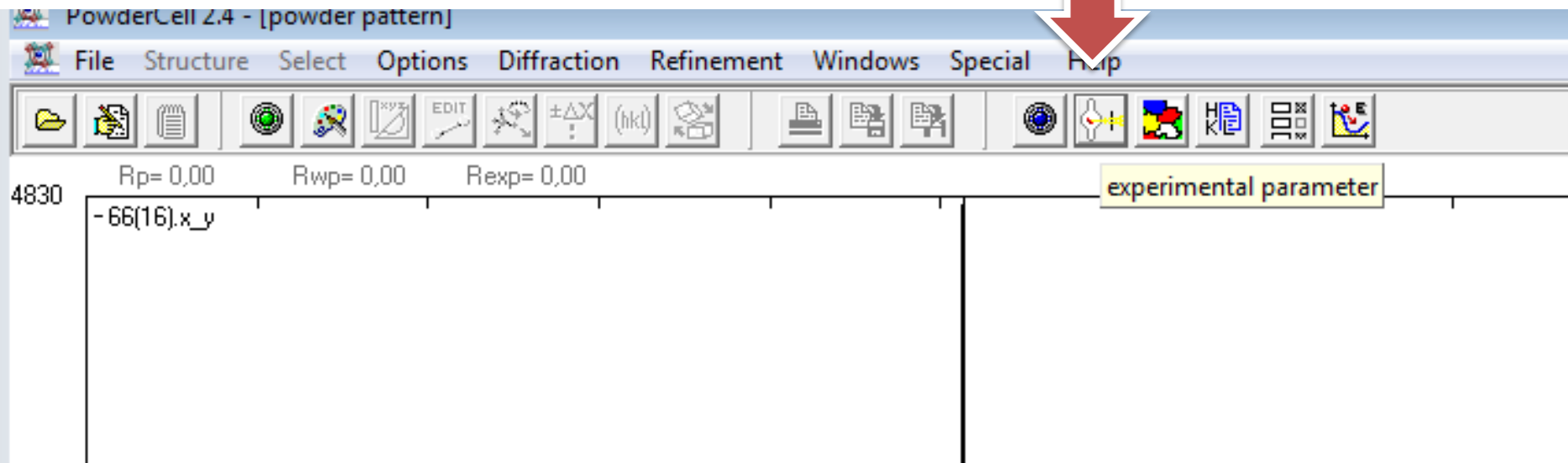
PowderCell. Загрузка дифрактограммы



Массив дифрактограммы – .x_y



Изменение материала анода и параметры съемки



Изменение материала анода и параметры съемки

powder diffraction

experiment | phase options | HKL - list

radiation

source: X-ray

$K\alpha_1$: 1,540598 **Cu**

$K\alpha_2$: 1,544426 K-alpha 2

α_2/α_1 : 0,497 anom. disp.

2-theta range

$2\theta_1$: 10,000 $2\theta_2$: 89,980

d_1 : 8,838 d_2 : 1,090

$\Delta 2\theta$: 0,0300000

width of calc. profile (n*FWHM)

7

geometry

Bragg-Brent. + monochr.

d-monochr.: 3,3430

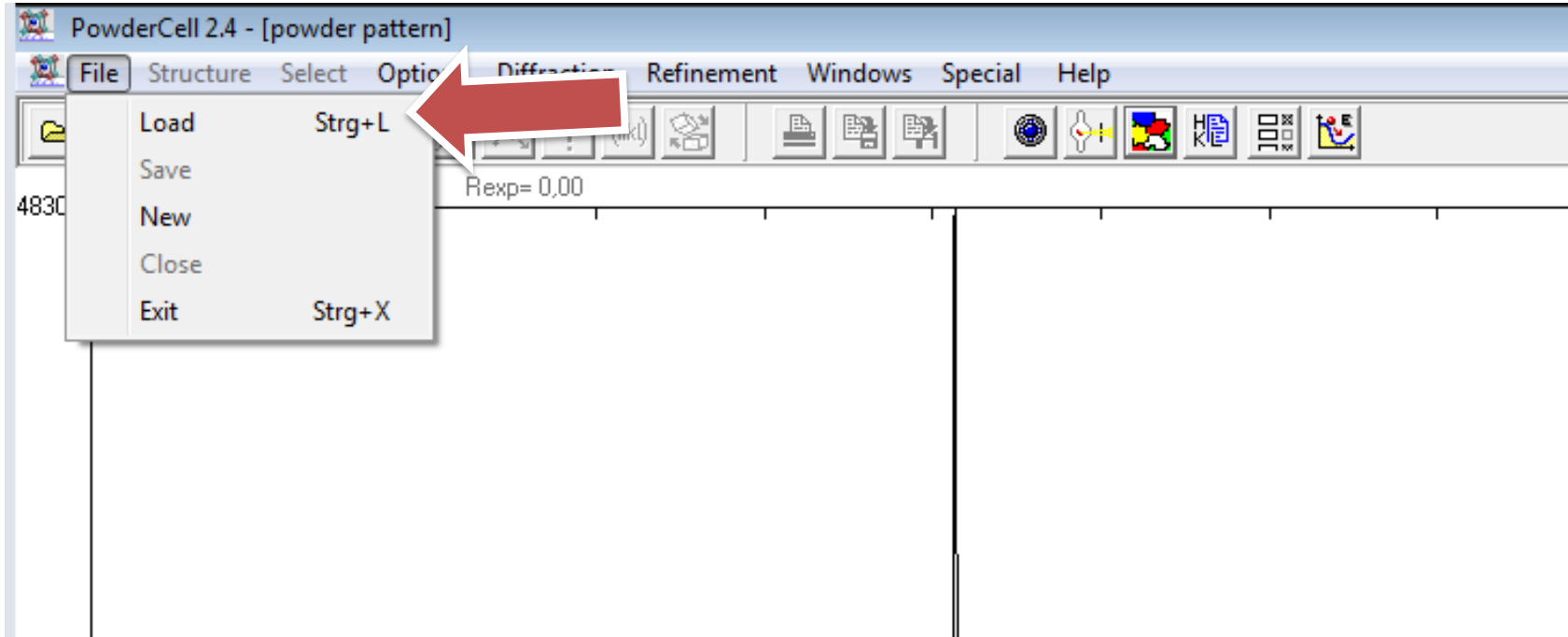
variable slit

background

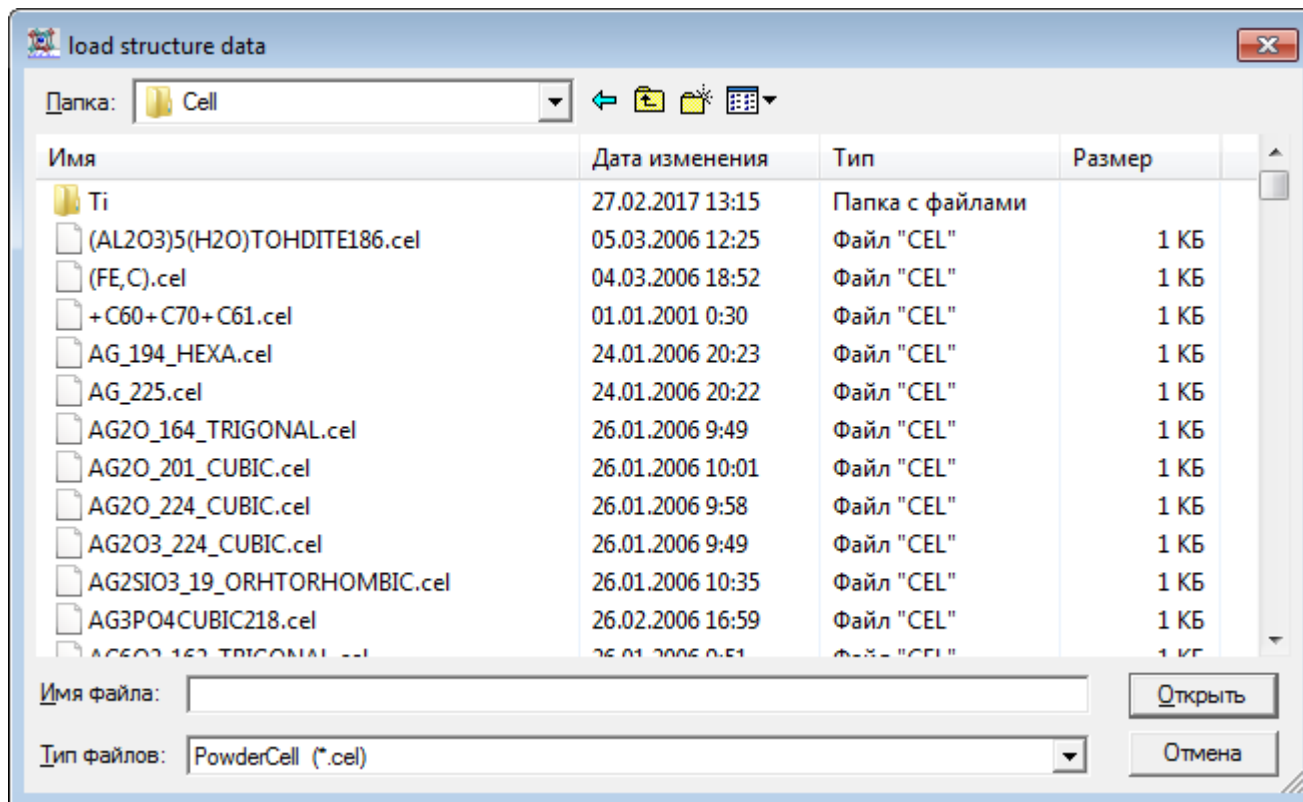
0,000

? Help X Cancel ✓ OK

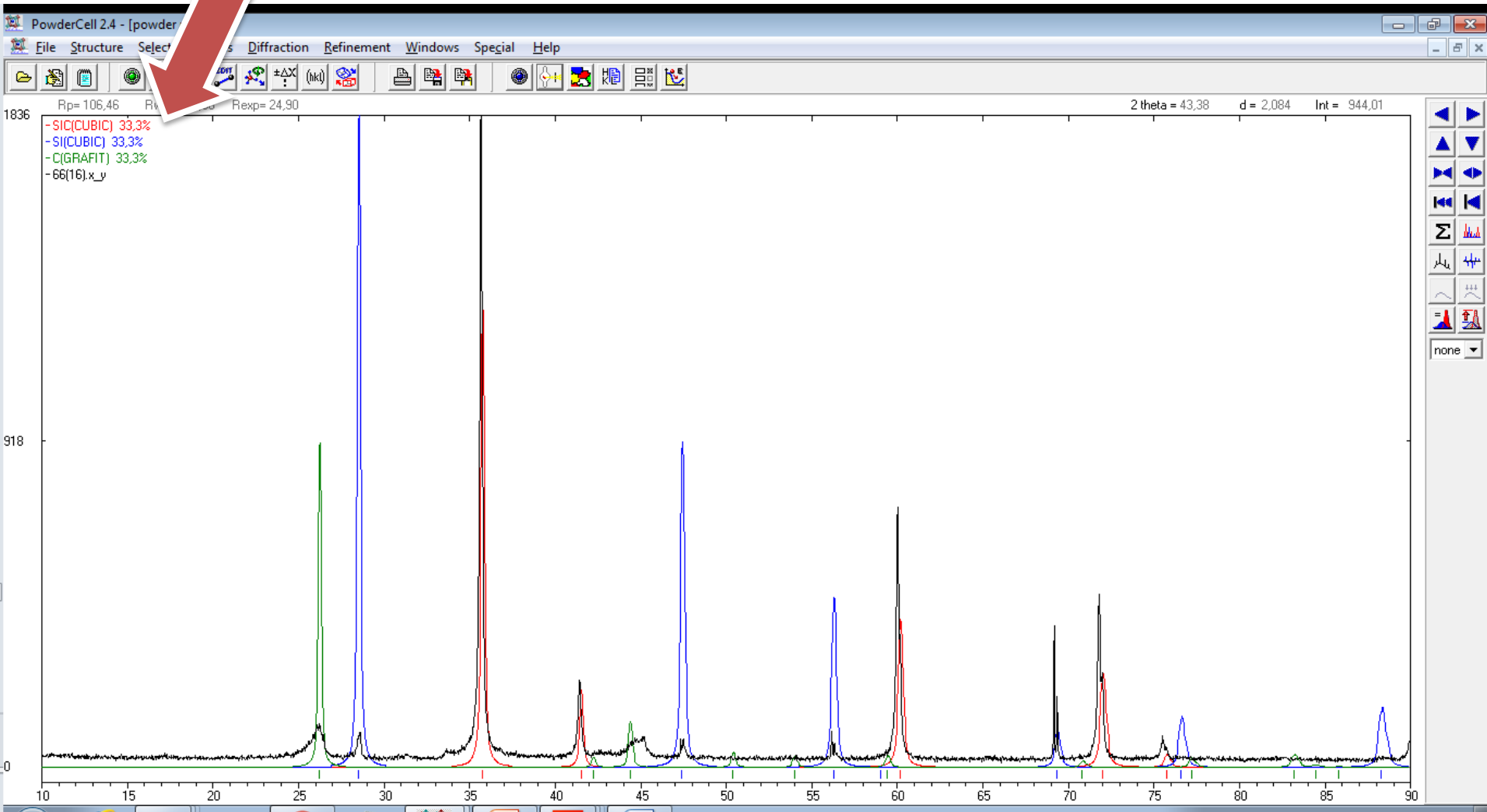
Загрузки кристаллических фаз



Формат фаз – .cel

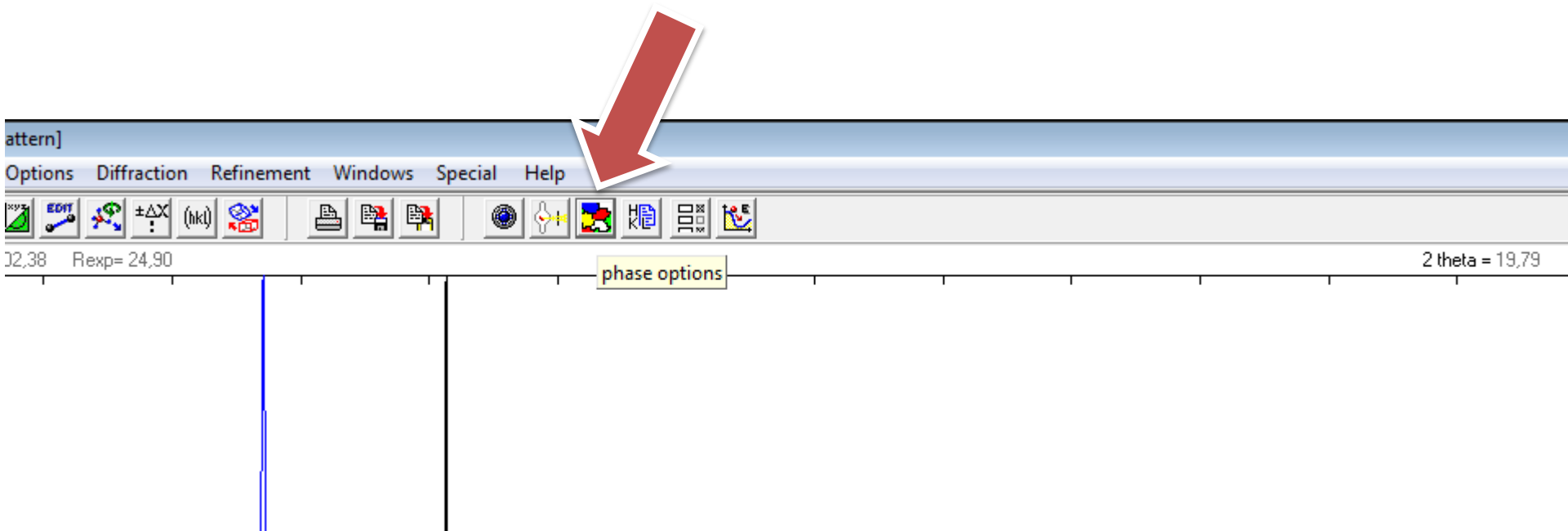


Все фазы загружены

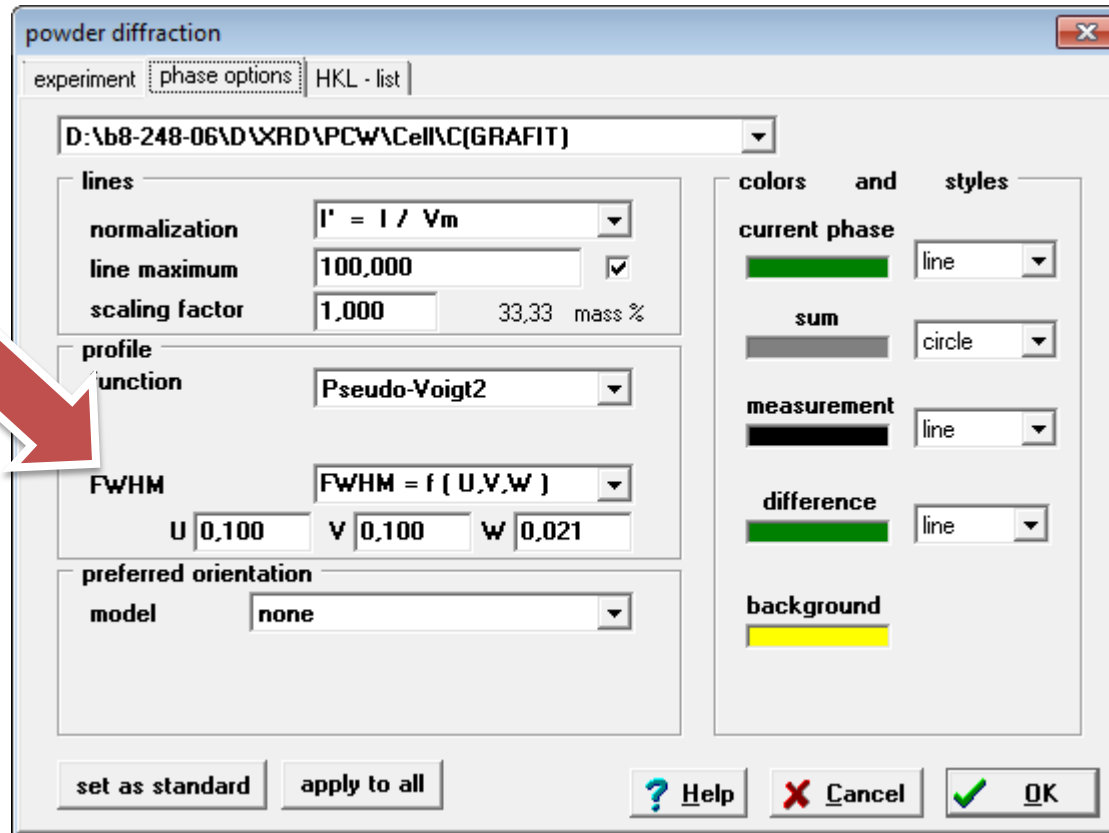


Phase options

Избирательно!!!



Phase options. FWHM



Полная ширина на уровне половинной амплитуды
(англ. **FWHM** — full width at half maximum)

Phase options. FWHM

powder diffraction

experiment phase options HKL - list

D:\b8-248-06\DXRD\PCW\Cel\K(GRAFIT)

lines

normalization $I' = I / V_m$

line maximum 100,000

scaling factor 1,000 33,33 ma

profile function Pseudo-Voigt2

FWHM $FWHM = f(U, V, W)$

U 0,025 V 0,035 W -0,005

preferred orientation model none

set as standard apply to all ? Help X Cancel ✓ OK

colors and styles

current phase

measurement circle

line

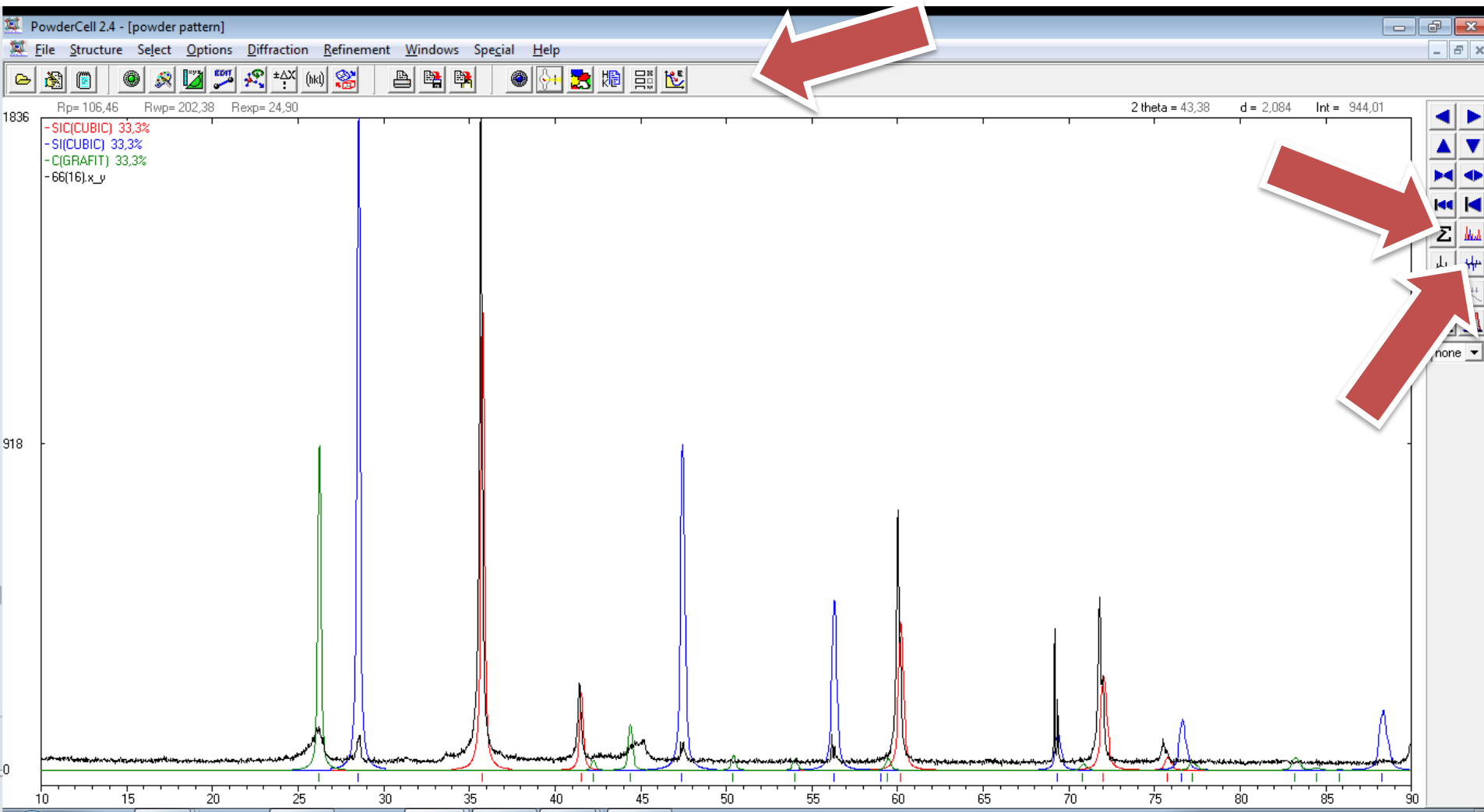
difference line

background

Более точные значения FWHM

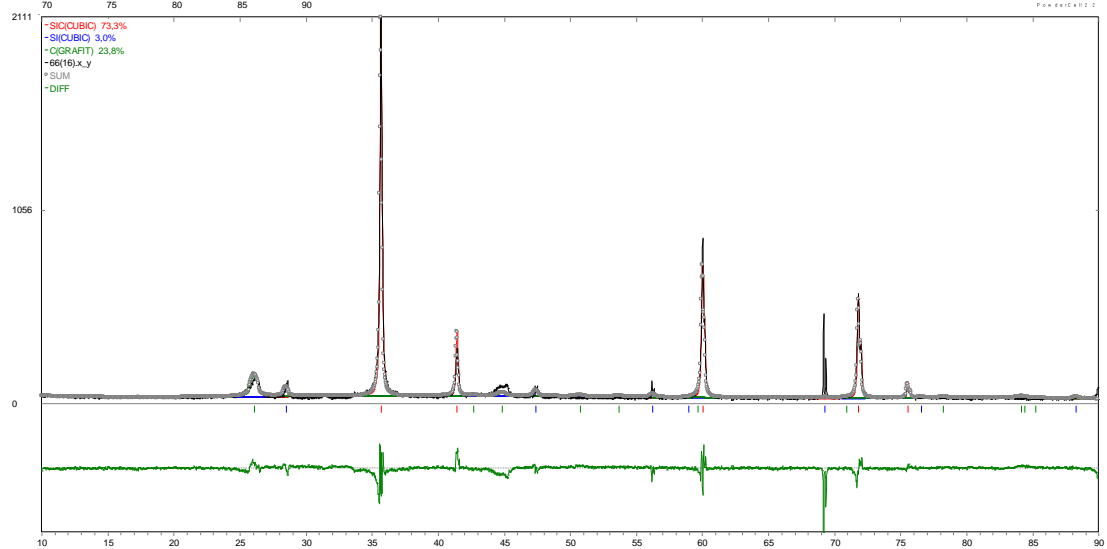
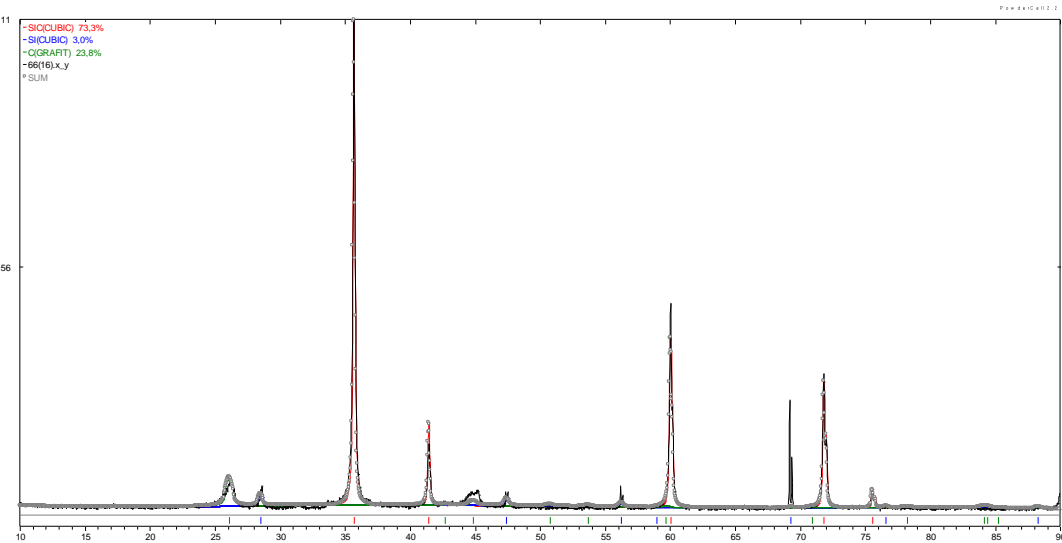
Применить ко всем фазам!!!

Расчет



**Start refinement (2 раза) + Show sum
+Show difference**

Расчет



**Start refinement (2 раза) + Show sum
+Show difference**

Расчет

Факторы расходимости

Копирование рабочей области

The screenshot shows the PowderCell 2.4 software interface. The menu bar includes File, Structure, Select, Options, Diffraction, Refinement, Windows, and Help. The toolbar contains various icons for file operations, editing, and analysis. The main window displays the following data:

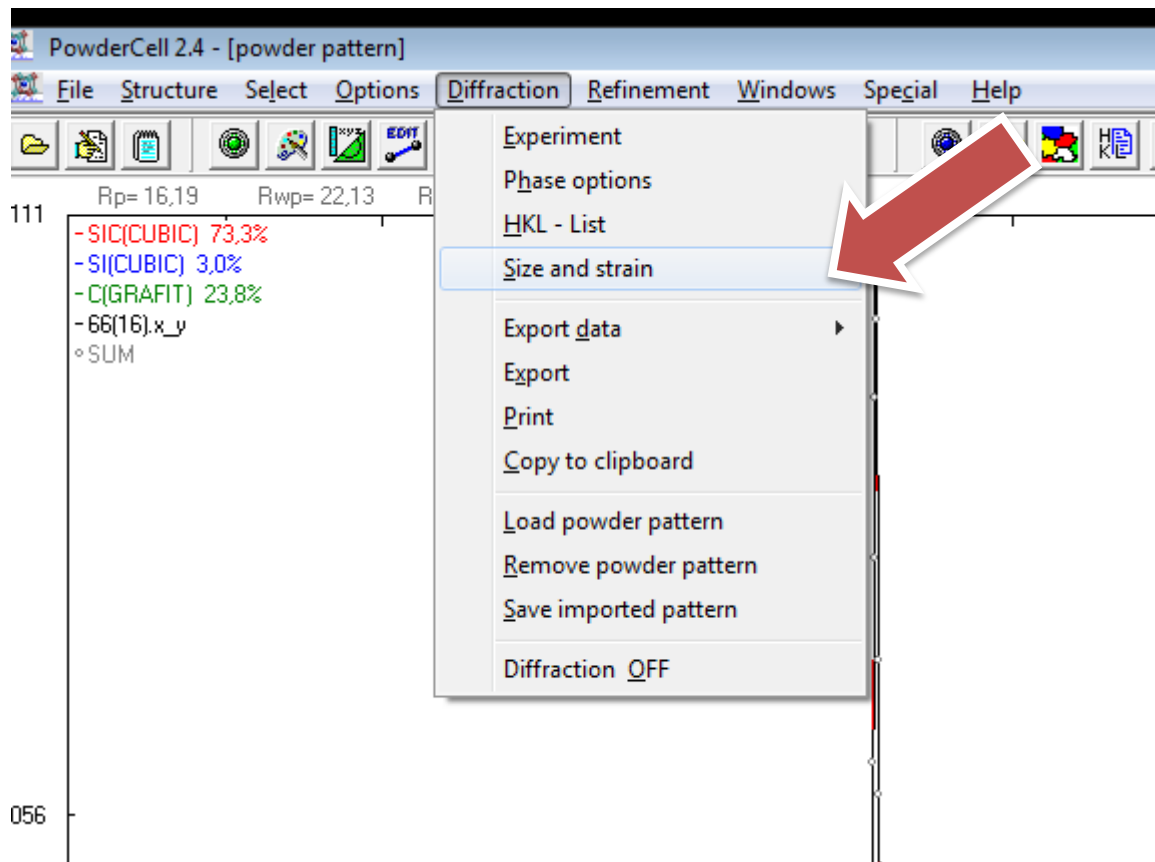
2111 Rp= 16,19 Rwp= 22,13 Rexp= 20,19

copy current window to clipboard

- Si(CUBIC) 73,3%
- Si(CUBIC) 3,0%
- C(GRAFIT) 23,8%
- 66(16).x_y
- oSUM
- DIFF

Содержание фаз

Определение ОКР и напряжений



Определение ОКР и напряжений

Значение микронапряжения, $\Delta d/d$

Выбор фазы

The software interface displays a table with the following data:

plane	size / nm		No. refl.	
all reflections	67,82	0,000444	5	<input checked="" type="radio"/>
1 0 0		0,000000	1	<input type="radio"/>
0 1 0		0,000000	0	<input type="radio"/>
0 0 1	00	0,000000	0	<input type="radio"/>
1 1	68,08	0,000473	2	<input type="radio"/>

Значение ОКР, нм

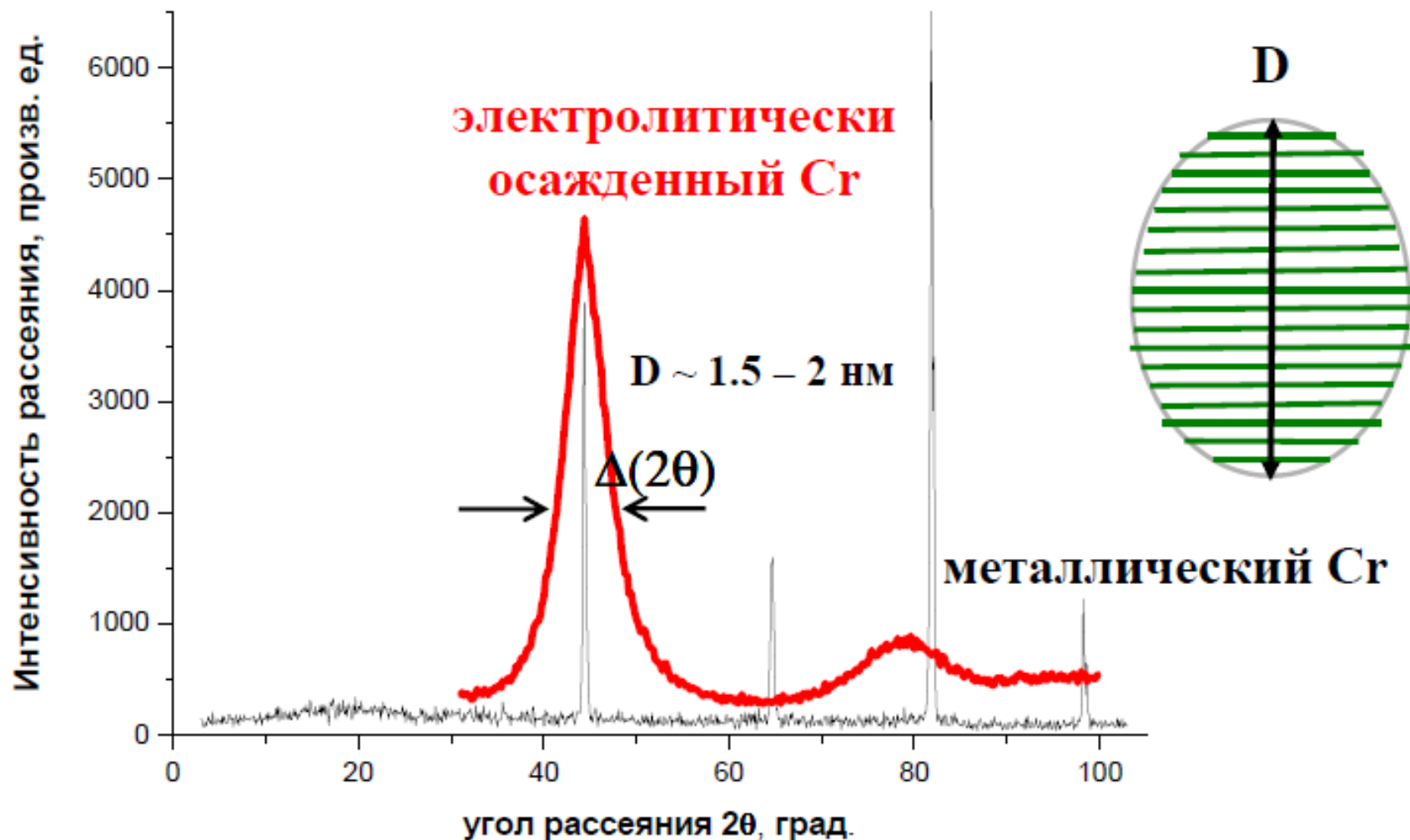
Go **Close**

«Полуширина» рефлекса: формула Шерера

$$\Delta(2\theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda/[D \cdot \cos\theta]$$

FWHM: full width at half maximum

$$\lambda(\text{Cu K}\alpha):$$
$$D(\text{\AA}) \sim 100/\Delta(2\theta)(\text{град})$$

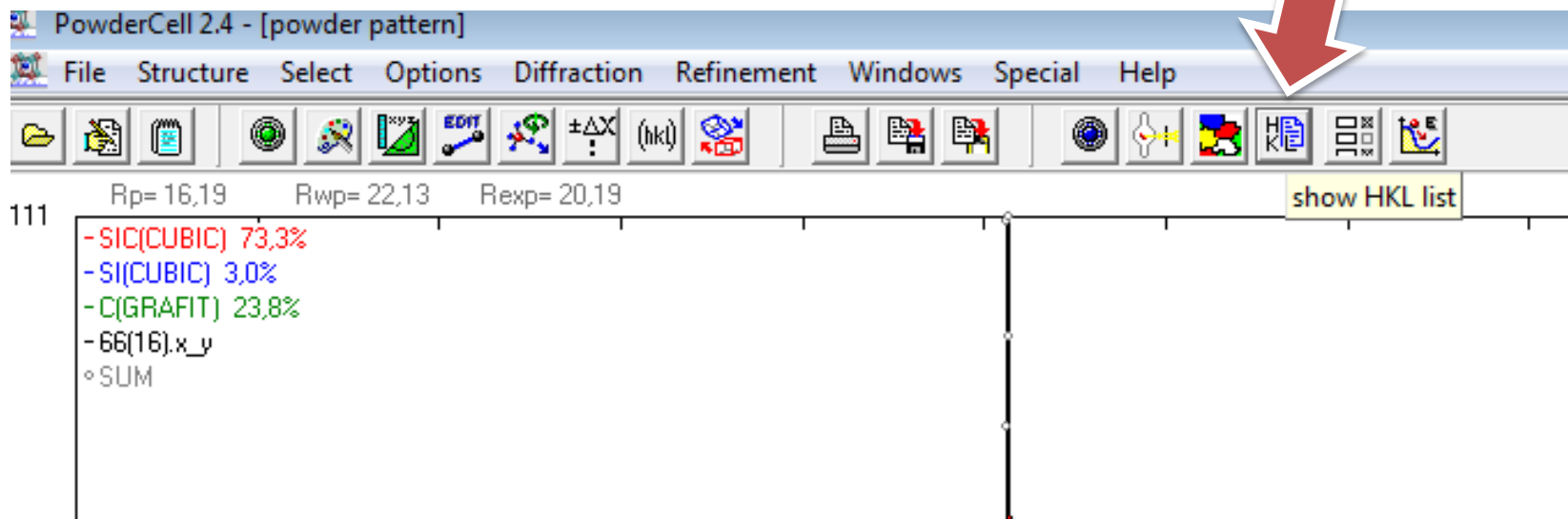


Формула Дебая-Шерера

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta},$$

где λ – длина монохроматической волны,
 b – ширина пика на половине высоты линии,
 θ – угол дифракции, d – размер ОКР.

HKЛ-лист



Межплоскостные расстояния

powder diffraction

experiment | phase options | HKL - list

D:\b8-248-06\DRD\PCW\Cel\K\SIC(CUBIC)

H	K	L	2θ / deg	d / E	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
1	1	1	35,668	2,51520	100,00	40,50	8	0,198
2	0	0	41,420	2,17822	18,00	23,31	6	0,203
2	2	0	60,015	1,54024	44,94	38,96	12	0,209
3	1	1	71,809	1,31352	33,54	28,47	24	0,202
2	2	2	75,543	1,25760	4,77	19,45	8	0,197

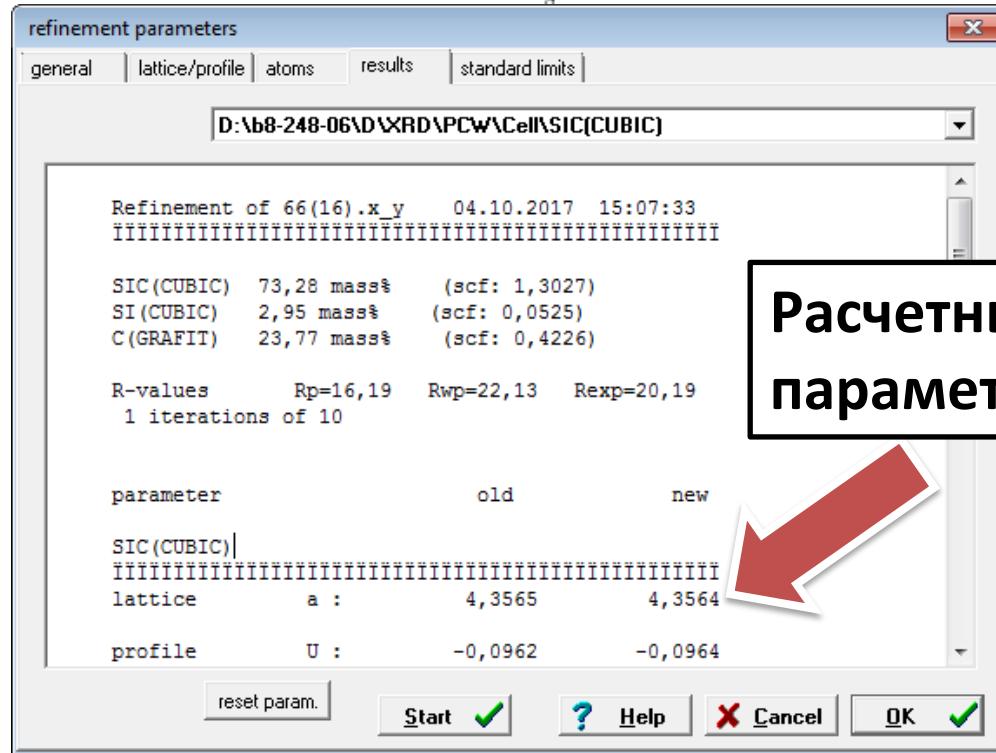
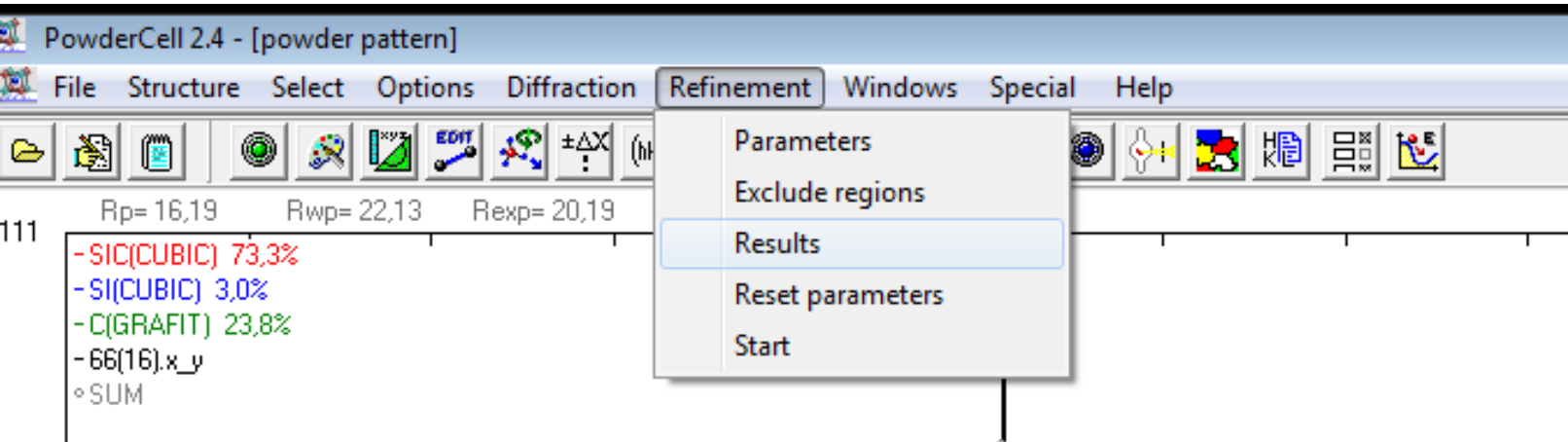
Phase angles:

? Help X Cancel ✓ OK

Расчетные межплоскостные расстояния

Соответствующая интенсивность

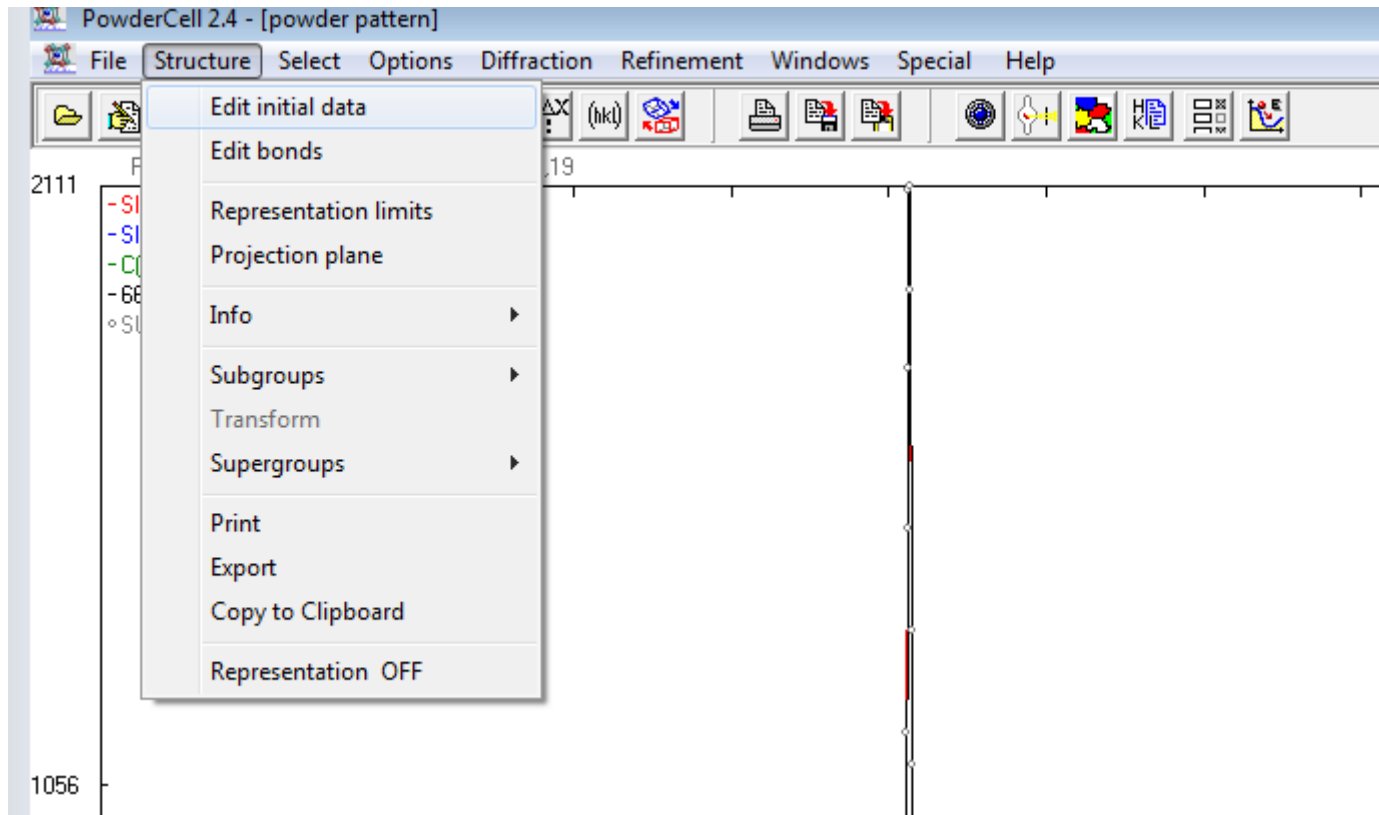
Результаты расчета



Расчетные
параметры решетки



Исходные данные кристаллических фаз



Номер
простр. группы

Выбор фазы

structure data

initial data

D:\b8-248-06\XD\XRD\PCW\Cell\SIC(CUBIC)

lattice constants

space-group No setting F -4 3 m atoms in cell: 8.0 (8 pos)

a	b	c	α	β	γ
<input type="text" value="4.3564"/>	<input type="text" value="4.3564"/>	<input type="text" value="4.3564"/>	<input type="text" value="90.0000"/>	<input type="text" value="90.0000"/>	<input type="text" value="90.0000"/>

cell vol: 82.199 E1 density: 3.240 g/cm3 mass: 160.389 mass abs coef: 3.156 cm2/g

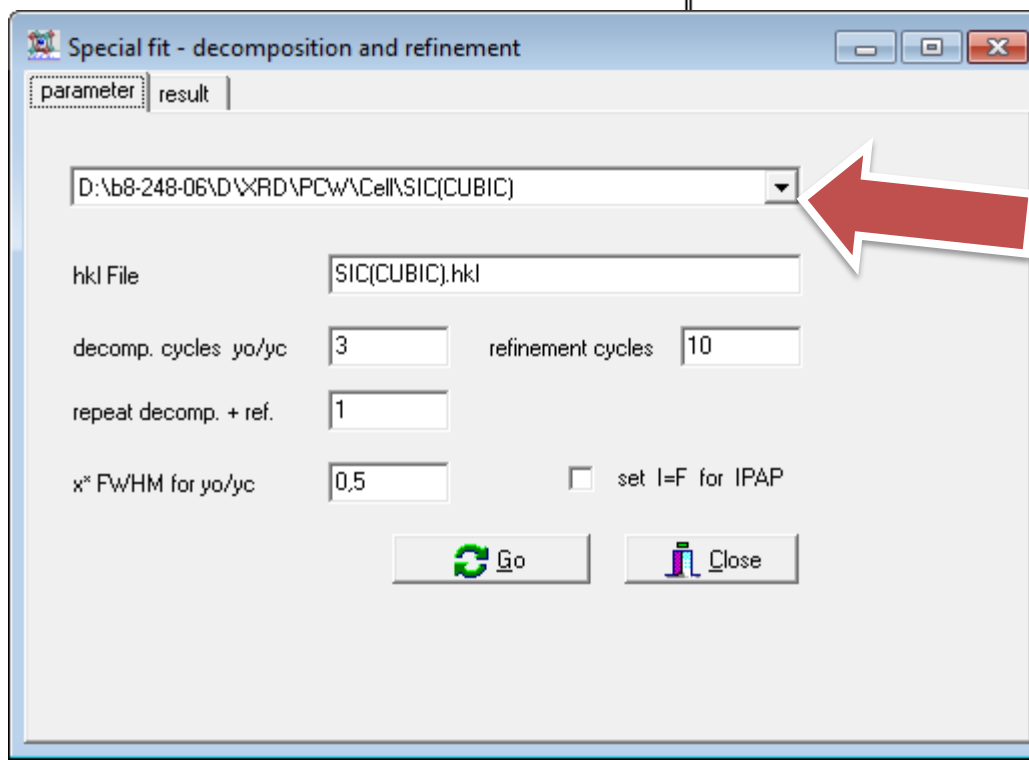
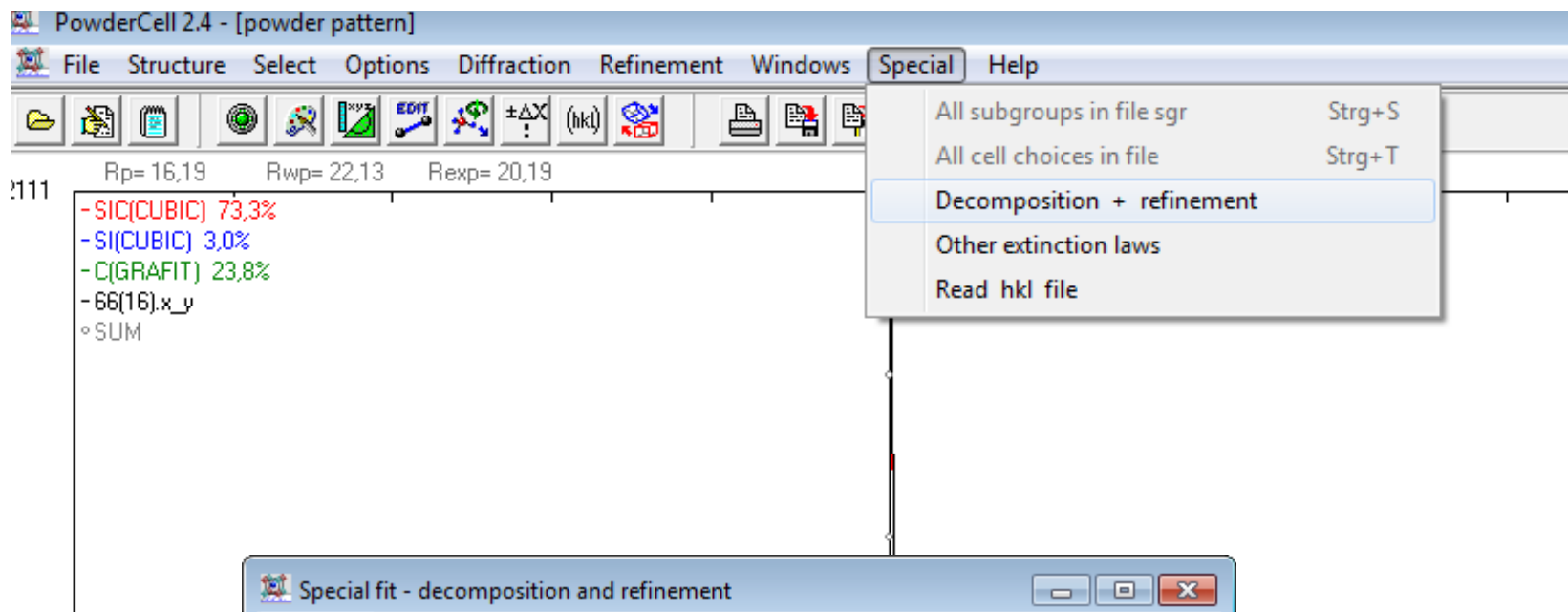
name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SOF	B (temp)
Si	14	Si	4a	0.	0.	0.		0.5000
C	6	C	4c	0.	0.	0.		0.5000

+ atom - atom comment ? Help X Cancel ✓ OK

Теоретические
параметры решетки

Тип решетки и
группа симметрии

Дополнительное уточнение



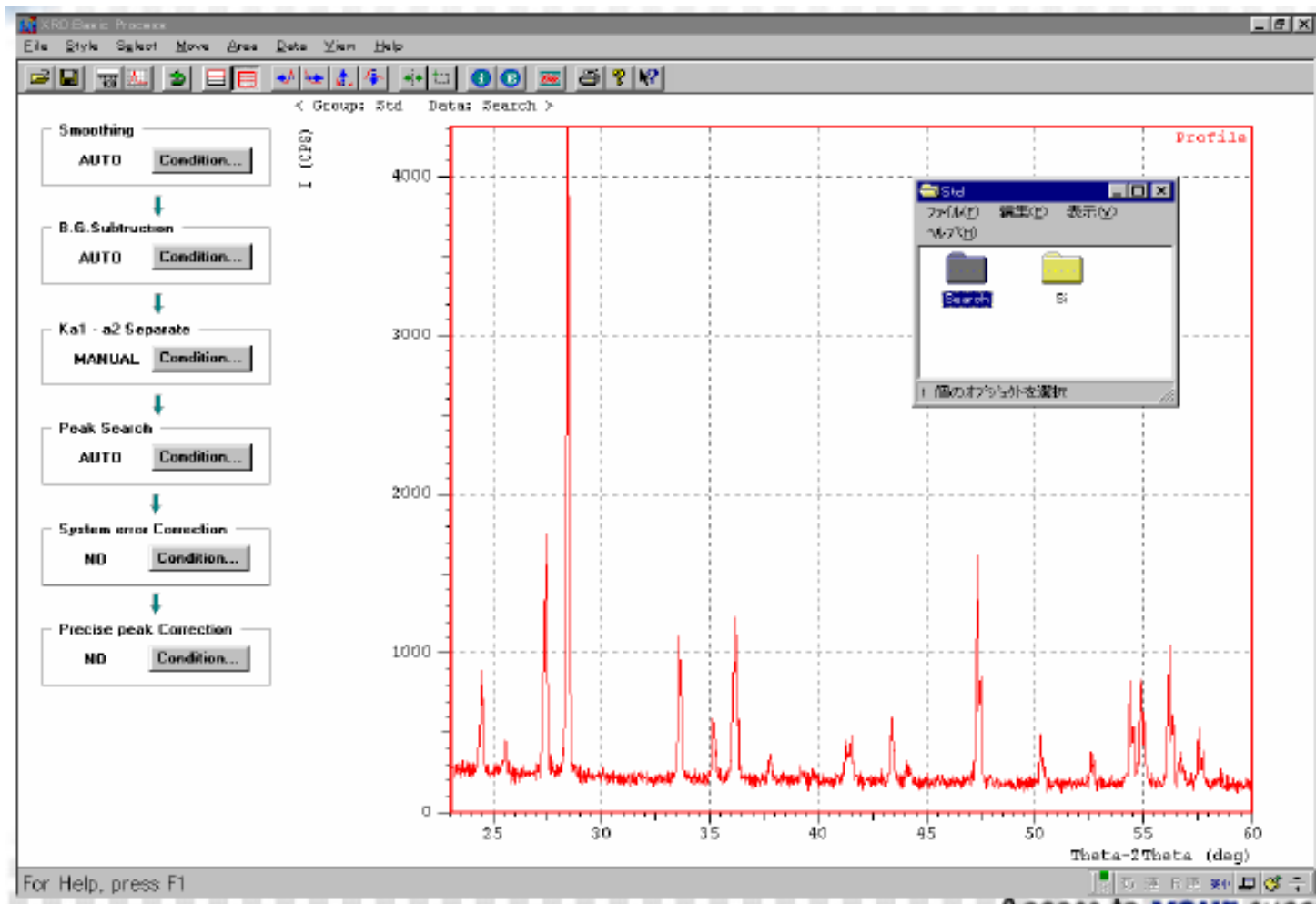
Выбор фазы

Определение корректности расчета

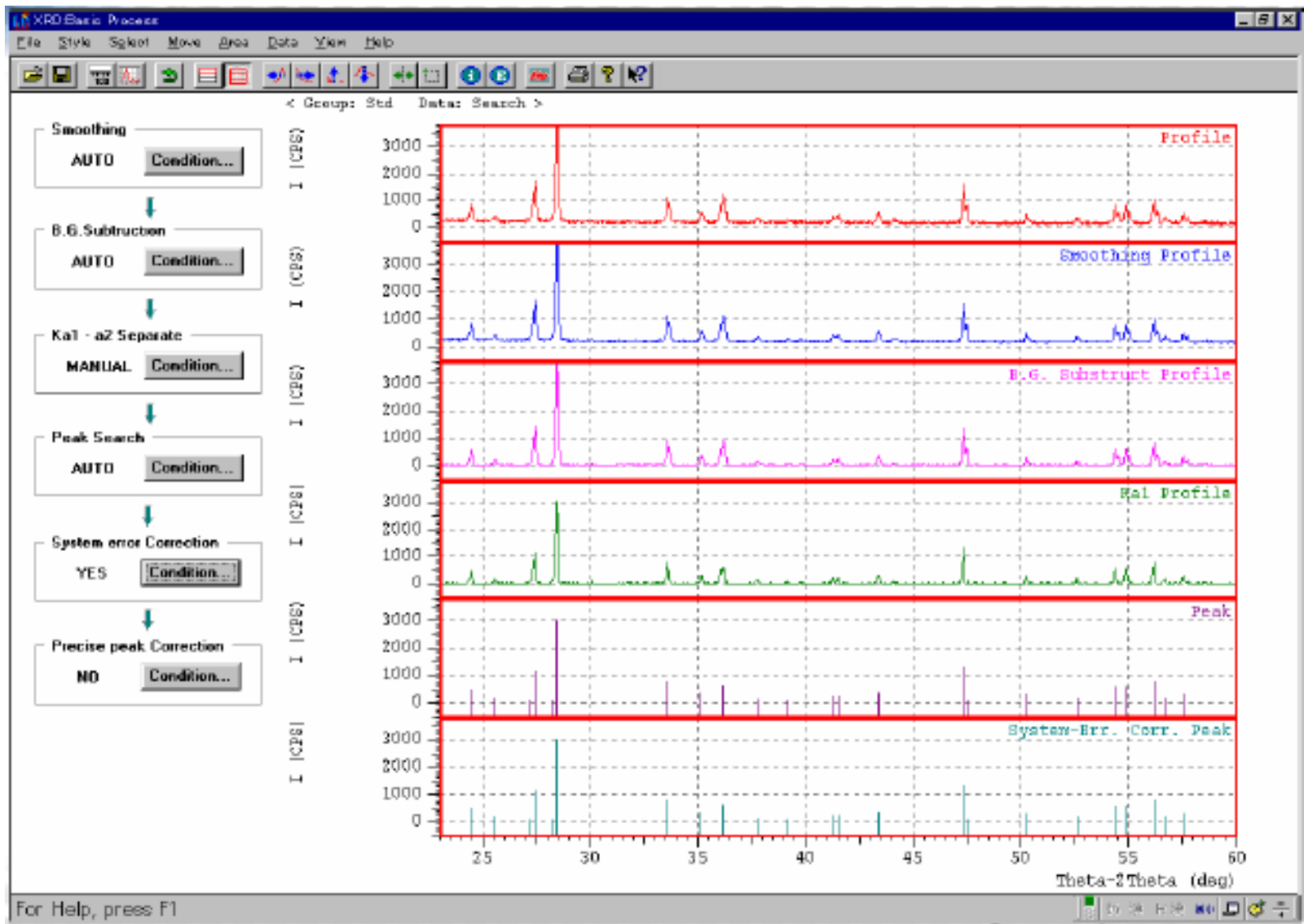
- 1) Наибольшее соответствие расчетной кривой экспериментальной дифрактограмме (визуальный метод)
- 2) Проверка корректности R-факторов сходимости (аналитический метод)

- 1) Величина R_{wp} составляет 2-10% для хороших результатов, ее типичные значения - 10-20%.
- 2) На практике допустимы различия до 20% между R_{EXP} и R_p .
- 3) Если в ходе расчета R_{wp} уменьшается, то уточнение в итоге будет успешным. В конце уточнения он не должен сильно меняться, а это означает, что минимум достигнут.
- 4) Чтобы оценить добротность соответствия s , необходимо сравнить конечные значения R_{wp} (the weighted profile R-factor – взвешенно профильный R-фактор) с ожидаемым значением ошибки (the expected value of the error – R_{EXP}).
- 5) $R_{wp} < 0,1$ соответствуют приемлемому уточнению со средней составной фазой. Для сложной фазы (моноклинной и триклинной) значение $< 0,15$ является хорошим. Для высокосимметричного соединения (кубического) с несколькими пиками значение $< 0,08$ становится приемлемым
- 5) χ^2 никогда не должен опускаться ниже 1 или, что то же самое, наименьшее R_{wp} должно быть меньше R_{exp}

Встроенные возможности дифрактометра



Basic process



Basic process

01_03_01.xps - Средство просмотра XPS



Файл ▾ Разрешения ▾ Подписи ▾



*** Basic Data Process ***

Group : TPU
Data : 01_03_01

Strongest 3 peaks

no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	10	40.2276	2.23999	100	0.17690	3629	23622
2	7	35.6047	2.51951	59	0.17490	2149	13902
3	11	48.2650	1.88407	58	0.17920	2116	14434

Peak Data List

peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	25.4951	3.49096	4	0.60000	130	3026
2	25.9444	3.43151	10	0.56460	366	4834
3	26.1840	3.40065	8	0.00000	303	0
4	26.4536	3.36660	5	0.27540	195	3615
5	31.4712	2.84035	26	0.17660	934	6164
6	34.4106	2.60416	5	0.29790	170	1686
7	35.6047	2.51951	59	0.17490	2149	13902
8	37.9613	2.36834	6	0.19980	220	1675
9	39.4804	2.28064	22	0.24220	810	7326
10	40.2276	2.23999	100	0.17690	3629	23622
11	48.2650	1.88407	58	0.17920	2116	14434
12	52.2104	1.75060	4	0.23140	130	1218
13	58.2220	1.58334	19	0.17410	695	4638
14	63.9893	1.45383	15	0.17800	532	3757
15	65.7441	1.41922	4	0.17570	157	1107
16	69.6393	1.34905	5	0.22490	180	1669
17	73.1305	1.29302	52	0.19510	1872	13120
18	73.4386	1.28835	4	0.12120	163	1645
19	75.4576	1.25882	8	0.18940	276	2918
20	77.0823	1.23628	14	0.17950	523	3899
21	84.0404	1.15074	12	0.18840	452	3411
22	86.9654	1.11940	13	0.18400	465	3574



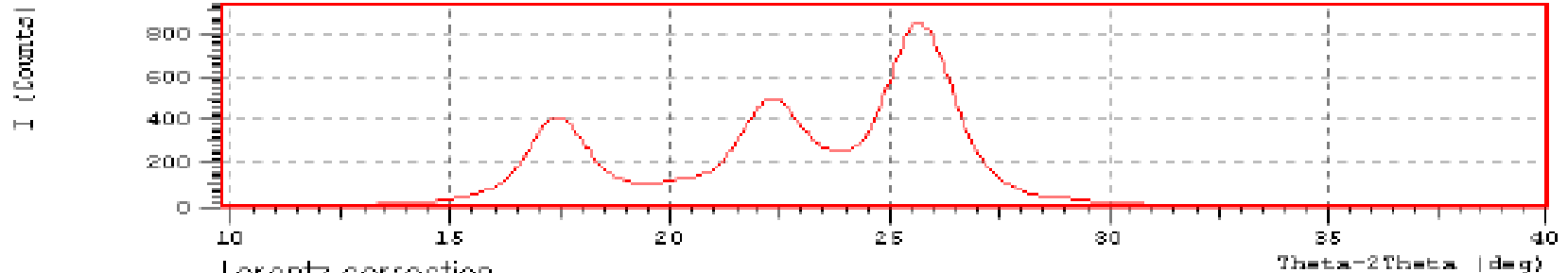
Crystallinity Measurement

<Group> Orient

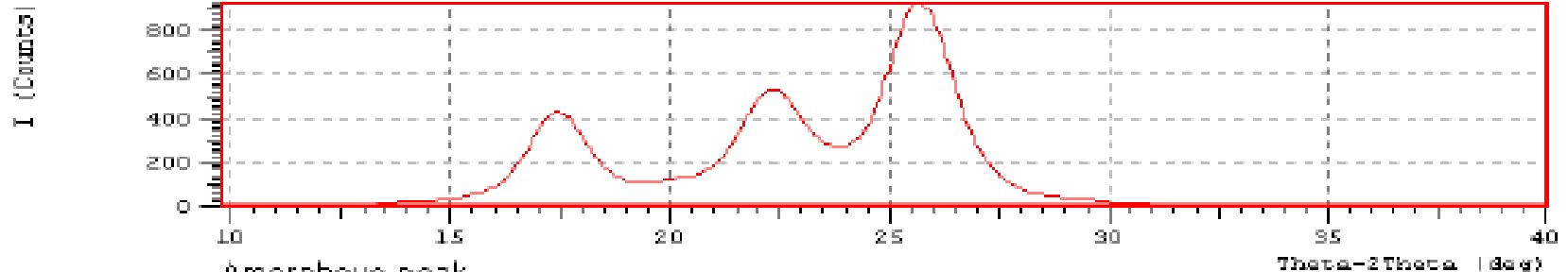
<Data> PET

Mesurment of Crystallinity of PET Fiber Sample

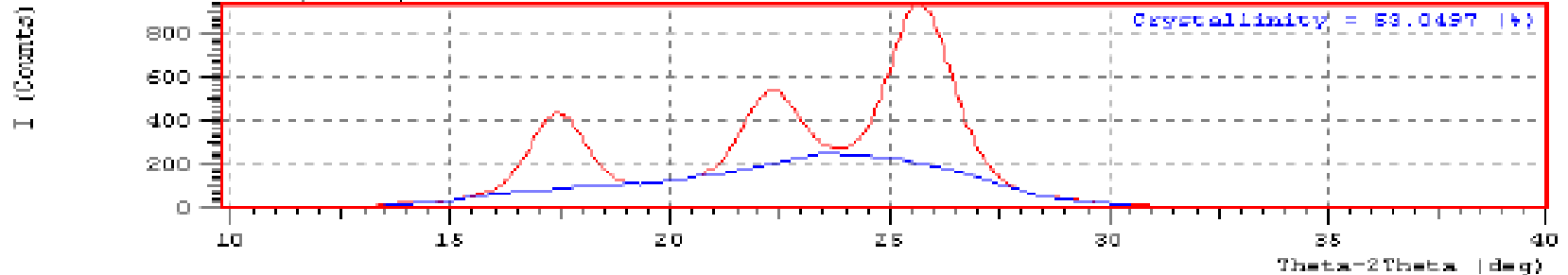
Profile data



Lorentz correction



Amorphous peak



Основные данные структурно-фазового анализа

Фаза	Эксперимент	Si:C	Содержание, % (по массе)	Параметр решетки, Å	
				эксперимент	по базе данных PDF4+
gC	1	2,5:1	19,3	$a = 2,4295$	$a = 2,4700$
				$c = 6,7954$	$c = 6,7900$
	2	3,0:1	4,9	$a = 2,3752$	$a = 2,4700$
				$c = 6,7908$	$c = 6,7900$
C-Onions	1	2,5:1	4,8	$a = 2,4591$	$a = 2,4700$
				$c = 7,0088$	$c = 6,9700$
	2	3,0:1	3,0	$a = 2,5034$	$a = 2,4700$
				$c = 6,7908$	$c = 6,9700$
β -SiC	1	2,5:1	73,0	$a = 4,3487$	$a = 4,3480$
	2	3,0:1	79,0	$a = 4,3552$	$a = 4,3480$
cSi	1	2,5:1	3,0	$a = 5,4054$	$a = 5,4190$
	2	3,0:1	13,2	$a = 5,4100$	$a = 5,4190$

Дефекты кристаллов

Дефектами кристалла называют нарушение трансляционной симметрии кристалла (идеальной периодичности кристаллической решетки).

Различают несколько разновидностей дефектов по размерности:

- нульмерные (точечные)
- одномерные (линейные)
- двумерные (плоские)
- трехмерные (объемные)

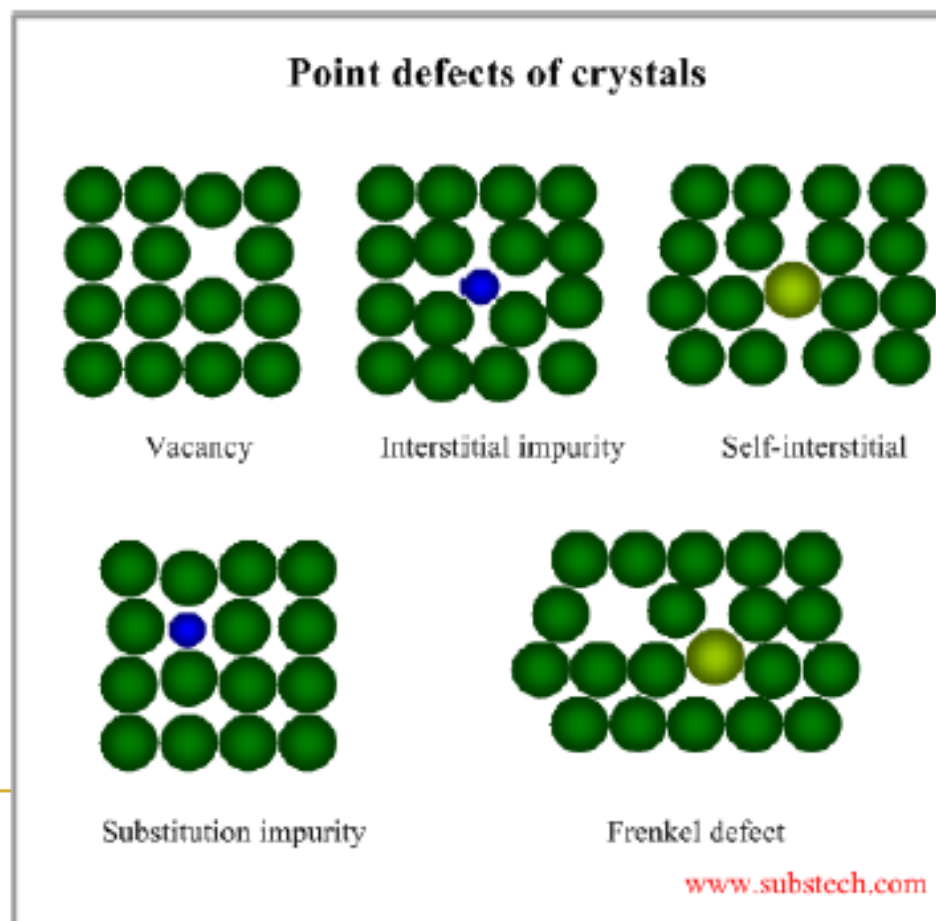
Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки.

Дефекты кристаллов

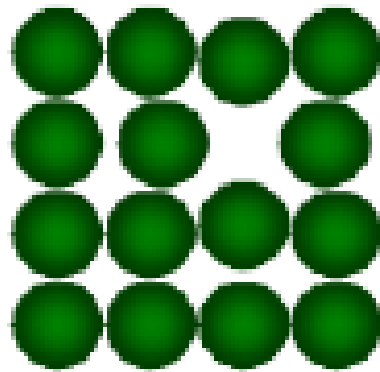
Нульмерные дефекты.

К точечным дефектам кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями.

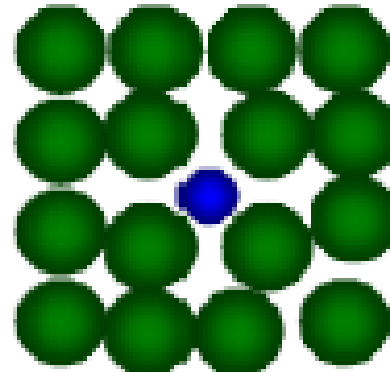
Вакансия – свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки



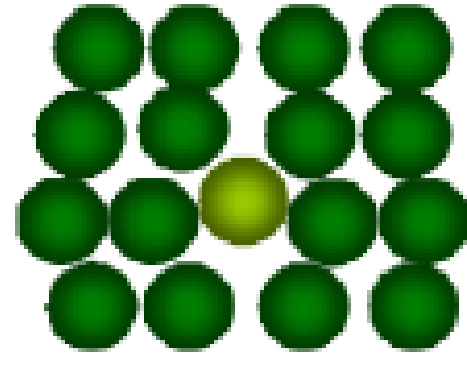
Point defects of crystals



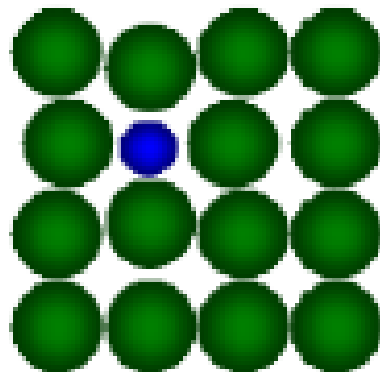
Vacancy



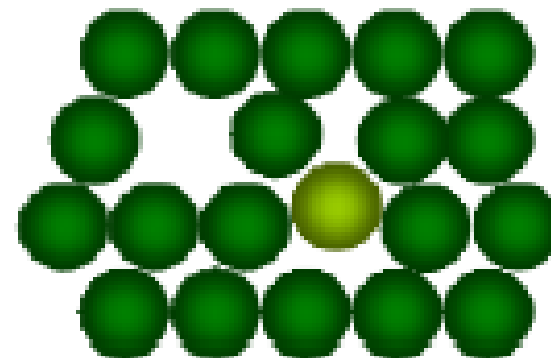
Interstitial impurity



Self-interstitial



Substitution impurity



Frenkel defect

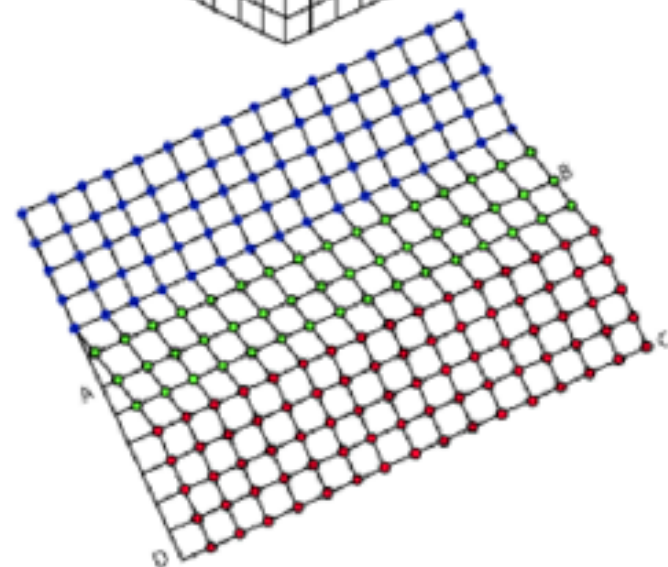
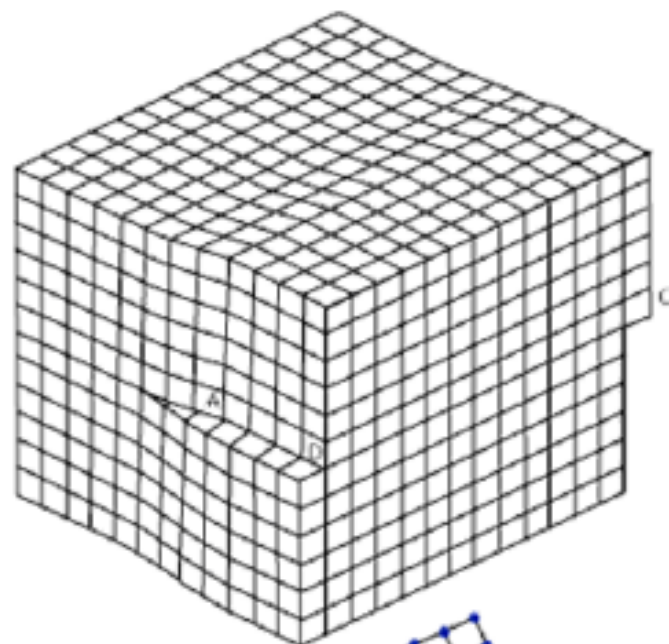
Дефекты кристаллов

Одномерные дефекты.

В реальных кристаллах некоторые атомные плоскости могут обрываться. Края таких оборванных (лишних) плоскостей образуют краевые дислокации.

Существуют также винтовые дислокации, связанные с закручиванием атомных плоскостей в виде винтовой лестницы.

Иногда линейные дислокации образуются из скопления точечных дефектов, расположенных цепочками.

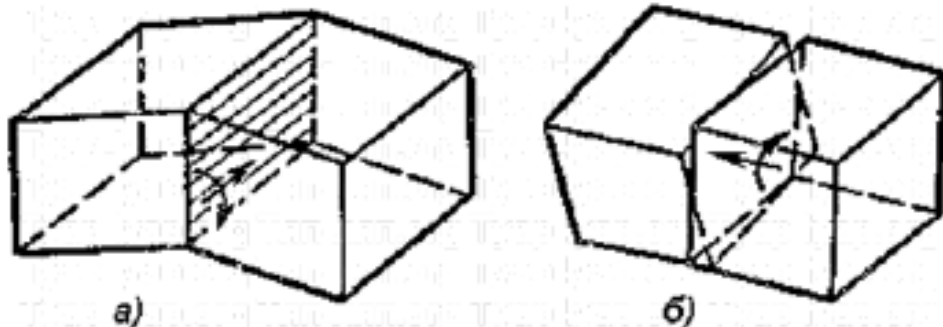


Дефекты кристаллов

Двумерные дефекты.

Граница зерен - это поверхность, по обе стороны от которой кристаллические решетки различаются пространственной ориентацией. Эта поверхность является двумерным дефектом, имеющим значительные размеры в двух измерениях, а в третьем - его размер соизмерим с атомным.

Двумерными дефектами являются границы между участками кристалла, повернутыми на разные (малые) углы по отношению друг к другу; границы двойников.



Дефекты кристаллов

Трёхмерные дефекты.

Объёмные дефекты. К ним относятся скопления вакансий, образующие поры, каналы и трещины; частицы, оседающие на различных дефектах (декорирующие), например пузырьки газов, пузырьки маточного раствора; скопления примесей в виде секторов и зон роста.

Происхождение — нарушение режимов роста кристалла, распад пересыщенного твердого раствора, загрязнение образцов. В некоторых случаях объёмные дефекты специально вводят в материал, для модификации его физических свойств.

Двойникование кристаллов

Двойникование кристаллов – это закономерное непараллельное срастание кристаллических индивидов одного минерала, связанных друг с другом осью или плоскостью симметрии, которых нет в одиночных кристаллах.



**САМОЕ ВАЖНОЕ В РЕНТГЕНОФАЗОВОМ
АНАЛИЗЕ – ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ!!!**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!