

Львівський національний університет
імені Івана Франка
Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії



VIII Школа-симпозіум молодих науковців

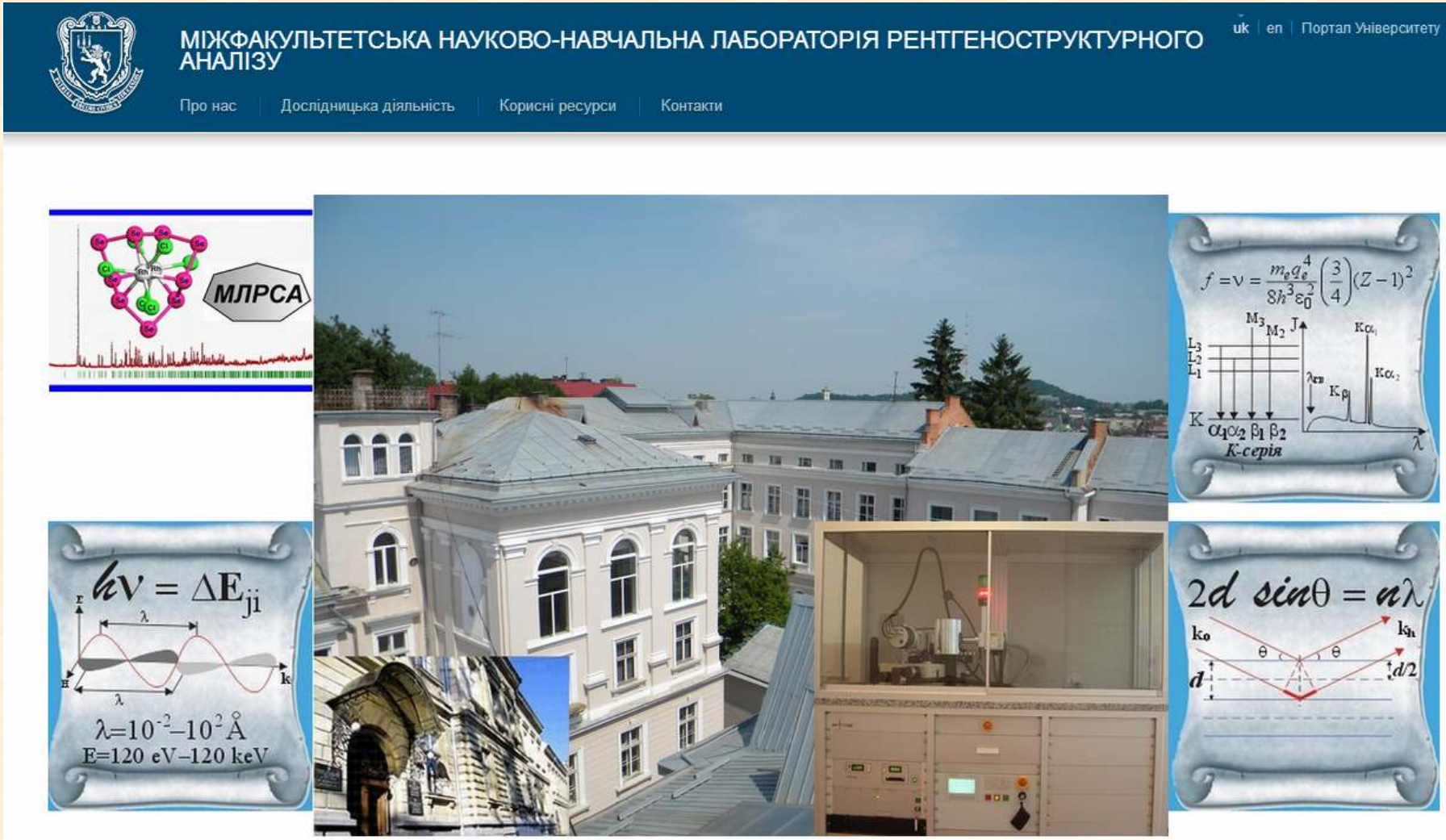
“МІКРОСТРУКТУРНІ ЕФЕКТИ В МАТЕРІАЛАХ”

П.Ю. Демченко

м. Львів, 02–03.XII.2021

ЕТАПИ РОБОТИ
для рентгенівської дифрактометрії (метод полікристалу)

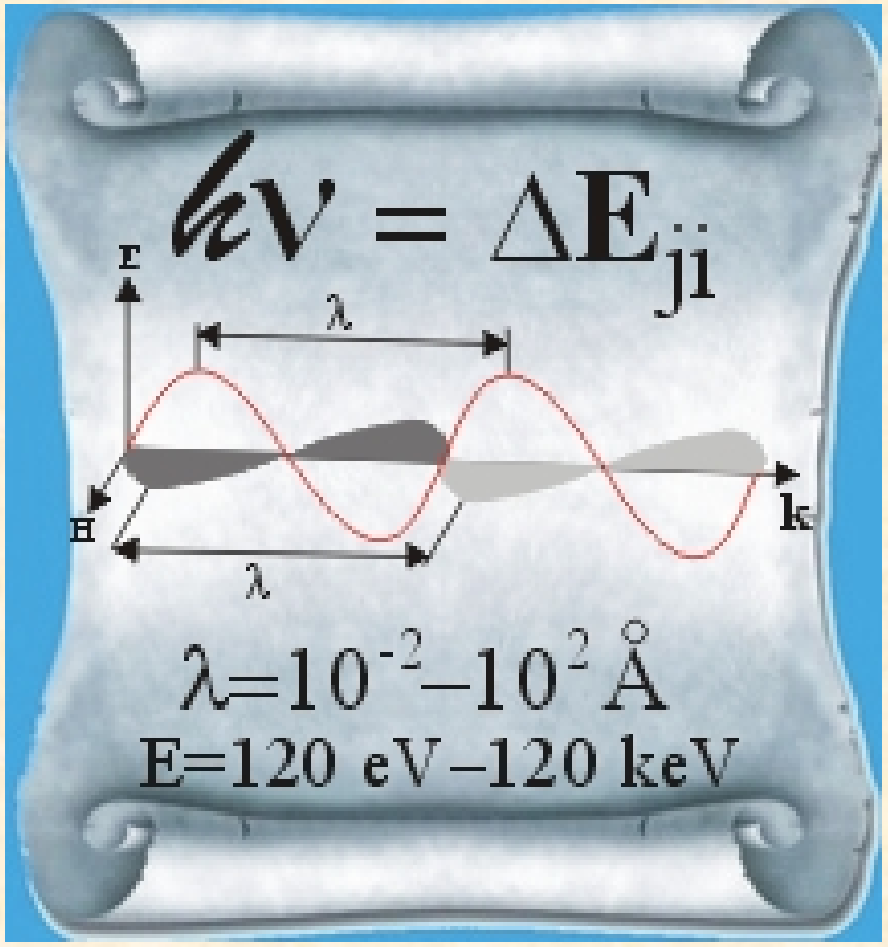
- Підготовка полікристалічного зразка до зйомки
- Зйомка зразка на дифрактометрі
- Первинна обробка дифракційного масиву: корекція на фон, поглинання, “сгладжування” дифрактограми – при потребі.
- Індексування дифрактограми
- Ідентифікація фаз методом рентгенівського фазового аналізу (РФА)
- Рентгеноструктурний аналіз (РСА): Розшифровка кристалічної структури речовини із невідомою структурою / уточнення кристалічної структури методом Рітвельда



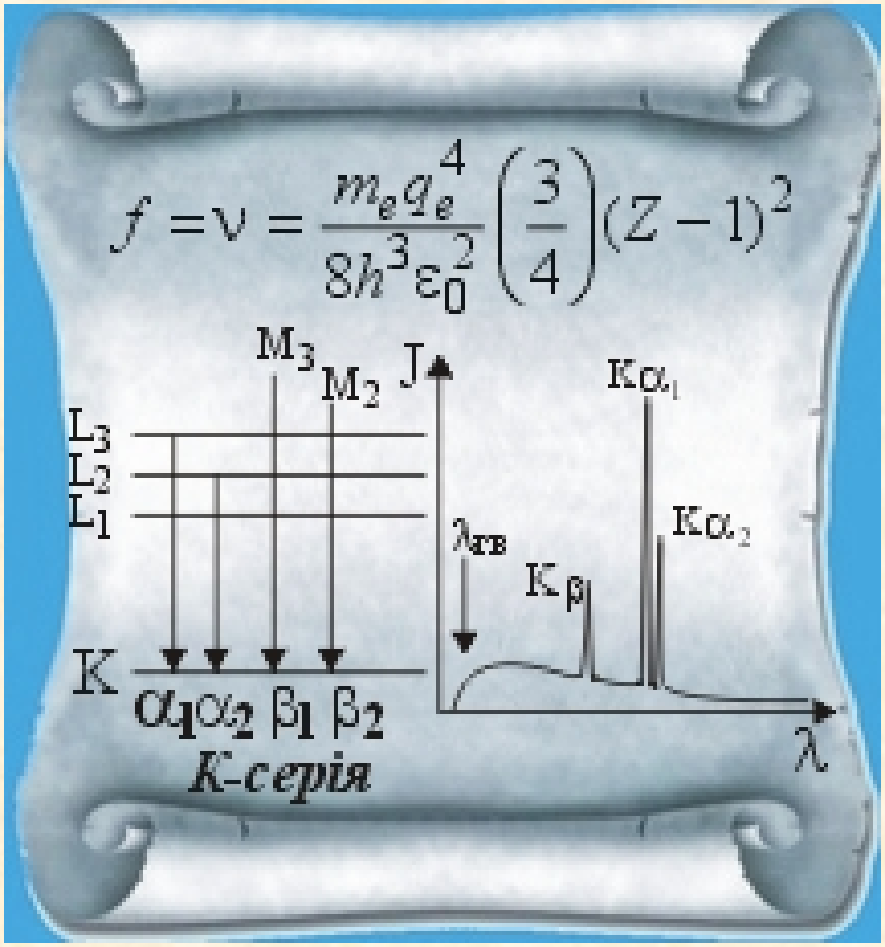
https://labs.lnu.edu.ua/x-ray-structure-analysis/

РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ (МЕТОД ПОЛІКРИСТАЛУ)

Фундаментальні відомості

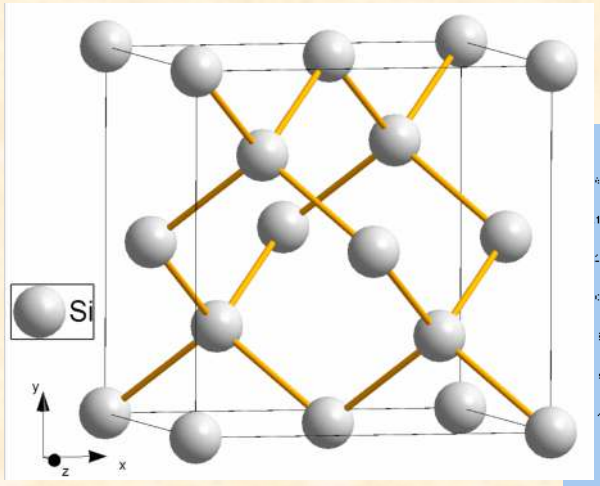


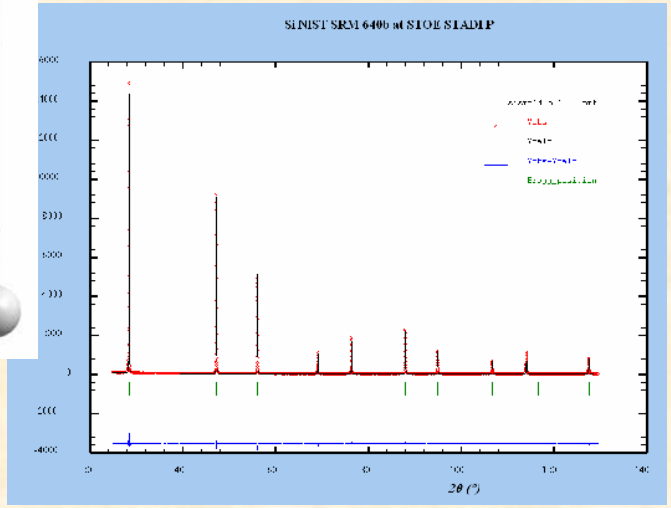
Рентгенівське випромінювання – електромагнітна хвиля

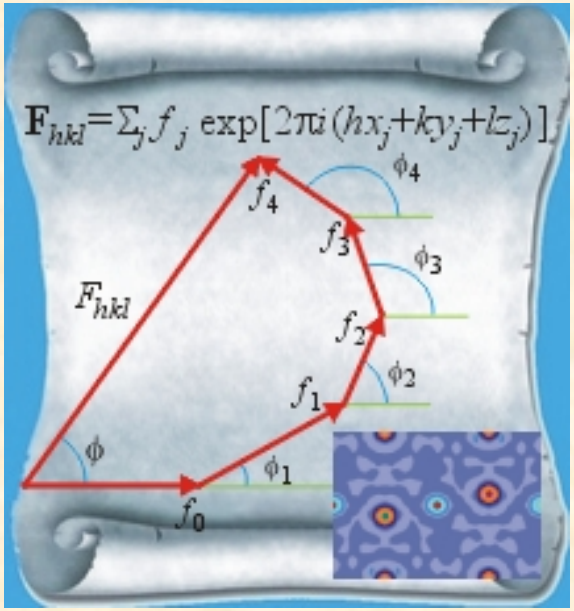


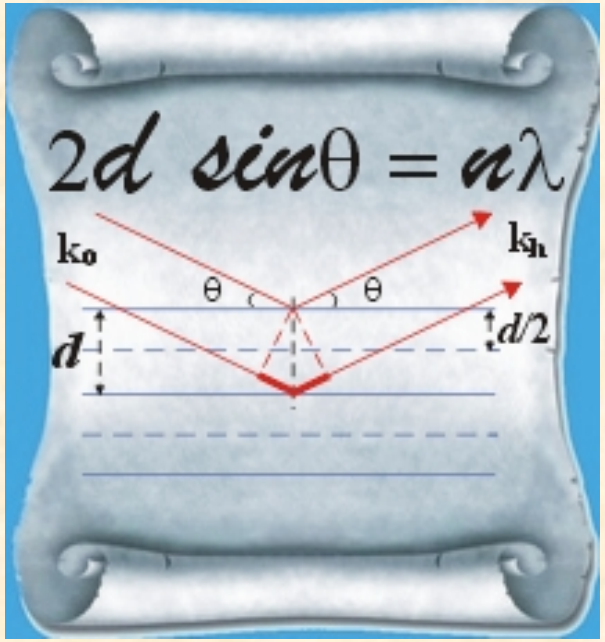
Виникає внаслідок зіткнення електронів, що виходять із катоду із великими швидкостями, з матеріалом аноду рентгенівської трубки

РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ (МЕТОД ПОЛІКРИСТАЛУ)









Кожна речовина у кристалічному стані дає свою власну, індивідуальну дифракційну картину, яка є 1D-проекцією у випадку полікристалічного зразка.
Ідентифікація речовини – рентгенівський фазовий аналіз **(РФА)**
Розшифровка та уточнення кристалічної структури – рентгеноструктурний аналіз **(РСА)**

ТИПОВІ СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ МЕТОДУ ПОЛІКРИСТАЛУ

Комплекс “STOE Transmission Diffractometer System STADI P”
(**ST**OE **A**UTOMATED **DI**FFRACTOMETER FOR **P**OWDER)

ГЕОМЕТРІЯ ДЕБАЯ–ШЕРРЕРА, МОДИФІКОВАНА ГІНЬЄ (на проходження)





STOE & Cie GmbH
Hilpertstraße 10
D 64295 Darmstadt

Рік заснування – 1887
Перші прилади – оптичні гоніометри

Полікристальний дифрактометр ДРОН-4.07
ГЕОМЕТРІЯ БРЕГГА–БРЕНТАНО (на відбиття)

ТИПОВІ СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ МЕТОДУ ПОЛІКРИСТАЛУ

- **система замкненої циркуляції та охолодження** (агент - дистильована H_2O)
- **системний блок з керуючою програмою** “WinXPOW”.







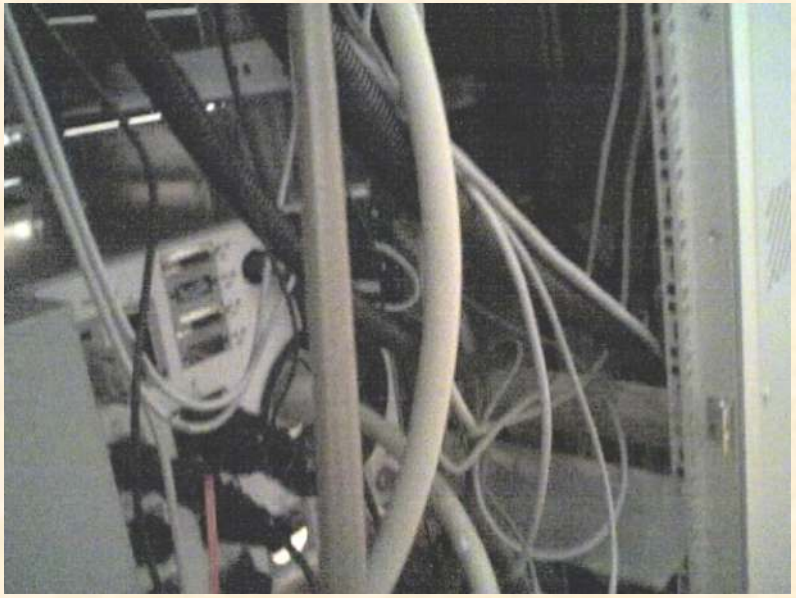
ТИПОВІ СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ МЕТОДУ ПОЛІКРИСТАЛУ



- **Високовольтний автоматичний генератор**

  Seifert ID3003

  U_{max} = 60 kV
  I_{max} = 80 mA
  P_{max} = 3500 W
  Робочий режим:
  U = 40 kV, I = 40 mA

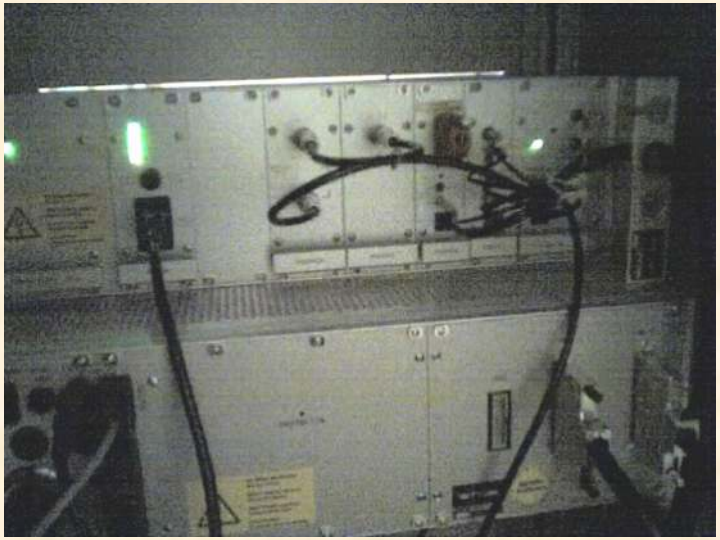


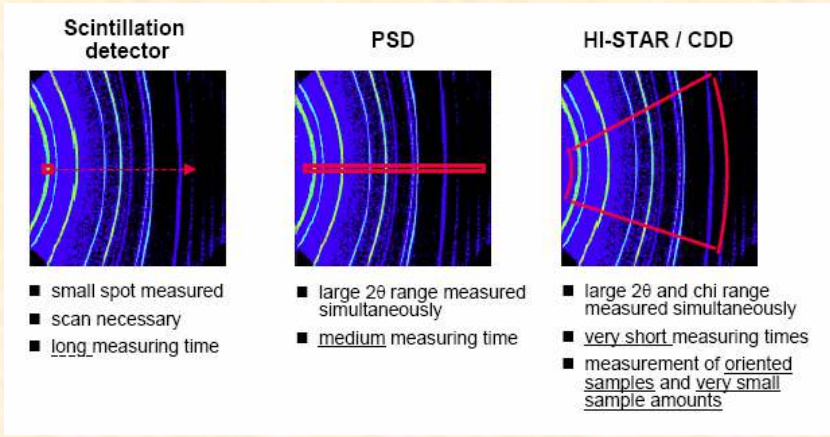


ТИПОВІ СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ МЕТОДУ ПОЛІКРИСТАЛУ

- **Детектор**









Інтерфейс дифрактометра та лінійного позиційно-чутливого детектора (linear Position Sensitive Detector, PSD)

ТИПОВІ СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ МЕТОДУ ПОЛІКРИСТАЛУ

- **Джерело іонізуючого випромінювання** – рентгенівська трубка на 2 вікна

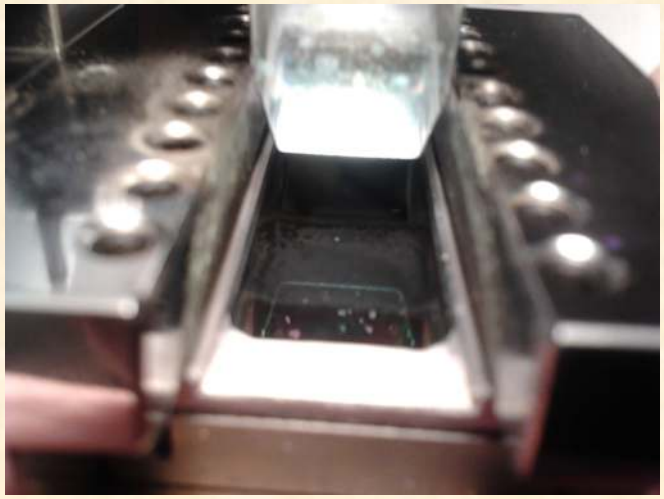


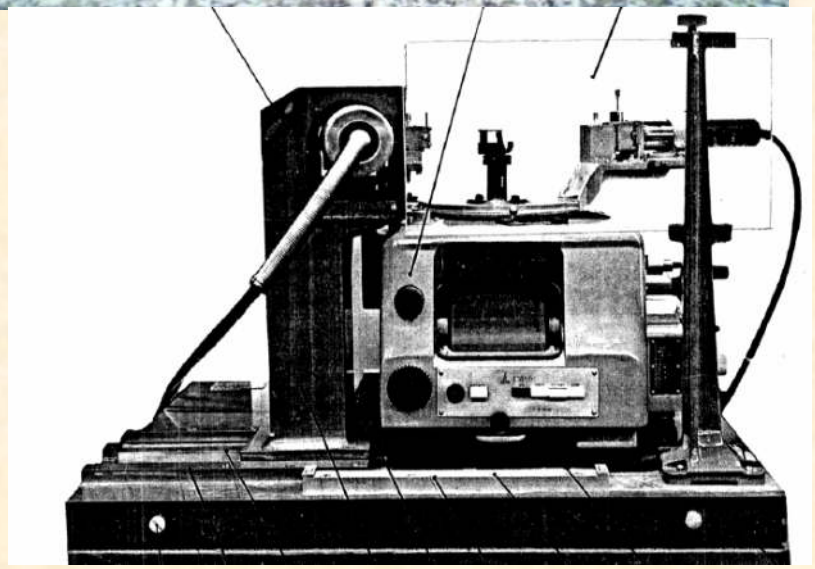
- **Гоніометр**



- Зігнутий Ge-монохроматор типу Іоганна

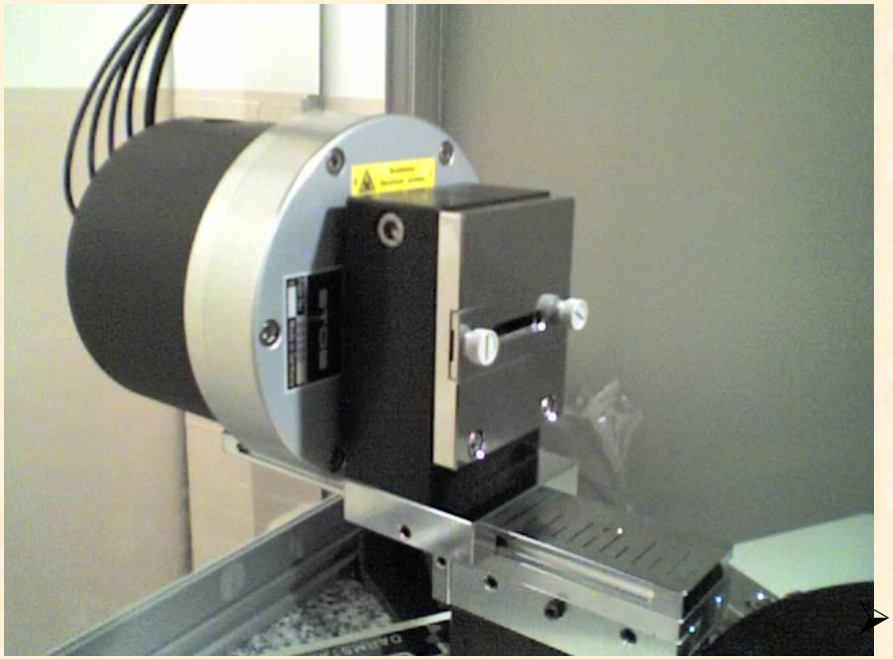




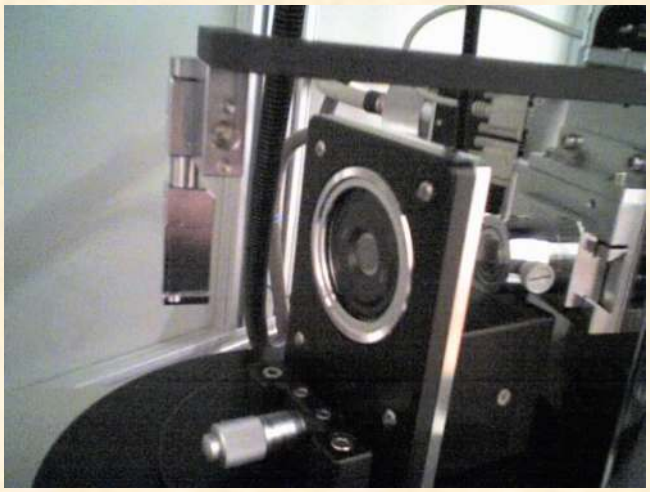


Складові комплексу “STOE Transmission Diffractometer System STADI P”

- Лінійний позиційно-чутливий детектор (linear Position Sensitive Detector, PSD)



- Приставка на проходження



- Приставка на капіляри (Дебая-Шеррера)



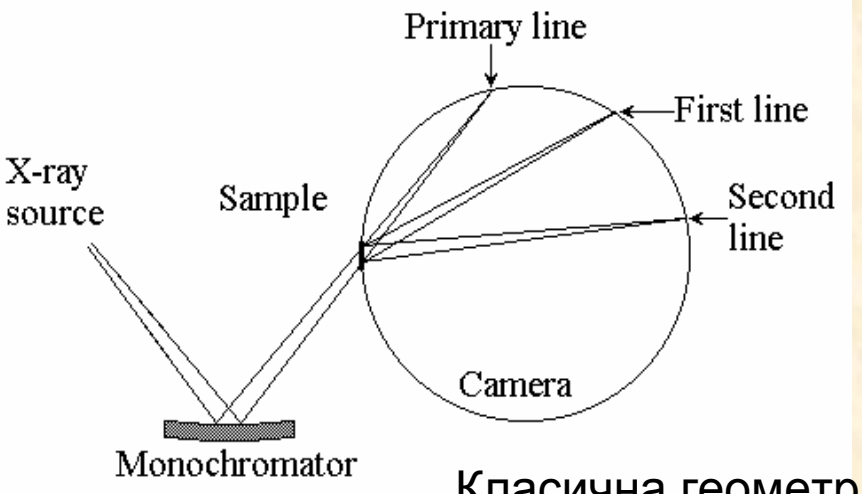
- CCD-відеокамера (мікроскоп)



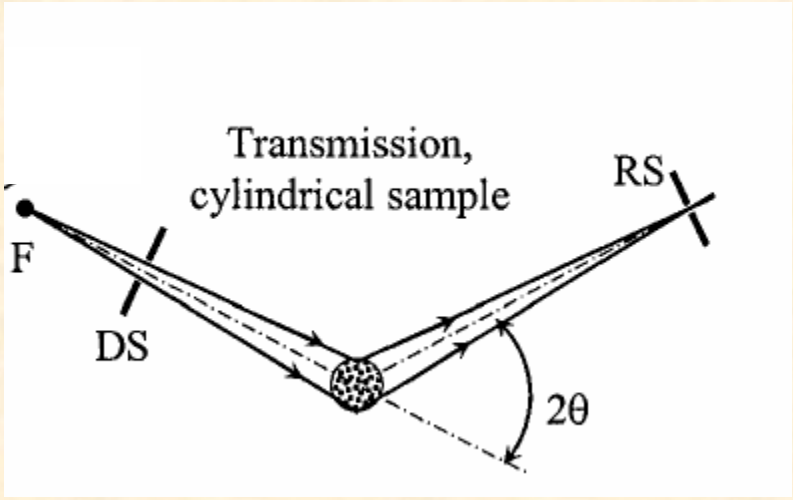


- Типова приставка на відбиття та набір щілин (геометрія Брегга-Брентано)

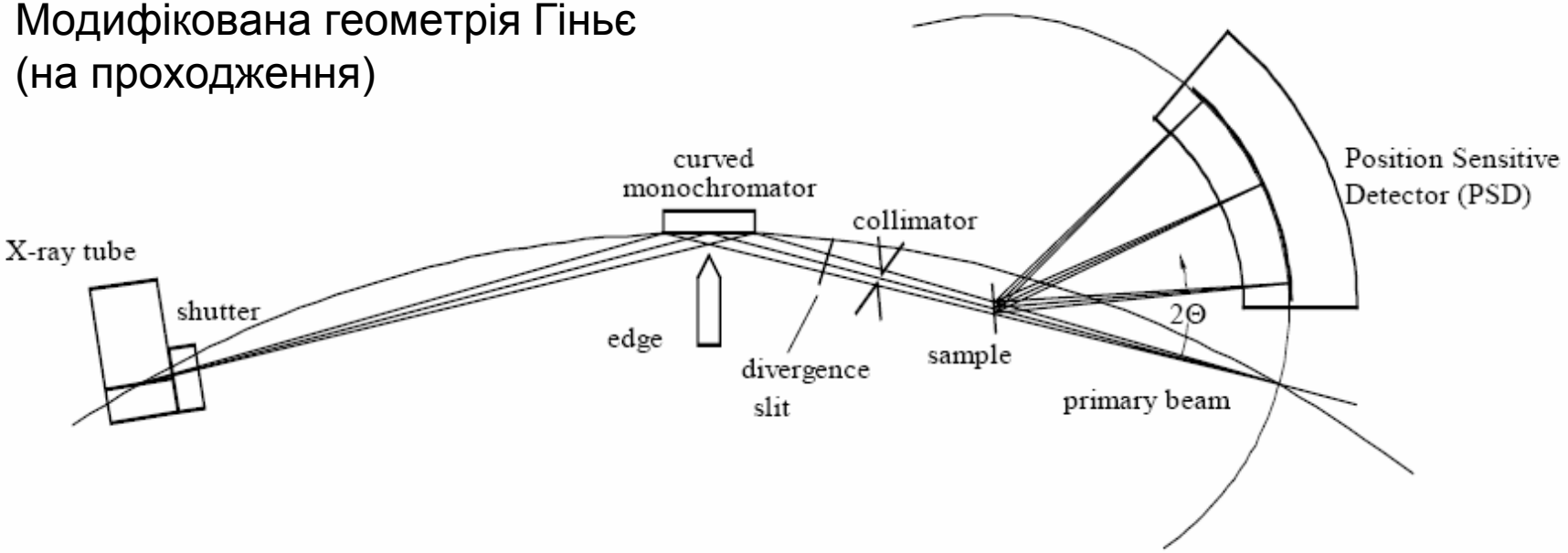
МОДИФІКОВАНА ГЕОМЕТРІЯ ГІНЬЕ
“STOE Transmission Geometry”



Класична геометрія Гіньє

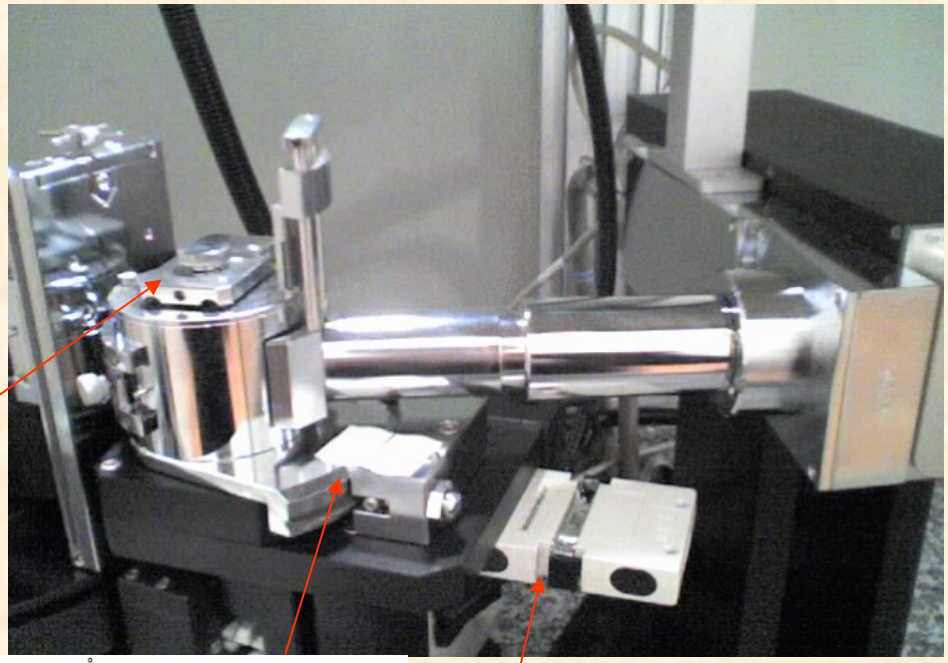


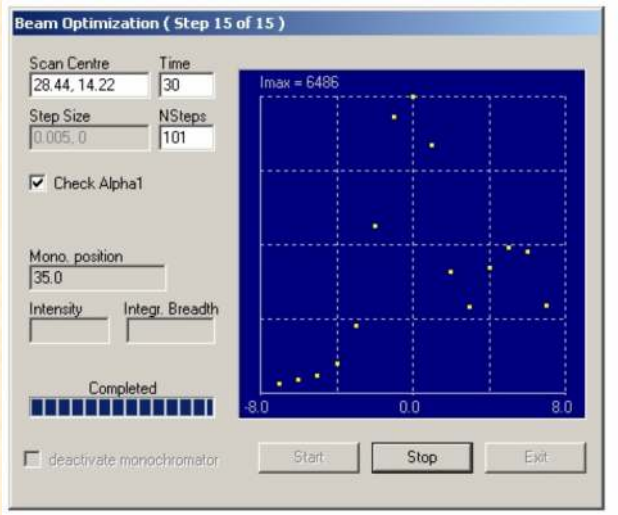
Модифікована геометрія Гіньє
(на проходження)

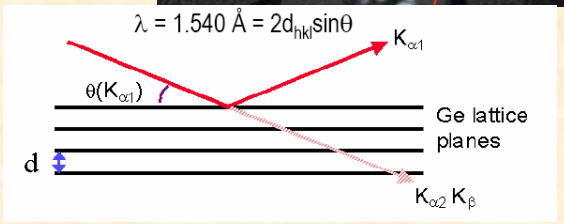


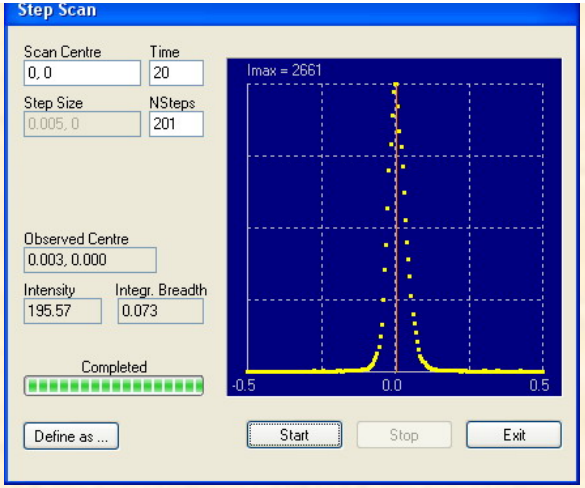
ЮСТУВАННЯ ДИФРАКТОМЕТРА

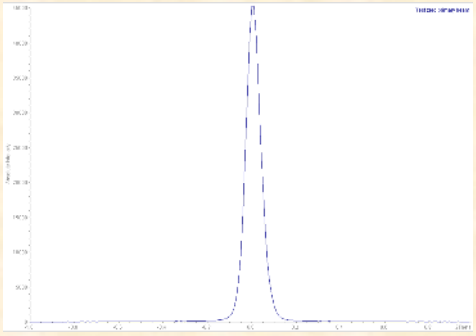
Розділення дублету $\alpha_{1\text{-}2}$, β, Виділення $K\alpha_1$-лінії на максимальну інтенсивність та вузьку ширину піку FWHM

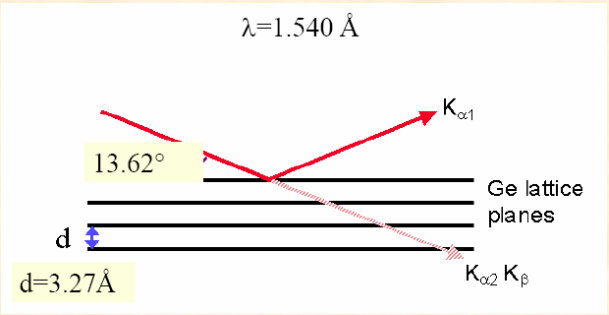










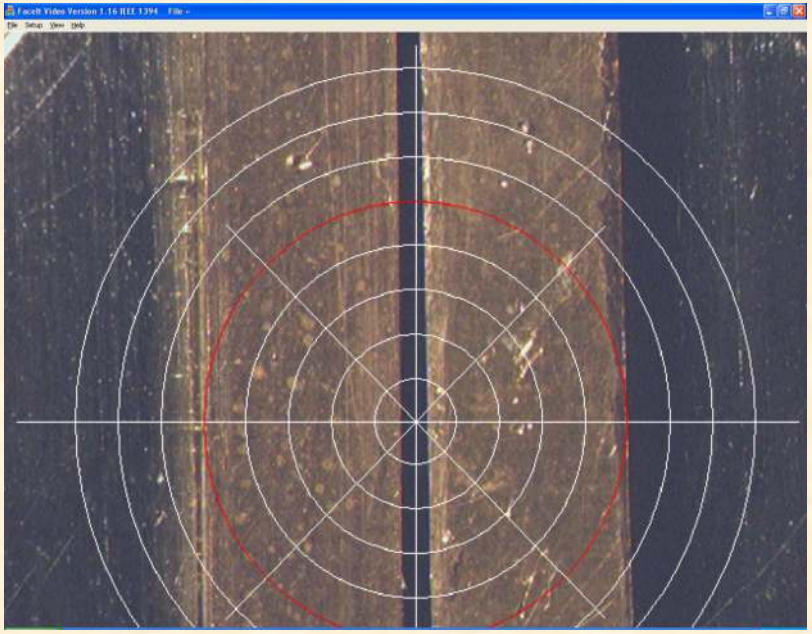


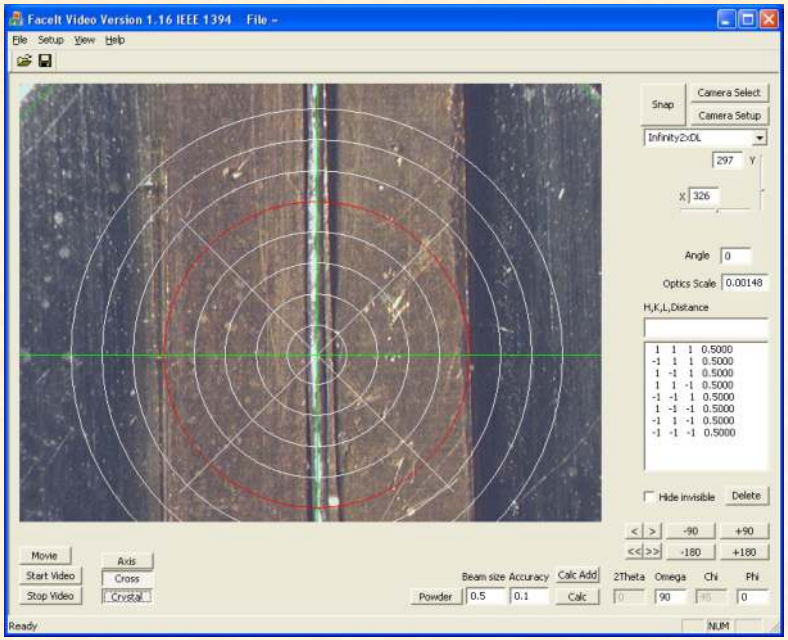
ЮСТУВАННЯ ДИФРАКТОМЕТРА

Суміщення осі гоніометра (дифрактометра) і первинного променя

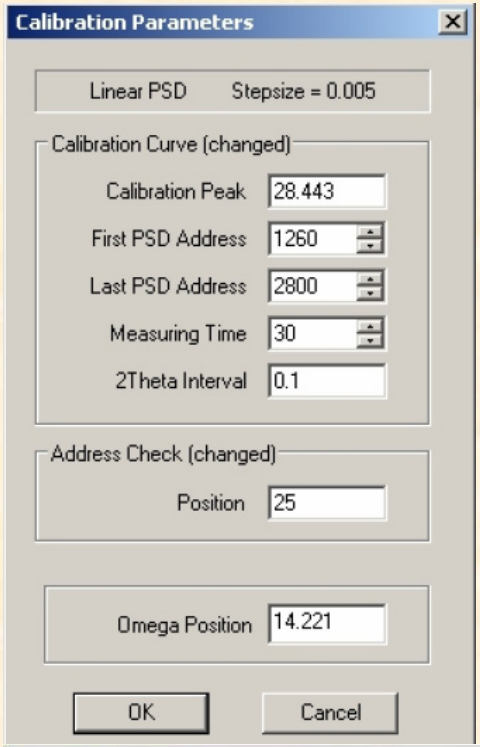


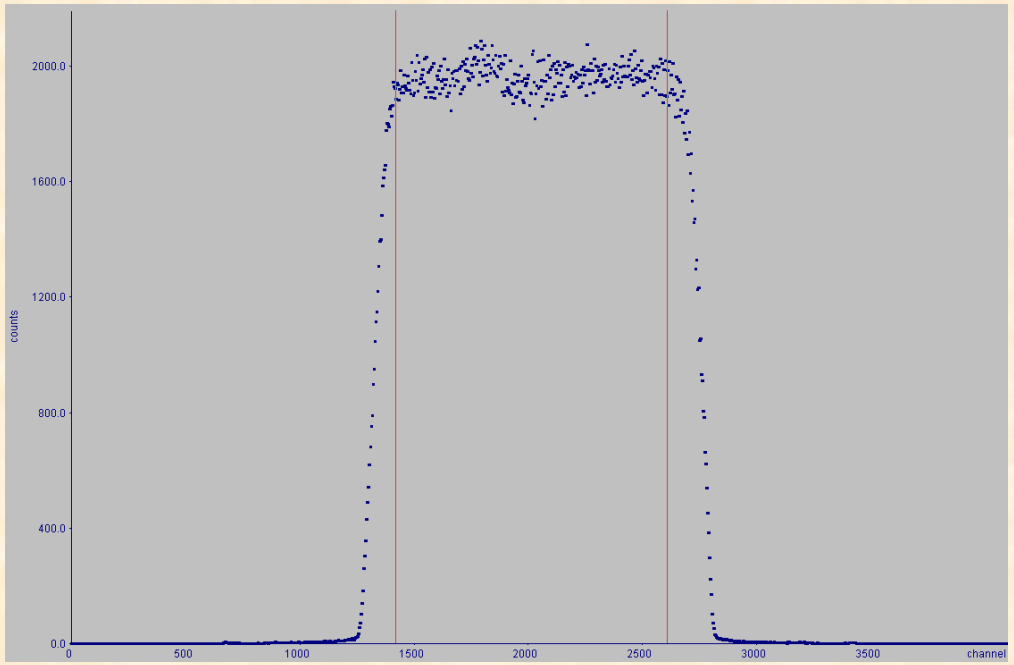


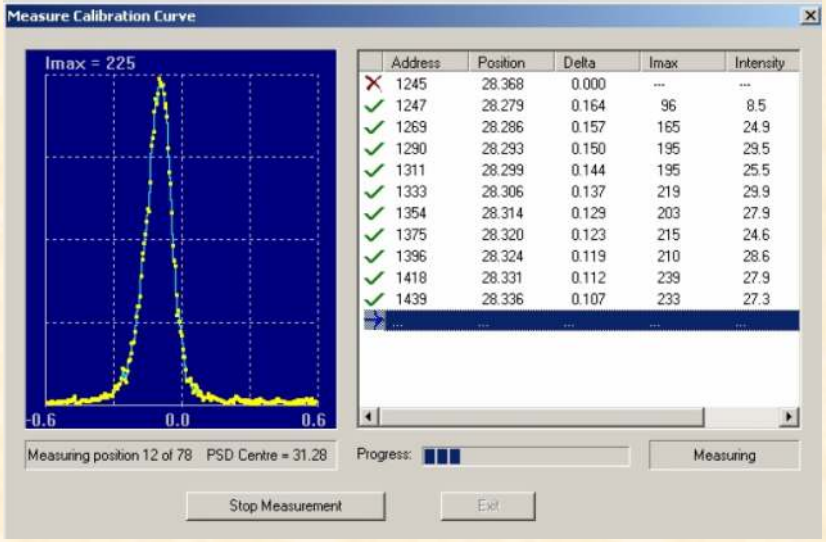


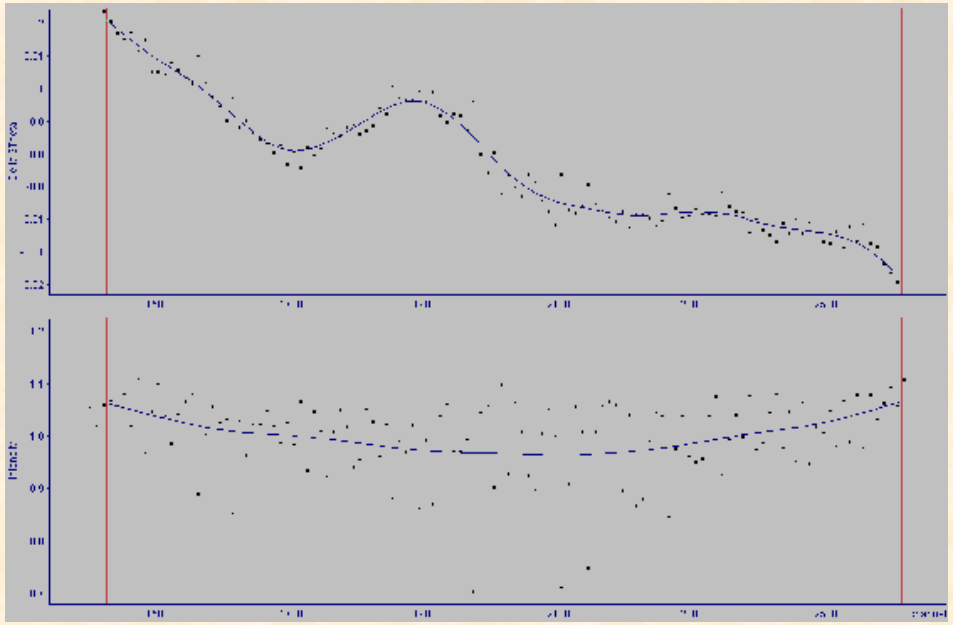


ЛІНІЙНИЙ ПОЗИЦІЙНО-ЧУТЛИВИЙ ДЕТЕКТОР PSD ТА ЙОГО КАЛІБРУВАННЯ









ФІНАЛЬНИЙ ЕТАП ЮСТУВАННЯ ТА КАЛІБРУВАННЯ – КОНТРОЛЬНА ТЕСТОВА ЗЙОМКА СТАНДАРТНИХ МАТЕРІАЛІВ NIST SRM

Material	SRM Number	Certified for
Silicon	SRM 640b	d-value calibration
Fluoro-Phlogopite	SRM 675	d-value calibration
α-Al_2O_3	SRM 1976	intensity calibration, instrument alignment
LaB_6	SRM 660	profile analysis
α-Al_2O_3	SRM 676	quantitative analysis
α-Si_3N_4, β-Si_3N_4	SRM 656	quantitative analysis
α-Quartz	SRM 1978a	quantitative analysis
Cristobalite	SRM 1979a	quantitative analysis
α-Al_2O_3, ZnO, TiO_2,	SRM 674a	quantitative analysis

U. S. Department of Commerce
Malcolm Baldrige
Secretary
National Bureau of Standards
Ernest Ambler, Director

National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 640b

Silicon Powder 2θ/d-Spacing Standard

for X-Ray Diffraction

This Standard Reference Material (SRM) was prepared for use as either an external or internal 2θ /d-spacing calibration standard for powder diffractometry.

SRM 640b is a high-purity silicon powder prepared by grinding electronic grade silicon rods, followed by jet milling to reduce the particle size. The median particle size (d_{50}), based on a mass-weighted distribution as determined by x-ray sedigraph, is about 5 μm; 95 percent of the particles on a mass basis have an average diameter less than 10 μm.

A total of 25 samples was mixed with tungsten and silver internal standards [1] and measured using two automated high angle goniometers. The CuKα$_1$ peak position was determined by second derivative and profile fitting procedures and was then corrected for effects of thermal expansion. The peak positions were corrected for sample, instrumental, and physical aberrations (except refraction) through use of the internal standard lines [2]. The lattice parameter at 298.1 K of each of the 25 samples was obtained through a least squares refinement of the corrected 2θ values, using NBS*LSQ85, a version of the lattice parameter refinement program of Appleman and Evans [3]. The weighted average of the 25 lattice parameters, uncorrected for refraction, at 298.1 K is

$\bar{a}$ = 5.430940 ±0.000035 Å

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 676

Alumina Internal Standard
for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction

This Standard Reference Material (SRM) consists of an alumina powder (corundum structure) intended primarily for use as an internal standard for quantitative analysis and $D1_0$ [1] (for a complete discussion of $D1_0$, see [2]) determinations by X-ray powder diffraction. A unit of SRM 676 consists of approximately 20 g of powder bottled in an argon atmosphere.

Material Description: The powder consists of sub-micrometer equi-axial alumina grains that have been de-aggregated and calcined. The isometric form of the grains effectively eliminates preferred orientation effects in this powder. The de-aggregated state of this material ensures the homogeneity of test mixtures prepared by conventional methods

An analysis of the lattice parameters determined from X-ray powder diffraction data indicated that the SRM

Table 1. Certified Relative Intensity Data

Reflection (hkl)	Scan Angles Low	Scan Angles High	Relative Intensity Value		Relative Intensity Uncertainty
012	23.9°	27.1°	57.96	±	1.80
104	33.8°	36.5°	87.40	±	0.65
110	36.5°	38.8°	36.32	±	0.19
113	42.0°	45.0°	100.0	±	----
024	50.7°	54.0°	47.18	±	0.41
116	55.7°	58.9°	95.59	±	1.21
124	65.1°	67.2°	36.02	±	0.78
030	67.2°	69.6°	55.75	±	1.26

Table 2. Certified Lattice Parameters of SRM 676

Lattice Parameter	nm			Å		
a	0.475 919	±	0.000 044	4.759 19	±	0.000 44
c	1.299 183	±	0.000 017 4	12.991 83	±	0.000 174

Si NIST SRM 640**b** (1987 p.)

a = 5.430940(35) Å

$\lambda(CuK\alpha_1)$ = 1.5405981 Å

T = 298 K

ФІНАЛЬНИЙ ЕТАП ЮСТУВАННЯ ТА КАЛІБРУВАННЯ – КОНТРОЛЬНА ТЕСТОВА ЗЙОМКА СТАНДАРТНИХ МАТЕРІАЛІВ NIST SRM

Суміщення робочої площини кювети з віссю гоніометра

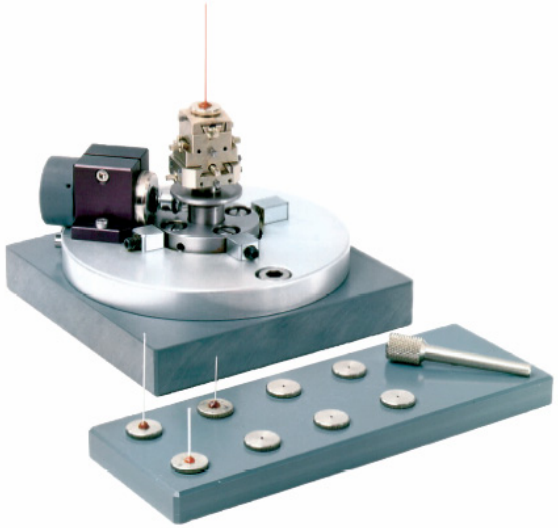


Si NIST SRM 640**b** (1987 р.)
a = 5.430940(35) Å
$\lambda(CuK\alpha_1)$ = 1.5405981 Å
T = 298 K

Відтворюваність STOE STADI P
a = 5.43094(2) Å
a = 5.43093(3) Å – по Рітвельду

Transmission Sample Holder

Приставка на проходження
Інтервал 2θ = 2.000 – 136.000
Може бути використана і як приставка
на відбиття (схема Брегга-Брентано)
Інтервал 2θ = 24.000 – 125.000



Приставка на капіляри (схема Дебая-Шеррера)
Інтервал 2θ = 2.000 – 96.000

CAPILLARY
SAMPLE HOLDER

THE SEARCH OF A ZERO-POINT SHIFT IS UNSUCCESSFUL.

SOLUTION NUMBER 1 / 1

C U B I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 5.43094 VOLUME= 160.19

STANDARD DEVIATIONS : 0.00002

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0003 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	3.13573	3.13559	0.00014	28.441	28.442	-0.001
2	2	0	1.92012	1.92014	-0.00002	47.303	47.303	0.001
3	1	1	1.63746	1.63750	-0.00004	56.124	56.122	0.002
4	0	0	1.35770	1.35774	-0.00004	69.132	69.130	0.002
3	3	1	1.24596	1.24595	0.00002	76.375	76.376	-0.001
4	2	2	1.10860	1.10859	0.00001	88.029	88.030	-0.001
3	3	3	1.04518	1.04519	-0.00001	94.954	94.952	0.001
5	1	1		1.04519	-0.00001		94.952	0.001
4	4	0	0.96008	0.96007	0.00002	106.706	106.708	-0.003
5	3	1	0.91800	0.91800	0.00000	114.092	114.092	0.000
6	2	0	0.85870	0.85871	0.00000	127.546	127.545	0.001

* NUMBER OF LINES
  .- LINES INPUT = 10
  .- LINES INDEXED = 10
  .- LINES CALCULATED = 45
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
  <Q> =0.1681E-04
  <DELTA(2-THETA)> =0.1310E-02
  MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.2500E-01
* FIGURES OF MERIT
  1.- M(10) = 896.6
  2.- F(10) = 169.6(0.0013, 45)

```
==> ATOM PARAMETERS:

 Name     x      sx       y      sy       z      sz       B    sB  occ.

Si     0.12500(    0)  0.12500(    0)  0.12500(    0)  0.802( 32)  8.0

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN#  1

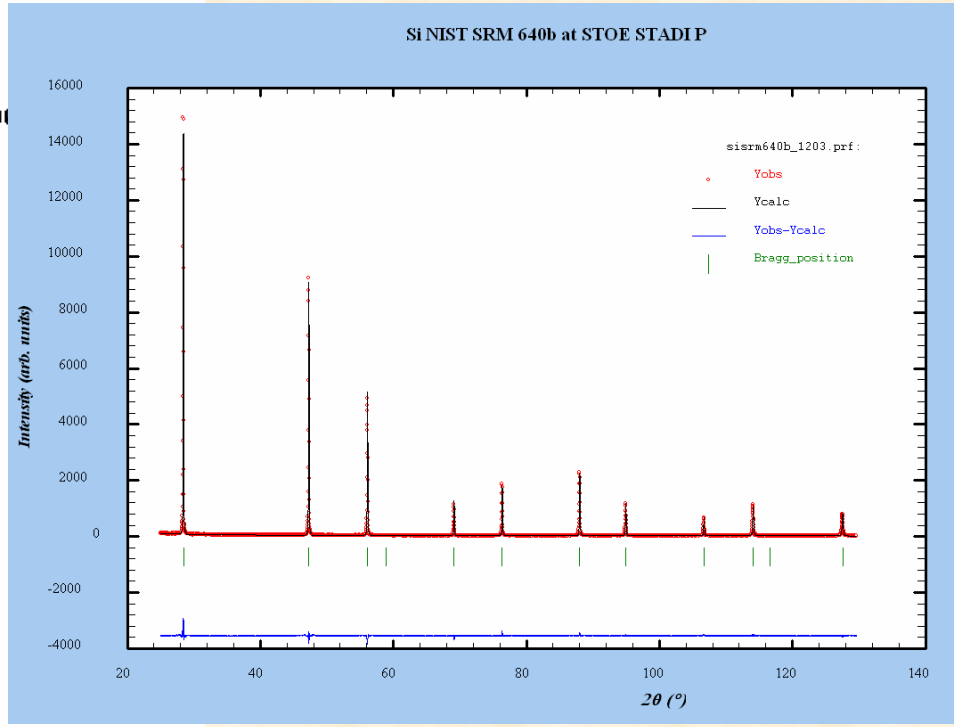
=> Cell parameters      :
                          5.43093    0.00003
                          5.43093    0.00003
                          5.43093    0.00003
                         90.00000    0.00000
                         90.00000    0.00000
                         90.00000    0.00000

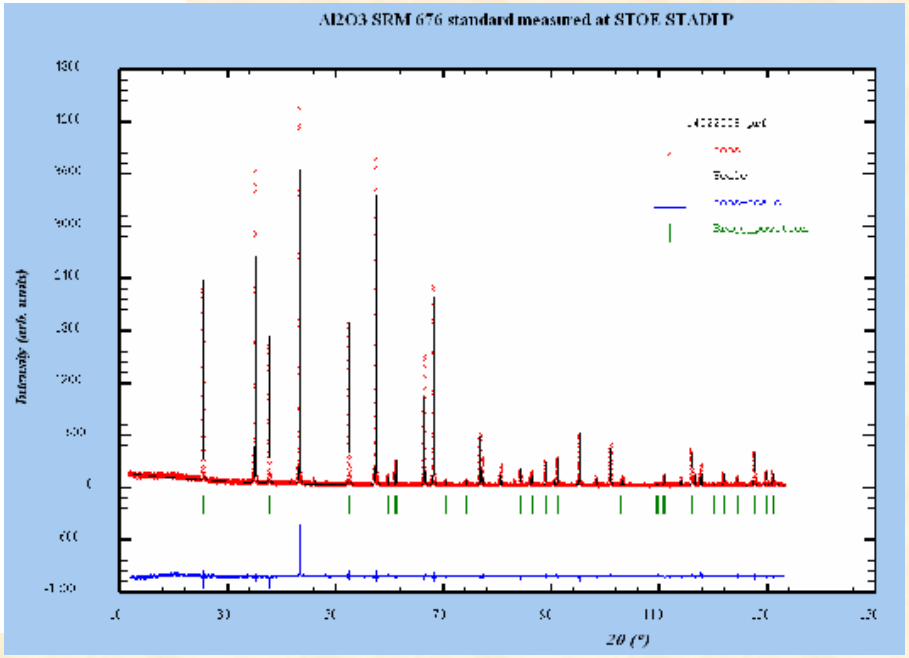
=> overall scale factor :      0.000000444     0.000000004
=> Eta(p-v) or m(p-vii) :    0.19041    0.02362
=> Overall tem. factor  :    0.00000    0.00000
=> Halfwidth parameters :    0.00713    0.00112
                            -0.00283    0.00166
                             0.01057    0.00051
=> Preferred orientation:    0.00000    0.00000
                             0.00000    0.00000
=> Asymmetry parameters :    0.04716    0.00642
                             0.01621    0.00291
                             0.00000    0.00000
                             0.00000    0.00000
=> X and y parameters   :    0.00456    0.00044
                             0.00000    0.00000
=> Strain parameters    :    0.00000    0.00000
                             0.00000    0.00000
                             0.00000    0.00000
=> Size parameters (G,L):    0.00000    0.00000
                             0.00000    0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN#  1

=> Zero-point:     0.0000    0.0000
=> Background Polynomial Parameters ==>
                            34.9900     0.497443
                           -48.9926      2.14653
                            88.1037      3.98089
                           -86.0976      12.0132
                            45.5579      13.7462
                           -10.5965      4.65819

=> Cos( theta)-shift parameter :   0.0000  0.0000
=> Sin(2theta)-shift parameter :   0.0000  0.0000
```





THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (USA)

CERTIFICATED

Grant # 05-06 Diffractometer STOE STADI P, # 6.11.KL 61249, 2006 year production.

TECHNIQUE

RADIATION TYPE, SOURCE X-rays, Cu **λ VALUE USED** 1.540598 Å, $K\alpha_1$

λ DISCRIM.(Filters Mono, Etc.) Primary beam, curved Ge Mono.

λ DETECTOR (Film, Scint, Position Sensitive, etc.) mini PSD (linear)

INSTRUMENT DESCRIPTION (Type, Slit, etc.) 130 mm horizontal diffractometer STOE STADI P, Transmission mode (equivalent to Guinier geometry); distance from X-ray tube focus to monochromator 260mm, distance from sample to detector 220 mm; monochromator blade, horizontal slit system, vertical slit 6 mm, short collimator for transmission mode, vertical reducer slit 4 mm on PSD, a two sets of Soller Slits on primary beam and on PSD entrance window. **DIV=** 0.3 **REC=**

INSTRUMENTAL PROFILE BREADTH 0.095 **°2θ** 56.122 (Si) **TEMPERATURE (°K)** 296±0.5

SPECIMEN FORM/PARTICLE SIZE Powder, spread evenly on the transmission foil with diluted glue or vacuum grease / < 30 μm

RANGE OF 2θ FROM **°2θ TO** **°2θ** **SPECIMEN MOTION** Sample spinner

INTERNAL/EXTERNAL 2θ std (if any) Si SRM640b **LATTICE PARAMETER OF 2θ STD** 5.43094 Å

2θ ERROR CORRECTION PROCEDURE sample shift refinement

INTENSITY MEAS. TECHNIQUE Step scan data **PEAK** X **INTEGRATED** X

MINIMUM INTENSITY THRESHOLD (IN RELATIVE INTENSITY UNITS)

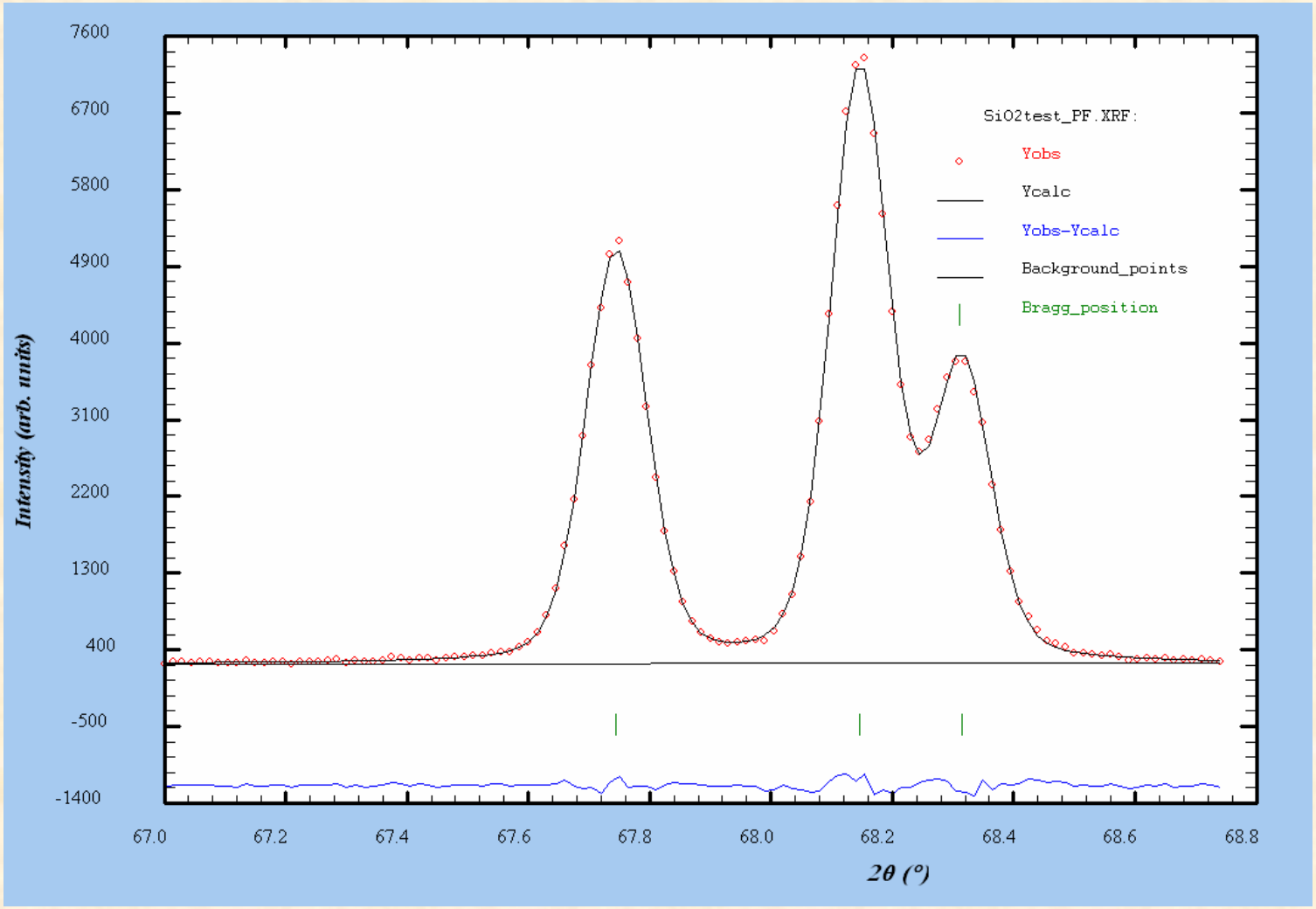
INTENSITY STD USED α-Al_2O_3 SRM676 °2θ's OF INTENSITY **43.350 <1 1 3>**

INTENSITY RATIO I/I_c CONVERSION FACTOR IF CORUNDUM NOT USED

RESOLUTION (FWHM) FOR THIS MATERIAL: °2θ AT °2θ

2θ REPRODUCIBILITY FOR THIS MATERIAL: °2θ AT °2θ

ПІДБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ЗЙОМКИ
ВПЛИВ НАЛАШТУВАННЯ МОНОХРОМАТОРА

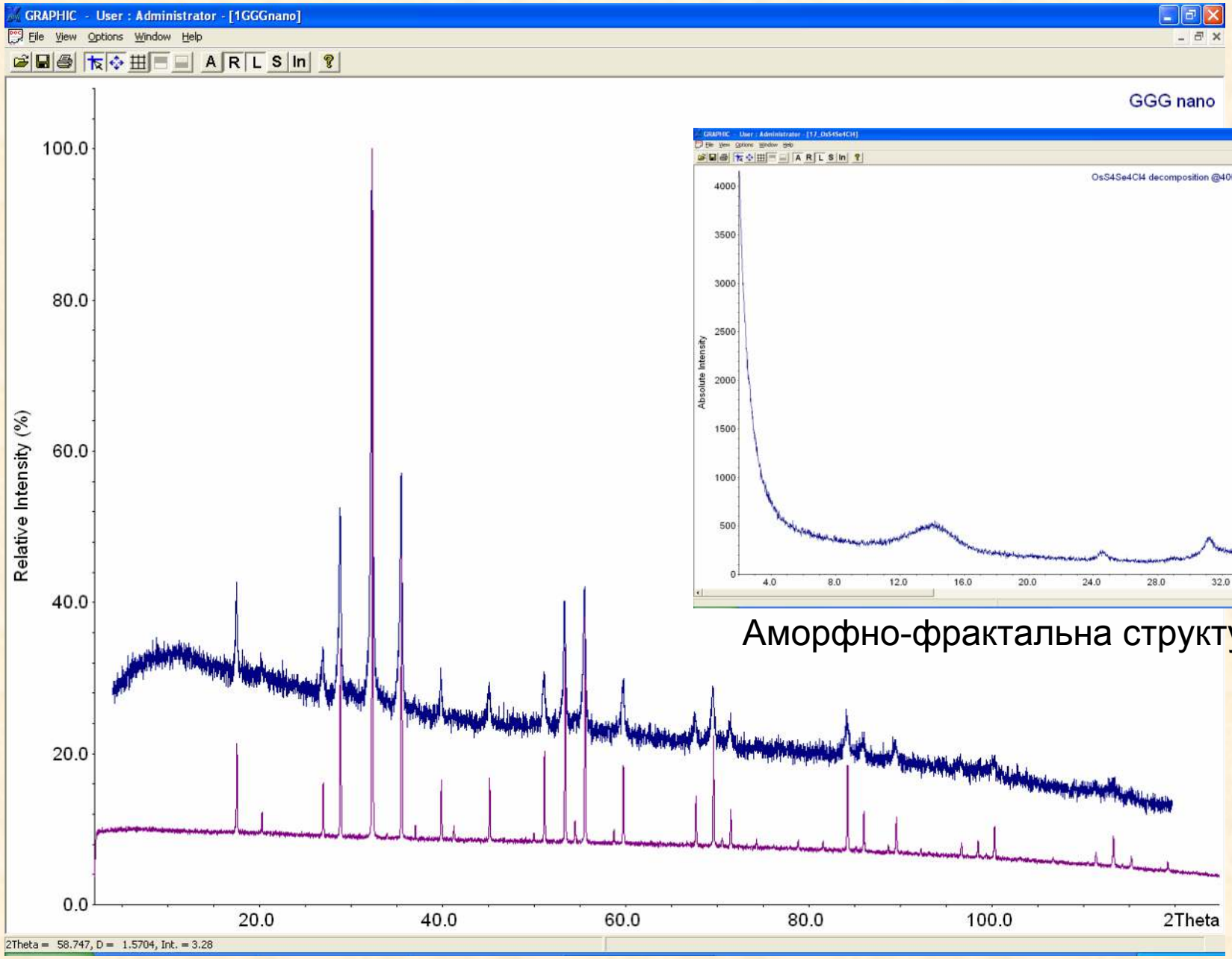


=> TITLE: SiO2test.dat

Position	Sigma	Intensity	Sigma	FWHM
67.745216	0.000313	684.35	5.00	0.120029
68.146980	0.000284	960.82	5.79	0.116211
68.315178	0.000457	471.40	4.28	0.114608

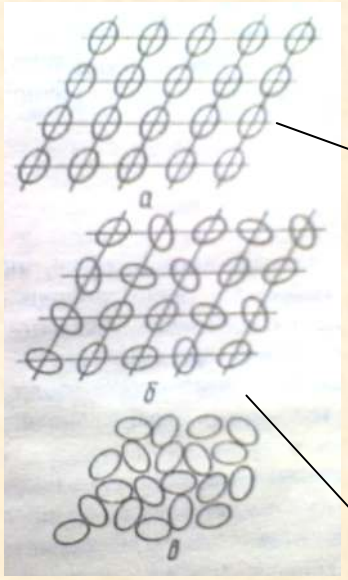
Розділення “триплету” альфа-кварцу α-SiO_2 (оптимальне співвідношення інтенсивність-роздільна здатність)

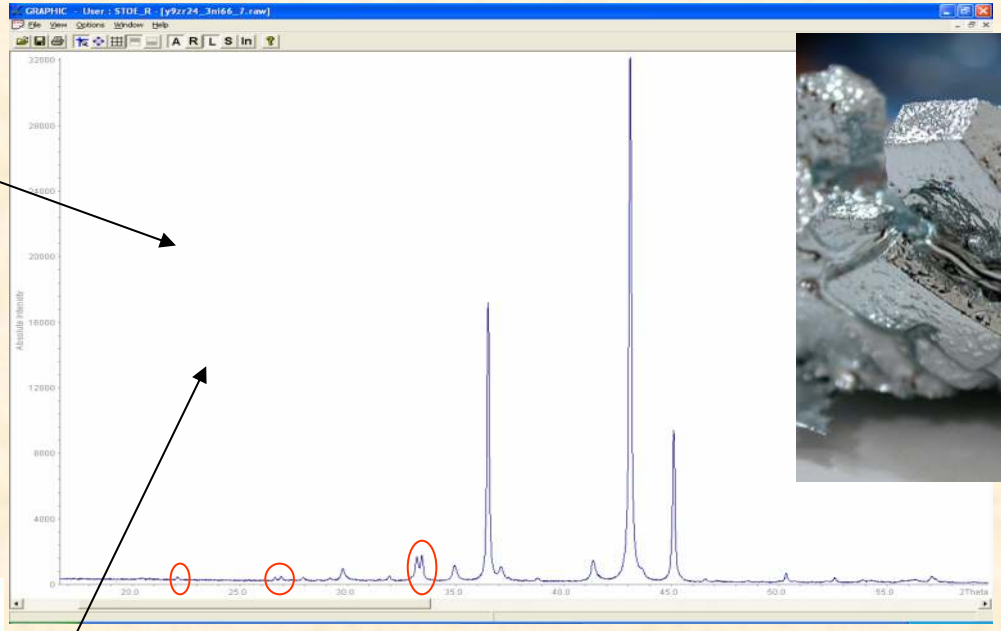
ВПЛИВ СТУПЕНЯ КРИСТАЛІЧНОСТІ



Аморфно-фрактальна структура

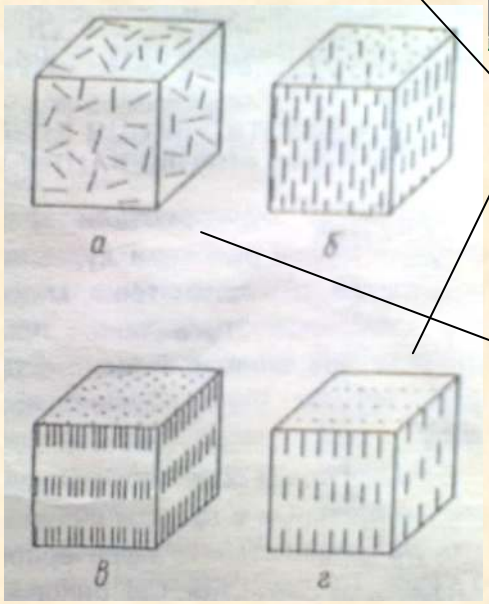
Експериментальні рентгенівські дифракційні дані від аморфних речовин (ближній порядок у розташуванні структурних одиниць) та кристалічних речовин (дальній порядок)

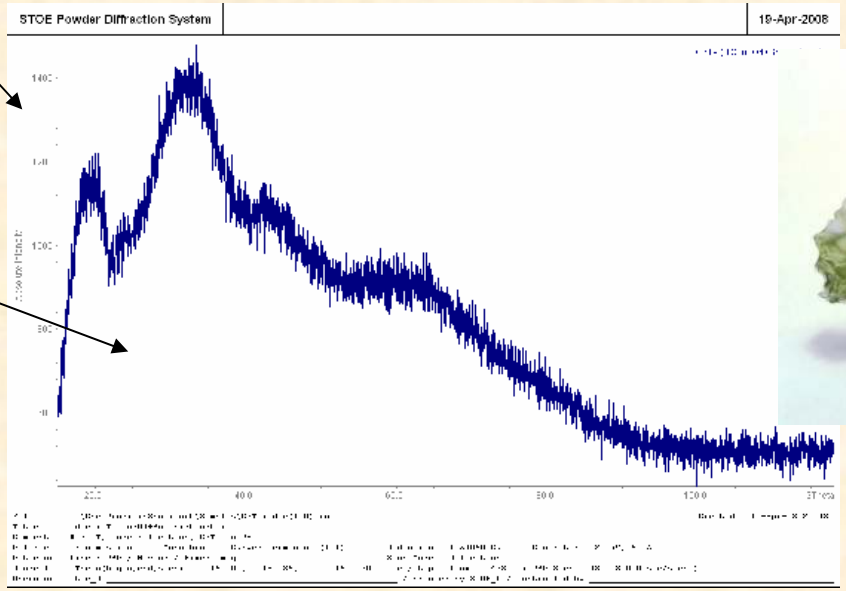






Умовна межа:
d < 100 Å

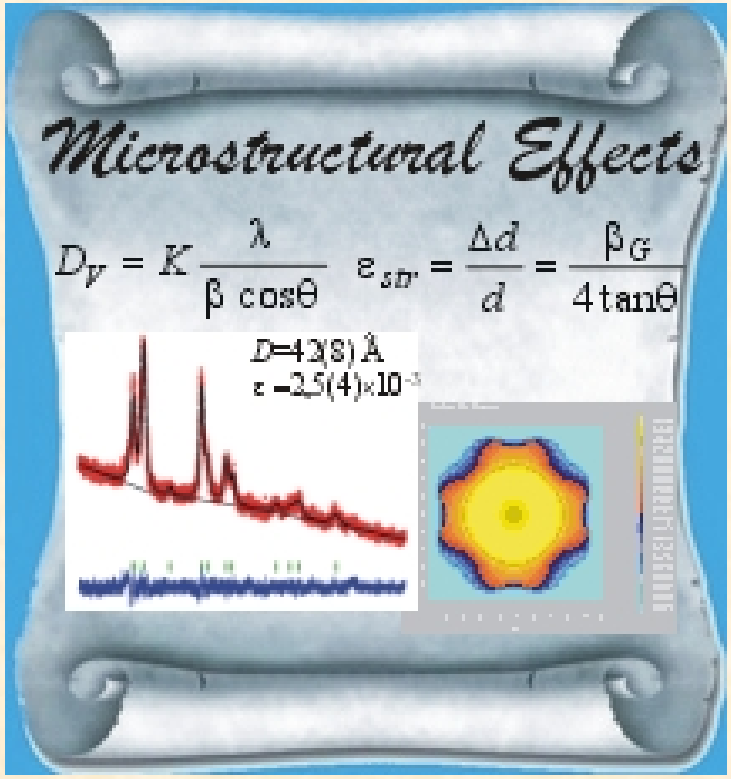






ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ





АНАЛІЗ ПО РОЗШИРЕННЮ ДИФРАКЦІЙНИХ ПІКІВ (LINE BROADENING ANALYSIS)

- Відхилення від ідеальної кристалічності (обмежений розмір кристалітів та напруги на атомному рівні) веде до розширення дифракційних піків. Аналіз цього розширення дає змогу отримати інформацію про мікроструктуру матеріалу.

ЗМІСТ

- Джерела виникнення розширення дифракційних піків
  - Інструментальне розширення (Instrumental Broadening)
  - Розширення, обумовлене розмірами кристалітів (Crystallite Size Broadening)
  - Розширення, обумовлене внутрішніми напругами у кристалітах (Strain Broadening)
- Методи аналізу
  - Методи визначення інтегральної ширини піків (Simplified Integral Breadth Methods)
  - Фур'є – методи (Fourier Methods)
  - Подвійні Войт – методи (Double Voigt Methods)
- Приклади

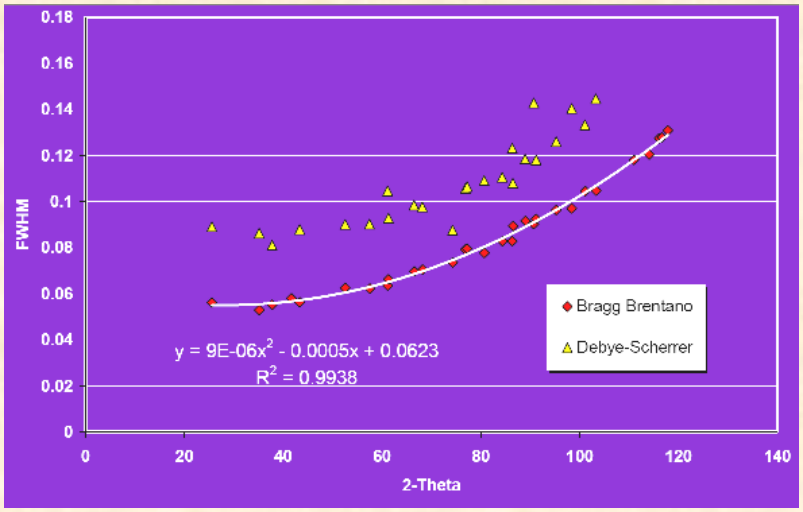
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

- “Crystal Imperfection broadening and peak shape in the Rietveld Method” R. Delhez, T.H. Keijser, J.I. Langford, D. Louer, E.J. Mittemeijer, & E.J. Sonneveld, in “The Rietveld Method” edited by R.A. Young, IUCr Monograph #5, Oxford University Press, Ch. 8 (1993).
- “Modern Powder Diffraction” S.A. Howard & K.D.Preston, (edited by D.L. Bish and J.E. Post), Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Ch.8 (1989).
- “Liquid-Mix Disorder in Crystalline Solids: $ScMnO_3$”P. Karen & P.M. Woodward, J. Solid State Chem. 141, 78-88 (1998).
- “Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF” Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Lйon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Thompson, Cox and Hastings, J. Appl. Cryst. 20, 79 (1987)
- L.W. Finger, J. Appl. Cryst. 31, 111 (1998)
- “Microstructure Analysis from Diffraction”, edited by R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography, 1999.
- A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London 56, 174 (1944).
- J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz and J.L. Martínez, J. Phys: Condensed Matter 3, 3215 (1991)
- P. W. Stephens, J. Appl. Cryst. 32, 281 (1999)
- M. T. Fernández-Díaz, M. Medarde and J. Rodríguez-Carvajal (unpublished).
- M. Jarvinen, J. Appl. Cryst. 26, 527 (1993)
- P.Onnerud, Y. Andersson, R. Tellgren, P. Norblad, F. Bourée and G. André, Solid State Comm. 101, 433 (1997)
- B.E. Warren, “X-ray Diffraction”, Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- C. Autret et al. (unpublished).
- J. González-Platas and J. Rodríguez-Carvajal, “GFourier: a Windows/Linux program to calculate and display Fourier maps ”. Program available within the FullProf Suite.
- J. Rodríguez-Carvajal, “Recent developments of the program FullProf”. Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter 26, December (2001).
- Davor Balzar’s Web Site http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/

ДЖЕРЕЛА ВИНИКНЕННЯ РОЗШИРЕННЯ ДИФРАКЦІЙНИХ ПІКІВ

- Інструментальне розширення (Instrumental Broadening)
  - Неідеальна “оптика” (Non Ideal Optics)
  - Дисперсія довжини хвилі (Wavelength Dispersion)
  - Прозорість зразка (Sample Transparency)
  - Осьова дивергенція (Axial Divergence)
  - Ефект поверхні зразка (Flat Sample Effect)
  - Роздільна здатність детектора (Detector resolution)
- Обмежений розмір кристалітів (Finite Crystallite Size)
- Протяжні дефекти (Extended Defects)
  - Помилки у розміщенні блоків у структурі (Stacking Faults)
  - “Антифазні границі” (Antiphase Boundaries)
- Напруги у гратці (мікронапруги) (Lattice Strain (microstrain))

ТИПОВЕ ІНСТРУМЕНТАЛЬНЕ РОЗШИРЕННЯ



Типові дані зйомки для дифрактометра
“Bruker D8 Diffractometer”

(Ge monochromator and Braun Position Sensitive Detector)

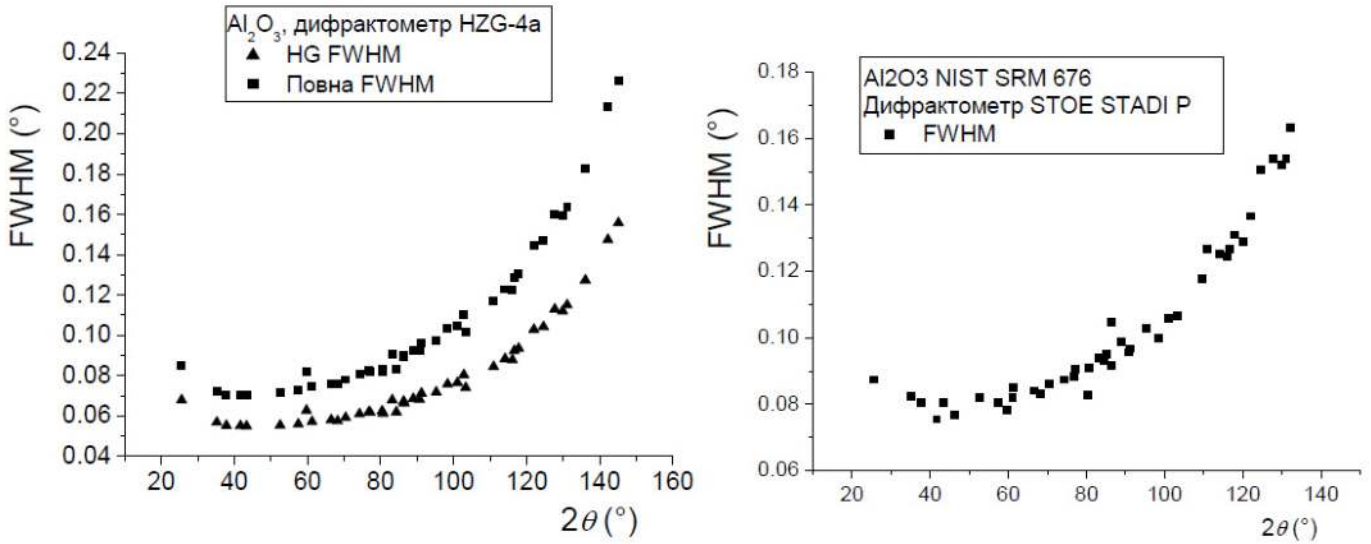


Рис. 1.4. Роздільна здатність дифрактометрів HZG-4a (Cu $K\alpha_{1,2}$, метод Брегга – Брентано на відбиття та STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$, модифікована геометрія Гіньє, метод на проходження, прилад налаштовано на підвищену інтенсивність за максимальної роздільної здатності детектора)

ОБМЕЖЕНИЙ РОЗМІР КРИСТАЛІТІВ
(FINITIVE CRYSTALLITE SIZE)

- Ідеальний кристал має рости у всіх напрямках до нескінченності, і тому ми можемо вважати, що **всі кристали не є ідеальні** завдяки обмеженому розміру. Це відхилення від ідеальної кристалічності призводить до розширення дифракційних піків. Однак, вище деяких визначених значень (0,1 – 1 мкм) цей тип розширення є незначний і його можна не приймати до уваги.

- Більшість порошкових зразків складаються із дрібних кристаликів розміром від декілька сот Å до десятків мікрон (10^{-3} мм), які повернуті один відносно одного на будь-які кути. Кожне таке зерно може розглядатися як **“мозаїка”**, що складається з дрібних блоків, кути між якими складають від 20\ до 1-5°. По своїм розмірам ці блоки є близькими до так званих **областей когерентного розсіювання**. Ця невелика розорієнтація блоків призводить до того, що відбиття X-променів від кожної системи атомних площин відбувається в інтервалі кутів θ–2θ, що є причиною розширення дифракційних максимумів.

- **Розмір кристалітів** (crystallite size) є величиною розміру **доменів когерентного дифракційного розсіювання** (coherently diffracting domain).

- Внаслідок існування полікристалічних агрегатів **розмір кристалітів** (crystallite size) не є тотожнім розміру частинок, тобто розміру зерен фаз (particle size).

- Методи безпосереднього визначення розмірів частинок (зерен фаз):
  - BET – теорія адсорбції газів на поверхні частинок (Stephen Brunauer, Paul Emmett та Edward Teller)
  - Лазерне розсіювання (Light (Laser) Scattering)
  - Скануюча Електронна Мікроскопія (Scanning Electron Microscopy (SEM))

ПРОТЯЖНІ ДЕФЕКТИ
(EXTENDED DEFECTS)

- Протяжні дефекти порушують впорядкування атомів в кристалі, переважно вздовж площин (2D-простір). Ці дефекти ефективно обмежують кристалографічно-впорядкований домен в кристалі. Новий кристалографічний домен починається з дефекту і не є тотожнім попередньому кристалографічно-впорядкованому домену.

- Аналіз розміру кристалітів для зразка, в якому наявні протяжні дефекти, може бути використаний для оцінки розміру впорядкованого домену (розміру областей між дефектами), аналогічно до застосування рентгенівської дифракції для визначення розміру кристалітів.

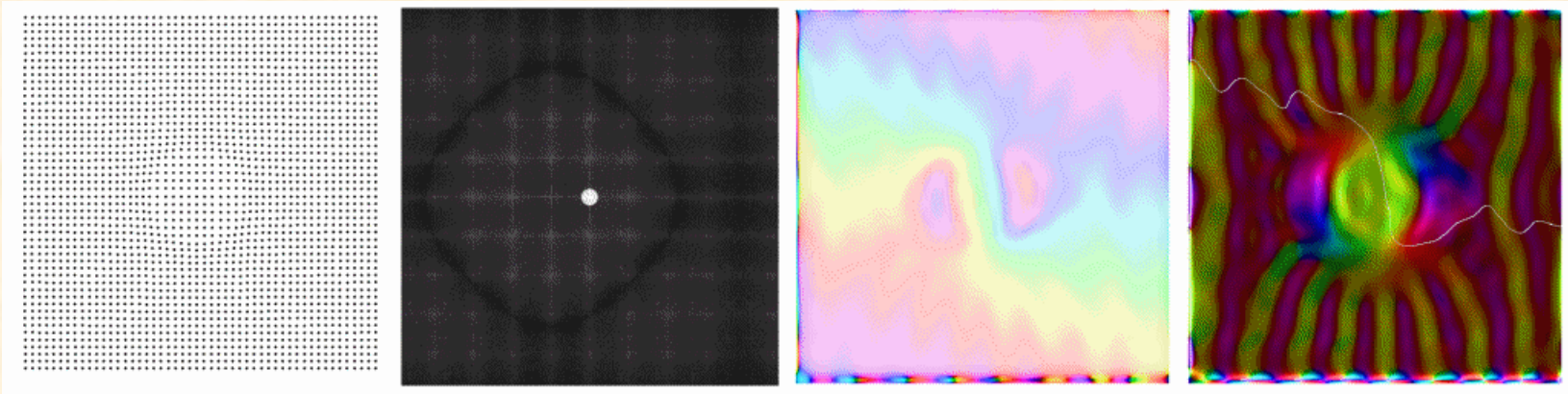
- Типи протяжних дефектів:
  - Дефекти упаковки:
    - ✓ Невпорядковане розміщення блоків у структурі (**Stacking Faults**) – (ABCABCABC**BACBACBAC**…) – це так звані **дефекти росту**.
    - ✓ **Деформаційні дефекти** – для речовин, побудованих за принципом найщільнішої упаковки.
      AB AB AB AB (гексагональна ідеальна) ABC ABC ABC (кубічна ідеальна)
      AB AC BC BC (гексагональна) або AB CA CA BCA (кубічна).
      Внаслідок зміщення шару B він стає шаром C.

  - Дислокації (**Dislocations**) в "шаруватих" матеріалах – графіт, MoS_2, глинозем, ZrNCl, та інших.
  - "Антифазні границі" (**Antiphase Boundaries**) – дефекти складу, які спостерігаються в частково впорядкованих матеріалах (Cu_3Au, Sr_2AlTaO_6)

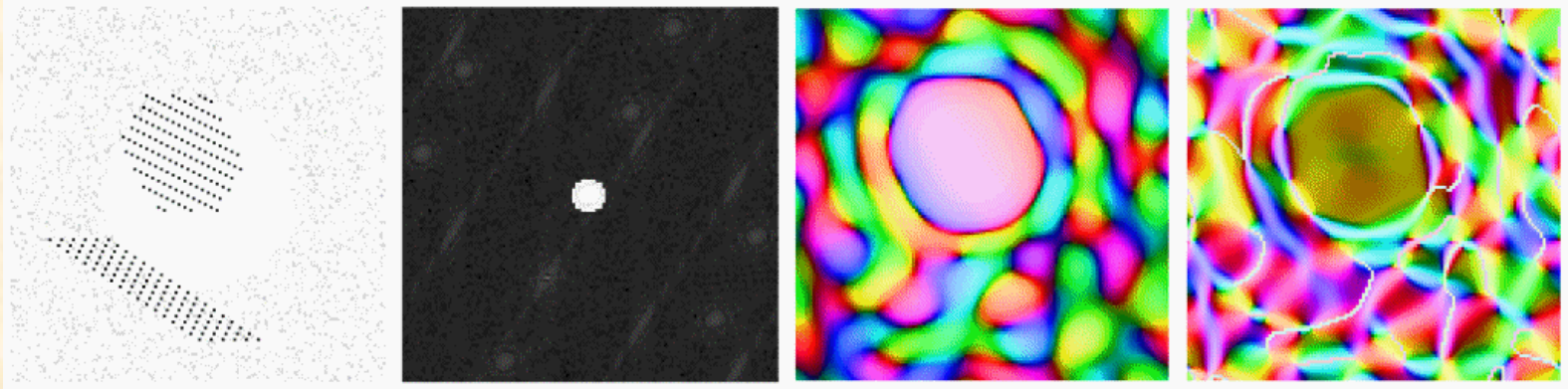
НАПРУГИ У ГРАТЦІ (МІКРОНАПРУГИ) (LATTICE STRAIN (MICROSTRAIN))

- Напруга (або деформація) – це термін, який використовується переважно в техніці, а не в хімії. Напруга визначається відношенням деформації об'єкта до його ідеальної довжини, $\Delta d/d$. Для кристалів цей термін означає **незначні відхилення параметрів елементарної комірки від середніх значень**. В кристалах виділяють 2 види напруг (деформацій):
  - Однорідні напруги (**uniform strain**)
  - Неоднорідні напруги (**non-uniform strain**)
- **Однорідні напруги** викликані ізотропним розширенням/стисненням елементарної комірки під дією температури, тиску і т.п. Це призводить лише до зміни параметрів елементарної комірки і зміщення дифракційних максимумів. З цим типом напруги розширення піків не пов’язано.
- **Неоднорідні напруги** призводять до систематичного зсуву атомів із їх ідеальних позицій та розширенню дифракційних піків. Джерелами цього виду деформації є:
  - Точкові дефекти (вакансії, включення, розпорядкування позицій) **Point defects** (vacancies, insertion, site-disorder)
  - Пластична деформація (“холодна” ковка металів, тонкі плівки, інтенсивне розтирання сплавів у ступці) **Plastic deformation**
  - Низький ступінь кристалічності (**poor crystallinity**)

ДЕЯКІ ПРИКЛАДИ МІКРОНАПРУГ



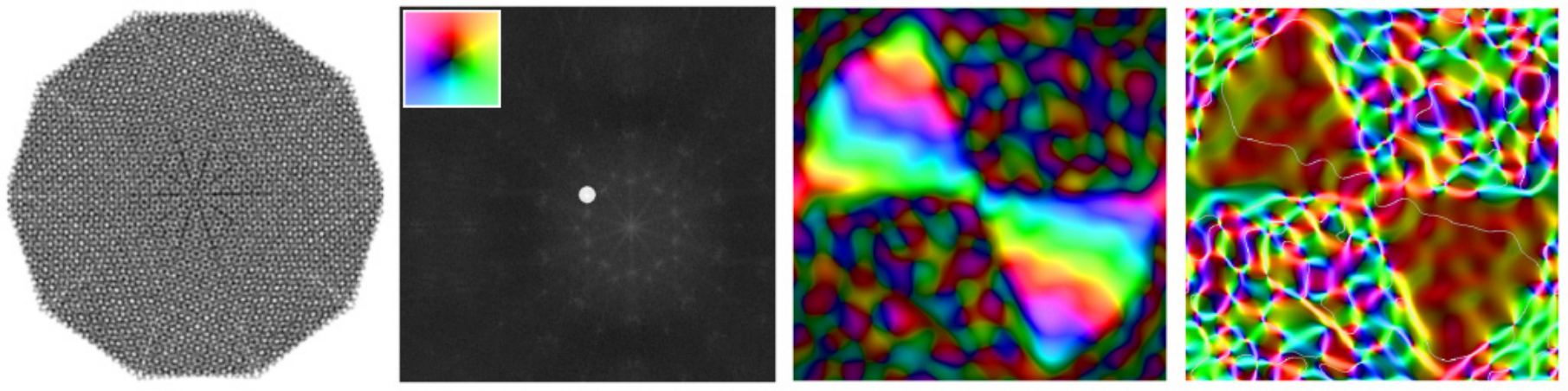
Spherical Elastic Strain



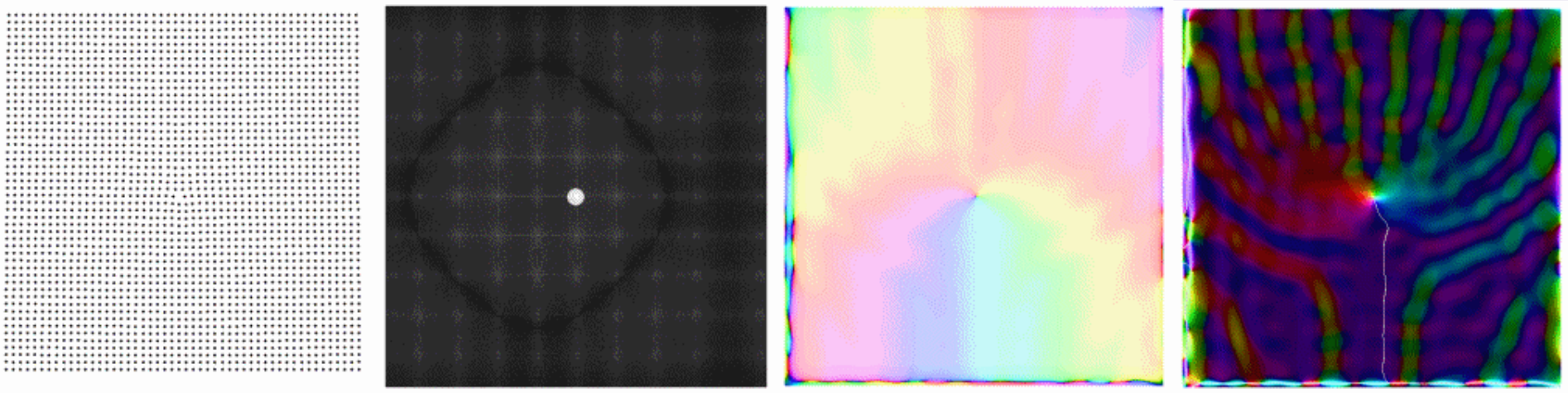
Два періодичних об’єкти (кристали) на підложці з аморфної плівки

Сайт : www.umsl.edu/~fraundor/

ДЕЯКІ ПРИКЛАДИ МІКРОНАПРУГ



Перехід до ікосаедричної або додекаедричної симетрії на атомному рівні
для мінімізації поверхневої енергії



Дислокація на грані (крайові дислокації)

Сайт : www.umsl.edu/~fraundor/

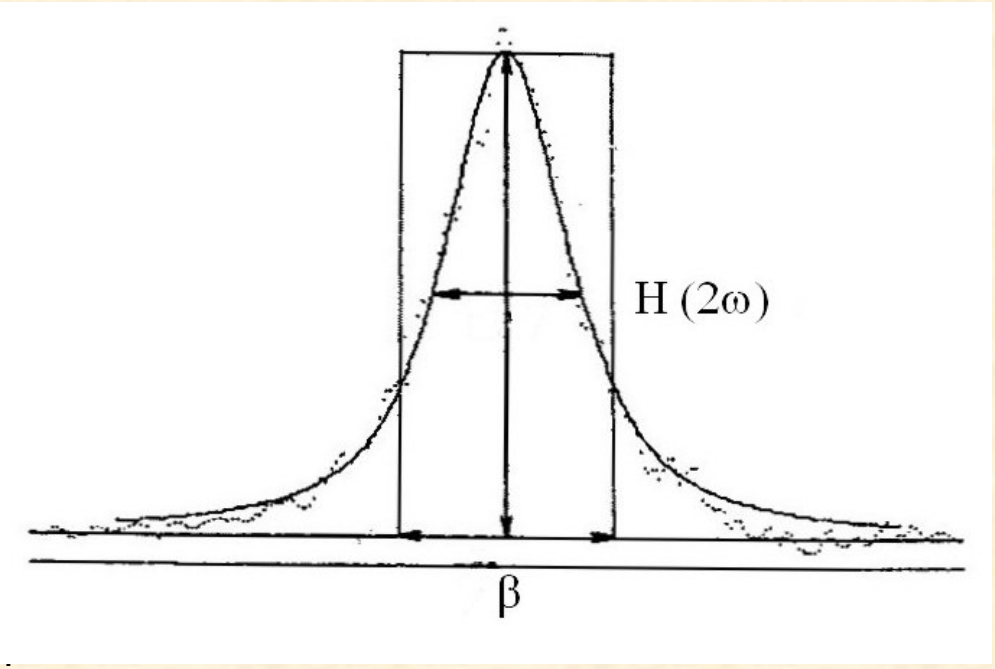
ДОСТОВІРНИЙ ІНТЕРВАЛ РОЗМІРІВ

- Аналіз розширення дифракційних ліній є найбільш коректним при умові, коли **складова розширення, обумовлена ефектом розміру кристалітів, є як мінімум**
  в 2 рази більше від складової інструментального розширення. Якщо застосовується цей критерій, то можливим є визначити інтервал розмірів, в якому цей метод буде найбільш достовірним. Також можливим є визначити приблизний верхній ліміт розмірів для достатньої достовірності, знайшовши розмір кристалітів, який дає однакове розширення із інструментальним.
  - **Звичайні дифрактометри** (FWHM ~ 0.10° при 20° 2θ)
    Достовірний інтервал розмірів < 45 nm (450 Å)
    Приблизний верхній ліміт = 90 nm (900 Å)
  - Лабораторний **дифрактометр з монохроматором** (Cu $K\alpha_1$ FWHM ~ 0.05° при 20° 2θ)
    Достовірний інтервал розмірів < 90 nm (900 Å)
    Приблизний верхній ліміт = < 180 nm (1800 Å)
  - **Синхротронне Х-випромінювання** (λ = 0.8 Å FWHM ~ 0.01° при 20° 2θ)
    Достовірний інтервал розмірів < 233 nm (2330 Å)
    Приблизний верхній ліміт = 470 nm (4700 Å)
  - Високороздільне **нейтронне випромінювання** (λ = 1.54 Å FWHM ~ 0.25° при 20° 2θ)
    Достовірний інтервал розмірів < 18 nm (180 Å)
    Приблизний верхній ліміт = 36 nm (360 Å)

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗШИРЕННЯ ЛІНІЙ

- Ширина дифракційної лінії може бути оцінена за допомогою більше ніж одного критерію. Є 2 найбільш загальні параметри ширини піку:
  - Повна ширина на половині максимуму (**Full Width at Half-Maximum** – FWHM (H, 2ω)
    Це ширина піку на висоті ½ від його максимальної інтенсивності
    FWHM(2θ) = (Utan^{2}θ + Vtanθ +W)$^{1/2}$
  - Інтегральна ширина (**Integral Breadth** β)
    Це ширина прямокутника з висотою і площею, рівними висоті і площі дифракційного піку

    $\beta = A / I(0)$,
    де A – площа піку, I(0) – висота піку
  - **Фактор форми піку** $\varphi = 2\omega / \beta \leq 1$



- Більшість програм для профільного аналізу та опису профілю (**profile fitting** programs) дають лише значення FWHM, однак для коректного опису ефекту розширення ліній від розмірів кристалітів та мікронапруг **необхідно використовувати інтегральну ширину** β як одиницю виміру ширини дифракційного піку.

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗШИРЕННЯ ЛІНІЙ

- Інтегральна ширина (β) та FWHM (H) можуть бути пов'язані за допомогою різних функцій профілю:
  - **Lorentzian function** (функція Лоренца):

$$\Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_{ML}}{1 + b_L x^2}$$

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \qquad b_L = \frac{4}{H^2} \qquad \beta_L = \frac{1}{\alpha_L} = \frac{\pi}{2} H_L$$

  - **Gaussian function** (функція Гауса):

$$\Omega_0(x) = G(x) = a_G \exp(-b_G x^2)$$

$$a_G = \frac{2}{H}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \qquad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

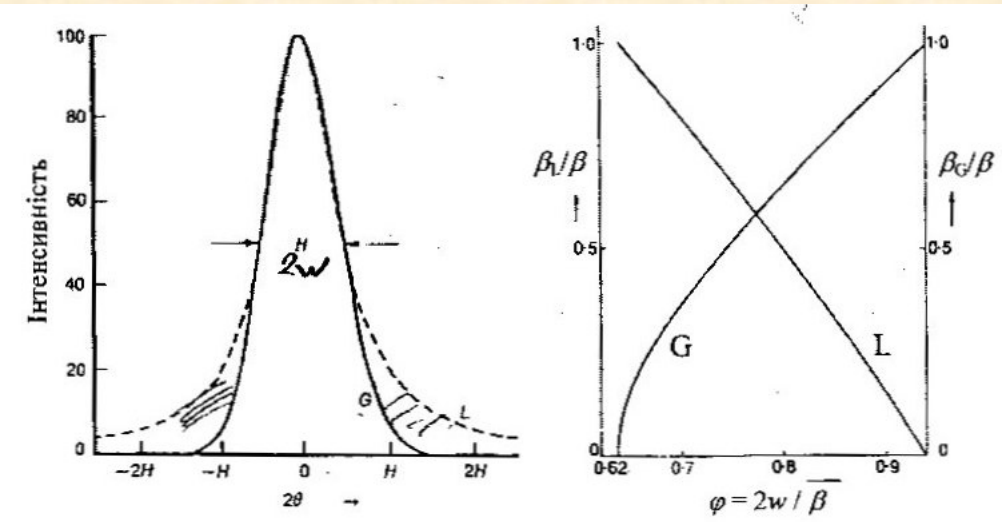
$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

Де змінною величиною є x = $\theta_i - \theta_k$

θ_i – кут в точці i; θ_k – кут Брегга

- **Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function** –аналогічно до функції псевдо-Войта, різниця полягає у параметризації η, H і зв'язуванням із **реальними фізичними параметрами**.

$$(H, \eta) = F(H_G, H_L)$$



- **Voigt function** (функція Войта) – конволюція Лоренціана і Гаусіана:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du$$

$$V(x) = V(x, H_L, H_G) = V(x, \beta_L, \beta_G)$$

$$V(x) = \beta_G^{-1} \operatorname{Re}\left[erf\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G}|x| + i\frac{\beta_L}{\beta_G\sqrt{\pi}} \right) \right]$$

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

- **pseudo-Voigt function** (функція псевдо-Войта) – апроксимація функції Войта заміною параметрів H_L і H_G парою (η, H)

$$\Omega_5(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x) \qquad 0 \le \eta \le 1$$

Де η = NA+NB*(2θ) – параметр змішування функцій Гауса та Лоренца, NA, NB – уточнювальні параметри.

$$\beta_{pV} = \frac{\pi H/2}{\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}}$$

РОЗШИРЕННЯ ЛІНІЙ ВНАСЛІДОК РОЗМІРУ КРИСТАЛІТІВ

- Шеррер у 1918 році перший зауважив, що малий розмір кристалітів веде до розширення дифракційних ліній. Він вивів добре відоме рівняння, що пов'язує розмір кристалітів та величину розширення ліній, і яке називається **формула Шеррера**.

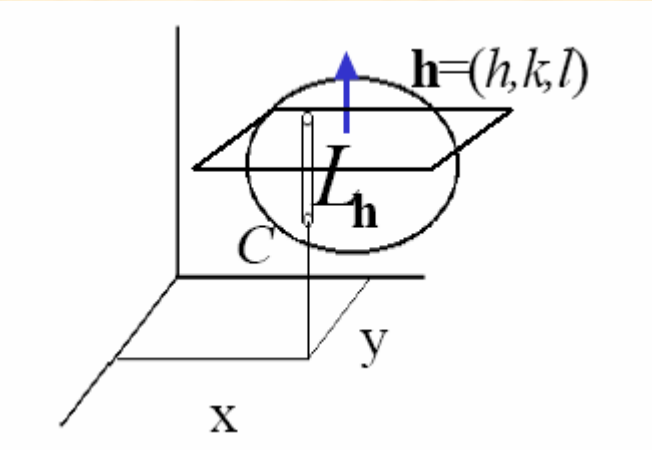
$$D_V = K\frac{\lambda}{\beta\cos\theta}$$

де D_V – усереднений по об'єму уявний розмір (**apparent size**) кристалітів в напрямку нормалі до площини розсіювання; K – константа Шеррера, дещо умовна величина, яка знаходиться в інтервалі 0,87-1,0 (в більшості випадків K=1); λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β (β_L)- інтегральна ширина рефлексу (в радіанах 2θ) при куті відбиття 2θ).

$$\langle D\rangle_V = \frac{\lambda}{\beta_S\cos\theta} = \frac{1}{\beta_S^*}$$

Цей уявний розмір кристалітів має добру фізичну інтерпретацію:

$$\langle D\rangle_V = \frac{1}{N}\sum_{i=1,\dots N}\frac{1}{V_i}\iiint_{C_i} L_{\mathbf{h}}(x,y)\,d^3\mathbf{r}$$



Інтеграл дає усереднене значення розміру для всіх кристалітів зразка в положенні рефлексу N середнього об'єму і довжиною L_h по нормалі до площини розсіювання для кожного кристаліту. Зрозуміло, що зв'язок уявного розміру із реальними фізичними розмірами когерентних доменів не є прямим. Необхідно приймати специфічну середню форму для кристалітів (наприклад, сферу), щоби пов'язати уявні розміри кристалітів, отримані для різних Брегівських рефлексів, із характеристичними розмірами (наприклад, діаметром).

РОЗШИРЕННЯ ЛІНІЙ ВНАСЛІДОК МІКРОНАПРУГ У ГРАТЦІ

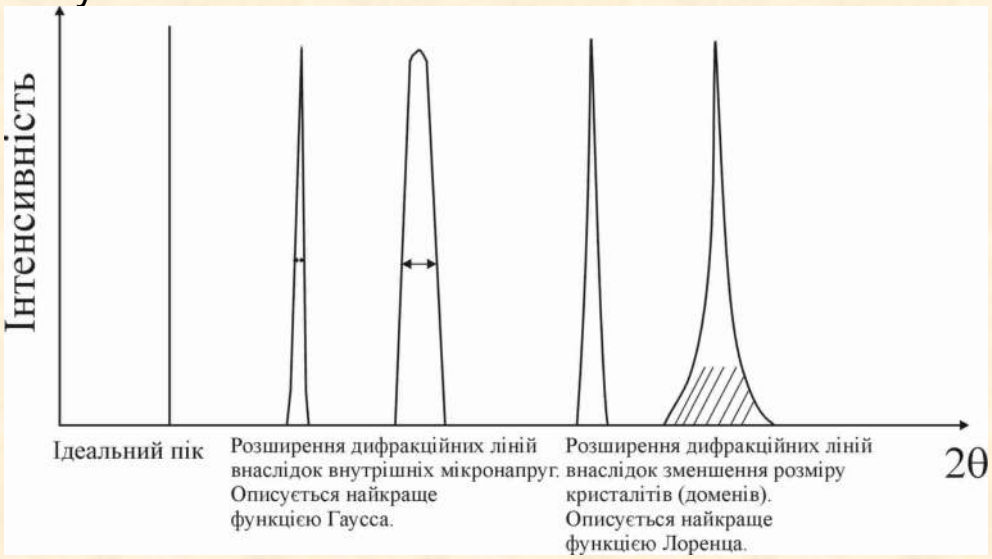
- Стокс і Уілсон у 1944 році першими зауважили, що деформовані (напружені) або недосконалі кристали викликають розширення дифракційних ліній іншого типу, ніж розширення, спричиненого малими розмірами кристалітів.

$$\varepsilon_{str} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_G}{4\tan\theta}$$

де ε_{str} – зважена середня напруга; β (β_G)– інтегральна ширина рефлексу (в радіанах 2θ) при куті відбиття 2θ); d – довжина об'єкту (наприклад параметр елементарної комірки *a* для речовин кубічної сингонії).

Необхідно відмітити, що "розмірне" та "напружене" розширення ліній показує різні залежності від кута θ. Це дає можливість розділяти ці два ефекти.

В задовільному наближенні можна вважати, що розширення ліній внаслідок розміру кристалітів описує функція Лоренца, а розширення внаслідок напруг описує функція Гауса.



Більш коректним є опис розширення апроксимацією Войта:

$$\left\langle \varepsilon^2(L) \right\rangle = \left(\frac{\beta_{GD}^2}{2\pi} + \frac{\beta_{LD}}{\pi^2 L} \right) d^2$$

Де L – відстань, що розділяє 2 комірки вздовж нормалі до площини розсіювання,
ΔL – деформація

КОРЕКЦІЯ НА ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ПОХИБКИ

- Для коректного аналізу розширення піків і визначення розмірів доменів та мікронапруг необхідно правильно врахувати внесок у розширення від інструментальних похибок. В залежності від функції, що описує профіль піку, ці методи будуть різні.
- Функція Лоренца:

$$\beta_{obs} = \beta_{size} + \beta_{strain} + \beta_{inst} \qquad \{\beta_{obs} - \beta_{inst}\} = \beta_{size} + \beta_{strain}$$

- Функція Гауса:

$$\beta^2_{obs} = \beta^2_{size} + \beta^2_{strain} + \beta^2_{inst} \qquad \{\beta^2_{obs} - \beta^2_{inst}\} = \beta^2_{size} + \beta^2_{strain}$$

- Функції Войта, псевдо-Войта, TCH псевдо-Войта – в загальному необхідно в першу чергу розділити складові Лоренціана і Гаусіана перед відділенням інструментальної складової. Це буде описано нижче.

АНАЛІЗ УІЛЬЯМСОНА–ХОЛЛА. ПРОСТІ МЕТОДИ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ШИРИНИ ПІКІВ.

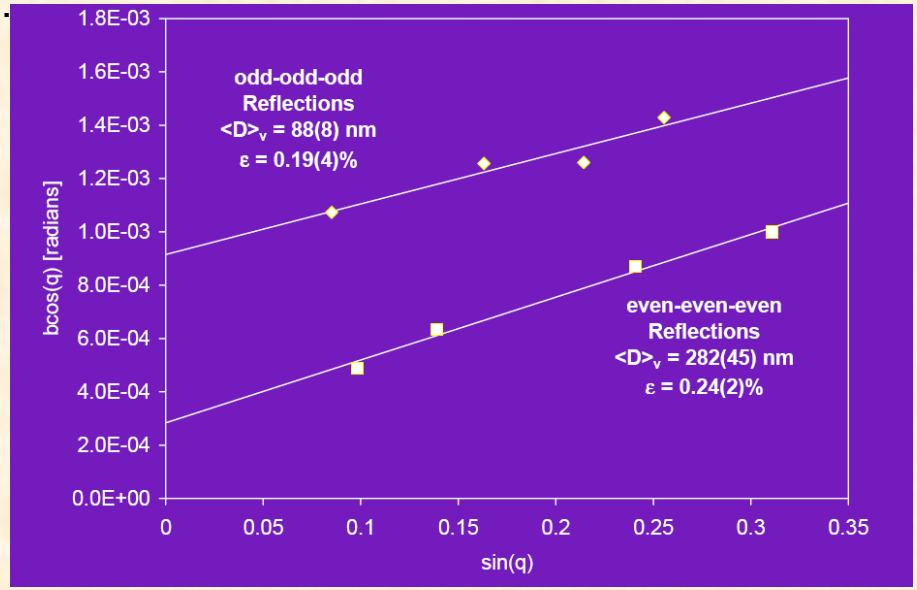
- В 1953 році Уільямсон і Холл запропонували метод для розділення складових розширення від розміру кристалітів та мікронапруг. Основа методу – залежність інтегральної ширини піків від кута дифракції 2θ.
- Приклад залежності Уільямсона-Холла для функції Лоренца:

$$\{\beta_{obs} - \beta_{inst}\} = \beta_{size} + \beta_{strain} = \lambda/\{D_V \cos\theta\} + 4\varepsilon_{str}\{\tan\theta\}$$

$$\{\beta_{obs} - \beta_{inst}\}\cos\theta = \lambda/D_V + 4\varepsilon_{str}\{\sin\theta\}$$

- Будуємо залежність $\{\beta_{obs} - \beta_{inst}\}\cos\theta = f(4\sin\theta)$ (в радіанах 2θ).

  Якщо залежності лінійні, то розмір кристалітів знаходиться по значенню перетину графіку функції на осі ординат, а значення мікронапруги по куту нахилу прямої. Відкладаючи рефлекси з непарними та парними індексами hkl окремо, можна також оцінити розмір областей впорядкування та розпорядкування.



A Williamson-Hall plot for Pb2ScTaO6.
The size extracted from the even-even-even reflections gives the volume weighted crystallite size, while the size extracted from the odd-odd-odd reflections gives the volume weighted size of the regions over which the Sc and Ta atoms are well ordered.
P.M. Woodward & K.Z. Baba Kishi, *J. Appl Cryst*. (2002).

SIZE-STRAIN АНАЛІЗ ПО ПАРАМЕТРАМ ПРОФІЛЯ В УТОЧНЕННІ МЕТОДОМ РІТВЕЛЬДА

- В процесі уточнення кристалічної структури методом Рітвельда можливим є визначити параметри мікроструктури (розмери доменів та внутрішні напруги), використовуючи функцію № 7 – **Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function** (TCH pV)**.** Значення розміру та мікронапруг можуть бути виділені з уточнених параметрів профілю у першому наближенні.
- Функція Лоренца:

  TCH pV функція: $\mathbf{H_L = X/(\cos\theta) + Y \tan\theta}$

  Аналіз Уільямсона-Холла: $\mathbf{\{\beta_{obs} - \beta_{inst}\} = \lambda/\{D_V \cos\theta\} + 4\varepsilon_{str}\{\tan\theta\}}$

  Коректуючи зв'язок FWHM та β, можна отримати параметри розміру та напруг з X та Y (значення кутів θ в сантиградусах):

  $$\mathbf{D_V = 36000\ \lambda/\{\pi^2 X\}} \qquad \mathbf{\varepsilon_{str} = \pi^2\ \{Y - Y_{inst})/144000}$$

- Функція Гауса:

  TCH pV функція: $\mathbf{H_G = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + P/\{\cos\theta\}}$

  Аналіз Уільямсона-Холла: $\mathbf{\{\beta^2_{obs} - \beta^2_{inst}\} = \lambda^2/\{(D_V)^2\cos^2\theta\} + 16(\varepsilon_{str})^2\tan^2\theta}$

  Коректуючи зв'язок FWHM та β, можна отримати параметри розміру та напруг з P та U (значення кутів θ в сантиградусах):

  $$\mathbf{D_V = 18000\ \lambda/sqrt\{2\pi^3 P\}} \qquad \mathbf{\varepsilon_{str} = sqrt\{2\pi^3\{U - U_{inst})\}/72000}$$

[P. Karen & P.M. Woodward, J. Solid State Chem. 141, 78-88 (1998)]

ФУР'Є – МЕТОДИ

- Найбільш коректний і точний шлях для отримання інформації про розміри зерен і мікронапруги є аналіз повної форми серії рефлексів дифракційної картини (в ідеалі серії рефлексів одного типу – 100, 200, 300; або 111, 222, 333) методом Уоррена і Авербаха [Warren and Averbach, J. Appl. Phys. 21, 596 (1950).]
- **Процедура методу:**
  - Описати кожний рефлекс із необхідної серії Фур'є.
  - Повторити цю процедуру для дифрактограми зразка, на якій розширення ліній практично відсутнє, тобто визначити інструментальну складову розширення.
  - Використати ці результати для відділення розширення ліній від зразка та інструментального розширення за алгоритмом Стокса-Фур'є.
  - Отримати інформацію про розподіл розмірів кристалітів і виду мікронапруг, аналізуючи залежність коефіцієнтів Фур'є (які описують симетричне розширення) від кутів відбиття.
- **Недоліки та переваги застосування методів Фур'є на практиці.**
  - Переваги над методами "інтегральної ширини піків"
    - ✓ Методи Фур'є дають розподіл розмірів кристалітів, а не середню величину.
    - ✓ Корекція на інструментальне розширення є більш точна, коли форма піку не описується точною функцією Лоренца або Гаусса.
  - Недоліки в порівнянні з методами "інтегральної ширини піків"
    - ✓ Фур'є - методи схильні до помилок у випадках, коли "хвости піків" (peak tails) неточно змодульовані. Фур'є – методи є малопридатними для використання у разі значного перекриття піків (peak overlap).
    - ✓ Розклад Фур'є не є завжди дуже стабільним.
  - Різниця між Фур'є – методами та методами "інтегральної ширини піків"
    - ✓ Методи "інтегральної ширини піків" для розміру кристалітів дають середній зважений розмір по **об'єму (D_V)**, а методи Фур'є дають середній зважений розмір по **площі (D_A)**. Якщо припустити, що **сферичні частинки є всі аналогічного розміру до діаметра сфери d**, то зв'язок із розміром буде:

$$d = (4/3)D_V = (3/2)D_A \qquad D_V = (9/8)\, D_A$$

ПОДВІЙНІ ВОЙТ – МЕТОДИ (DOUBLE VOIGT METHODS)

- Подвійні Войт-методи аналізу розширення піків були вперше представлені J.I. Langford у 1980 році і розвинені D. Balzar. Вони дають практично таку саму інформацію, як і Фур'є методи.
- **Процедура методу:**
  - Піки описуються аналітично функцією Войта (можна також застосовувати функції псевдо-Войта та модифіковані функції Пірсона). Лоренціан-ширина (β_L) та Гаусіан-ширина (β_G) кожного піку може бути визначена.
  - Інтегральні ширини піків виправляються з врахуванням інструментального розширення.

    $\beta_{L(sample)} = \beta_{L(fit)} - \beta_{L(instr)}$ $\qquad$ $\beta^2_{G(sample)} = \beta^2_{G(fit)} - \beta^2_{G(instr)}$
  - Графіки Уільямсона-Холла будуються як для Лоренціан-ширини (β_L), так і для Гаусіан-ширини (β_G).
  - Розмір кристалітів отримується з графіка Уільямсона-Холла для Лоренціана, а інформація про внутрішні мікронапруги отримується із комбінації Лоренціан- і Гаусіан- складових для мікронапруг.
- **Переваги методу:**
  - Оскільки Лореціан/Гаусіан змішаний параметр є більш чутливий до коректного опису профілю піку, і особливо його нижньої частини, цей метод є більш стійкий до помилок при перекритті піків, ніж Фур'є-методи.
  - На відміну до наближення Уільямсона-Холла подвійні Войт-методи можуть використовуватись, коли форма піку не описується строго функціями Лоренца або Гауса.
  - Можливо отримати розподіл розміру кристалітів.

D. Balzar розробив програму BREADTH для аналізу мікроструктурних параметрів подвійними Войт-методами – http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/

ВИСНОВКИ

- Розміри кристалітів нижче приблизно 100-150 нм можуть бути коректно оцінені з порошкових рентгенівських дифракційних даних.
- Мікронапруги, які виникають внаслідок точкових дефектів (вакансії, розпорядкування положень), дислокації і навіть протяжних дефектів, можуть бути коректно оцінені з порошкових рентгенівських дифракційних даних.
- На початку аналізу необхідно оцінити та відділити інструментальну складову розширення піків і використовувати інтегральну ширину піків β (краще, ніж FWHM) для отримання найбільш прецизійних результатів аналізу.
- Прості методи “інтегральної ширини піків” добре використовувати, коли профіль піку описується або строго функцією Лоренца, або функцією Гауса.
- Інформація про розміри доменів і мікронапруги може бути отримана безпосередньо з уточнювальних методом Рітвельда параметрів профілю піків, приймаючи деякі наближення.
- Фур’є – методи є найбільш всеохоплюючі для отримання інформації про мікроструктурні параметри, проте вони досить чутливі до помилок, викликаних перекриттям дифракційних піків. Це обмежує їх використання при аналізі речовин із середньою та високою складністю кристалічної структури.
- Подвійні Войт – методи можливо є найбільш точними для аналізу розширення піків.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ – SHORT RANGE ORDER

Для речовин із **дальнім порядком** можна розрахувати координати атомів, обмежуючись об'ємом елементарної комірки в кристалічній гратці. В аморфних об'єктах, які характеризуються **ближнім порядком**, координати атомів визначити неможливо, але є можливість розрахувати розподіл усереднених міжатомних векторів, вага яких дорівнює добутку електронної густини на їх границі. Такі розподіли дістали назву **функції радіального розподілу атомної густини** (ФРРА).

Структурна амплітуда рефлексу від площини (hkl), яка визначає амплітуду рентгенівської хвилі, розсіяної (когерентне, пружне розсіювання) на комірці у напрямку, що визначає вектор оберненої гратки S, дається загальновідомою формулою:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp 2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)$$

де f_j – атомний фактор розсіювання для j – атома.

– Для ідеального одноатомного газу інтерференція променів, які розсіюються на окремих молекулах (атомах), відсутня: $I(S) = f^2$.

– Однак, вже для двоатомної "молекули" ідеального газу **існує структурний параметр a_{ij}** – відстань між Її i – атомом та j – атомом, і на дифрактограмі такого об'єкту вже з'являться розмиті максимуми – гало, згідно формули:

$$F^2 = 2f^2 + 2f^2\frac{\sin 2\pi Sa}{2\pi Sa} = 2f^2\left(1+\frac{\sin 2\pi Sa}{2\pi Sa}\right)$$

$$a = \frac{0{,}615\lambda}{\sin\vartheta_{\max}},$$

І згідно спрощеної методики розрахунку за формулою Еренфеста можна обчислити структурні параметри.

ДЕЯКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Із дифракційного спектру розсіювання отримують інтенсивність розсіювання в залежності від кута $I(\vartheta)$, яку потім трансформують в інтерференційну функцію амплітуди $S(Q)$ в залежності від хвильового вектора $Q = 4\pi\sin\vartheta/\lambda$. Тобто, виправлені експериментальні інтенсивності переводять в абсолютні електронні одиниці. Отримується інтерференційна функція для ізотропного об'єкту:

$$S(Q) = Nf^2(Q)\{1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin(Qr)}{Qr}dr$$

де N – кількість атомів в досліджуваному об'ємі, $f^2(Q)$ – розсіююча здатність атома (амплітуда атомного розсіювання), r – відстань до фіксованого атому, $\rho(r)$ – атомна густина, ρ_0 – середня атомна густина, Q – величина вектора розсіювання.

Шляхом трансформації Фур'є цієї інтерференційної функції отримують:

- приведену функцію радіального розподілу:

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = (2/\pi)\int_{Q=0}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1]\sin(Qr)\mathrm{d}Q$$

- загальну функцію радіального розподілу атомної густини (ФРРА, Radial Distribution Function):

$$TotalRDF(r) = 4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2\rho_0 + \frac{2r}{\pi}\int_{Q=0}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1]\sin(Qr)\mathrm{d}Q$$

– функцію парного розподілу $g(r)$:

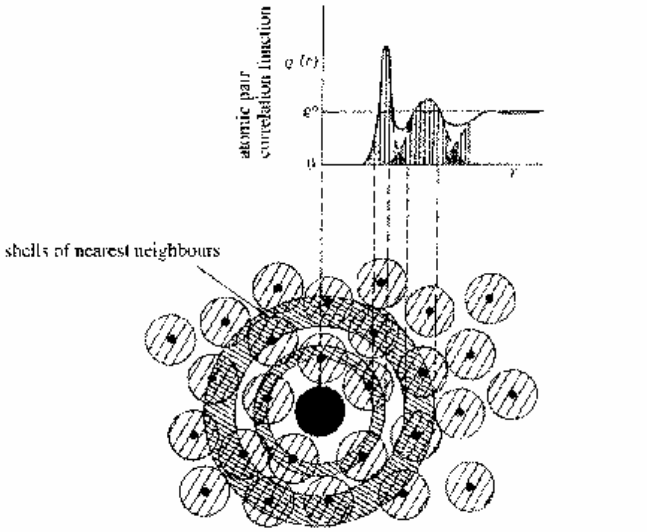
$$g(r) = \rho(r)/\rho_0$$

Приведену функцію радіального розподілу $G(r)$ ще називають Atomic Pair Distribution Function (atomic PDF), відповідно, аналогічно називається і аналіз ближнього порядку у будові речовини.

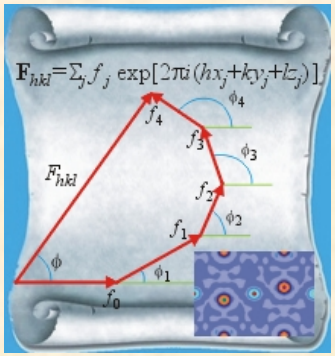
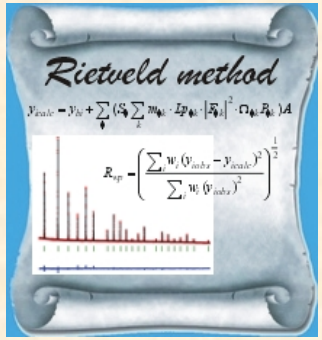
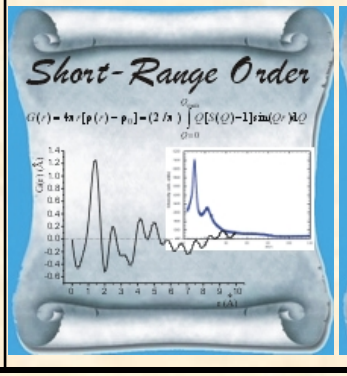
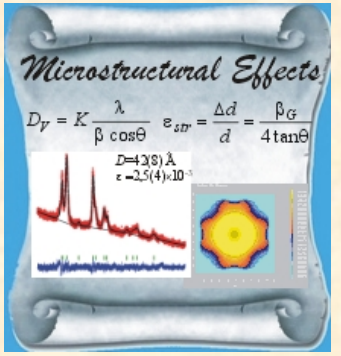
ДЕЯКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Фізичний зміст загальної функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА, Radial Distribution Function) – кількість атомів у сфері радіусу r і товщина шару. Ця функція дорівнює 0 для $r <$ діаметру атома і прямує до значення $4\pi r^2\rho_0$ для $r >$ діаметру атома. Функція радіального розподілу має таку властивість, що $\int_{r1}^{r2} 4\pi r^2\rho(r)$ визначає кількість атомів у сферичному шарі від r_1 до r_2. Ця функція характеризується великим першим піком і піками меншої інтенсивності, які поступово розширюються та відповідають 2-ій, 3-ій, 4-ій і т.д. координаційним сферам навколо вибраного атому. Після 4-5 піків ФРРА зливається із значенням $4\pi r^2\rho_0$.

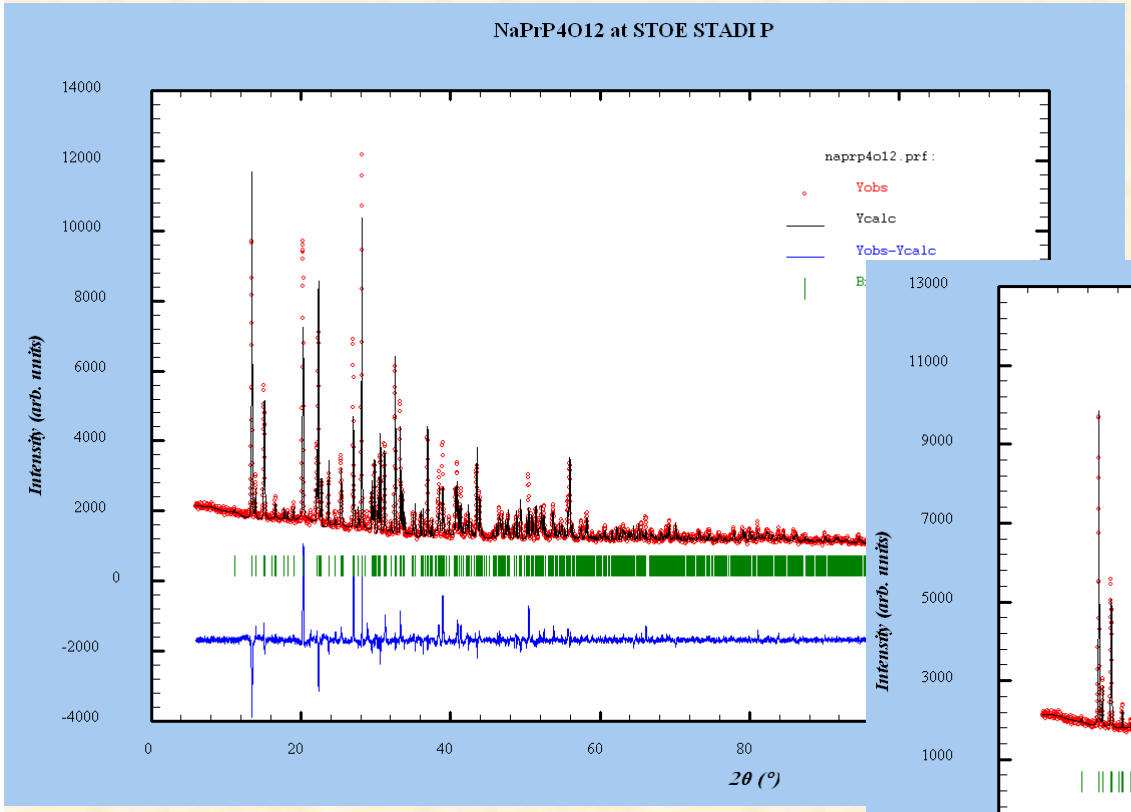
В аморфному стані існує тільки ближній порядок. Положення максимуму r_{max} першого піку на кривій ФРРА відповідає середньому радіусу сферичної комірки, а отже і довжині зв'язку між найближчими атомами. Площа під першим піком пропорційна кількості атомів на відстані r_{max}, тобто координаційному числу N, що показує кількість найближчих сусідів вибраного атому. Ширина піку є мірою густини атомів в кластерах на відстані r_{max}.



ПРАКТИЧНІ ПРИКЛАДИ

I. Рентгеноструктурний аналіз по методу полікристалу полягає у **розшифруванні кристалічної структури** нової або відомої сполуки із даних порошкової рентгенівської дифракції, з отриманням інформації про дальній порядок у речовині (сингонія, параметри елементарної комірки, просторова група, координати та координаційне оточення атомів, міжатомні віддалі тощо).	
II. Рентгенівський фазовий аналіз із повним уточненням кристалічної структури по методу Рітвельда дозволяє якісно і кількісно оцінити фазовий склад зразків, їх чистоту (що особливо важливо у плані досліджень фізичних властивостей), параметри зміщення атомів, кристалохімічні дефекти та спліт-позиції тощо.	
III. Мікроструктурний аналіз дозволяє отримати інформацію про ближній порядок у речовині (RDF, FSDP); параметри кристалічності на нано- та мікрорівні (розміри доменів когерентного розсіювання, внутрішні напруги у ґратці); переважаючу орієнтацію зерен фази, композитність матеріалу тощо.	 

ВПЛИВ ТЕКСТУРИ

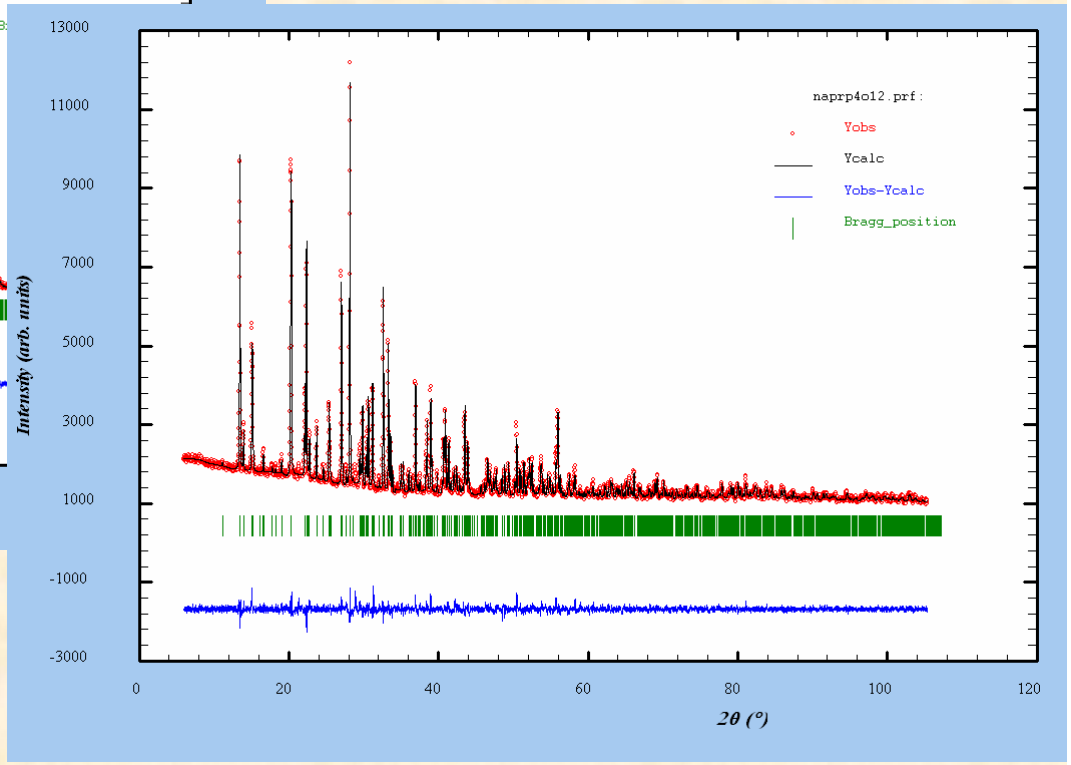


IOP Publishing
Journal of Physics: Condensed Matter
J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 105403 (6pp)
doi:10.1088/0953-8984/25/10/105403

Luminescence properties of Ce^{3+}-doped $NaPrP_4O_{12}$ polyphosphate

T Shalapska[1], G Stryganyuk[2], A Gektin[3], A Kotlov[4], P Demchenko[5] and A Voloshinovskii[5]

Уточнення без текстури



Складний поліфосфат $NaPrP_4O_{12}$ із слоїстою структурою
ПГ P 1 2_1/c 1
a=7.22526(6) *b*=13.13416(15)
c=12.26449(18)Å β=125.6692(9)°

Уточнення із врахуванням текстури

Pref-hkl			March-Dollase(r)		Fraction	
0.00	0.00	1.00	1.9454	0.0379	0.2974	0.0120
0.00	1.00	1.00	1.8175	0.0112	0.7026	0.0000

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 536: pp. 65/[297]–71/[303], 2011
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1542-1406 print/1563-5287 online
DOI: 10.1080/15421406.2011.538345

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Structure, Electrical and Luminescent Properties of the Polyaniline–GaSe Hybrid Nanocomposites

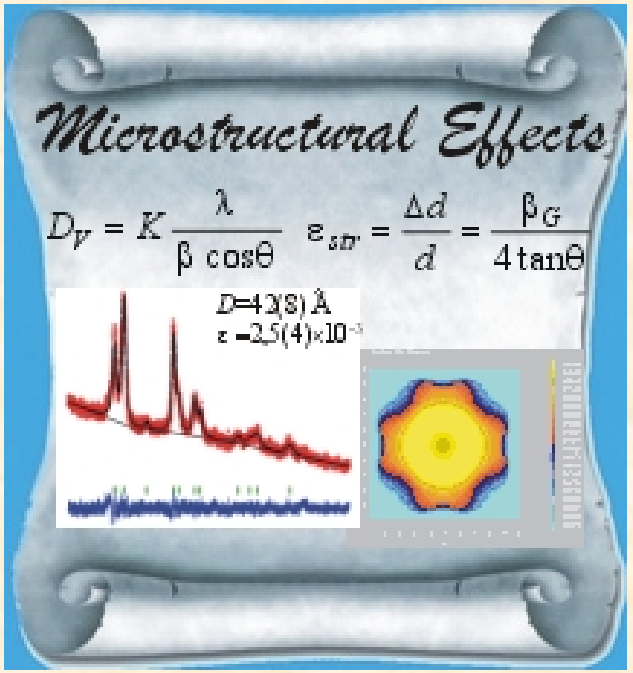
O. I. AKSIMENTYEVA,[1] P. YU. DEMCHENKO,[1]
V. P. SAVCHYN,[2] AND O. A. BALITSKII[2]

[1]Chemical Department of Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine
[2]Department of Electronics of Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

A connection between the structure and the electrical and luminescent properties of polyaniline (PANI)–GaSe hybrid nanocomposites is investigated.

By XRD and conductivity measurements, we have found that the nanocomposite is formed only in the interval of GaSe contents 8–22.5%. The addition of GaSe decreases the conductivity by 5–7 orders, by preserving the semiconductor behavior. The emission bands in GaSe–PANI nanocomposites are essentially shifted as compared with those in pure GaSe. The XRD investigation indicates a decrease in the average size of GaSe crystallites during the formation of the composite. A mechanism of interaction of polyaniline with gallium selenide nanoplates is proposed.

Keywords Cathode luminescence; conductivity; GaSe; nanocomposite; polyaniline; X-ray diffraction



Nanoscale Research Letters

SpringerOpen

This Provisional PDF corresponds to the article as it appeared upon acceptance. Fully formatted PDF and full text (HTML) versions will be made available soon.

The chemical exfoliation phenomena in layered GaSe-polyaniline composite

Nanoscale Research Letters 2013, **8**:29 doi:10.1186/1556-276X-8-29

Olena Igorivna Aksimentyeva (aksimen@ukr.net)
Pavlo Yuriyovich Demchenko (demchenko@franko.lviv.ua)
Volodymyr Pavlovich Savchyn (savchyn@electronics.wups.lviv.ua)
Olexiy Alexandrovich Balitskii (balitskii@electronics.wups.lviv.ua)

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

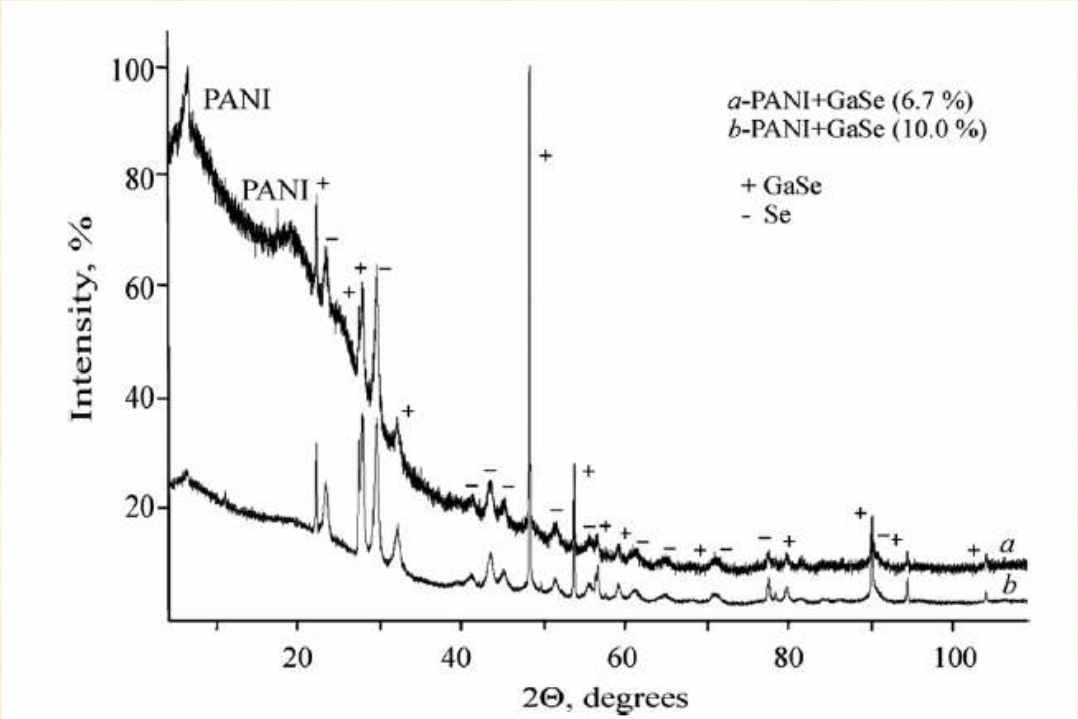


Figure 2. XRD powder patterns of PANI–GaSe nanocomposites.

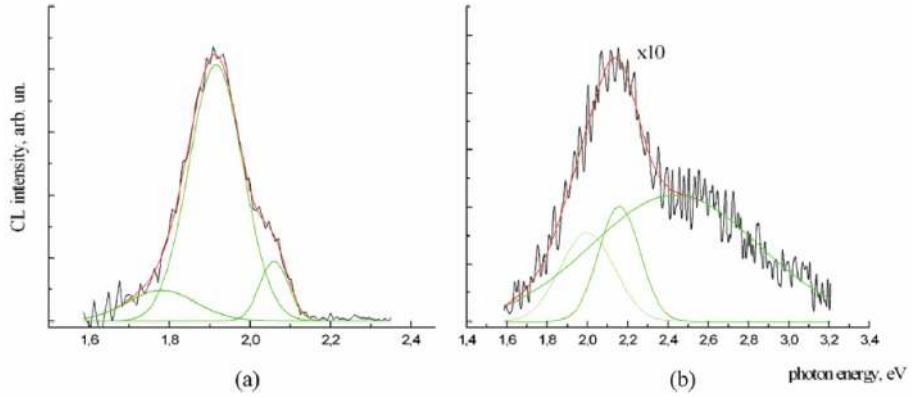
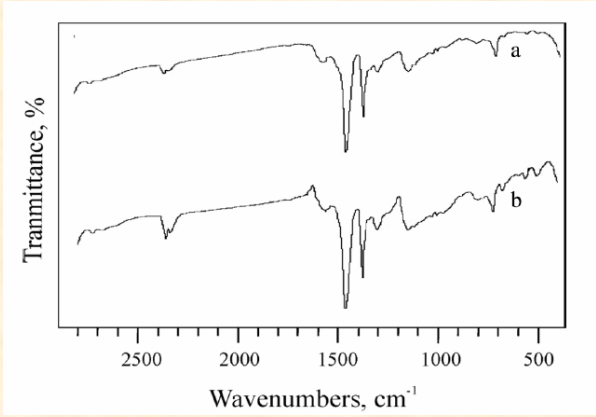
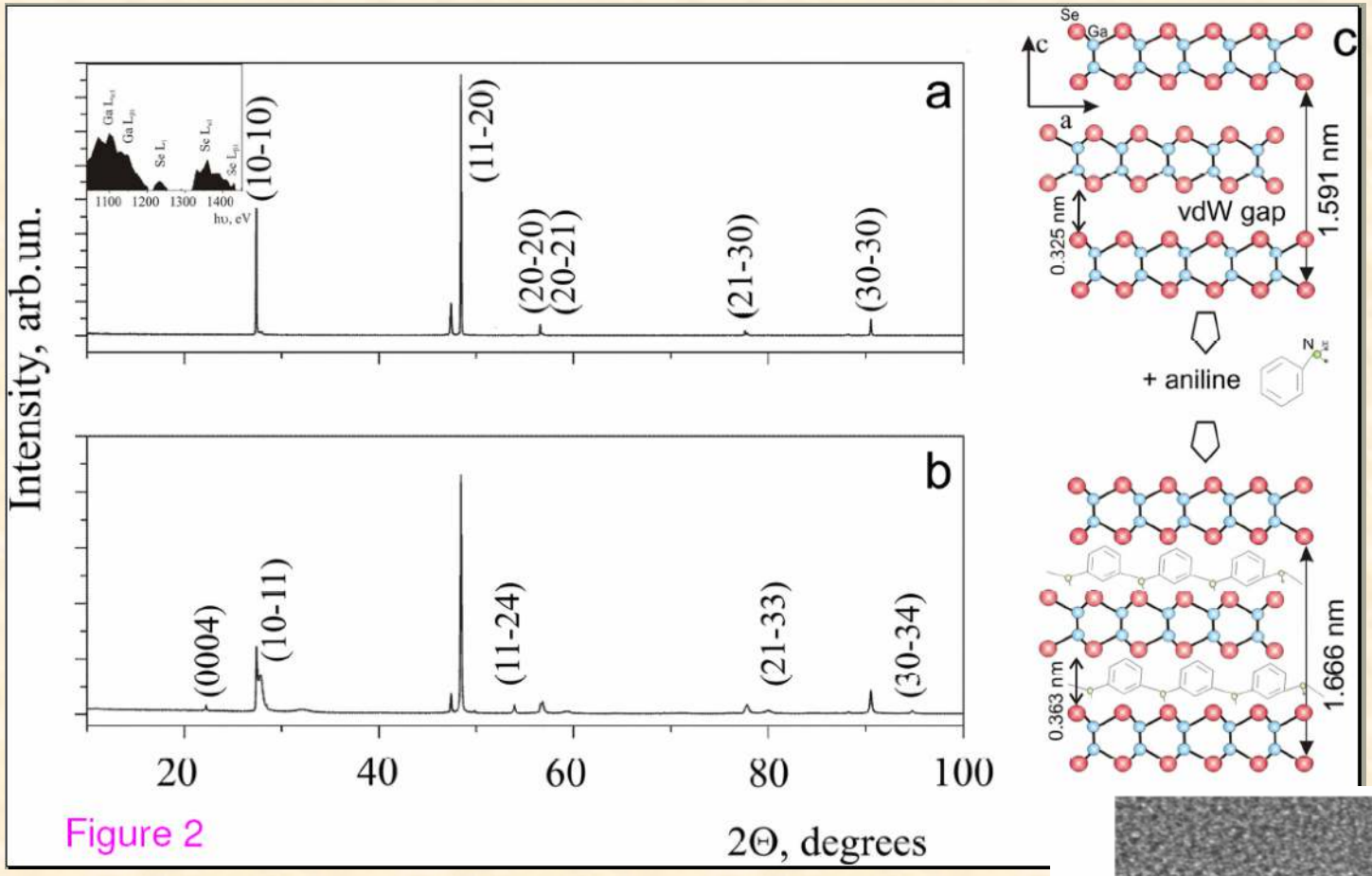
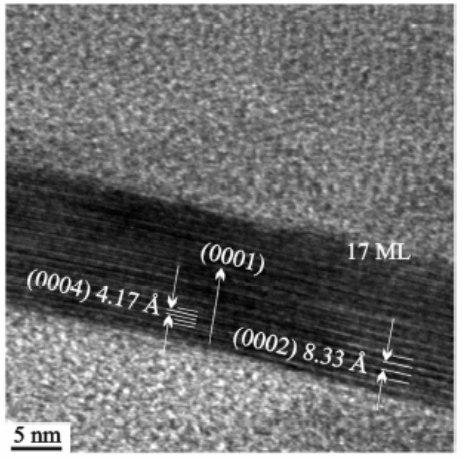


Figure 4. CL spectra of bare ultrasonically prepared GaSe particles (*a*) and GaSe-PANI(TSA) nanocomposites (*b*).



III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ





III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

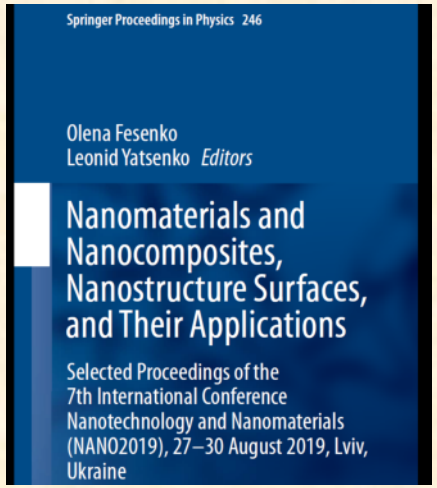


Table 1 Specific conductivity and polymer yield by weight for polyaniline–metal composites

Content of composite	Polymer yield, η, wt%	Specific conductivity, $\sigma \times 10^{-3}$, S/cm	The size of the globules, μm (according to SEM)
PAn-Au	79.5	61 ± 3.2	16
PAn-Pt	64.2	75 ± 4.1	35
PAn-Pd	67.3	13 ± 0.9	–
PAn-Ag	58.5	16 ± 0.8	50
Pan	55.2	36 ± 2.1	–

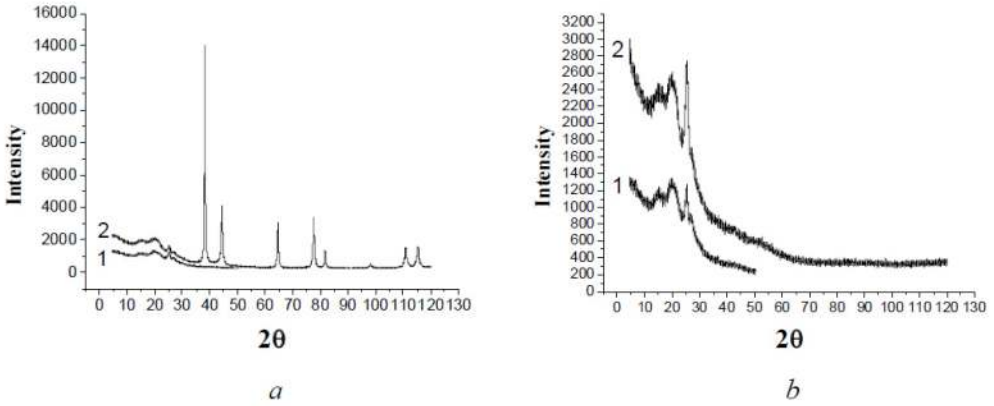


Fig. 12 Diffraction patterns of PAn (1, *a*, *b*), PAn-Au composite (2, *a*), PAn-Pt composite (2, *b*)

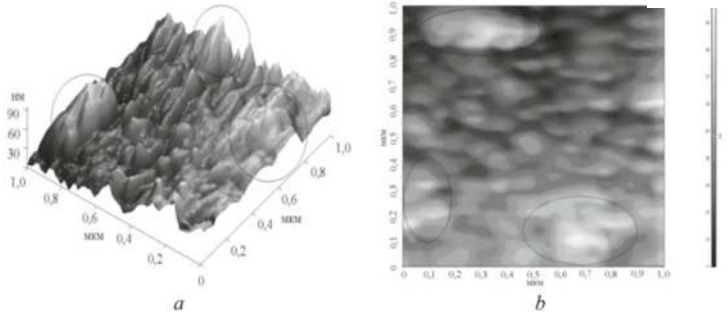


Fig. 11 AFM image of the surface of the PAn-Ag composite with a silver content of 30 wt%: **a** – 3D spatial; **b** – 2D image (scan area 1.5×1.5 μm²)

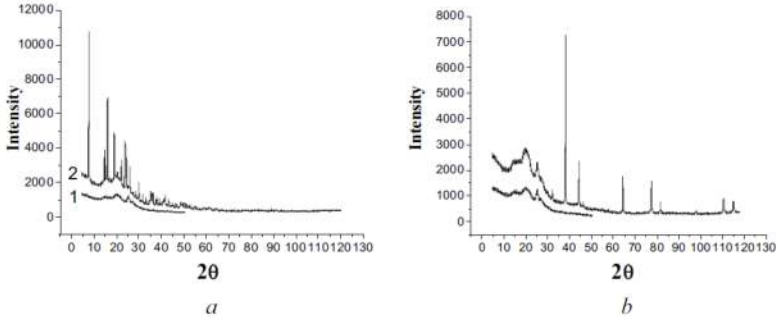


Fig. 13 Diffraction patterns of PAn (1, a, b), PAn-Pd composite (2, a), PAn-Au composite (2, b)

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Materials Research Bulletin 48 (2013) 916–919

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Materials Research Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matresbu

Short communication

Synthesis and characterization of luminescent aluminium selenide nanocrystals

O.A. Balitskii [a,*], P.Yu. Demchenko [b], E. Mijowska (Borowiak-Palen) [c], K. Cendrowski [c]

[a] Department of Electronics, Lviv Ivan Franko National University, Dragomanov Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine
[b] Department of Chemistry, Lviv Ivan Franko National University, Kyryla and Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine
[c] Centre of Knowledge Based Nanomaterials and Technologies, Institute of Chemical and Environmental Engineering, West Pomeranian University of Technology, 10, Pulaskiego Str., Szczecin 70-322, Poland

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 July 2012
Received in revised form 8 November 2012
Accepted 9 November 2012
Available online 20 November 2012

ABSTRACT

We propose the synthesis and characterization of colloidal aluminium selenide nanocrystals using trioctylphosphine as a solvent. The nanoparticles have several absorption bands in the spectral region 330–410 nm and are bright UV-blue luminescent, which is well demanded in light collecting and emitting devices, e.g. for tuning their spectral characteristics to higher energy solar photons.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

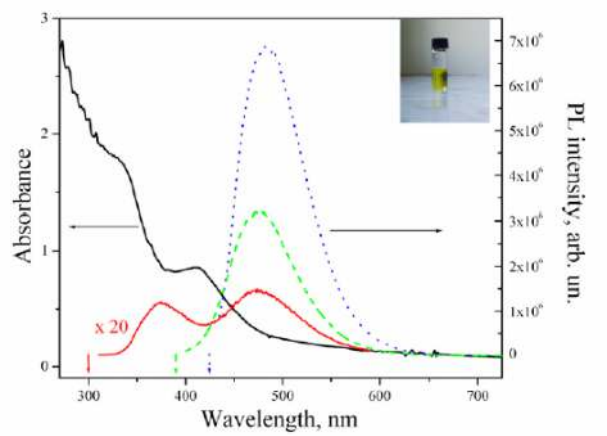


Fig. 1. UV–vis absorbance, PL spectra (the respective excitation wavelengths for the PL measurements are marked by arrows) and photograph (insert) of the as-prepared aluminium selenide nanoparticles.

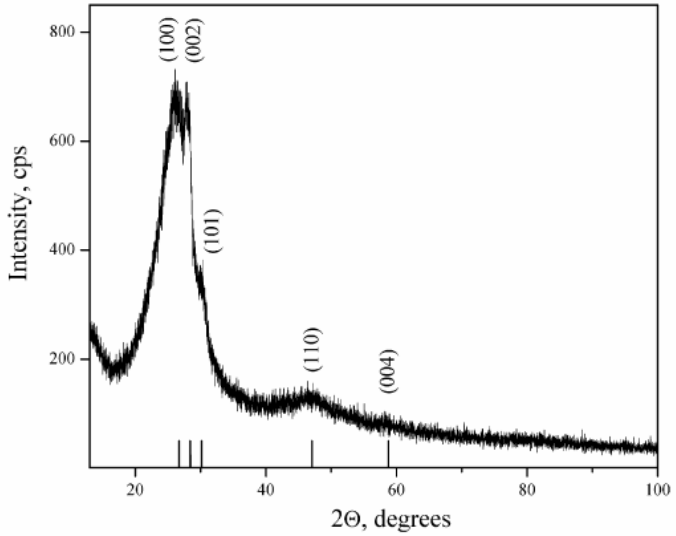
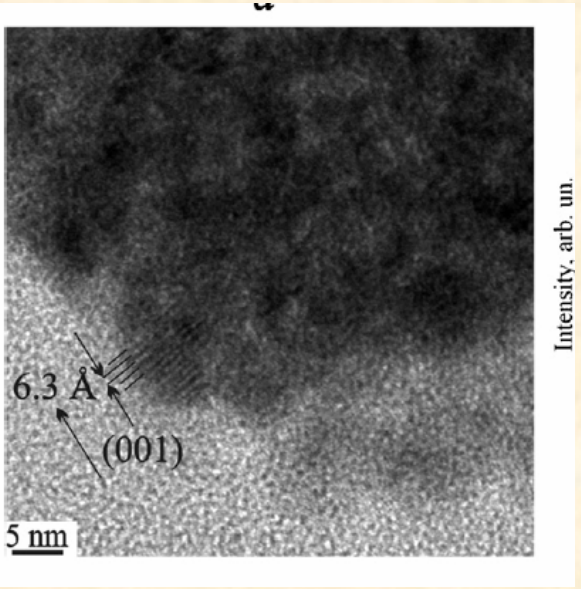


Fig. 2. XRD pattern of the aluminium selenide nanoparticles (the lines indicate the positions of theoretical wurtzite Al_2Se_3 reflexes).



III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Solid State Phenomena Vol. 200 (2013) pp 299-304
© (2013) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299

Solid-State Catalysts Based on Bentonites and Pd(II)-Cu(II) Complexes for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation

T.L. Rakitskaya[1a], T.A. Kiose[1], A.M. Zryutina[1], R.E. Gladyshevskii[2], A.S. Truba[1], V.O. Vasylechko[2], P.Yu. Demchenko[2], G.V. Gryschouk[2], and V.Ya. Volkova[1]

[1]Faculty of Chemistry, Odessa I.I. Mechnikov National University, 2, Dvoryanskaya St., 65082, Odessa, Ukraine;

[2]Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyrylo and Methodij St., 79005, Lviv, Ukraine

[a] TLR@onu.edu.ua

Keywords: catalysis, bentonites, Pd(II)-Cu(II) complexes, carbon monoxide, oxidation.

Abstract. The results of testing of Pd(II)-Cu(II)/Bent catalyst samples in the reaction of CO oxidation with air oxygen are presented. Bentonites from three Ukrainian deposits: Gorbskoye, Dashukovskoye, and Kirovogradskoye were used as supports. Natural bentonites, their modified forms, and the catalysts based on them were characterized by X-ray diffraction phase analysis, FT-IR spectroscopy, and chemical analysis. It has been found that the activity of Pd(II)-Cu(II)/Bent catalysts increases with increasing amorphous silica content and with decreasing pH of their water suspensions.

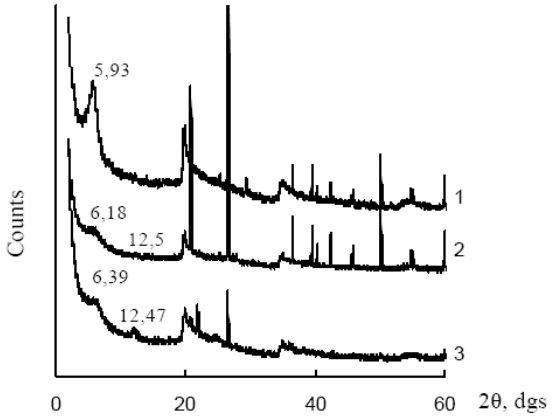


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples of natural bentonites: 1 – N-Bent(D); 2 – N-Bent(K); 3 – N-Bent(G)

Vol. **123** (2013) *ACTA PHYSICA POLONICA A* No. 1

Structural Properties and Temperature Behaviour of Optical Absorption Edge in Polycrystalline ZnO:X (Cu,Ag) Films

B. Kulyk[a,*], V. Figà[b], V. Kapustianyk[a], M. Panasyuk[a], R. Serkiz[a] and P. Demchenko[c]

[a]Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, Scientific and Educational Center "FRACTAL", Department of Physics, Ivan Franko National University of Lviv Dragomanova Str., 50, UA-79005 Lviv, Ukraine

[b]Department of Chemistry, University of Palermo, Viale delle Scienze — ed. 17, 90128 Palermo, Italy

[c]Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv Kyryla i Mefodiya Street, 6, UA-79005 Lviv, Ukraine

(Received April 30, 2012)

Silver- and copper-doped ZnO films were prepared by radio-frequency magnetron sputtering on glass substrates. The influence of dopants content on the structural, morphological properties as well as on evolution of the optical absorption edge was considered. It has been found that Ag- and Cu-doped ZnO films are characterized by wurtzite crystalline structure with the preferred direction of crystalline orientation (002). The sizes of grains within the films were found to be dependent on the type of dopant. The temperature evolution of the optical absorption edge is described by the modified Urbach rule that reflects polycrystalline nature of the material. The corresponding parameters concerning electron– (exciton–) phonon interaction, phonon energies and temperature changes of the band-gap were determined and analysed.

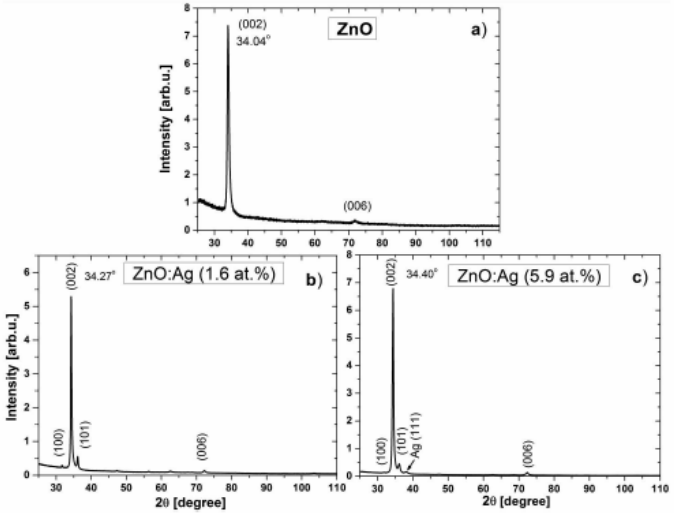


Fig. 1. XRD spectra of ZnO films: (a) ZnO undoped, (b) ZnO:Ag(1.6 at.%), (c) ZnO:Ag(5.9 at.%).

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2010. V. 13, N 1. P. 87-90.

PACS 61.43.Dq, 61.72.Dd, 68.35.Dv, 76.30.Mi

Changes in the state of paramagnetic centers and lattice parameter of micro-structured Si under the influence of weak magnetic field

V.V. Trachevsky[1], L.P. Steblenko[2], P.Y. Demchenko[3], O.V. Koplak[2], A.M. Kuryliuk[2], A.K. Melnik[1]
[1]*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,*
36, Vernadsky Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
[2]*Physics Department, Taras Shevchenko Kyiv National University,*
2, Academician Glushkov Ave., 03680 Kyiv, Ukraine; e-mail: koplak_o@ukr.net
[3]*I. Franko Lviv National University, Chemistry Department,*
6, Kyrylo and Mefodiy str., 79005 Lviv, Ukraine

Abstract. In this work, the influence of weak magnetic field on structure-dependen properties of micro-structured Si was determined. The researches of EPR-spectra inherent to micro-structured Si showed the presence of the spectral line at $H \sim 3500$ Oe that appears from centers with the g-factor $g \sim 2.0010$ ($p_в$ – centers). Intensity of the determined spectral line decreases twice after magnetic processing. The observed redox processes and evolution of defect structure are interpreted as the influence of magnetic field on micro-structured Si. Calculations made using the data of X-ray diffractometric researches showed an essential decrease of internal strains and respective increase of the lattice parameter in micro-structured Si samples after magnetic processing in the weak magnetic field.

Keywords: silicon, structural defects, magnetic field, oxidation.

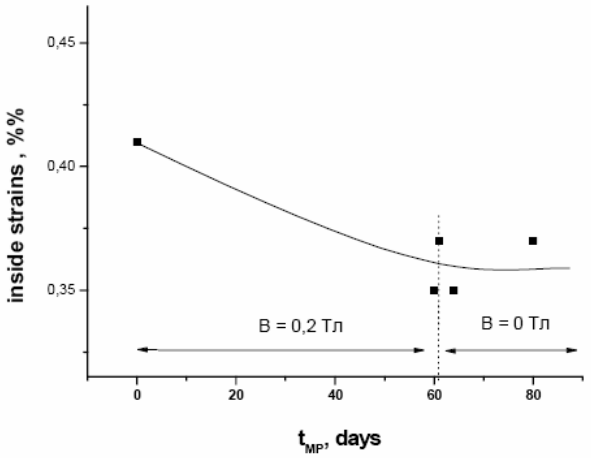


Fig. 2. Change of the internal strains in MS Si crystals stimulated by magnetic processing, duration of which was $t_{MP} = 60$ days.

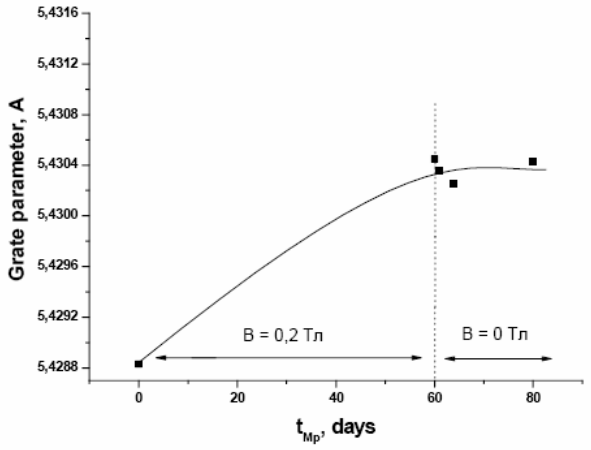
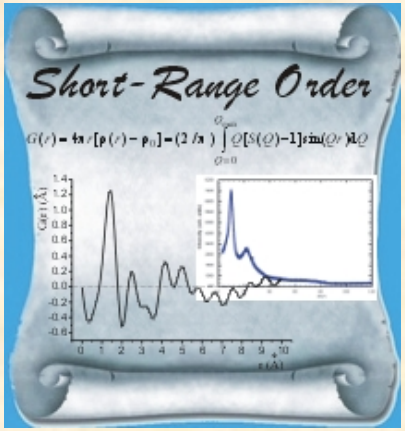


Fig. 3. Change of the lattice parameter in MS Si stimulated by magnetic processing, duration of which was $t_{MP} = 60$ days.

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

РЕЗУЛЬТАТИ АНАЛІЗУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ – СКЕЛ СИСТЕМИ As–Se



Застосування – оптоелектроніка, фотоніка, медичні препарати (arsenicals), etc.
Наноструктуризація високоенергетичним помолом.

Journal of Physics and Chemistry of Solids 124 (2019) 318–326

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Effect of high-energy mechanical milling on the FSDP-related XRPD correlations in Se-rich glassy arsenic selenides

Ya Shpotyuk[a,b], C. Boussard-Pledel[c], B. Bureau[c], P. Demchenko[b], J. Szlęzak[a,c], J. Cebulski[a],

Received: 24 July 2019 | Revised: 7 October 2019 | Accepted: 19 October 2019

DOI: 10.1111/jace.16877

ORIGINAL ARTICLE

Journal of the American Ceramic Society

Effect of high-energy mechanical milling on the medium-range ordering in glassy As-Se

Yaroslav Shpotyuk[1,2] | Pavlo Demchenko[2] | Zdenka Bujňáková[3] | Peter Baláž[3] | Catherine Boussard-Pledel[4] | Bruno Bureau[4] | Oleh Shpotyuk[5,6]

РЕЗУЛЬТАТИ

Типові дифрактограми:

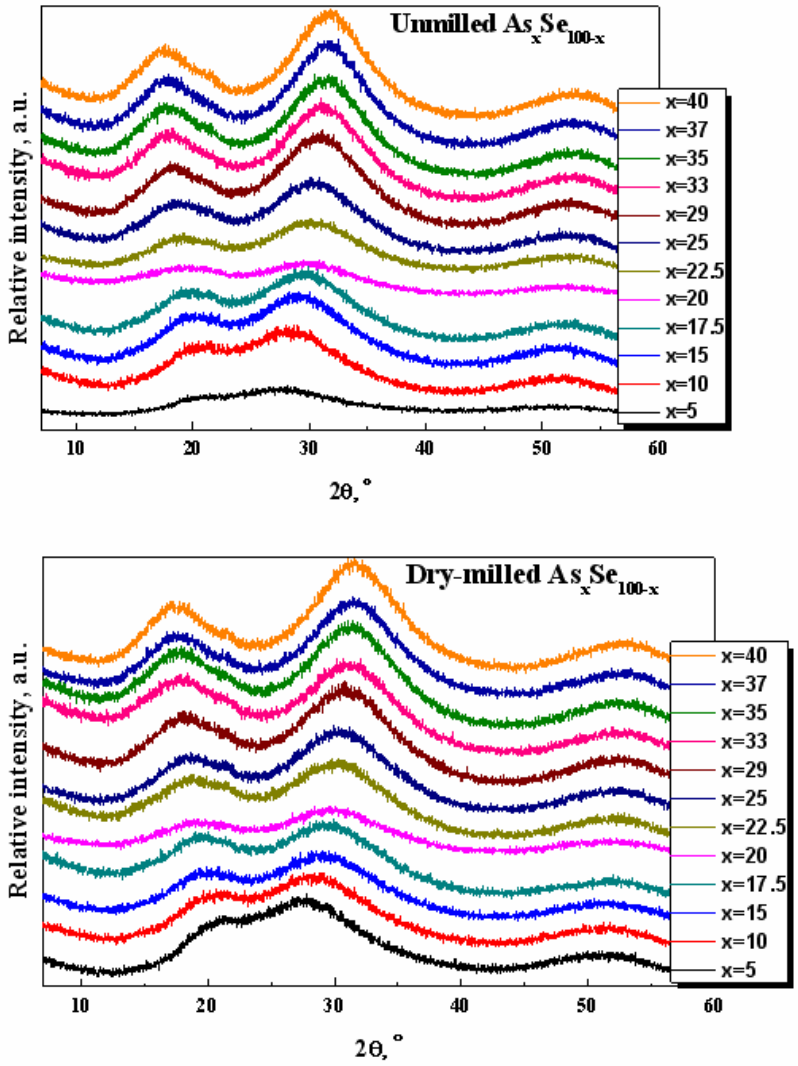


Fig. 4. Experimentally observed XRPD profiles for unmilled (a) and dry-milled (b) under-stoichiometric g-As_xSe_{100-x} ($5 \le x \le 40$) showing three diffuse halos (each curve is offset along y axis).

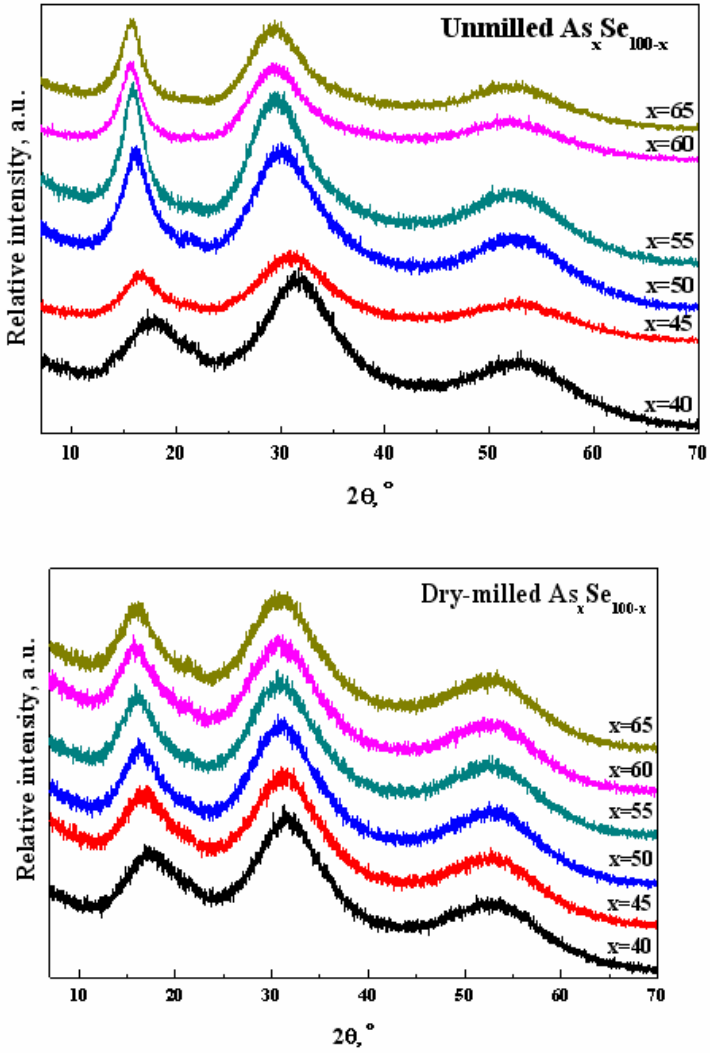


Fig. 5. Experimentally observed XRPD profiles for unmilled (a) and dry-milled (b) over-stoichiometric g-As_xSe_{100-x} ($40 \le x \le 65$) showing three diffuse halos (for clarity purposes, each curve is offset along y axis).

РЕЗУЛЬТАТИ

Структурний фактор: (PDP – principal diffraction peak)

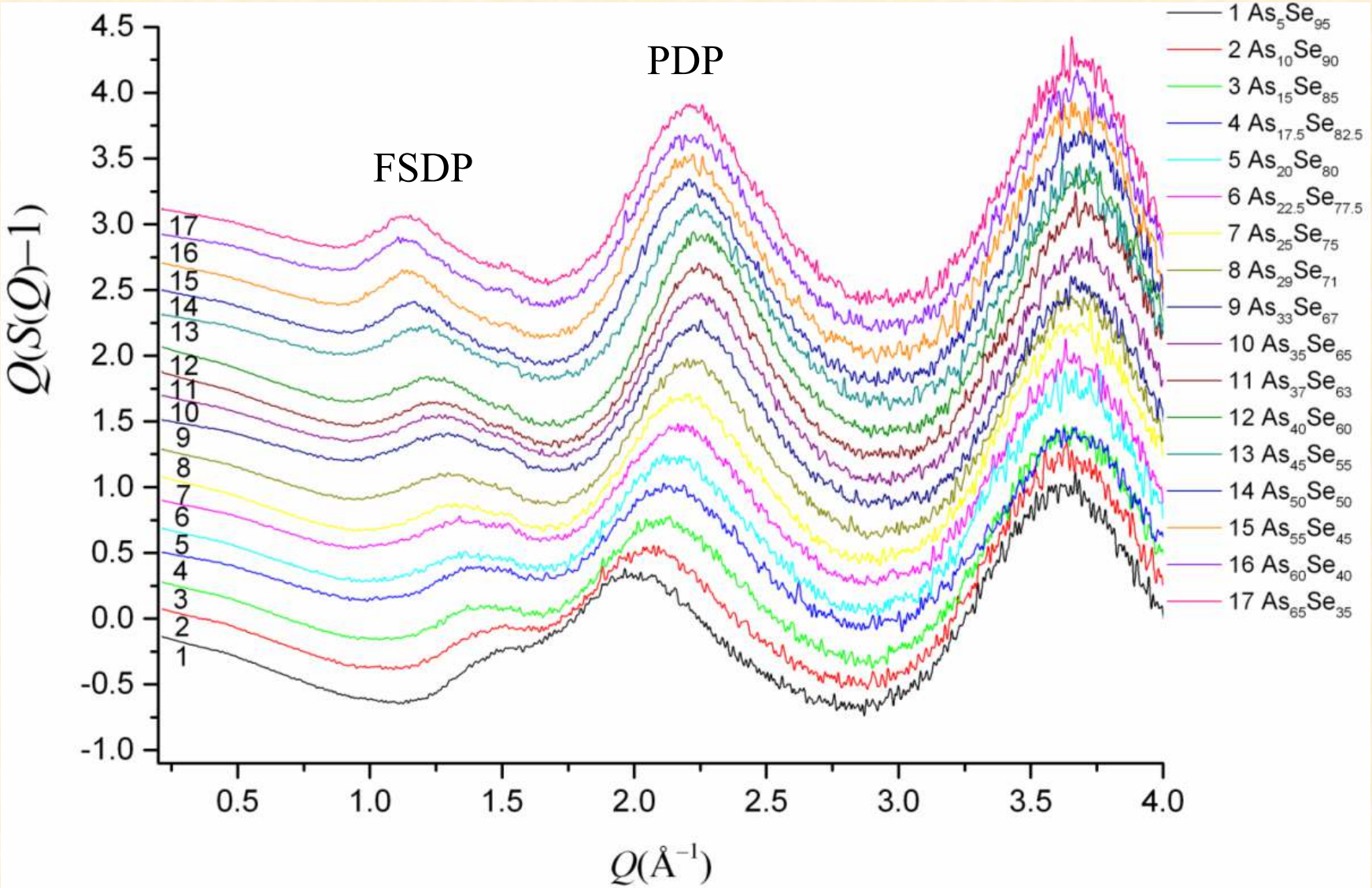


Fig. 6. Low-Q part of the calculated reduced X-ray structure factor $F(Q) = Q(S(Q)–1)$ for dry-milled g-As_xSe_{100-x} (for clarity purposes, each curve is offset along y axis).

РЕЗУЛЬТАТИ

Типові приклади математичної обробки:

Table 2. The FSDP parameterization in unmilled and dry-milled g-As_xSe_{100-x} (each peak-halo is treated as one diffuse component in the experimental XRPD pattern)

Sample x, state	2θ °2θ	*FWHM* °2θ	Q_1 Å^{-1}	ΔQ_1 Å^{-1}	R Å	$\Delta R/R_0$ %	L Å	$\Delta L/L_0$ %	d_s Å	$\Delta d_s/d_{s0}$ %
x=75; unmilled	15.457(8)	2.71(3)	1.10	0.19	5.72	-	32.60	-	7.05	-
x=75; milled	15.558(16)	4.57(6)	1.10	0.33	5.69	-0.5	19.32	-40.7%	7.00	-0.7
x=70; unmilled	15.318(5)	2.33(1)	1.09	0.17	5.78	-	37.90	-	7.02	-
x=70; milled	15.668(4)	4.38(5)	1.11	0.31	5.65	-2.2	20.17	-46.8%	6.95	-1.0
x=65; unmilled	15.641(5)	2.49(1)	1.11	0.18	5.66	-	35.52	-	6.96	-
x=65; milled	16.170(13)	4.42(4)	1.15	0.31	5.48	-3.2	19.98	-43.8%	6.74	-3.2
x=60; unmilled	15.600(5)	2.43(1)	1.11	0.17	5.68	-	36.34	-	6.98	-
x=60; milled	16.108(13)	4.43(4)	1.14	0.315	5.50	-3.2	19.92	-45.2%	6.76	-3.2
x=55; unmilled	15.826(6)	2.63(2)	1.12	0.19	5.60	-	33.54	-	6.88	-
x=55; milled	16.286(12)	4.36(4)	1.16	0.31	5.44	-2.9	20.26	-39.6%	6.69	-2.8
x=50; unmilled	16.130(8)	3.21(2)	1.14	0.23	5.49	-	27.52	-	6.75	-
x=50; milled	16.608(13)	4.55(4)	1.19	0.32	5.33	-2.9	19.42	-29.4%	6.56	-2.8
x=45; unmilled	16.771(10)	4.20(3)	1.19	0.30	5.28	-	21.02	-	6.50	-
x=45; milled	17.104(16)	5.41(5)	1.21	0.38	5.18	-1.9	16.33	-22.5%	6.37	-2.0
x=40; unmilled	18.014(13)	6.02(4)	1.28	0.43	4.92	-	14.67	-	6.05	-
x=40; milled	17.862(11)	6.02(3)	1.27	0.43	4.96	+0.8	14.65	-0.1	6.10	+0.8
x=37; unmilled	18.251(13)	6.20(4)	1.29	0.44	4.86	-	14.26	-	5.97	-
x=37; milled	18.133(13)	6.33(4)	1.28	0.45	4.89	+0.6	13.96	-2.1	6.01	+0.7
x=35; unmilled	18.355(13)	6.44(4)	1.30	0.46	4.83	-	13.72	-	5.94	-
x=35; milled	18.231(14)	6.60(4)	1.29	0.47	4.86	+0.6	13.38	-2.5	5.98	+0.7
x=33; unmilled	18.423(14)	6.25(4)	1.31	0.44	4.81	-	14.14	-	5.92	-
x=33; milled	18.369(15)	6.70(5)	1.30	0.48	4.83	+0.4	13.18	-6.8	5.94	+0.3
x=29; unmilled	18.697(14)	6.47(4)	1.32	0.46	4.74	-	13.65	-	5.83	-
x=29; milled	18.633(14)	6.81(4)	1.32	0.48	4.76	+0.4	12.97	-5.0	5.85	+0.3
x=25; unmilled	18.977(17)	6.43(5)	1.34	0.46	4.67	-	13.73	-	5.75	-
x=25; milled	18.917(16)	6.84(4)	1.34	0.49	4.69	+0.4	12.91	-6.0	5.77	+0.3
x=22.5; unmilled	19.110(22)	6.64(6)	1.35	0.47	4.64	-	13.30	-	5.71	-
x=22.5; milled	19.092(19)	7.04(5)	1.35	0.50	4.64	0	12.54	-5.7	5.71	0
x=20; unmilled	19.323(21)	6.80(9)	1.37	0.48	4.59	-	13.00	-	5.65	-
x=20; milled	19.236(27)	6.58(7)	1.36	0.47	4.61	+0.4	13.43	+3.3	5.67	+0.4
x=17.5; unmilled	19.490(21)	6.31(5)	1.38	0.45	4.55	-	13.99	-	5.60	-
x=17.5; milled	19.532(22)	6.26(5)	1.38	0.45	4.54	-0.2	14.10	+0.8	5.58	-0.4
x=15; unmilled	19.621(22)	6.03(5)	1.39	0.43	4.52	-	14.64	-	5.56	-
x=15; milled	19.597(24)	6.00(5)	1.39	0.43	4.53	+0.2	14.71	+0.5	5.57	+0.2
x=10; unmilled	19.962(28)	5.54(6)	1.41	0.39	4.44	-	15.94	-	5.46	-
x=10; milled	19.901(26)	5.58(6)	1.41	0.40	4.46	+0.5	15.83	-0.7	5.48	+0.4
x=5; unmilled	20.011(5)	4.51(13)	1.42	0.32	4.43	-	19.56	-	5.45	-
x=5; milled	20.101(27)	4.57(8)	1.42	0.33	4.41	-0.5	19.31	-1.3	5.42	-0.5

FWHM – повна ширина на половині висоти (піку).
Q, ΔQ – вектор розсіяння в оберненому просторі, його ширина.
R – радіус координаційної сфери, *inter-planar* correlations (модель Елліота, фактично міжплощинна відстань згідно рівняння Вульфа-Брега).
L – кореляційна довжина у прямому просторі.
d_s – радіуси координаційних сфер, що відповідають кожному гало згідно рівняння Еренфеста (*inter-atomic* correlations)

РЕЗУЛЬТАТИ

Типові приклади математичної обробки – **розклад гало за компонентами-дублетами**:

Table 4. Peak-halos-related correlations in unmilled and milled over-stoichiometric g-As_xSe_{100-x} accepting decomposition procedure with post-FSDP and post-PDP components.

Sample, state: *κ(FSDP)*, *κ(PDP)*	Peak-halo	Peak-halo's parameterization				
		Q	*ΔQ*	*R*	*L*	d_c
		Å^{-1}	Å^{-1}	Å	Å	Å
$As_{40}Se_{60}$, unmilled: *κ(FSDP)*=1.21 *κ(PDP)*=1.19	Pre-FSDP	0.438	0.308	14.3	20.4	17.6
	FSDP	1.234	0.362	5.1	17.3	6.3
	Post-FSDP	1.490	0.561	4.2	11.2	5.2
	PDP	2.227	0.514	2.8	12.2	3.5
	Post-PDP	2.653	0.339	2.4	18.5	2.9
	TDP	3.641	0.620	1.7	10.1	2.1
$As_{40}Se_{60}$, dry-milled: *κ(FSDP)*=1.26 *κ(PDP)*=1.16	Pre-FSDP	0.432	0.334	14.5	16.9	17.5
	FSDP	1.214	0.304	5.2	16.9	6.4
	Post-FSDP	1.525	0.492	4.1	12.8	5.1
	PDP	2.210	0.511	2.8	12.3	3.5
	Post-PDP	2.555	0.447	2.5	14.1	3.0
	TDP	3.635	0.636	1.7	9.9	2.1
$As_{50}Se_{50}$, unmilled: *κ(FSDP)*=1.24 *κ(PDP)*=1.13	Pre-FSDP	0.443	0.285	14.2	22.0	17.4
	FSDP	1.138	0.228	5.5	27.5	6.8
	Post-FSDP	1.414	0.302	4.4	20.8	5.5
	PDP	2.096	0.419	3.0	15.0	3.7
	Post-PDP	2.378	0.503	2.6	12.5	3.3
	TDP	3.617	0.624	1.7	10.1	2.1
$As_{50}Se_{50}$, dry-milled: *κ(FSDP)*=1.26 *κ(PDP)*=1.16	Pre-FSDP	0.442	0.334	14.2	18.8	17.5
	FSDP	1.165	0.304	5.4	20.7	6.6
	Post-FSDP	1.473	0.258	4.3	24.3	5.2
	PDP	2.171	0.500	2.9	12.6	3.6
	Post-PDP	2.512	0.456	2.5	13.8	3.1
	TDP	3.632	0.631	1.7	10.0	2.1
$As_{60}Se_{40}$, unmilled: *κ(FSDP)*=1.38 *κ(PDP)*=1.15	Pre-FSDP	0.468	0.340	13.4	18.5	16.5
	FSDP	1.107	0.188	5.7	33.4	7.0
	Post-FSDP	1.530	0.019	4.1	329	5.1
	PDP	2.061	0.370	3.0	17.0	2.3
	Post-PDP	2.378	0.527	2.6	12.1	3.2
	TDP	3.590	0.637	1.7	10.0	2.1
$As_{60}Se_{40}$, dry-milled: *κ(FSDP)*=1.34 *κ(PDP)*=1.11	Pre-FSDP	0.440	0.358	14.3	17.6	17.6
	FSDP	1.143	0.324	5.5	19.4	6.8
	Post-FSDP	1.530	0.170	4.1	37.0	5.1
	PDP	2.136	0.446	2.9	14.1	3.6
	Post-PDP	2.379	0.527	2.6	11.9	3.2
	TDP	3.623	0.627	1.7	10.0	2.1

$$\kappa(FSDP) = Q_{post\text{-}FSDP} / Q_{FSDP}$$

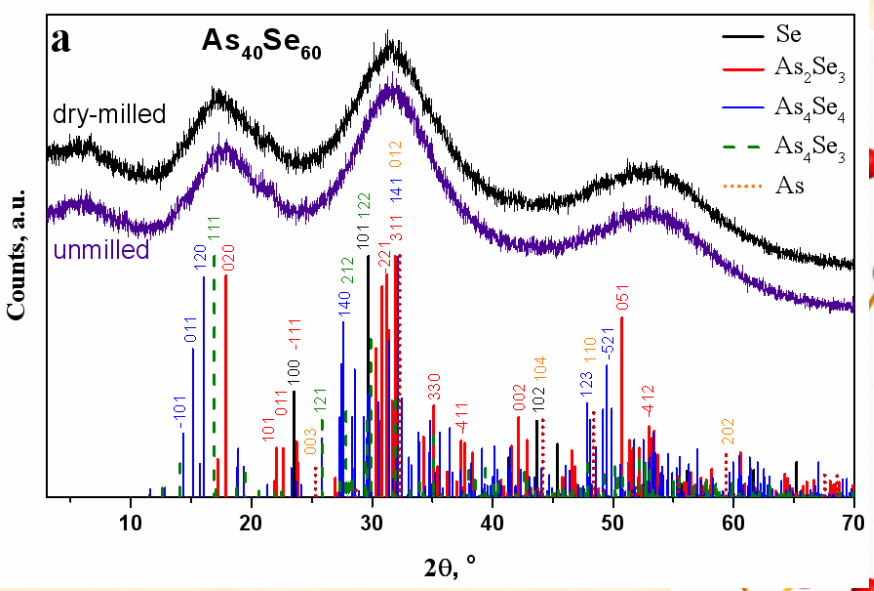
та

$$\kappa(PDP) = Q_{post\text{-}PDP} / Q_{PDP}.$$

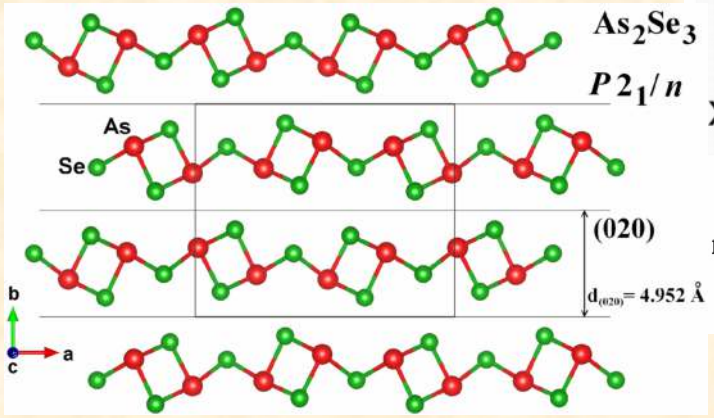
!

can be well rationed as close to the Ehrenfest number 1.23.

ВИСНОВКИ: ВІЗУАЛЬНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ



As_2Se_3 – cage-like molecules немає, відповідно, зміни несуттєві.
Злам на графіках починається з $x \sim 40$ % (тобто зі складу $As_{40}Se_{60}$)



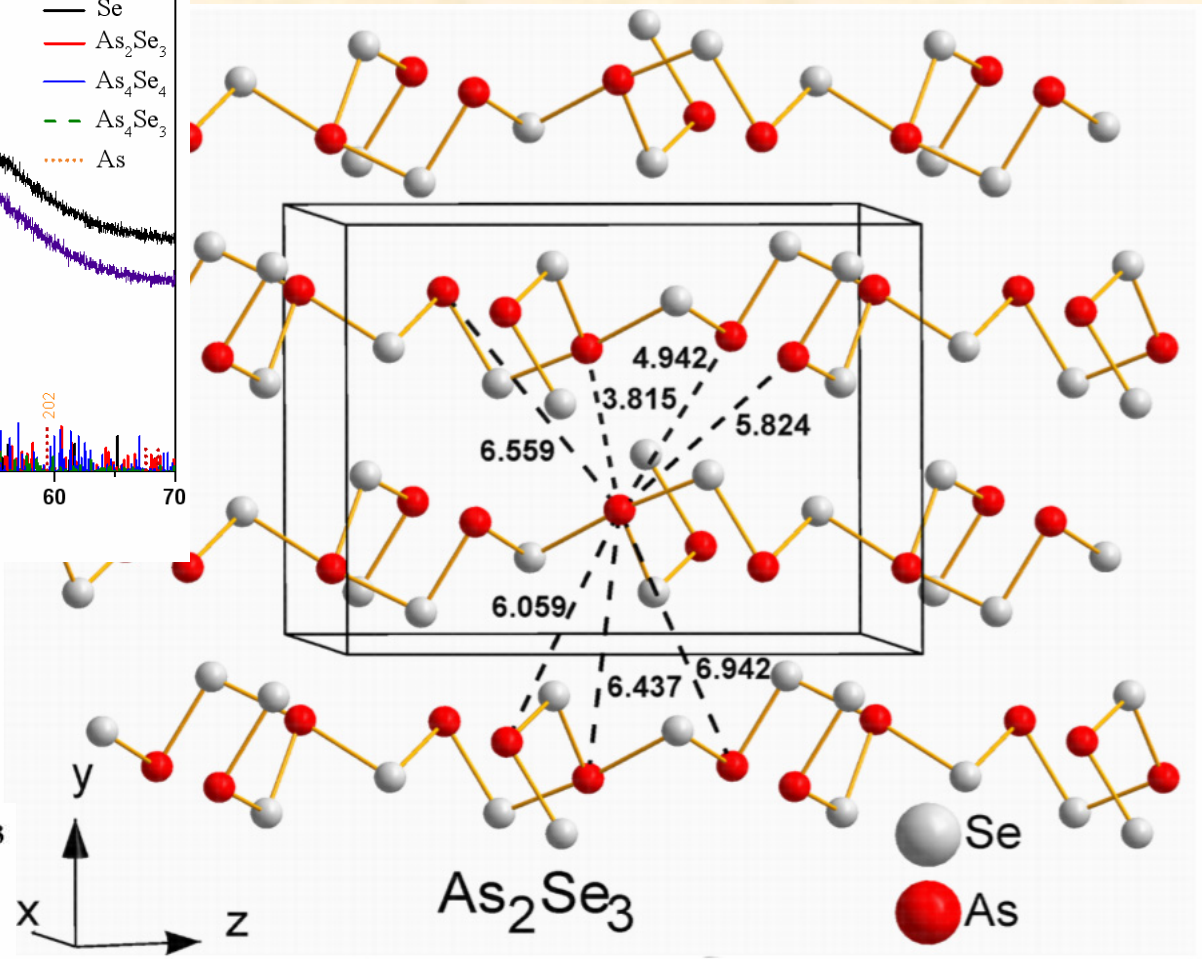


Fig. 12. Schematic presentation of two neighboring atomic sheets in the layered structure of monoclinic As_2Se_3 separated by (020) *xz*-plane. Selected inter-planar (As)---(As) distances for As atoms belonging to these sheets (in Å) are denoted by dashed lines, the As and Se atoms being respectively depicted in red and grey (see text for more details).

ВИСНОВКИ: ВІЗУАЛЬНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ

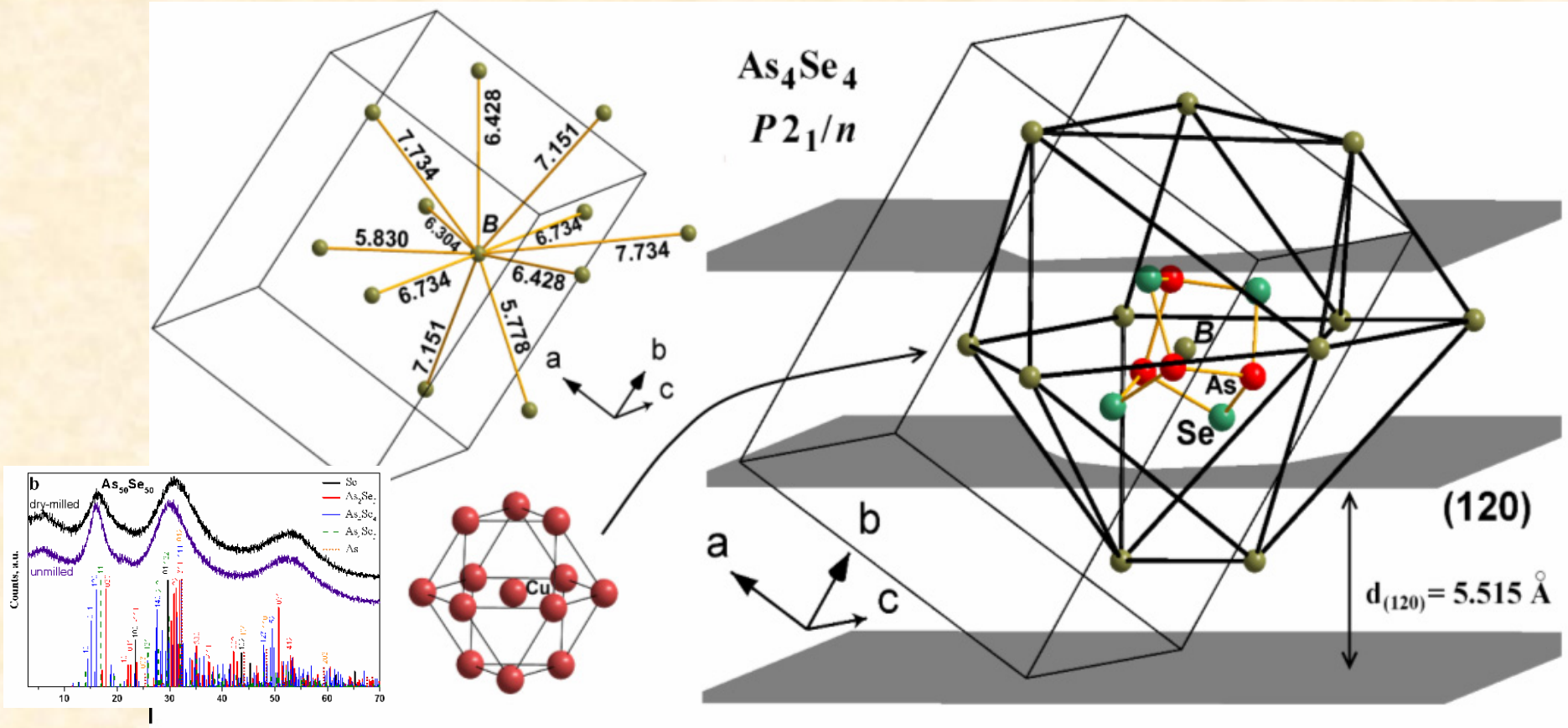


Fig. 14. Fragment of As_4Se_4crystal structure (SG $P2_1/n$, structure type α-As_4S_4in respect to [78]), showingall possible inter-molecular centroid-centroid distances B-B in Å (left); packing of As_4Se_4 cage-like molecules (only one molecule is shown for clarity) as the $B[B_{11}]$ polyhedron (right), which can be considered as incomplete distorted cubooctahedron (face-centered cubic close packing of Cu structuretype shown at the bottom left);together with family of (120) crystallographic planes corresponding to the hkl reflection (120) in the crystal structure of As_4Se_4 ($I = 97$ %).

ВИСНОВКИ: ВІЗУАЛЬНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ

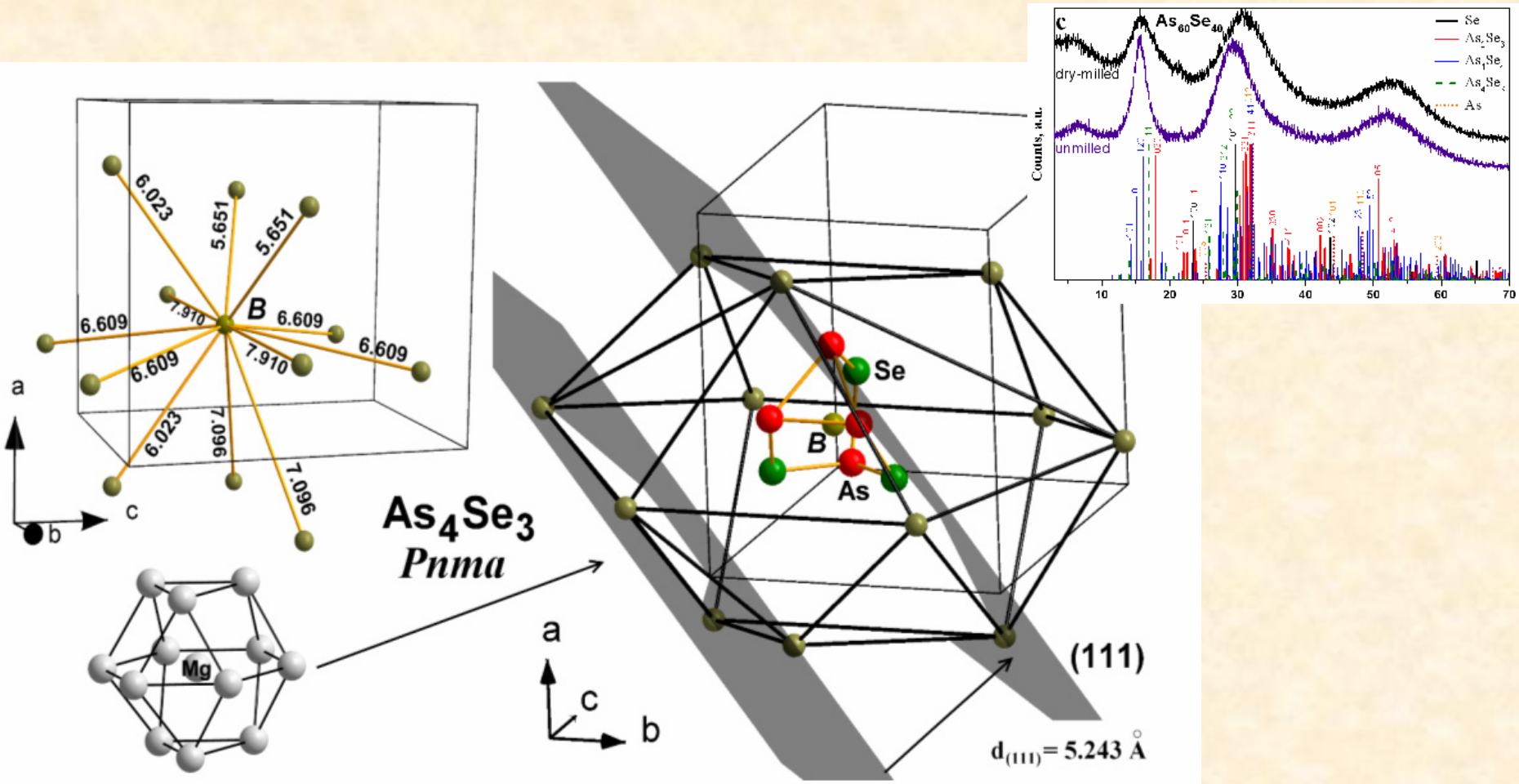
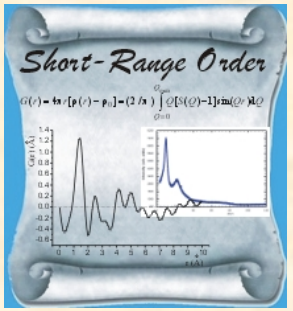


Fig. 15. Fragment of As_4Se_3crystal structure (SG *Pnma*, structure type α-As_4S_3 dimorphite high-temperature modification, or β-dimorphite in respect to [57])showingall possible inter-molecular centroid-centroid distances B-B in Å (left);packing of As_4Se_3 cage-like molecules (only one molecule is shown for clarity) as the $B[B_{12}]$ polyhedron, which can be considered as deformed anticubooctahedron (hexagonal close packing of Mg structuretype shown at the bottom left); together with family of (111) crystallographic planes corresponding to the hkl reflection (111) in the crystal structure of As_4Se_3(I = 100 %).

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ



J Mater Sci (2017) 52:1747–1758

IF = 3.0

Properties of arsenic sulphide (β-As_4S_4) modified by mechanical activation

Peter Baláž[1], Matej Baláž[1,*], Oleh Shpotyuk[2,3], Pavlo Demchenko[4], Miroslav Vlček[5], Maya Shopska[6], Jaroslav Briančin[1], Zdenka Bujňáková[1], Yaroslav Shpotyuk[7,8], Barbora Selepová[9], and Ľudmila Balážová[9,10]

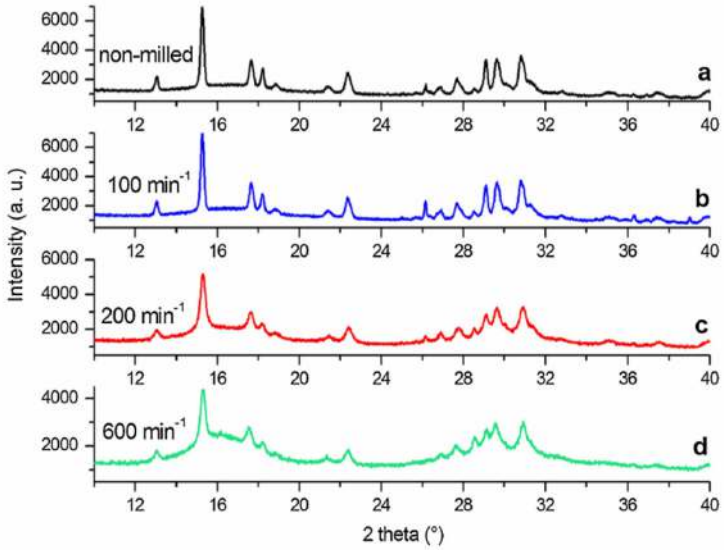


Figure 5 XRPD patterns in the low 2θ region of β-As_4S_4 milled at different milling speeds n.

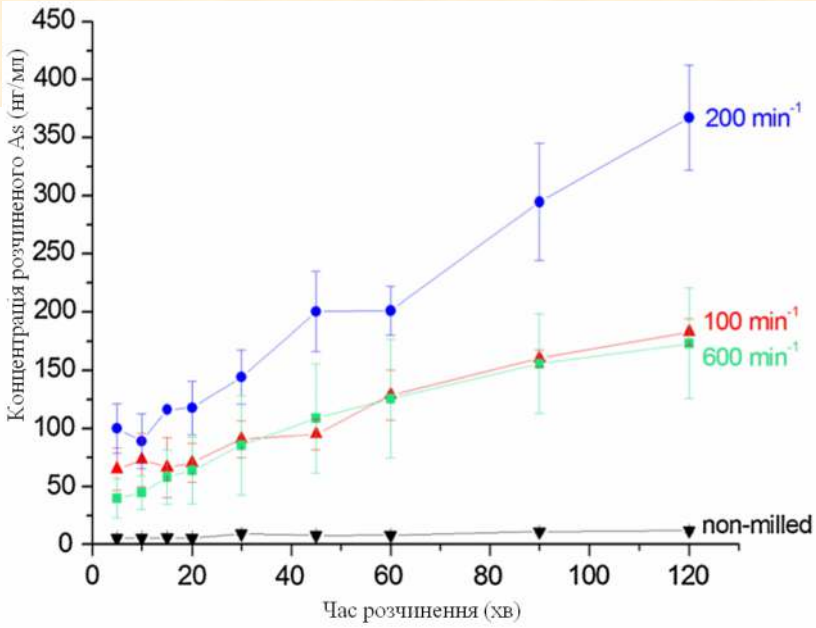


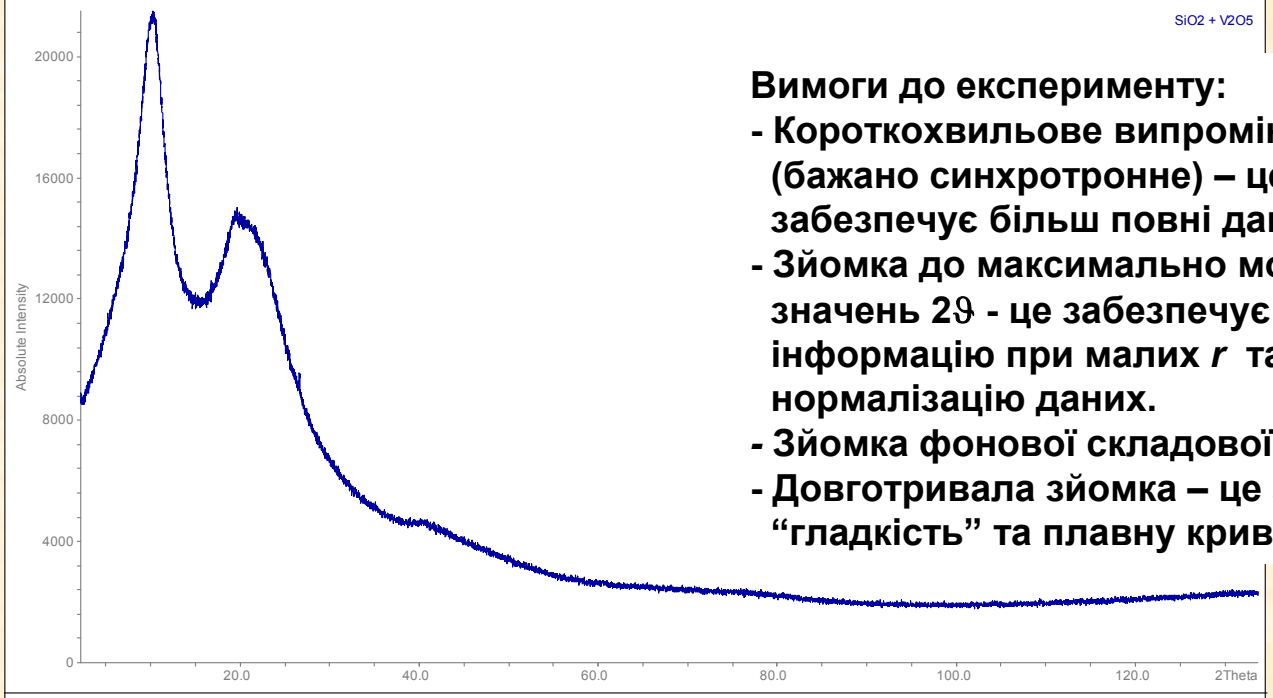
Рисунок 5.21 – Розчинність As з β-As_4S_4, помолотого при різних швидкостях, в імітованій кишковій рідині (simulated intestinal fluid – SIF)

Table 1 Crystallographic data and microstructural parameters for the β-As_4S_4 (space groups C2/c) milled at different milling speeds n

Samples	a (Å)	b/β (Å/°)	c (Å)	V (Å^3)	R_I, R_{WP} (%)	D (nm)	ε (‰)
a	9.9547 (8)	9.4007 (8)/102.375 (4)	9.0024 (8)	822.88 (12)	4.05, 5.69	30.7 (1)	0.0043 (1)
b	9.9578 (9)	9.3987 (10)/102.387 (5)	9.0033 (9)	823.00 (14)	4.84, 6.35	30.2 (1)	0.0044 (2)
c	9.9469 (11)	9.3902 (10)/102.169 (6)	8.9843 (11)	820.30 (16)	2.50, 3.69	20.7 (2)	0.0054 (1)
d	9.9400 (2)	9.4052 (19)/101.786 (11)	9.0390 (2)	827.30 (3)	6.50, 4.05	25.6 (1)	0.0082 (1)

a non-milled; *b* 100 min^{-1}; *c* 200 min^{-1}; *d* 600 min^{-1}; *a*, *b*, *c*, β-unit-cell parameters; *V* unit-cell volume; R_I, R_{WP} reliability factors; *D* average apparent crystallite size; ε average maximum strain. $^{+}$Standard uncertainties (estimated standard deviations) are given in the parentheses

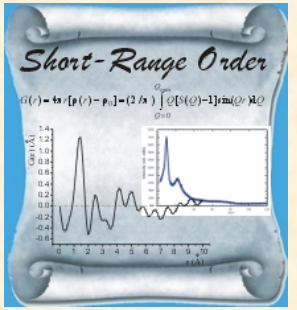
STOE Powder Diffraction System		25-Nov-2008




```
File      : C:\ChemProg\WinXpow\Work\Samples\NTDSiO2_V2O5\!NewGood\Original\siov.raw                Created : 18-Nov-08 17:12 )
Title     : SiO2 + V2O5
Comment   : Sample SiO2 (90%) + V2O5 (10 %) for RDF calculation
            mt(effective) = 0.395;  T= 24.0 - 24.5  °C
Diffract.: Transmission      Monochrom. : Curved Germanium (111)        Radiation : 1.54060 Cu      Generator : 40 kV, 40 mA
Detector : Linear PSD / Moving / Fixed Omega                            Scan Mode : Transmission
Range 1  : 2Theta(begin,end,step) =    2.200,  133.705,    0.015   850.0 sec/step   Imax = 21509   ( PSD Step 0.48   850.0 sec/step )
Operator : stoe R                                                        / printed by STOE R / controlled by
```

Вимоги до експерименту:

- **Короткохвильове випромінювання (бажано синхротронне) – це забезпечує більш повні дані для ФРРА**
- **Зйомка до максимально можливих значень 2ϑ - це забезпечує повну інформацію при малих *r* та добру нормалізацію даних.**
- **Зйомка фонової складової**
- **Довготривала зйомка – це забезпечує "гладкість" та плавну криву функції.**



Functional Materials 16, No.4 (2009) © 2009 — STC "Institute for Single Crystals"

Structure features and paramagnetic centres in oxide nanopowders

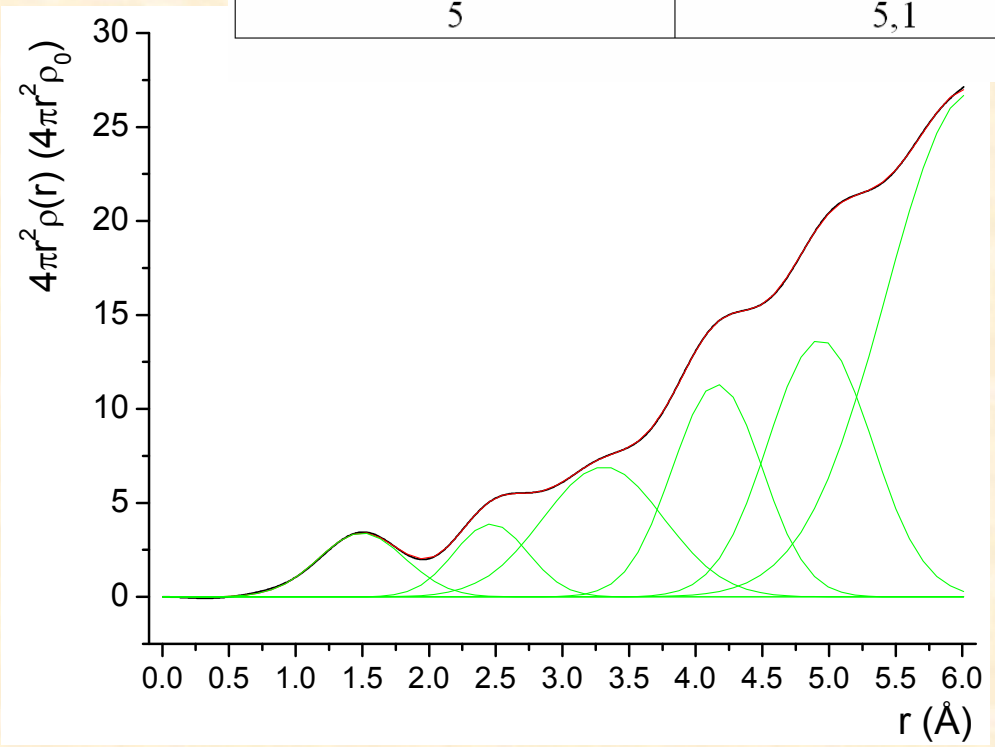
V.N.Shevchuk, D.I.Popovych[*], *Yu.N.Usatenko*[**], *P.Yu.Demchenko*[***], *R.Ya.Serkiz*[**]

Short-range order, microstructural investigations – study of short-range order parameters for amorphous sample SiO_2 (90 %) + V_2O_5 (10%) (materials for catalysis), crystalline ZnO and SiO_2.

III. МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Таблиця 1 – параметри ближнього порядку, визначені з експериментальної загальної функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) для зразка $SiO_2 + V_2O_5$ (90/10 ваг. %).

j координаційна сфера (номер піку (максимуму функції))	r_j, Å Радіус координаційної сфери	N_j координаційне число (кількість сусідів атома) (площа під піком)
1	1,508(2)	2,84(5)
2	2,550(8)	4,7(4)
3	3,336(5)	7,8(2)
4	4,24	~ 10
5	5,1	~ 16

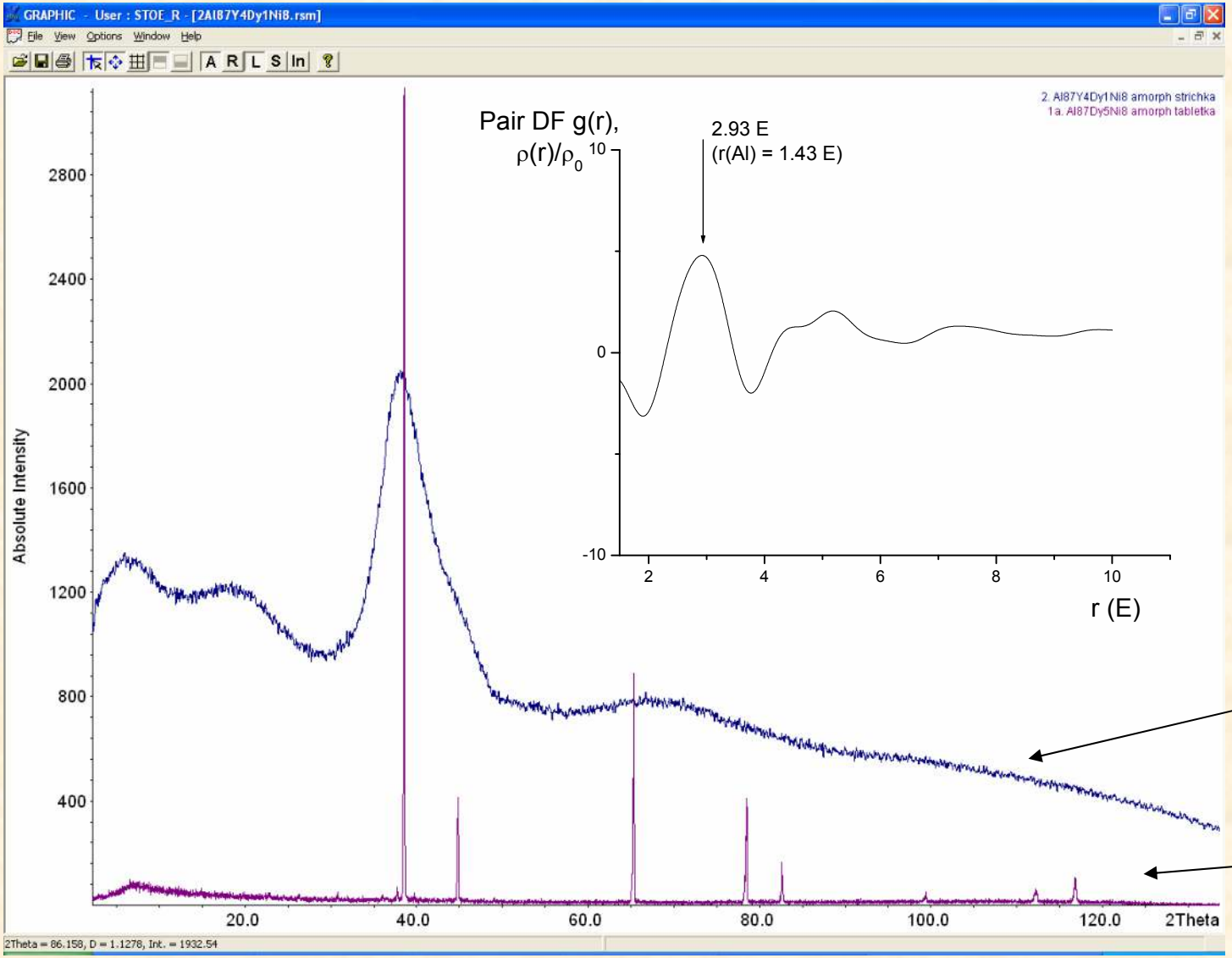


$$f_{норм} = \frac{N_j}{2\pi\sigma_j} \exp[\frac{(x-r_j)^2}{\sqrt{2\sigma_j}}]$$

Рисунок 1 – опис загальної функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) для зразка SiO2 + V2O5 (90/10 ваг. %) кривою Гауса.

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Результати дослідження ближнього порядку в інтерметаліді $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$



Вироблена напіваморфна стрічка

Вихідний сплав

РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ: КОРИСНІ РЕСУРСИ

Корисні ресурси

International Union of Crystallography

http://www.iucr.org/resources/data

www.iucr.org

http://www.iucr.org/resources/other-directories/software

Сайт Міжнародної Спілки Кристалографів – журнали, монографії, Міжнародні Кристалографічні Таблиці, словники та навчальні матеріали, онлайн-сервіс перевірки досліджених структур по cif-файлу, найбільш повний каталог баз даних та програмного забезпечення у галузі фізико-хімії твердого тіла.

The International Centre for Diffraction Data (ICDD)

www.icdd.com

Сайт Міжнародного Центру Дифракційних Даних – провідної організації у галузі порошкової дифрактометрії. Найновіші дослідження, журнали, освітні матеріали, програми та гранти.

The Collaborative Computational Project (CCP14)

www.ccp14.ac.uk

Сайт розробників програмного забезпечення для структурного аналізу. Освітні матеріали, каталог програм із вільним доступом для академічних установ.

Вибране програмне забезпечення

Software of Institute of Crystallography, Bari — http://www.ba.ic.cnr.it/content/software

Crystal Impact — http://crystalimpact.com/

FullProf Suite — http://www.ill.eu/sites/fullprof/

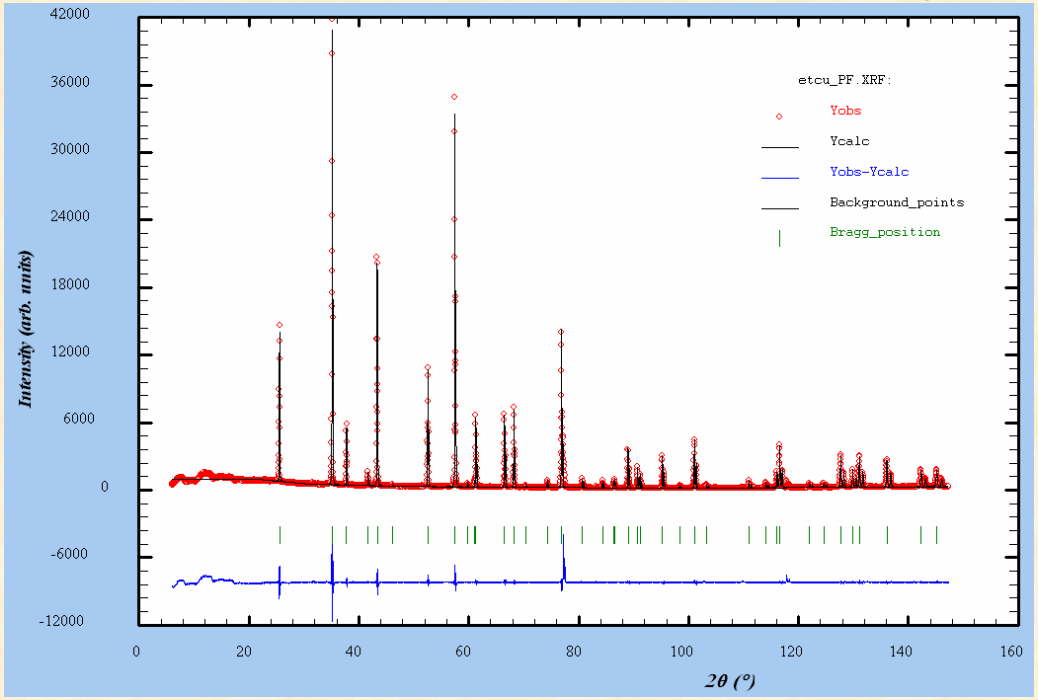
WinCSD — http://www.wincsd.eu/

ПРИКЛАДИ

- Програма, яка дозволяє коректно проводити аналіз розширення дифракційних піків різними методами – це **FULLPROF.2k** (версія 3.40 та вище), яка входить в пакет програм **WinPLOTR**.

- *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12-19.
- *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.*, in: Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelona, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, 20-23 May 2000, p. 118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.

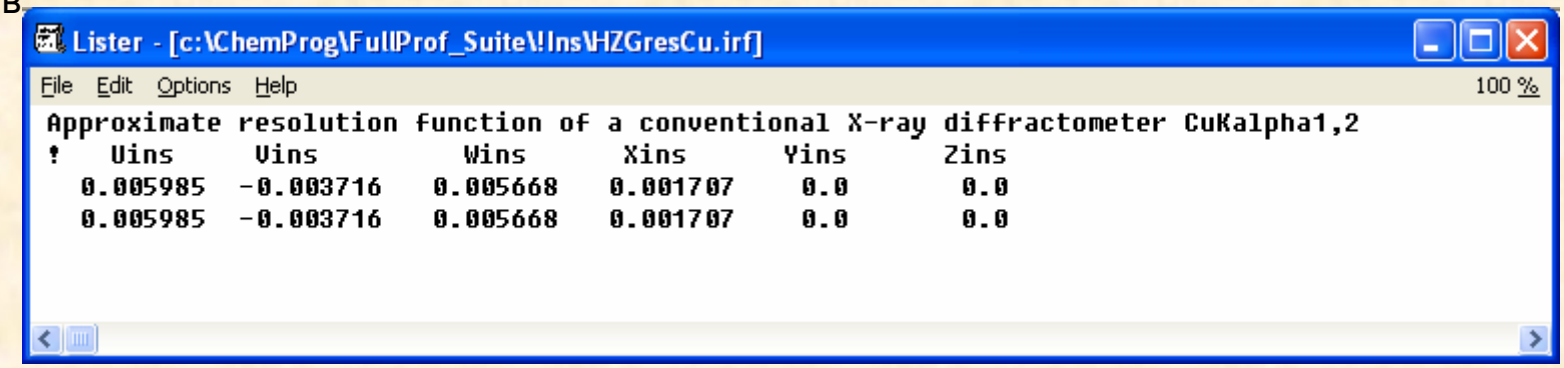
- **1.** Визначення роздільних характеристик дифрактометра: рентгенівська зйомка висококристалічної речовини – стандарту. За рекомендацією ICDD це може бути **NIST SRM 1976** (Al_2O_3), Si, Ge, LaB_6.
- **2.** Створення **Instrumental Resolution File (IRF)** шляхом **profile-fitting** процедури у WinPLOTR.



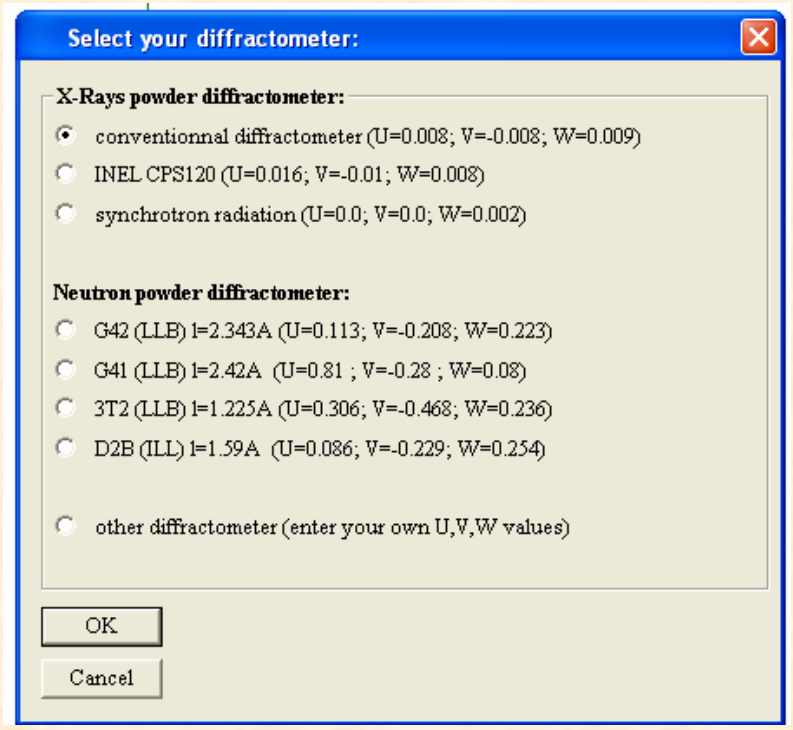
Рентгенівський профіль еталону **NIST SRM 1976** (Al_2O_3), дифрактометр HZG-4a, CuKα-проміння

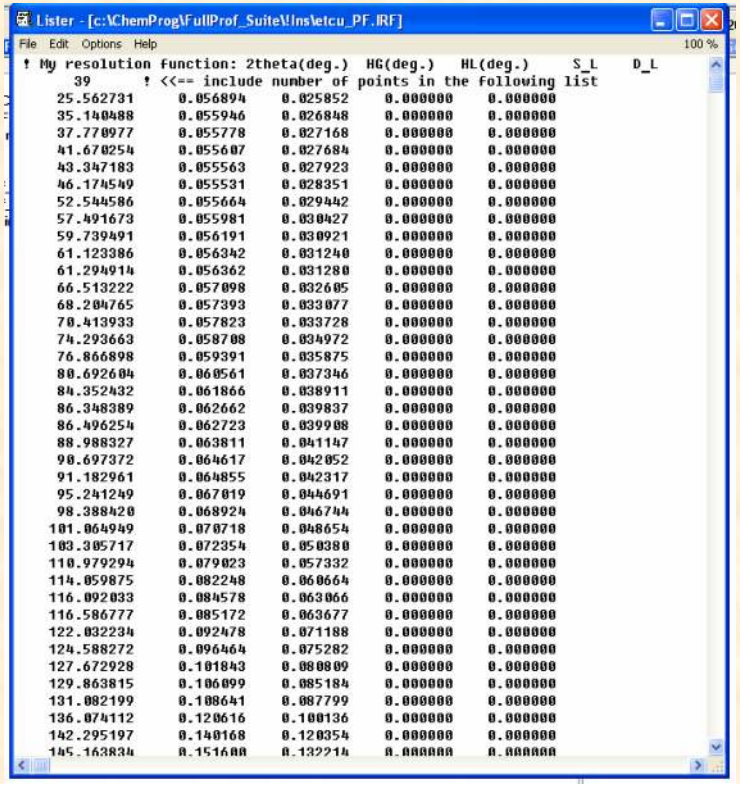
ПРИКЛАДИ

- Програма створює **Instrumental Resolution File (IRF)**, в залежності від вхідної інструкції різних типів.



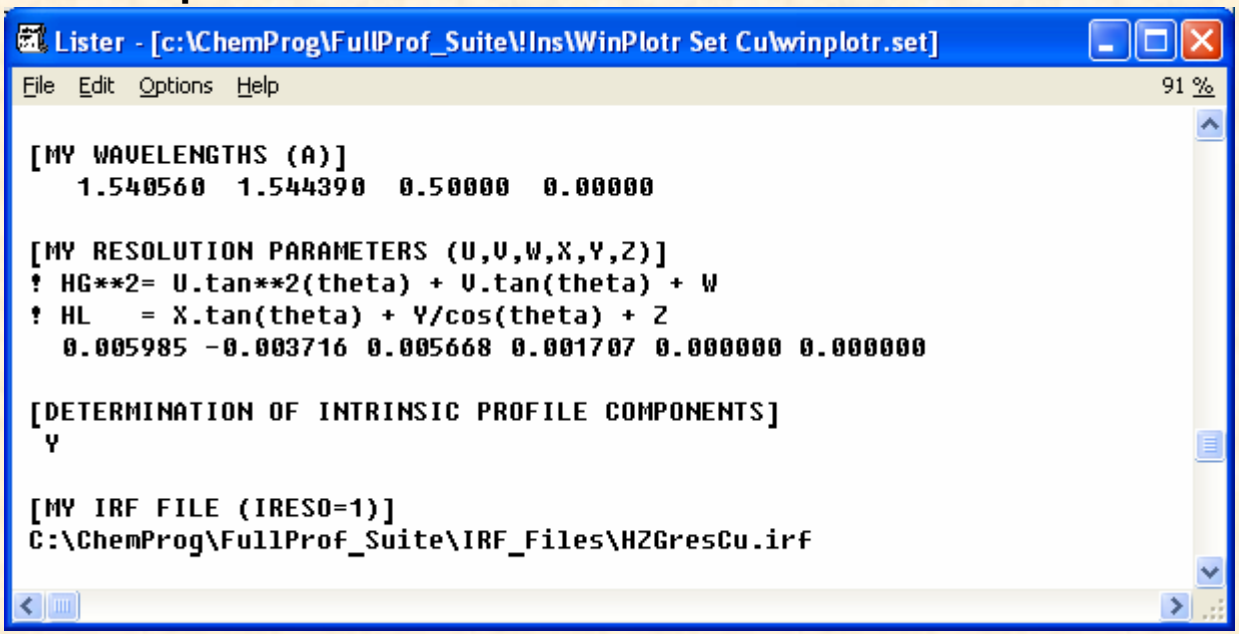
Параметри рентгенівського профілю для дифрактометра HZG-4a та порівняння їх із значеннями для інших дифрактометрів.

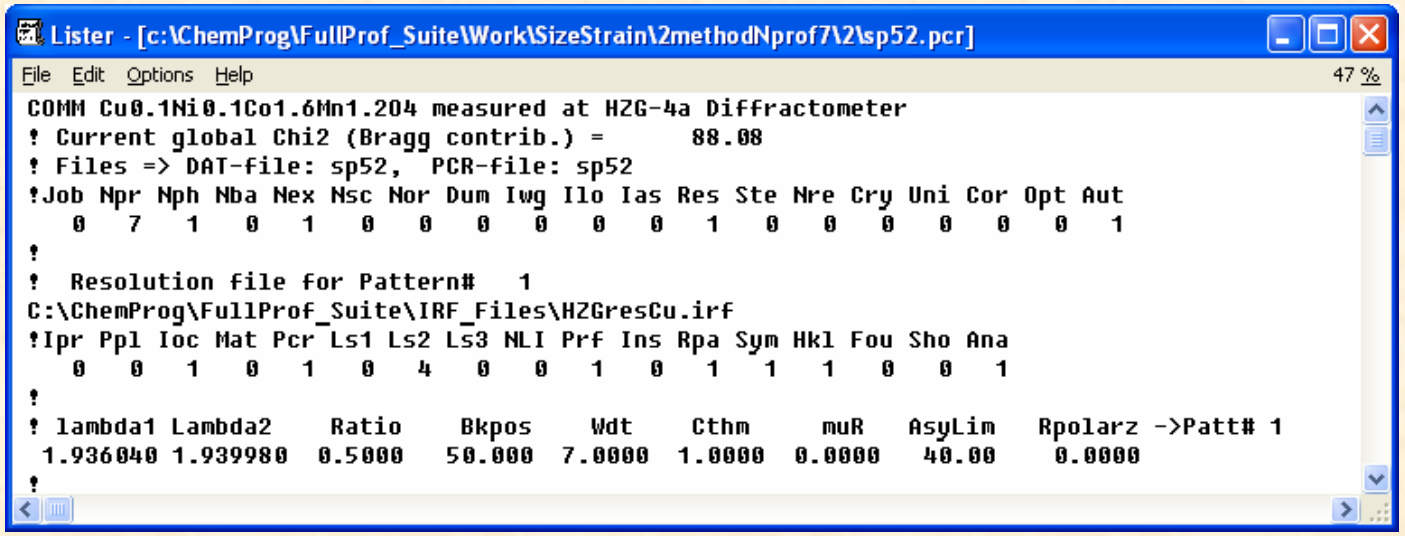




ПРИКЛАДИ

- **3.** Отримані дані про інструментальну складову у розширення профілю необхідно внести у контрольний файл **winplotr.set**, і вказувати шлях до файлу ***.irf** у вхідному файлі для уточнення ***.pcr**.



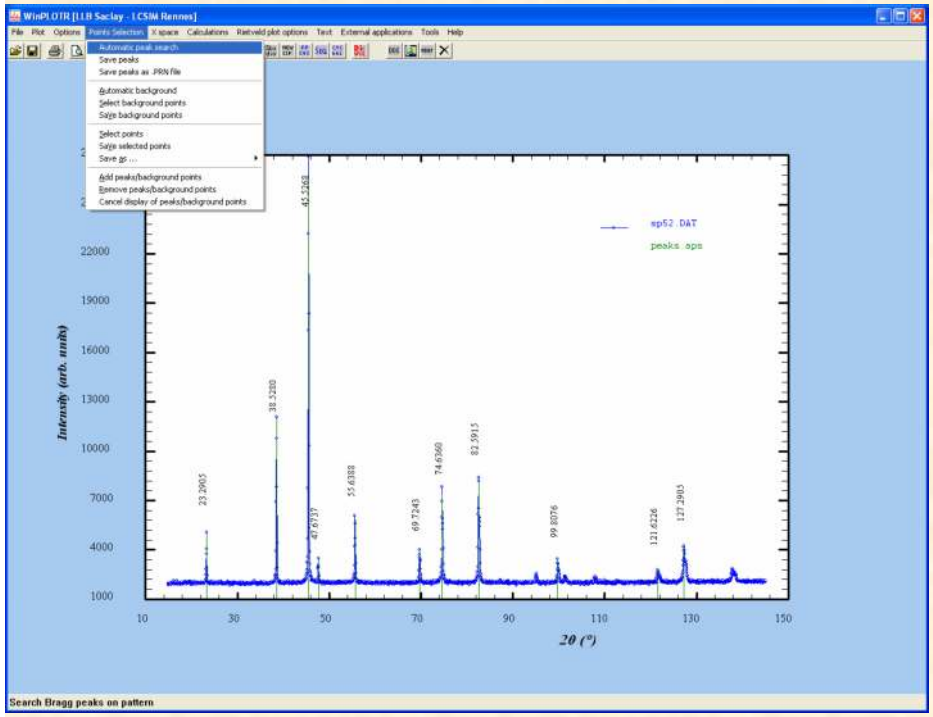


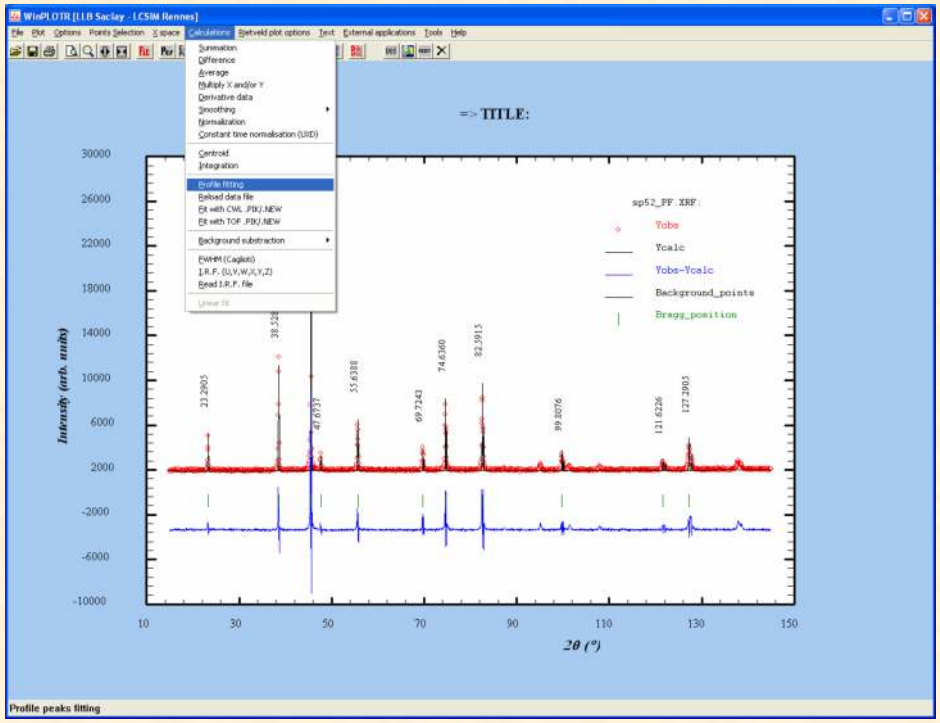
ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів шляхом процедури **profile fitting** у інтерфейсі WinPLOTR

(прості методи “інтегральної ширини” піків – **simplified integral breadth methods**)

➢Автоматичний пошук піків, індивідуальне додавання або віднімання піків.





➢ Profile fitting – процедура

ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів шляхом процедури **profile fitting** у інтерфейсі WinPLOTR

(прості методи “інтегральної ширини” піків – **simplified integral breadth methods**)

➢Поетапне уточнення форми піків за допомогою вхідного файлу ***.pic/*.new**

Lister - [c:\ChemProg\FullProf_Suite\Work\SizeStrain\1method Profile Fitting\sp52_PF.new]

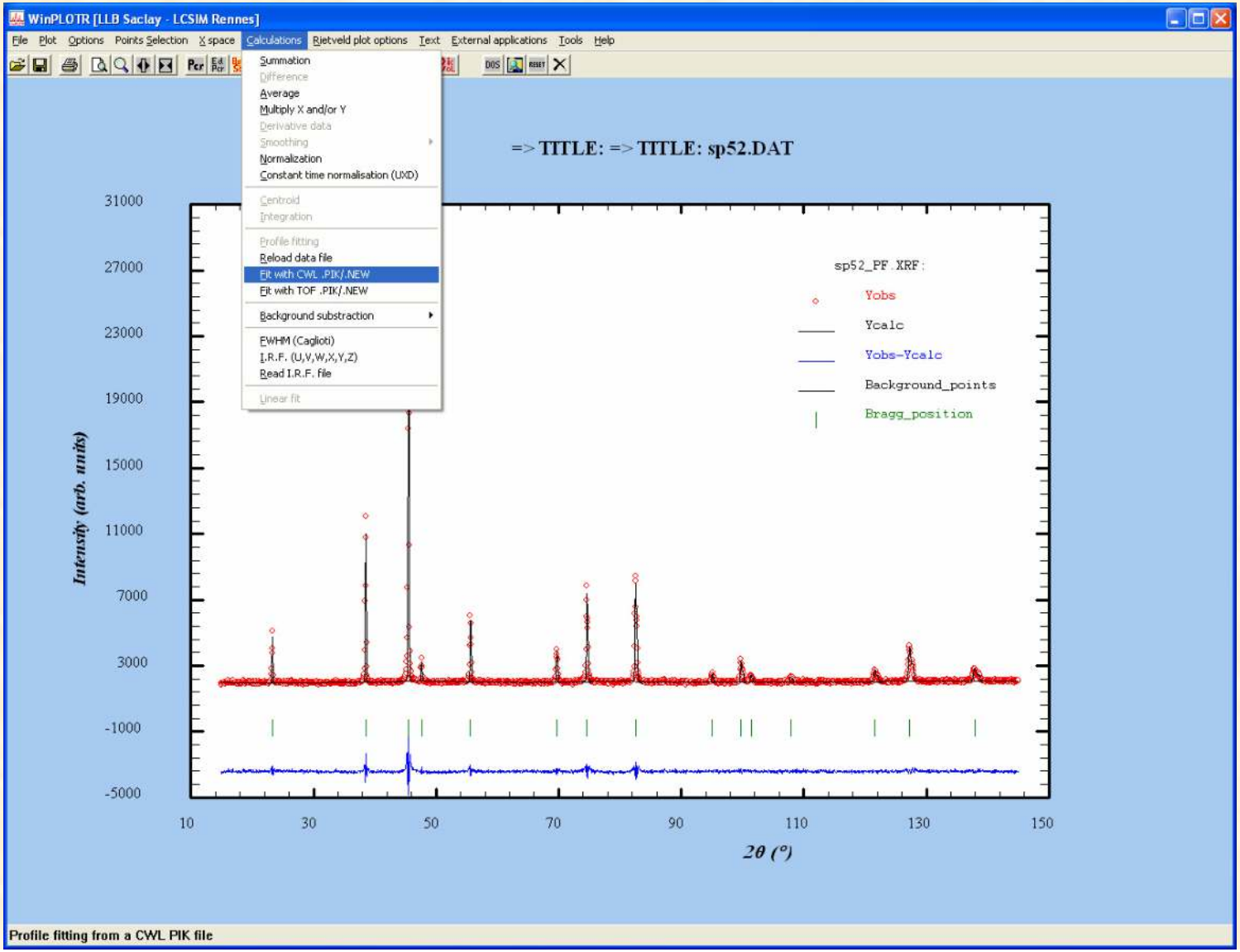
File Edit Options Help 96 %

```
 => TITLE: sp52.DAT
! Ang_init   Ang_fin  Nbac Npeak  Ncyc  Inte  Inst  Jobt  Cont Weight Corr Constr  Percent   IRF
   15.0000  145.0000    10    15    20     0     0     1     0      0     0      0        0     0
    1.936040    1.939980  <=  Lambda1 & Lambda2
!  Global Profile Parameters:
       0.500000     0      <= Kalph2/Kalph1 ratio      &  Flag
       0.000000     0      <= Asymmetry parameter(S_L) &    "
       0.000000     0      <= Asymmetry parameter(D_L) &    "
       0.036618     1      <= Parameter  U             &    "
      -0.001646     1      <= Parameter  V             &    "
       0.017406     1      <= Parameter  W             &    "
       0.000000     0      <= Parameter  Z             &    "
       0.100000     0      <= Parameter Eta0           &    "
       0.000000     0      <= Parameter  X             &    "
!  Background Parameters:
!    2Theta/TOF/Energy   Background    Flag
      15.0000     1973.4211     1
      28.4000     1953.6257     1
      49.1000     2053.2478     1
      65.8000     1958.6959     1
      66.2500     1990.8273     1
      78.9000     2044.2520     1
      92.0000     1991.8741     1
     105.6500     1992.4211     1
     119.7500     2022.5931     1
     145.0000     2078.2336     1
!  Reflection Parameters:
!       2Theta      Intensity    Shift-FWHM     Shift-Eta    Flags
     23.275841        457.15      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     38.503384       1816.41      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     45.499302       5092.46      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     47.644859        255.81      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     55.608952        914.23      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     69.693703        544.64      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     74.609558       1650.51      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     82.571365       2018.94      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     95.085037        209.12      0.000000      0.000000  1  1  0  0
     99.800957        529.43      0.000000      0.000000  1  1  0  0
    101.386681        187.72      0.000000      0.000000  1  1  0  0
    107.865982        151.47      0.000000      0.000000  1  1  0  0
    121.612206        432.77      0.000000      0.000000  1  1  0  0
    127.291763       1365.83      0.000000      0.000000  1  1  0  0
    137.908463        646.67      0.000000      0.000000  1  1  0  0
!  Chi2 =    2.89720
```

ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів шляхом процедури **profile fitting** у інтерфейсі WinPLOTR

(прості методи “інтегральної ширини” піків – **simplified integral breadth methods**)



ПРИКЛАДИ

➢ Фінальний результат – мікроструктурний файл ***.ipc** з параметрами профілю і мікроструктурними параметрами.

sp52_PF.IPC - Notepad

File Edit Format View Help

```
!
! => Data file name: C:\ChemProg\FullProf_Suite\Work\SizeStrain\lmethod Profile Fitting\sp52.DAT
!
!-------------------------------------------------------------------------------------------
!  Instrumental resolution function is defined :
!  intrinsic profile components can be determined.
!
!  IRF: HGi**2 = U.tan**2(theta) + V.tan(theta) + W
!       HLi    = X.tan(theta) + Y/cos(theta) + Z
!  with: U =  0.0060;  V = -0.0037;  W =  0.0057
!        X =  0.0017;  Y =  0.0000;  Z =  0.0000
!
! The following items are output:
!  d* : reciprocal distance,   HGo, HGi: observed and instrumental Gaussian FWHM
!                              HLo, HLi: observed and instrumental Lorentzian FWHM
!                     betaG*, betaL*, beta*: Gaussian, Lorentzian and total Sample Integral Breadth
!  "beta*" is calculated using the De Keijser formula (J.Appl.Cryst. 1982, 15, 308-31)
!  Integral breadths (Beta*) are given in reciprocal lattice units (1/angstroms) x 1000
!  Apparent sizes are given in the same units as lambda (angstroms) (Scherrer Formula)
!  Apparent size     = 1/beta*
!  Max_strain (%%)   = 1/2 beta*_strain * d(hkl)
!
! Position    d*       HGo     HGi     HG      HLo     HLi     HL     BetaGo* BetaGi* BetaG*  BetaLo* BetaLi* BetaL*    Beta*  beta*/(d*)**2  (beta*/d*)**2      app_size
max_strain

   23.2758    0.2084   0.1310  0.0718  0.1095  0.0103  0.0004  0.0099  1.2309  0.6749  1.0294  0.1422  0.0049  0.1373   1.1182  25.7502       28.80                894.26
2.6831
   38.5034    0.3406   0.1401  0.0714  0.1205  0.0110  0.0006  0.0104  1.2689  0.6470  1.0916  0.1466  0.0080  0.1386   1.1812  10.1811       12.03                846.62
1.7339
   45.4993    0.3995   0.1460  0.0718  0.1271  0.0114  0.0007  0.0107  1.2924  0.6358  1.1252  0.1493  0.0093  0.1400   1.2156   7.6174        9.26                822.63
1.5215
   47.6449    0.4172   0.1481  0.0721  0.1294  0.0116  0.0008  0.0108  1.3003  0.6327  1.1360  0.1502  0.0098  0.1405   1.2267   7.0461        8.64                815.20
1.4700
   55.6090    0.4819   0.1569  0.0733  0.1387  0.0123  0.0009  0.0114  1.3317  0.6222  1.1774  0.1539  0.0113  0.1426   1.2695   5.4673        6.94                787.73
1.3172
   69.6937    0.5903   0.1770  0.0773  0.1592  0.0139  0.0012  0.0127  1.3939  0.6091  1.2538  0.1610  0.0138  0.1472   1.3488   3.8713        5.22                741.40
1.1425
   74.6096    0.6261   0.1856  0.0794  0.1678  0.0145  0.0013  0.0132  1.4170  0.6064  1.2806  0.1637  0.0146  0.1491   1.3768   3.5124        4.84                726.33
1.0995
   82.5714    0.6816   0.2018  0.0838  0.1835  0.0158  0.0015  0.0143  1.4549  0.6041  1.3235  0.1681  0.0159  0.1521   1.4216   3.0599        4.35                703.41
1.0428
   95.0850    0.7622   0.2338  0.0936  0.2143  0.0183  0.0019  0.0164  1.5146  0.6061  1.3880  0.1750  0.0178  0.1572   1.4893   2.5639        3.82                671.45
0.9770
   99.8010    0.7902   0.2486  0.0985  0.2283  0.0195  0.0020  0.0174  1.5366  0.6086  1.4110  0.1775  0.0185  0.1590   1.5135   2.4238        3.67                660.73
0.9577
  101.3867    0.7993   0.2540  0.1003  0.2333  0.0199  0.0021  0.0178  1.5439  0.6097  1.4185  0.1784  0.0187  0.1597   1.5214   2.3812        3.62                657.30
0.9517
  107.8660    0.8350   0.2785  0.1089  0.2563  0.0218  0.0023  0.0195  1.5732  0.6150  1.4480  0.1818  0.0195  0.1622   1.5525   2.2266        3.46                644.11
0.9296
  121.6122    0.9018   0.3484  0.1349  0.3212  0.0273  0.0031  0.0242  1.6306  0.6313  1.5035  0.1884  0.0211  0.1673   1.6113   1.9813        3.19                620.62
0.8934
  127.2918    0.9257   0.3878  0.1502  0.3576  0.0304  0.0034  0.0269  1.6521  0.6397  1.5232  0.1909  0.0217  0.1692   1.6323   1.9049        3.11                612.65
0.8817
  137.9085    0.9641   0.4898  0.1909  0.4511  0.0383  0.0044  0.0339  1.6880  0.6578  1.5545  0.1950  0.0226  0.1725   1.6656   1.7919        2.98                600.37
0.8638

   >> Average apparent size and standard deviation (anisotropy):    720.32 (    90.42)
   >> Average max strain and standard deviation (anisotropy)   :    1.2310 (   0.4655)
```

ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

➢ В процесі уточнення кристалічної структури методом Рітвельда можливим є коректно визначити параметри мікроструктури (розмери доменів та внутрішні напруги), використовуючи функцію № 7 – **Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function** (TCH pV)**.**

$$H_G^2 = (U + (1-\xi)^2 D_{ST}^2)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta}$$

$$H_L = (X + \xi D_{ST})\tan\theta + \frac{[Y + F(S_Z)]}{\cos\theta}$$

➢ Процедура уточнення є звичайна, але на початку уточнення всі параметри профілю мають дорівнювати 0, а інструментальні дані читаються із файлу *.irf.

➢ Shape1, U, V, W, X, Y, I_G = 0

Тоді: **Мікронапруги є функцією від (U, α_D, X)**

Розміри кристалітів є функцією від (Y, I_G, α_Z)

➢ Функції $D_{ST}(\alpha_D)$ та $F(\alpha_Z)$ мають різні вирази в залежності від заданих моделей для опису вкладу розміру та мікронапруг до розширення дифракційних ліній.

ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

- Приклад вхідного файлу *.pcr на початку мікроструктурних обрахунків.

Lister - [c:\ChemProg\FullProf_Suite\Work\SizeStrain\2methodNprof7\3krd\sp52.pcr]

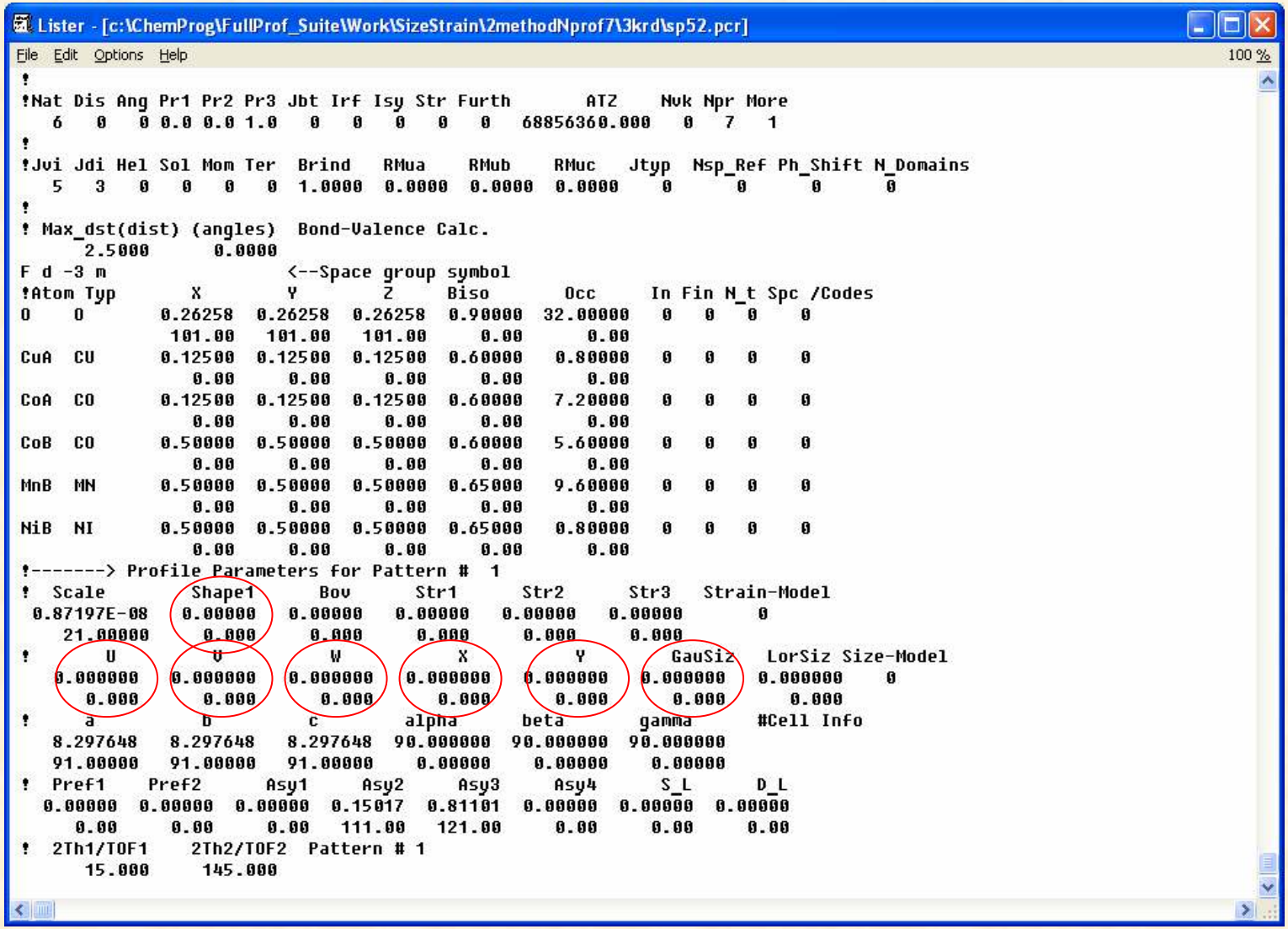
File Edit Options Help 57 %

```
COMM Cu0.1Ni0.1Co1.6Mn1.204 measured at HZG-4a Diffractometer
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      87.33
! Files => DAT-file: sp52,  PCR-file: sp52
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0   7   1   0   1   0   0   0   0   0   0   1   0   0   0   0   0   0   1
!
!  Resolution file for Pattern#   1
C:\ChemProg\FullProf_Suite\IRF_Files\HZGresCu.irf
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   1   0   1   0   4   0   0   1   0   1   1   1   0   0   1
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm     muR    AsyLim   Rpolarz ->Patt# 1
 1.936040 1.939980  0.5000   50.000  7.0000  1.0000  0.0000   40.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl     Thmin       Step       Thmax    PSD    Sent0
  5  0.10  1.00  1.00  1.00  1.00     15.0000   0.050000   145.0000   0.000   0.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
        0.00       14.95
!
!
      12    !Number of refined parameters
!
!  Zero    Code    SyCos    Code   SySin    Code  Lambda     Code MORE ->Patt# 1
 -0.01617  11.00  0.00000   0.00  0.00000   0.00 0.000000    0.00   0
!   Background coefficients/codes  for Pattern#  1
  2048.0      65.066     -204.80     -10.700      178.38     -65.073
      31.000      41.000      51.000      61.000      71.000      81.000
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:    33.18
!-------------------------------------------------------------------------------
Cu0.1Ni0.1Co1.6Mn1.204 (spinel cubic)
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
   6   0   0 0.0 0.0 1.0   0   0   0   0   0   68856360.000   0   7   1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter  Brind   RMua    RMub    RMuc   Jtyp  Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
   5   3   0   0   0   0  1.0000  0.0000  0.0000  0.0000    0       0       0       0
!
```

ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

- Приклад вхідного файлу *.pcr на початку мікроструктурних обрахунків.



ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

➢ Наступні розрахунки здійснюються в залежності від завдання. Приклад вхідного файлу *.pcr для одночасного обчислення розмірів та напруг в ізотропному наближенні.

```
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale         Shape1       Bov        Str1       Str2       Str3    Strain-Model
 0.14385E-07    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000        0
    21.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!       U          V          W          X          Y        GauSiz   LorSiz Size-Model
   0.009767   0.000000   0.000000   0.049711   0.053981  -0.002180   0.000000    0
    151.000      0.000      0.000    161.000    131.000    141.000      0.000
!      a          b          c        alpha      beta       gamma       #Cell Info
   8.296567   8.296567   8.296567  90.000000  90.000000  90.000000
   91.00000   91.00000   91.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1       Asy2       Asy3       Asy4       S_L        D_L
  0.00000  0.00000  0.00000   0.02618   0.12986   0.00000   0.00000   0.00000
     0.00     0.00     0.00    111.00    121.00      0.00      0.00      0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
     15.000      145.000
```

➢ Приклад вхідного файлу *.pcr для обчислення розмірів в анізотропному наближенні (модель сферичних гармонік для кубічної сингонії).

```
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale         Shape1       Bov        Str1       Str2       Str3    Strain-Model
 0.14301E-07    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000        0
    21.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!       U          V          W          X          Y        GauSiz   LorSiz Size-Model
   0.000000   0.000000   0.000000   0.000000   0.073404   0.000995   0.000000   17
      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000    141.000      0.000
!      a          b          c        alpha      beta       gamma       #Cell Info
   8.296818   8.296818   8.296818  90.000000  90.000000  90.000000
   91.00000   91.00000   91.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1       Asy2       Asy3       Asy4       S_L        D_L
  0.00000  0.00000  0.00000   0.01907   0.13457   0.00000   0.00000   0.00000
     0.00     0.00     0.00    111.00    121.00      0.00      0.00      0.00
!    K00        K41        K61        K62        K81
   0.054548   0.009545   0.118880   0.000000   0.175233
    151.00     161.00     171.00       0.00     131.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
     15.000      145.000
```

ПРИКЛАДИ

```
ISizeModel = 15:  Monoclinic with unique b-axis up to 4th-order Ylm's:
                :  Y00,Y22+,Y22-,Y20,Y44+,Y44-,Y42+,Y42-,Y40
                :  Spacegroups 3-15 (Laue class 2/m)

ISizeModel = 16:  Trigonal with hexagonal setting, unique axis c
                :  Spacegroups 149-167(Laue class -3 m)
                :  Ylm's up to 6th order: Y00,Y20,Y40,Y43-,Y60,Y63-,Y66+

ISizeModel = 17:  Cubic - x,y,z along a,b and c.
                :  No restriction for spacegroups 195-206 (Laue class  m -3)
                :  For spacegroups 207-230 coefficient of K62=0 (Laue class  m -3 m)
                :  Cubic harmonics Klm's up to 8th order: K00,K41,K61,K62,K81

ISizeModel = 18:  Orthorhombic - Spacegroups 16-74 (Laue class mmm)
                :  Ylm's up to 4th order: Y00,Y20,Y22+,Y40,Y42+,Y44+

ISizeModel = 19:  Hexagonal - Spacegroups 168-194
                :  For spacegroups 177-194,coefficient of Y66=0 (Laue class 6/mmmm).
                :  No restriction for spacegroups 168-176 (Laue class 6/m )
                :  Spherical harmonics Ylm's up to 6th order: Y00,Y20,Y40,Y60,Y66+,Y66-

ISizeModel = 20:  Trigonal with hexagonal setting, unique axis c
                :  Spacegroups 143-148 (Laue class -3)
                :  Ylm's up to 4th order: Y00,Y20,Y40,Y43-,Y43+

ISizeModel = 21:  Tetragonal - Spacegroups 75-142
                :  For spacegroups 89-142 coefficients of Y44-=0, Y64=0 (Laue class 4/mmm)
                :  No restriction for spacegroups 75-88 (Laue class 4/m)
                :  Ylm's up to 6th order: Y00,Y20,Y40,Y44+,Y44-,Y60,Y64+,Y64-

ISizeModel = 22:  Triclinic
                :  Spacegroups 1-2 (Laue class -1)
                :  Ylm's up to 2th order: Y00,Y20,Y21+,Y21-,Y22+,Y22-
```

ПРИКЛАДИ

IstrainModel = 1 Orthorhombic strain in a tetragonal lattice.
Refined parameter STR1.

IstrainModel = 2 Strain along "a" in an orthorhombic lattice.
Refined parameter STR1.

IstrainModel = 3 Strain along a diagonal of the ab plane in an orthorhombic lattice for which an equivalent monoclinic double cell has been used.
Refined parameter STR1.

IstrainModel = 4 Same as 3 but strains along the two diagonals.
Refined parameters STR1, STR2.

IstrainModel = 5 Strain in an orthorhombic lattice with fluctuations along "a" and "b" and correlation between "a" and "b".
Refined parameters Str1, Str2, Str3.

IstrainModel = 6 Strain in an orthorhombic lattice with fluctuations along "a", "b" and "c" and corr(a,b)=-1, corr(a,c)=1, and corr(b,c)=0.
Refined parameters Str1, Str2, Str3.

IstrainModel = 7 Uniaxial microstrain. DST(STR) is assumed to be of the form DST(STR)=STR1*cos(phi), where STR1 is the refined parameter and phi is the angle between the scattering vector (h,k,l) and the vector defining the axial direction of strains {[St1, St2, St3] in line 37}

IstrainModel = 8 General anisotropic strain of hexagonal symmetry.
(See ref. 17)

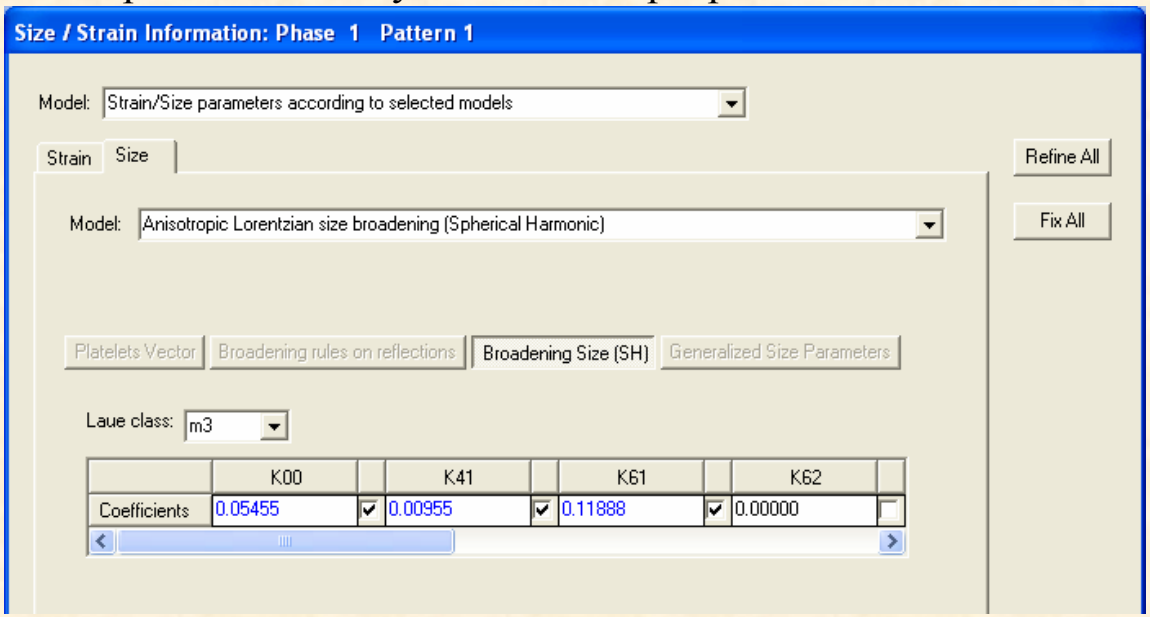
IstrainModel = 9 Strain adapted for compounds LaNi5-like. Formula by:
P.Thompson et al, J.Less Comm Met 129, 105-114 (1987)

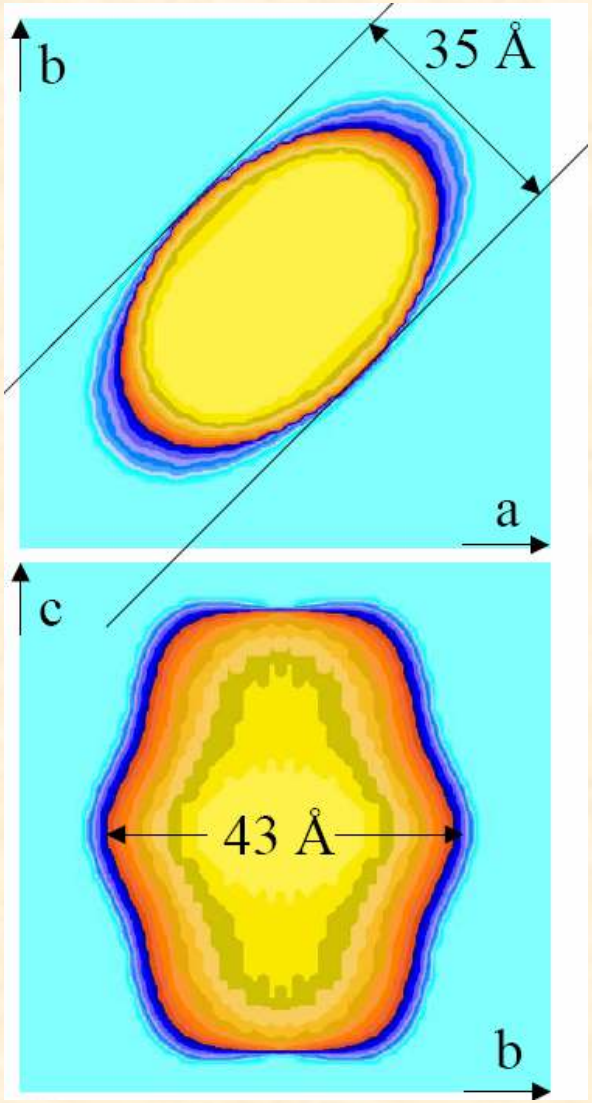
IstrainModel =10 General anisotropic strain for orthorhombic symmetry.
(See ref. 17)

ПРИКЛАДИ

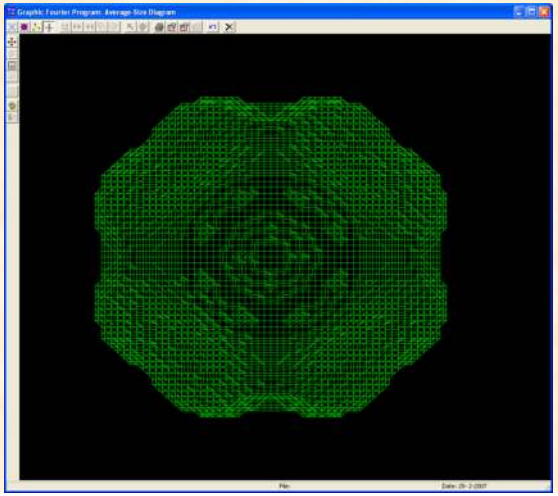
Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

- Вибір моделей для уточнення – програма FullProf PCR Editor





- Візуалізація – програма Graphic Fourier Program



ПРИКЛАДИ

Визначення мікроструктурних параметрів в процесі уточнення кристалічної структури

- Вихідний файл – мікроструктурний файл ***.mic**

sp521 - Notepad

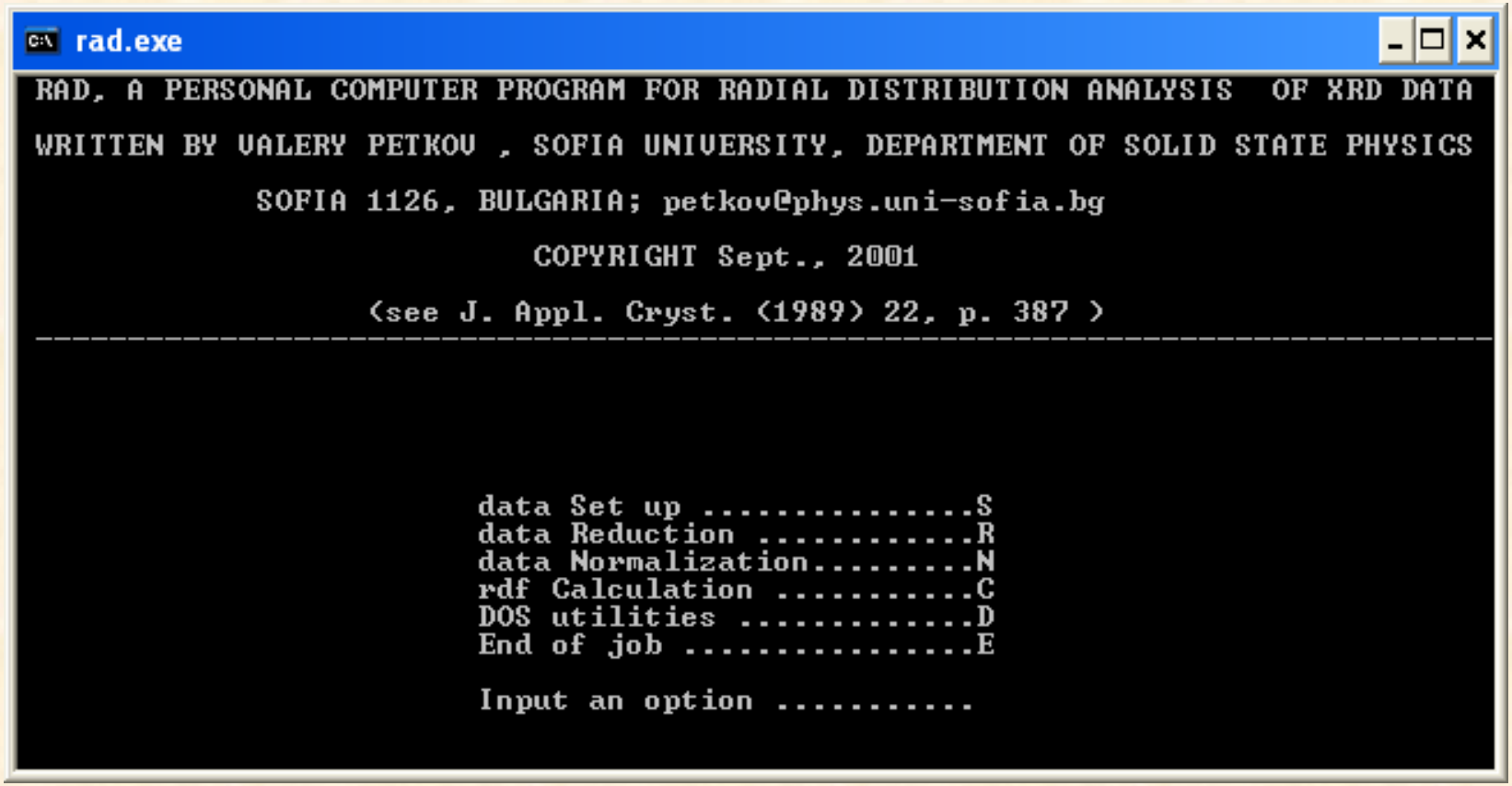
File Edit Format View Help

```
!       (Beta-size) is obtained from the size parameters contributing to the FWHM:
!               FWHM^2 (G-size) = Hgz^2 = IG/cos^2(theta)
!               FWHM   (L-size) = Hlz   = ( Y + F(Sz))/cos(theta)
!      (Beta-strain) is obtained from the strain parameters contributing to the FWHM:
!               FWHM^2 (G-strain) = Hgs^2 =   = (U+[(1-z)DST]^2) tan^2(theta)
!               FWHM   (L-strain) = Hls   = (X+ z DST) tan(theta)
!
!        In both cases (H,eta) are calculated from TCH formula and then Beta-pV is calculated
!                beta-pV= 0.5*H/( eta/pi+(1.0-eta)/sqrt(pi/Ln2))
!
!       The standard deviations appearing in the global average apparent size and strain is
!       calculated using the different reciprocal lattice directions.
!       It is a measure of the degree of anisotropy, not of the estimated error!
!
!    s=1/d     HGo       HGi       HLo       HLi       betaG     betaL      beta    betaVo  App-size Max-strain    h    k    l     twtet    HpVo      eta     Icalc     Iobs
Beta_TCH
  0.2088  0.0575  0.0718  0.0616  0.0004 -0.0018  0.0613     1     1     1     0 <- Resolution limited
  0.3409  0.0623  0.0714  0.0739  0.0006 -0.0012  0.0733     2     2     0     0 <- Resolution limited
  0.3998  0.0661  0.0719  0.0808  0.0007 -0.0008  0.0801     3     1     1     0 <- Resolution limited
  0.4175  0.0675  0.0721  0.0769  0.0008 -0.0006  0.0761     2     2     2     0 <- Resolution limited
    0.4821    0.0734    0.0733    0.0926    0.0009    0.0315    1.1488    1.1497    1.5058    924.06    6.9313    4    0    0   55.6417  0.1345  0.7508    652.40    693.15
  1.1504
    0.5254    0.0783    0.0746    0.0902    0.0010    0.1973    1.0874    1.1275    1.4757    992.43    6.9313    3    3    1   61.1391  0.1369  0.7247      0.46      0.00
  1.1369
    0.5905    0.0874    0.0774    0.0989    0.0012    0.3195    1.1351    1.2473    1.5520    988.06    6.9313    4    2    2   69.7236  0.1514  0.7196    389.12    367.67
  1.2511
    0.6263    0.0934    0.0795    0.1009    0.0013    0.3742    1.1221    1.2775    1.5634   1018.78    6.9313    3    3    3   74.6409  0.1582  0.7060    171.10    177.00
  1.2765
    0.6263    0.0934    0.0795    0.1098    0.0013    0.3742    1.2223    1.3656    1.6468    938.73    6.9313    5    1    1   74.6409  0.1650  0.7308   1043.99   1083.42
  1.3673
    0.6818    0.1046    0.0838    0.1146    0.0015    0.4508    1.2028    1.4093    1.6674    981.69    6.9313    4    4    0   82.6036  0.1784  0.7100   1520.00   1510.61
  1.4046
    0.7131    0.1121    0.0870    0.1220    0.0016    0.4911    1.2335    1.4689    1.7150    973.30    6.9313    5    3    1   87.3032  0.1906  0.7080     21.20     45.48
  1.4623
    0.7232    0.1148    0.0882    0.1208    0.0017    0.5038    1.2047    1.4547    1.6986   1002.29    6.9313    4    4    2   88.8641  0.1921  0.6979      1.05      6.68
  1.4469
    0.7623    0.1266    0.0936    0.1385    0.0019    0.5517    1.3057    1.5814    1.8116    942.67    6.9313    6    2    0   95.1109  0.2157  0.7097    156.00    132.95
  1.5726
    0.7904    0.1366    0.0985    0.1391    0.0020    0.5850    1.2501    1.5621    1.7879   1000.90    6.9313    5    3    3   99.8323  0.2252  0.6881    372.95    387.89
  1.5511
    0.7995    0.1403    0.1003    0.1478    0.0021    0.5957    1.3065    1.6193    1.8418    960.26    6.9313    6    2    2  101.4196  0.2349  0.6983    121.10    129.28
  1.6085
    0.8351    0.1567    0.1089    0.1533    0.0023    0.6367    1.2583    1.6134    1.8320   1018.78    6.9313    4    4    4  107.8726  0.2536  0.6758    100.25     97.18
  1.6007
    0.8608    0.1715    0.1169    0.1704    0.0026    0.6659    1.3144    1.6859    1.9002    985.90    6.9313    5    5    1  112.8663  0.2796  0.6807     26.98      0.00
  1.6727
    0.8608    0.1715    0.1169    0.1795    0.0026    0.6659    1.3850    1.7458    1.9581    931.77    6.9313    7    1    1  112.8663  0.2862  0.6963      0.20      0.00
  1.7330
    0.9020    0.2034    0.1350    0.1973    0.0031    0.7117    1.3408    1.7478    1.9595    986.19    6.9313    6    4    2  121.6493  0.3280  0.6732    333.44    309.98
  1.7334
    0.9258    0.2294    0.1503    0.2152    0.0034    0.7379    1.3303    1.7616    1.9740   1007.90    6.9313    5    5    3  127.3296  0.3646  0.6629    462.19    475.52
  1.7467
    0.9258    0.2294    0.1503    0.2256    0.0034    0.7379    1.3953    1.8164    2.0269    955.49    6.9313    7    3    1  127.3296  0.3722  0.6773    519.43    532.29
  1.8016
    0.9643    0.2963    0.1911    0.2925    0.0044    0.7795    1.4635    1.9101    2.1220    924.06    6.9313    8    0    0  137.9478  0.4815  0.6786    513.55    466.19
  1.8944

  Average apparent size   and standard deviation (anisotropy):    974.07 (    30.82)
  Average maximum strain and standard deviation (anisotropy):    6.9313 (   0.0034)
```

ПРИКЛАДИ

Розрахунок функцій радіального розподілу атомної густини – програма RAD: Petkov V. RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers // J. Appl. Cryst., 22 (1989) 387-389.

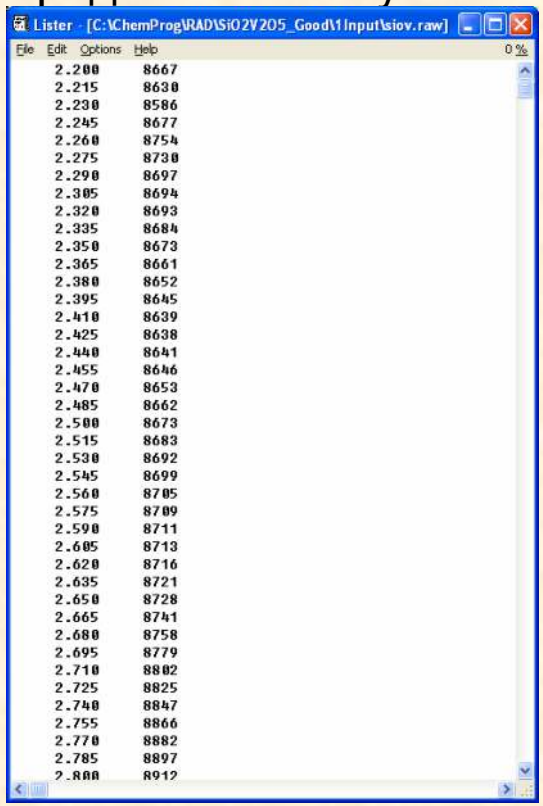


Програма зрозуміла і зручна, Fortran під DOS, працює і у середовищі Windows
При бажанні можна написати свої програми.

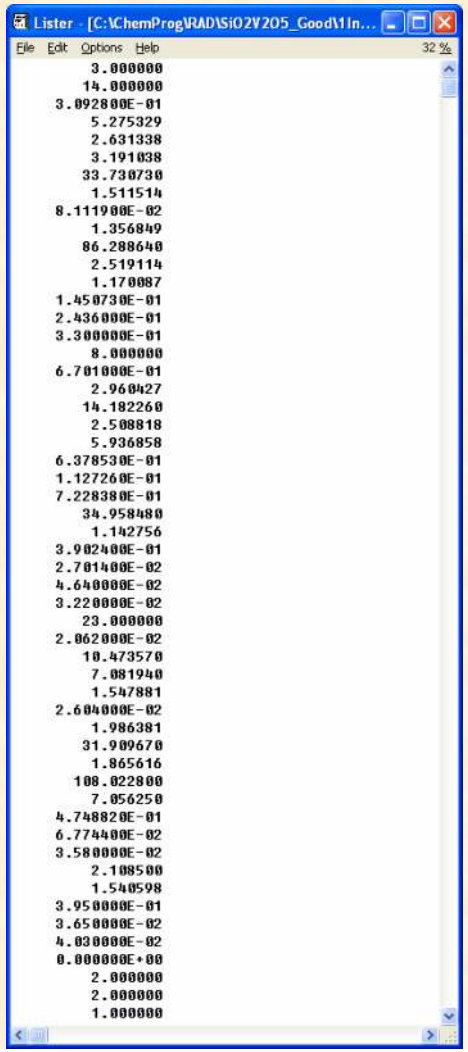
ПРИКЛАДИ

Має бути оригінальний масив у форматі X, Y data, розширення - ***.raw**
Модуль **Data Set up** – створення контрольного вхідного файлу ***.par**

- Інформація про атоми та їх кількість, їх вміст в атомних частках
- Атомні коефіцієнти розсіювання, корекція на аномальну дисперсію
- Довжина хвилі випромінювання
- Експериментальний коефіцієнт абсорбції
- Вид геометрії зйомки
- Середня атомна густина сполуки (атоми/Å^3)



Файл масиву - ***.raw** (зліва)
Та контрольний вхідний файл ***.par** (справа)



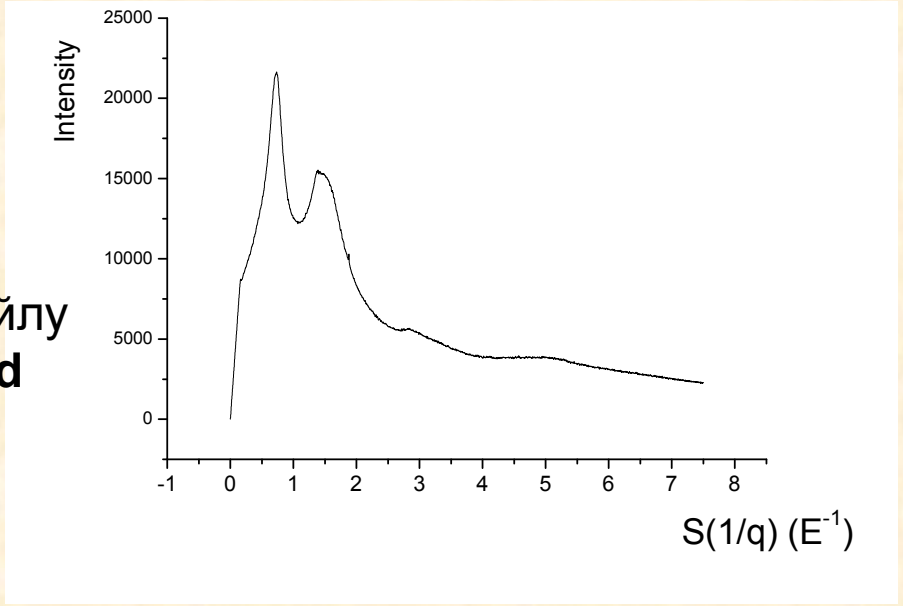
ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Модуль **Data Reduction** – створення обробленого файлу дифракційних даних ***.cor – Redacted Data File**

Здійснюється корекція експериментальних даних на:
- Абсорбцію
- Поляризацію
- Фон (бажаний є файл зйомки фонового об'єкту)
- По бажанню згладжування даних

Здійснюються розрахунки
- Атомних факторів розсіювання
- Перевід шкали кутів 2ϑ в шкалу S(1/q) хвильового вектора $Q = 4\pi\sin\vartheta/\lambda$
- Екстраполяція даних до S = 0

Графічний вигляд скорегованого файлу дифракційних даних ***.cor – Redacted Data File**



ПРИКЛАДИ

Модуль **Data Normalization** – розрахунок приведеної інтерференційної функції та створення файлу
***.rif – Reduced Interference Function**

Скореговані та перетворені рентгенівські дифракційні дані:
- розраховується комптонівське та незалежне когерентне розсіювання
- нормалізуються в абсолютні (електронні) одиниці, і вираховуються приведені структурні фактори.

Нормалізація здійснюється спочатку методом “великих кутів” (межі інтегрування від 0.5*Qmax – 0.75Qmax),*
потім по бажанню – підбір константи нормалізації методом проб і помилок.

ПРИКЛАДИ

Модуль **RDF Calculation** – розрахунок приведеної та загальної функції радіального розподілу атомної густини, а також парної радіальної функції, шляхом перетворення Фур'є інтерференційної функції.

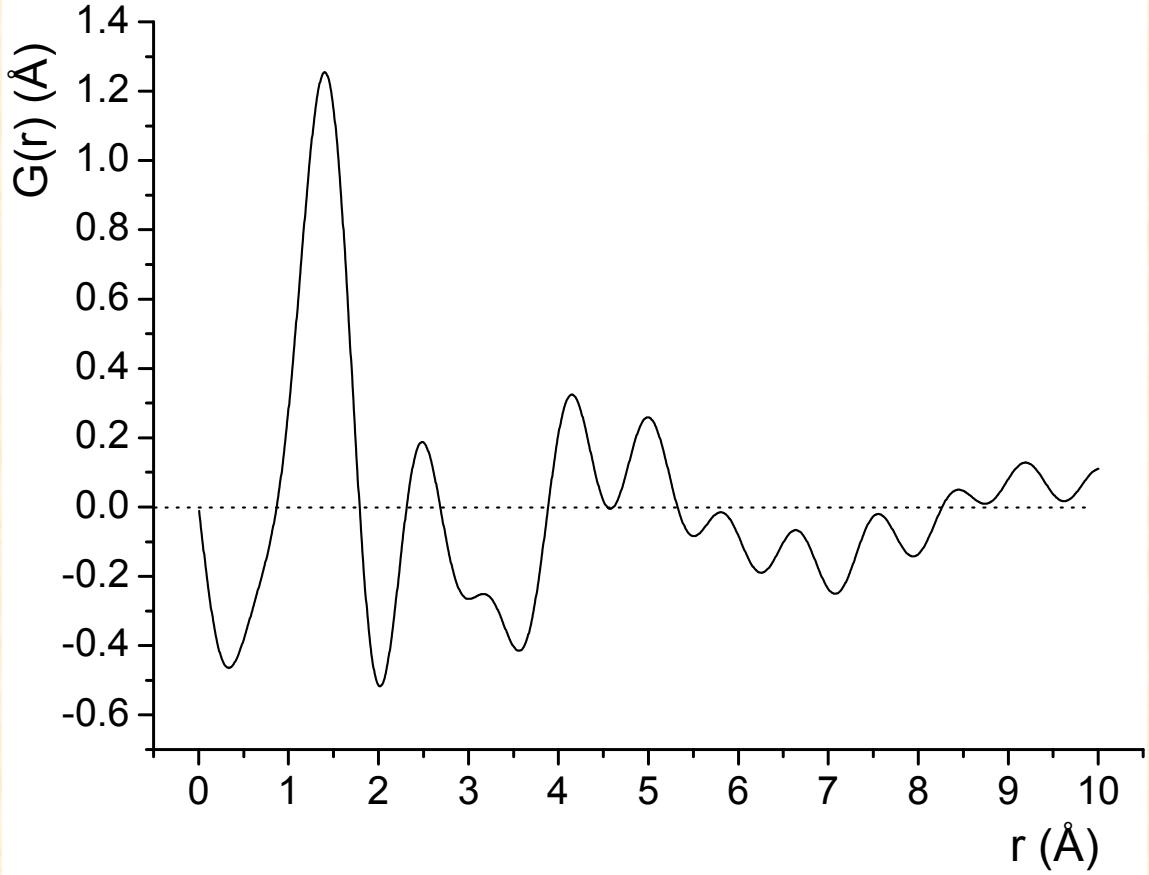


Рисунок 1 – приведена функція радіального розподілу *G*(r) для зразка SiO_2 + V_2O_5 (90/10 ваг. %) (нормалізація методом „великих кутів", верхня межа інтегрування *Q*max = 7,5 $Å^{-1}$, нижня межа інтегрування *Q*min = 0,75*Q*max, розрахунок до 10 Å)

ПРИКЛАДИ

Модуль **RDF Calculation** – розрахунок приведеної та загальної функції радіального розподілу атомної густини, а також парної радіальної функції, шляхом перетворення Фур'є інтерференційної функції.

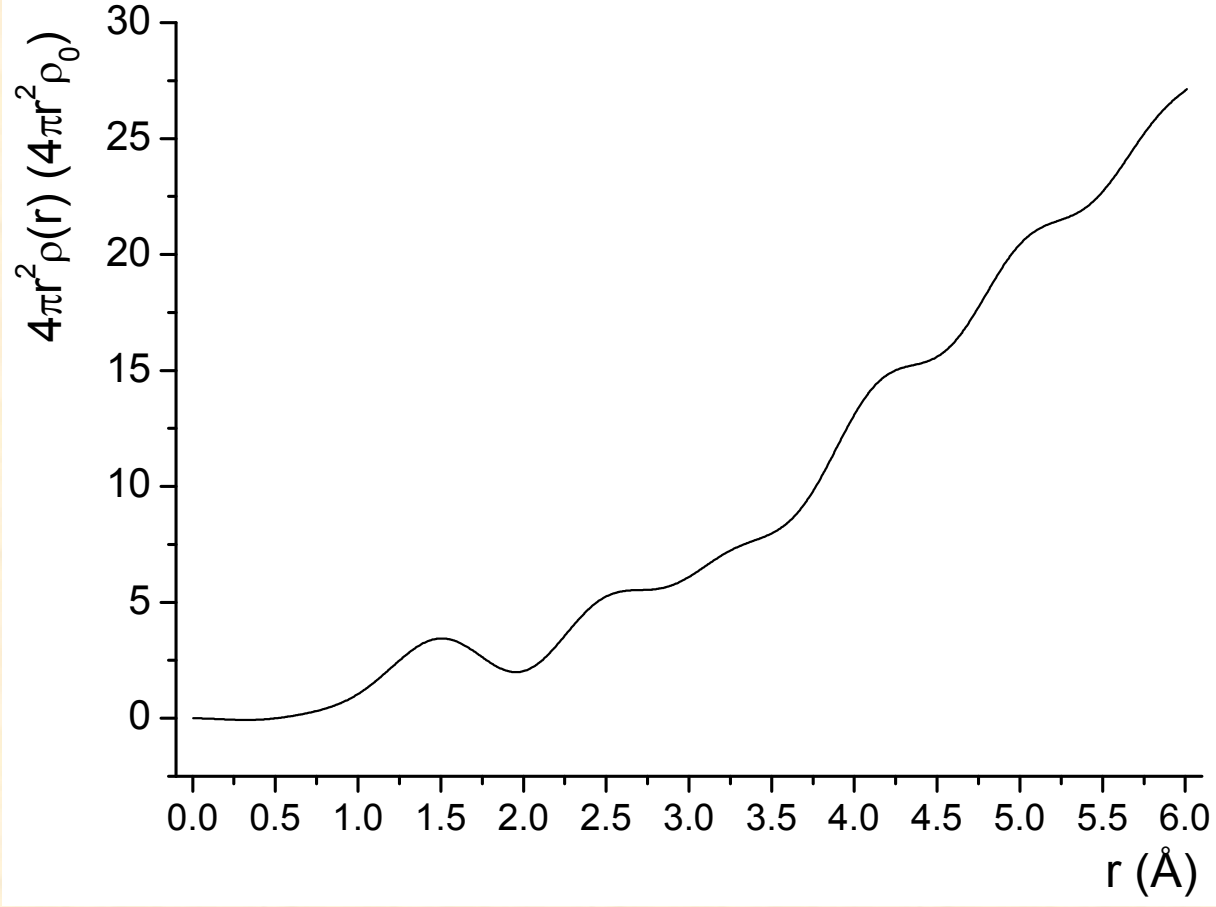


Рисунок 2 – загальна функція радіального розподілу атомної густини для зразка SiO_2 + V_2O_5 (90/10 ваг. %) (показано область до 6 Å)

ПРИКЛАДИ

Модуль **RDF Calculation** – розрахунок приведеної та загальної функції радіального розподілу атомної густини, а також парної радіальної функції, шляхом перетворення Фур'є інтерференційної функції.

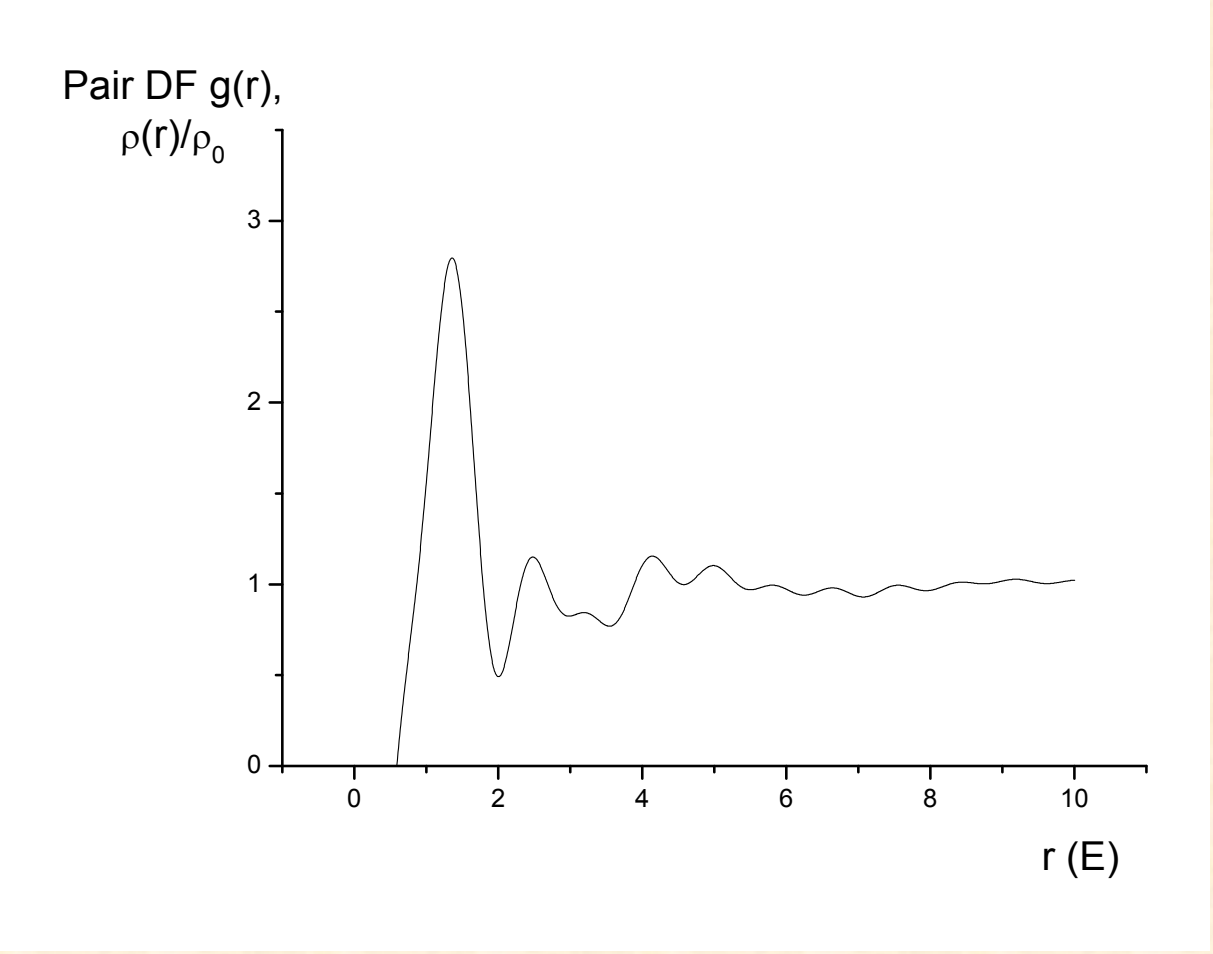
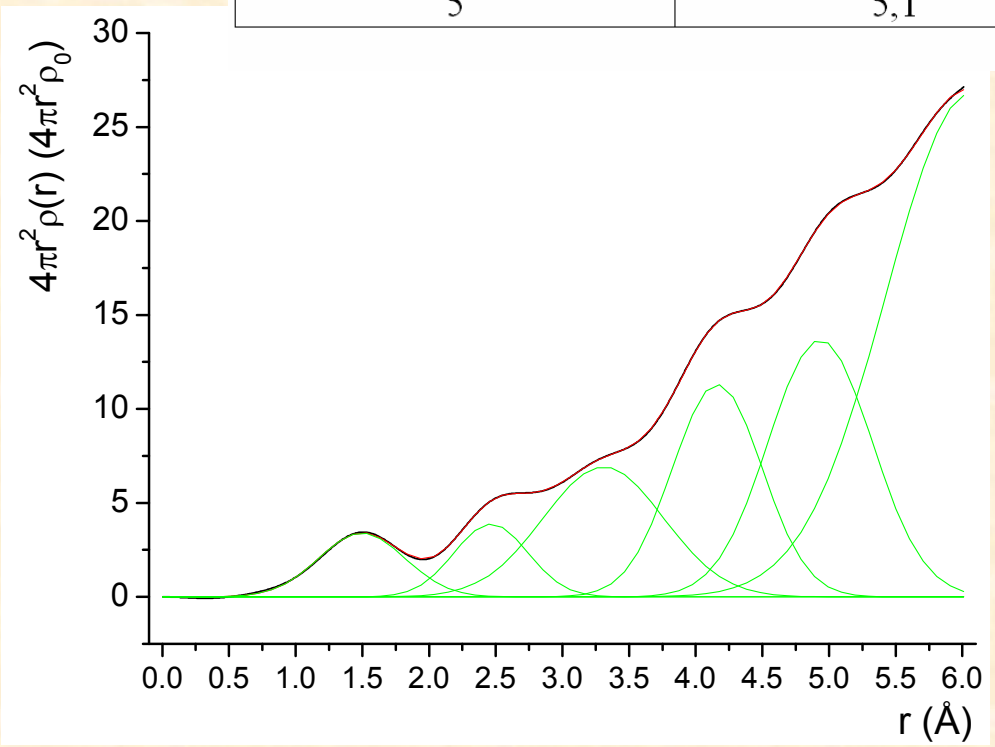


Рисунок 3 – функція парного радіального розподілу для зразка $SiO_2 + V_2O_5$ (90/10 ваг. %)

ПРИКЛАДИ

Таблиця 1 – параметри ближнього порядку, визначені з експериментальної загальної функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) для зразка $SiO_2 + V_2O_5$ (90/10 ваг. %).

j координаційна сфера (номер піку (максимуму функції))	r_j, Å Радіус координаційної сфери	N_j координаційне число (кількість сусідів атома) (площа під піком)
1	1,508(2)	2,84(5)
2	2,550(8)	4,7(4)
3	3,336(5)	7,8(2)
4	4,24	~ 10
5	5,1	~ 16



$$f_{норм} = \frac{N_j}{2\pi\sigma_j} \exp[\frac{(x - r_j)^2}{\sqrt{2\sigma_j}}]$$

Рисунок 4 – опис загальної функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) для зразка SiO2 + V2O5 (90/10 ваг. %) кривою Гауса.

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

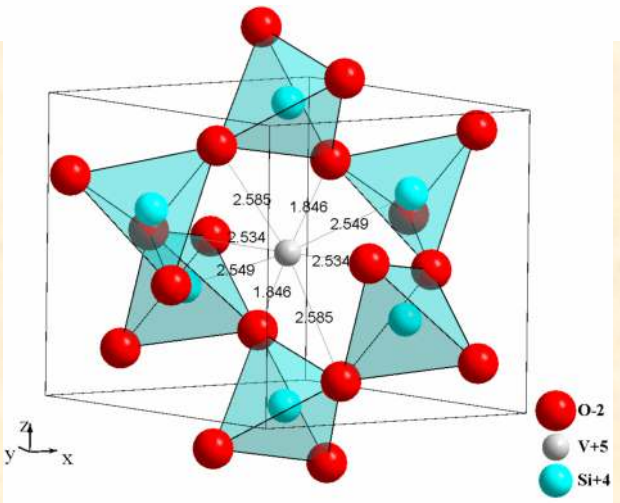
За умови добре поставленого та якісного експерименту, коректного здійснення розрахунків, **отримати** функції радіального розподілу **легко**, **важко інтерпретувати**!

Із наведеної загальної функції радіального розподілу атомної густини та визначених параметрів ближнього порядку можна зробити припущення, що основною структурною одиницею є тетраедр [SiO_4], в якому середня відстань Si – O дорівнює приблизно 1,508(2) Å. В ідеальному випадку координаційне число першої сфери N_1 = 4, однак для нашого випадку N_1 = 2,84(5). Цей факт вказує на значну розпорядкованість структури. Незначний вклад (приймаючи до уваги малий вміст V_2O_5 у вихідній суміші для синтезу) у перший пік ФРРА також, очевидно, дає структурне угрупування V–O з міжатомною віддалю 1,585 Å – „залишок" квадратної піраміди [VO_5], координаційного многогранника ванадію у структурі V_2O_5.

Другий максимум на ФРРА при 2,55 Å, можливо, відповідає за координаційне оточення кисню по ребрам тетраедрів, де середня довжина зв'язку O–O становить 2,6 Å, а кількість найближчих сусідів в ідеалі дорівнює 6. В зв'язку з „дефектністю" силіцій-кисневого тетраедра, для нашого випадку координаційне число дорівнює 4,7.

Третій максимум на ФРРА відповідає брегівським рефлексам з *h k l* [0 1 1] та [1 0 1] кристалічного α-кварцу (див. рис. А.3). Міжплощинна віддаль для них становить 3,342 Å, що добре узгоджується з отриманим радіусом 3,336(5) Å для „третьої координаційної сфери". Отже, частина кварцу залишилася в кристалічному вигляді при синтезі. Однак, це може і вказувати на кореляцію структурних одиниць у більшому об'ємі, тобто локальне впорядкування тетраедрів, особливо приймаючи до уваги 4-ий та 5-ий максимуми РФФА.

У тригональній структурі α-кварцу (рис. 4а), яку, з огляду на домінуючий вміст SiO_2 у вихідній суміші, можна прийняти за базову для структурної моделі ближнього порядку досліджуваного матеріалу, є доволі великий незайнятий об'єм простору, з центром у середині елементарної комірки (координати *x y z*: ½ ½ ½). Імовірним є включення іонів V^{+5} у частину цих порожнин (можливо і пари V–O), по аналогії із структурами силікатів (наприклад, $NaVSi_2O_6$), с утворенням зв'язків із іонами кисню (рис. 4б), за рахунок чого і проявляється дефектність силіцій-кисневих тетраедрів. Однак, в такому випадку залишаються відкритими питання про сумарний електронний баланс речовини, валентність атомів силіцію та ванадію, тощо. Для успішного вирішення цього завдання необхідно провести EXAFS-спектроскопію. Спроби уточнити структуру ближнього порядку по заданим імовірним моделям, теоретично розрахованим функціям радіального розподілу атомної густини та співставленням їх з експериментальною функцією, на даному етапі виявилися невдалими. Для успішного вирішення цього завдання необхідно провести зйомку матеріалу на короткохвильовому синхротронному випромінюванні, або нейтронографію.

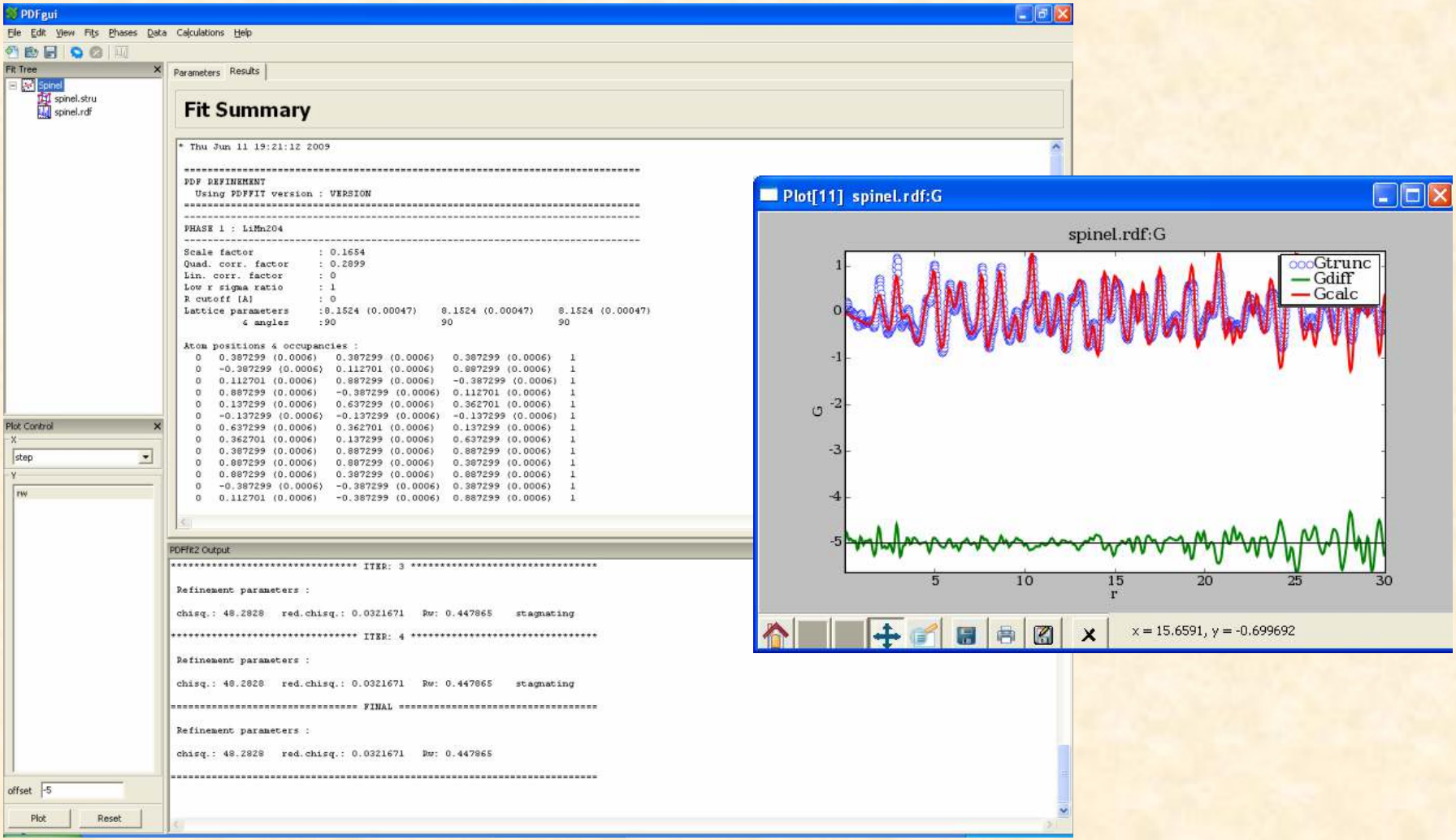


ПРИКЛАДИ

Уточнення кристалічної структури (аналогічно методу Рітвельда)

Програма PDFFit2

Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Bozin E.S., Bloch J., Proffen Th., Billinge S.J.L. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals // J. of Physics: Condensed Matter.– 2007.– Vol. 19.– P.335219.



ПРИКЛАДИ

Уточнення кристалічної структури (аналогічно методу Рітвельда)

Програма PDFFit2

Для визначення структури ближнього порядку шляхом PDF-аналізу, треба:
– Знайти структурну модель.
Основою структурної моделі є кристалохімічні модифікації речовини у звичайному (тобто з дальнім порядком) стані.
Методом проб і помилок сумістити експериментальну PDF-функцію та Теоретично розрахованою із підібраної структурної моделі.
В загальному, це складне завдання, і таких речовин з визначеною кристалічною структурою ближнього порядку
на даний час є мало.

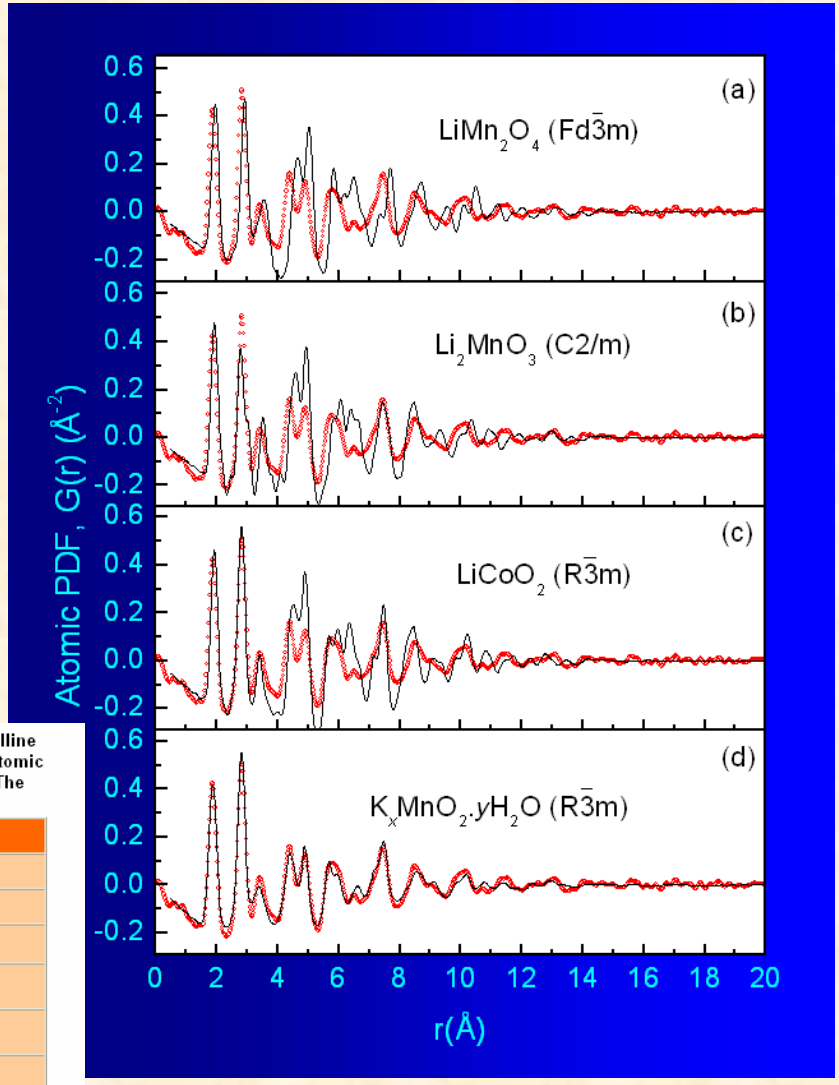


Table 2. Structural parameters for nanocrystalline K-Li-Mn-O-I obtained through PDF analysis. Atomic positions are refined in space group *R*-3*m*. The structure is given in a hexagonal basis.

Method	PDFfit
a, Å	2.8317(2)
c, Å	19.29(2)
z(O)[a]	0.382(1)
U_{11}(Mn), Å^2	0.0058(1)
U_{33}(Mn), Å^2	0.148(1)
U_{iso}(Li/K/H_2O), Å^2	0.071(1)
U_{11}(O), Å^2	0.0051(1)
U_{33}(O), Å^2	0.208(1)
R_G, %	20.7

http://www.phy.cmich.edu/people/petkov/nano.html