

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичний факультет  
Кафедра загальної фізики

«Допущено до захисту»

Зав. кафедри загальної фізики

проф. Лазоренко О.В.

«16» червня 2025 р.



Оцінка «90 (Bgm.)»

Голова ЕК



«19» червня 2025 р.

Черненко Діана Сергіївна

**Методи індексування рентгенограм металів  
за допомогою пакету комп'ютерних програм FullProf Suite**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня  
«Бакалавр» за спеціальністю  
104 – «фізика та астрономія»  
освітньо-професійна програма  
– «фізика»

Науковий керівник:  
доктор філософії з фізики  
та астрономії, доцент  
кафедри загальної фізики,  
Сокол К. І.

Рецензент: канд. фіз.-мат.  
наук, доцент кафедри  
фізики твердого тіла,  
Гончаренко А.В.

Харків 2025

## Анотація

**Черненко Д.С. Методи індексування рентгенограм металів за допомогою пакету комп'ютерних програм FullProf Suite.-Рукопис**

Випускна робота на здобуття освітнього ступеня - „Бакалавр” за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. — 39 с. – Табл. 3 – Іл. 18

Дипломна робота присвячена дослідженню розрахунку параметрів кристалічної структури полікристалічних зразків кубічної системи. У роботі проведено зйомку рентгенограм за допомогою дифрактометричного та фотографічного методів, а також розрахунок параметрів кристалічної ґратки з використанням програмного пакету FullProf Suite. Особлива увага приділена автоматизованому індексуванню дифракційних максимумів та визначенню параметрів кристалічної ґратки, що мають важливе значення для ідентифікації фаз та аналізу кристалічної структури досліджуваних матеріалів.

**Ключові слова:** рентгеноструктурний аналіз, кристалографія, індекси Міллера, індексування, дифрактометричний метод, фотографічний метод.

## Abstract

**Chernenko D.S. Methods of indexing X-ray patterns of metals using the FullProf Suite computer program package.-Manuscript**

Final work for the degree of Bachelor in specialty 104 – “physics and astronomy”. - Kharkiv: V. N. Karazin KhNU, 2025. — 39 p. – Table. 3 – Picture. 18

The diploma work is devoted to the study of the calculation of parameters of the crystal structure of polycrystalline samples of the cubic system. The work includes the recording of X-ray diffraction patterns using diffractometric and photographic methods, as well as the calculation of the crystal lattice parameters using the FullProf Suite software package. Special attention is paid to the automated indexing of diffraction maxima and the determination of crystal lattice

parameters, which are important for the identification of phases and analysis of the crystal structure of the materials under study.

**Keywords:** X-ray structural analysis, crystallography, Miller indices, indexing, diffractometry, photographic method.

## ЗМІСТ

Вступ .....	5
1. Літературний огляд	
1.1 Основні принципи рентгенівської дифракції .....	7
1.2. Методи індексації рентгенограм (програми WinDicvol, Treor) ....	9
1.3. Перевірка правильності індексації .....	12
1.4. Програма обробки рентгенограм WinPlotr в пакеті програм FullProfSuite.....	18
2. Експериментальна частина	
2.1 Матеріали та методи досліджень .....	20
2.2 Експериментальні результати та їх обговорення.....	30
Висновки .....	37
Список використаних джерел .....	38

## ВСТУП

Рентгеноструктурний аналіз є потужним інструментом дослідження структури кристалічних речовин. Він охоплює не тільки методи визначення параметрів кристалічної ґратки, а й дослідження фазового складу зразків, розмірів частинок, визначення хімічного складу, ступеню спотворення кристалічної структури, визначення координат атомів в кристалічній ґратці, уточнення параметрів кристалічної решітки (метод Рітвельда), побудову функції радіального розподілу атомів, аналіз електронної будови атомів (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія), тощо.

На відміну від інших методів структурного аналізу таких як нейтронографія, дифракція електронів, використання синхротронних прискорювачів, рентгеноструктурний аналіз дозволяє в лабораторних умовах проводити дослідження структури з мінімальними витратами часу та експериментальних процедур. Для розрахунку параметрів кристалічної ґратки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) зазвичай використовується зйомка рентгенограм від полікристалічних зразків методом Дебая-Шерера з використанням постійної довжини хвилі рентгенівського випромінювання (монохроматичне випромінювання або вибір окремої лінії із характеристичного спектру випромінювання рентгенівської трубки) та реєстрацією розсіяного випромінювання дифрактометричним способом або реєстрацією картини розсіяного випромінювання на фотографічну плівку. Дифрактометричний спосіб реєстрації рентгенограми має переваги над фотографічним. Він дозволяє з високим ступенем точності визначати кутове положення дифракційних максимумів (у сучасних приладах точність позиціонування детектора випромінювання досягає  $0,1000^\circ$ ), має широкий динамічний діапазон інтенсивностей (до  $10^8$  імпульсів в сек.), високу точність визначення інтенсивності дифракційних максимумів (до 0,1 %). В той же час фотографічний спосіб реєстрації рентгенограми дозволяє отримати двовимірну 2D картину розсіяного випромінювання, яка несе набагато більше інформації про структуру зразка (наприклад, дозволяє прояснити ступінь

спотворень кристалічної ґратки, наявність деформації, визначити тип кристалічної структури: полі- чи монокристала). Сучасні детектори для вимірювання двовірних дифракційних спектрів дозволяють реєструвати їх в цифровому вигляді. Але навіть сьогодні вони є достатньо коштовними. Проте, існують альтернативні шляхи, які ґрунтуються на використанні рентгенівських камер для рентгеноструктурного аналізу за методом Дебая-Шерера з використанням якості детектора фотографічної плівки.

Розрахунок рентгенограм від полікристалів та визначення параметрів кристалічної ґратки ґрунтується на залежності міжплощинної відстані від параметрів кристалічної ґратки (так звана квадратична форма,  $d=f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$ ), яка в свою чергу визначається типом кристалографічної системи (сингонії), в якій кристалізується зразок. Існують методи графічного та аналітичного індексування (визначення індексів Міллера кристалографічних площин, які дають дифракційні відбиття на рентгенограмах). Сучасний рентгеноструктурний аналіз ґрунтується на використанні спеціалізованих комп'ютерних програм таких як Windicvol06, Treor90, ITO та інших для автоматичного індексування рентгенограм та визначення відповідних параметрів кристалічної ґратки.

В даній роботі проведена зйомка та розрахунок параметрів кристалічної ґратки від полікристалів кубічної системи з використанням комп'ютерних програм пакету FullProf Suite на рентгенограмах досліджених зразків знятих за допомогою дифрактометричного способу та фотографічним способом.

## РОЗДІЛ 1.1. Літературний огляд

### 1.1. Основні принципи рентгенівської дифракції

Рентгенівська дифракція (XRD) — це метод, який використовує взаємодію рентгенівських променів із матеріалом для отримання інформації про його структуру на атомарному рівні. Коли рентгенівські промені падають на кристал, вони взаємодіють з його атомами, створюючи дифракційну картину, що відображає розташування атомів у кристалічній решітці.

Основне використання XRD - ідентифікація матеріалів на основі їхньої дифракційної картини. Поряд з ідентифікацією фази, XRD також дає інформацію про те, як фактична структура відхиляється від ідеальної через внутрішню напругу і дефекти. За таким принципом влаштовані всі рентгенофлуоресцентні спектрометри, такі як XAN 500 або Bruker titan s1.

Кристали являють собою регулярні масиви атомів, тоді як рентгенівські промені можна розглядати як хвилі електромагнітного випромінювання. Кристалічні атоми розсіюють рентгенівські промені, які падають, в основному за рахунок взаємодії з електронами атомів. Це явище відоме як пружне розсіювання; електрони тут виступають як розсіювач. Регулярний масив розсіювачів виробляє регулярний масив сферичних хвиль. У більшості напрямків ці хвилі компенсують одна одну через деструктивні перешкоди, проте вони конструктивно складаються в кількох конкретних напрямках, як визначено законом Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

де  $d$  - відстань між дифракційними площинами,  $\theta$  - кут падіння,  $n$  - ціле число, а  $\lambda$  - довжина хвилі променя [1].

Конкретні напрямки з'являються як плями на дифракційній картині, звані відбиттями. Отже, рентгенограми є результатом електромагнітних хвиль, що падають на регулярну матрицю розсіювачів.

Рентгенівські промені використовуються для отримання дифракційної картини, тому що їхня довжина хвилі,  $\lambda$ , часто має той самий порядок величини, що й відстань  $d$  між кристалічними площинами (1-100 ангстрем).

Згідно з цим рівнянням (1.1), рентгенівські промені відбиваються від кристалічних площин, якщо виконуються умови Брега, що дає можливість спостерігати дифракційні піки.

Рентгенівська дифракція дозволяє визначити:

- тип кристалічної решітки,
- параметри решітки (відстані між шарами атомів, кути між ними),
- фазовий склад матеріалу,
- ступінь кристалічності матеріалу,
- розмір кристалітів,
- дефекти кристалічної решітки.

## 1.2. Методи індексації рентгенограм (програми Windicvol, Treor)

Індексація рентгенограм — це процес присвоєння індексів  $(hkl)$  кожному піку в дифракційній картині, що дозволяє ідентифікувати конкретні кристалічні площини. Індексами  $(h, k, l)$  позначаються коефіцієнти в рівнянні для площини, що описує її положення в кристалі.

Налаштування та запуск розрахунків індексації Treor90:

TREOR90 — це напіввечерпна програма індексації методом проб і помилок, що базується на перестановці індексів у вибраному базовому наборі найнижчих піків кутів Брегга [2].

Програма включає:

- Аналіз домінуючих осьових зон (тобто зон  $0k0, h00, 00l$ );
- Для моноклінної системи — застосування тесту короткої осі та алгоритму пошуку  $(020)$ , що дозволяє успішно індексувати структури з дуже різними довжинами осей елементарної комірки.


TREOR90 може успішно індексувати порошкові дифракційні картини, що містять кілька піків домішок, автоматично пропускаючи до трьох відображень Брегга, які не вписуються в знайдену елементарну комірку. Якщо деякі піки були пропущені, завжди слід пам'ятати про дуже важливе твердження: не приймайте неіндексовані піки, якщо ви не можете їх пояснити.

При використанні TREOR слід враховувати кілька інших пунктів. Індексація починається з кубічної кристалічної системи і може проходити через усі кристалічні системи аж до триклінної. За замовчуванням, однак, індексація зупиняється на орторомбічній симетрії. Тому, щоб перевірити моноклінні рішення, значення ключового слова MONO має бути встановлено на максимально бажаний моноклінний кут, наприклад,  $MONO = 130$  призведе до пошуку рішень із кутами  $\beta$ , що змінюються від  $90^\circ$  до  $130^\circ$ . Можна спробувати індексувати триклінну елементарну комірку, включивши

інструкцію  $TRIC = 1$ . Інший спосіб тестування всіх кристалічних систем полягає в тому, щоб вказати від'ємне значення максимального об'єму елементарної комірки за допомогою ключового слова VOL, наприклад,  $VOL = -2,000$ . TREOR зменшує триклінну елементарну комірку лише для отримання найкращого рішення, тому можуть бути створені численні передувовані варіації тієї самої елементарної комірки. Коли знайдено прийнятне рішення, програма припиняє роботу, і тому індексування в елементарних комірках нижчої симетрії не буде виконано[2].

Все, що потрібно для запуску індексації, - це або експериментальні піки, або необроблені дані дифракції. Якщо під час запуску команди індексації присутні лише необроблені (профіль), але відсутні пікові дані, програма Match! автоматично виконає обробку необроблених даних до початку фактичного розрахунку індексації.

Перед запуском команди "Індексація" слід позначити піки, які слід враховувати при розрахунку індексації. Якщо ви не відзначаєте жодних вершин, програма Match! автоматично використовуватиме 20 найсильніших піків (якщо є), які ще не охоплені обраними фазами і чия відносна інтенсивність перевищує відповідне мінімальне значення (яке, наприклад, можна налаштувати за допомогою червоної смуги на осі у графіки дифракційного шаблону) для індексації. Ви також можете налаштувати відповідний параметр "мінімальна відносна інтенсивність для автоматичного пікового використання" на вкладці Індексація або параметр "мінімальна відносна інтенсивність для пікових кореляцій" на вкладці Пошук-Match! діалогового вікна "Параметри"[3].

Ви можете запустити індексацію або за допомогою відповідної команди з меню "Інструменти", або просто натиснувши відповідну кнопку  на головній панелі інструментів. Залежно від поточних налаштувань та ситуації, це або відобразить діалогове вікно з питанням, який метод індексації (Treor

або Dіcvol) ви хотіли б використовувати, запустити програму індексації за замовчуванням, або відобразити таблицю результатів індексації, які вже присутні (і з яких також можна запустити нові розрахунки).

Після того, як запускаємо команду індексації та вибираємо Treor як програму індексації, яку потрібно використовувати, з'явиться діалогове вікно налаштувань параметрів Treor90.

DICVOL9156 - це вичерпна програма індексування методом проб і помилок зі зміною параметрів шляхом послідовної дихотомії та поділу об'єму елементарної комірки. Ця програма працює з усіма кристалічними системами; однак моноклінна і особливо триклінна індексація з низькою симетрією може зайняти деякий час. Стратегія індексування базується на пошуку рішення від високої до низької симетрії з використанням поділу об'єму елементарної комірки на 400 Å збільшення, за винятком триклінного випадку, коли максимальний об'єм оцінюється за щільністю дифракційних піків на картині.

У цій програмі не встановлено формальних обмежень на кількість вхідних піків Брегга, але для надійного індексування рекомендується використовувати 20 або більше найнижчих піків кута Брегга. Варто зазначити, що якщо справжня елементарна комірка належить до однієї з кристалічних систем з високою симетрією (наприклад, тетрагональної), спроба індексувати дифракційну картину в кристалічних системах з нижчою симетрією (наприклад, орторомбічної, моноклінної та триклінної) зазвичай призведе до рішення  $a \sim = b$  (орторомбічна),  $a \sim = b$  і  $\beta \sim = 90^\circ$  (моноклінна) та/або  $a \sim = b$  і  $\alpha \sim = \beta \sim = \gamma \sim = 90^\circ$  (триклінна). Незалежне зменшення елементарної комірки слід використовувати для тестування будь-якої отриманої елементарної комірки з низькою симетрією, щоб порівняти її з літературою або записами бази даних [2].

### 1.3. Перевірка правильності індексації:

Індексація перевіряється шляхом порівняння обчислених параметрів решітки з теоретичними значеннями для даного матеріалу. Якщо індексація правильна, всі піки на рентгенограмі будуть відповідати рівнянням дифракції Брегга. Коли розрахунок закінчиться, Treor автоматично вибере найбільш перспективний результат індексації (одичну комірку) [4]. Match! відобразить результат і попросить вас підтвердити або відхилити це рішення. Потім ви перейдете до діалогового вікна результатів індексації, де ви можете оцінити рішення (тобто одичні комірки), які ви знайшли до цього часу, перевірити пікові дані, вибрати кристалічну систему та просторову групу, і, нарешті, експортувати рішення або додати його як новий ручний запис до списку збігів (наприклад, для того, щоб продовжити структурне рішення).

Якщо ви хочете поглянути на оригінальний вихідний файл Treor90, ви можете зробити це, позначивши відповідне рішення у списку рішень і натиснувши кнопку «Переглянути вихідний хід» у верхньому правому куті [5].

Деякі загальні підказки щодо підводних каменів та стратегій індексації

- Індексація може бути успішною лише в тому випадку, якщо всі враховані піки належать до однієї фази!
- Настійно рекомендується перевірити та виправити помилки  $2\theta$ , перш ніж намагатися індексувати.
- Час обчислення значною мірою залежить від максимальної довжини одичної комірки та максимального значення об'єму комірки (її параметрів). У разі виникнення проблем слід спробувати використати менші значення (принаймні для моноклінної системи).
- Критерій для найкращої комірки: Максимальна цифра заслуг, мінімальна кількість неіндексованих рядків

Таблиця 1.1 Індеси площин, що відбивають, для різних структурних типів

Структурний тип	$(hkl)$ 1-ої лінії	Відношення сум квадратів індесів і відповідних індесів $(hkl)$ , що відображають площини
Примітивна кубічна структура	(100)	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10
		(100) (110) (111) (200) (210) (211) – (220) (300) (310)
о.ц.к. (структурний тип А2)	(110)	2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16 : 18 : 20
		(110) (200) (211) (220) (310) (222) (321) (400) (411) (420)
г.ц.к. (структурний тип А1)	(111)	3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20
		(111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420)
структурний тип алмаза	(111)	3 : – : 8 : 11 : – : 16 : 19 : 24 : 27
		(111) (220) (311) (400) (331) (422) (333)

Користуючись таблицею 2, добирають загальний множник, множенням на який відношень  $Q_1 : Q_2 : Q_3 : \dots : Q_n$  отримують один із рядів відношень сум квадратів індесів (тобто цілі числа або дуже близькі до них з урахуванням можливих помилок).

Наприклад, отримано такі дробові значення  $Q_i$ :

$$Q_i : 1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33.$$

Множенням отриманого ряду на множник, що дорівнює трьом, перетворимо його до ряду цілих чисел:

$$Q_i : 3 \ 3 : 4 : 8 : 11 : 12 \ 16$$

$$(hkl) (111) (200) (220) (311) (222) (400).$$

Таким чином, завдання індексування вирішено. За результатами індексування можна визначити тип решітки Браве (в даному випадку це ГЦК); можна визначити структурний тип (за наявністю або відсутністю спеціальних згасань); визначити період кристалічної решітки (тобто розмір елементарної комірки). Можна отримати стільки значень  $a_i$ , скільки є значень кутів  $\angle i$  використовуючи формулу 1.2.1:

$$a_i = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)_i}}{2 \sin \vartheta_i} \quad (1.3.1)$$

За цими даними, користуючись різними способами, можна уточнити період решітки  $i$ , таким чином, ідентифікувати речовину.

Розглянемо графічний спосіб індексування на прикладі рентгенограм кристалів гексагональної ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  або тетрагональної ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) систем.

Для таких кристалів  $\sin \angle i$  є функція індексів площин, а також періодів решітки  $a$  і  $c$ , тобто  $\sin \angle i = f(h, k, l; c/a, a)$ . Дійсно, квадратична форма для цих систем має такий вигляд:

Таблиця 2. Квадратична форма для гексагональної та тетрагональної систем

для гексагональної системи	для тетрагональної системи
$\sin^2 \vartheta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)_i + \frac{a^2}{c^2} l_i^2 \right]$	$\sin^2 \vartheta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2)_i + \frac{a^2}{c^2} l_i^2 \right]$

Видно, що відношення  $\sin^2 \angle i / \sin^2 \angle 1$  не будуть представляти відношення сум квадратів індексів, тобто відношення цілих чисел, а будуть залежати також від невідомих величин  $a$  і  $c/a$  [6]. Тому графічне індексування для цих систем краще за розрахункові способи.

Розглянемо докладніше індексування на прикладі гексагональної системи. Запишемо вирази для  $\sin^2 \angle i$  і  $\sin^2 \angle 1$  і візьмемо їхнє відношення:

$$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_1} = \frac{\frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_i + \frac{a^2}{c^2} l_i^2 \right]}{\frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_1 + \frac{a^2}{c^2} l_1^2 \right]} \quad (1.3.2)$$

Прологарифмуємо цей вираз:

$$2 \lg \sin \vartheta_i - 2 \lg \sin \vartheta_1 = \lg \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_i + \frac{a^2}{c^2} l_i^2 \right] - \lg \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_1 + \frac{a^2}{c^2} l_1^2 \right],$$

$$\text{де } \frac{1}{2} \lg \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_i + \frac{a^2}{c^2} l_i^2 \right] = f_i \left( h, k, l; \frac{a}{c} \right),$$

$$\frac{1}{2} \lg \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2)_1 + \frac{a^2}{c^2} l_1^2 \right] = f_1 \left( h, k, l; \frac{a}{c} \right).$$

Видно, що різниця логарифмів синусів кутів  $\angle i$  будь-якої пари ліній залежить лише від відношення  $a/c$  і не залежить від періодів  $a$  і  $c$  окремо. Цю обставину використовують під час побудови графіків для індексування рентгенограм полікристалів гексагональної системи та загалом для інших середніх сингоній.

Схематично зобразимо графіки, які носять назву кривих Гелла. На цих графіках (рис. 1) кожна крива для заданої трійки індексів зображує функцію, яка залежить тільки від відношення  $c/a$ , яке відкладають по осі ординат. По осі абсцис відкладають значення  $\lg \sin \angle i$ . На цих графіках для поєднання індексів типу  $(hk0)$  отримують вертикальні лінії, для індексів  $(hkl)$  - це криві лінії [7].

Для індексування чинять так: на смужці щільного паперу в масштабі графіків відкладають значення  $\lg \sin \angle i$  (або  $1/\sin \angle i$  у логарифмічному масштабі). Після цього експериментальну смужку переміщують уздовж осі

ординат так, щоб вона весь час залишалася паралельною до осі абсцис і щоб позначка, яка відповідає мінімальному значенню  $\sin \angle i$ , ковзала кривою з найменшими індексами  $h, k, l$ . Якщо в будь-якому положенні смужки позначки на ній збігатимуться з кривими, то тим самим завдання індексування буде вирішено. При цьому також фіксують значення  $a/c$ , за якого відбувається цей збіг. Якщо збіг експериментальних відміток на смужці під час ковзання її кривою з найменшими індексами не стався, то процедуру повторюють так, щоб перша відмітка ковзала кривою з найближчими індексами  $h, k, l$  і так далі.

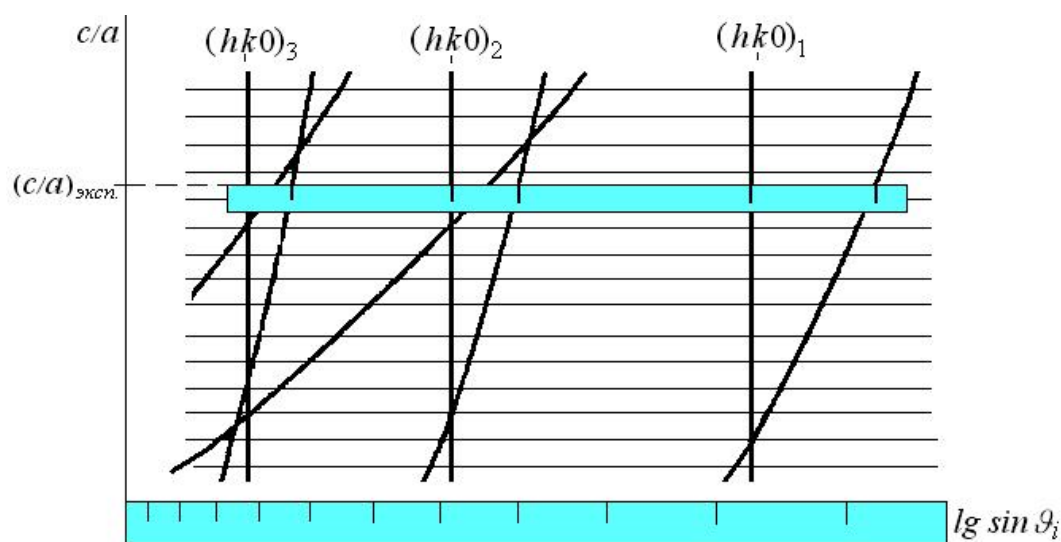


Рис. 1.3.1 Криві Гелла

Також часто використовується показник надійності індексації (figure of merit)  $M_{20}$ , який введений де Вольфом у 1968 році [2]. Він обчислюється за формулою:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \sum_{i=1}^{20} |Q_{\text{наб},i} - Q_{\text{обч},i}|} \cdot \frac{1}{N_{\text{можливий}}} \quad (1.3.3)$$

де:

- $Q = 1/d^2$  — квадрат довжини зворотного вектора (reciprocal space vector)
- $Q_{20}$  — значення  $Q$  для 20-го спостережуваного піку Брегга
- $Q_{\text{наб},i}$  — спостережувані значення  $Q$
- $Q_{\text{обч},i}$  — обчислені значення  $Q$
- $|\Delta Q|$  — середня абсолютна різниця між  $Q_{\text{наб},i}$  і  $Q_{\text{обч},i}$  :

$$|\Delta Q| = \frac{1}{20} \sum_{i=1}^{20} |Q_{\text{наб},i} - Q_{\text{обч},i}| \quad (1.3.4)$$

- $N_{\text{можливий}}$  — кількість симетрично незалежних відображень у зворотному просторі до 20-го піку (розрахована для заданого  $\theta_{\text{макс}}=20^\circ$ )

## 1.4. Програма обробки рентгенограм WinPlotr в пакеті програм FullProf Suite

FullProf Suite — це програмний пакет для обробки даних рентгенівської та нейтронної дифракції, включаючи індексування, уточнення структури та фазовий аналіз.

Детально розглянемо програму WinPlotr, яка створена для обробки рентгенограм (порошкових рентгенівських дифрактограм, нейтронних та електронних дифракційних даних). Вона входить до складу пакету FullProf Suite і широко використовується для аналізу дифракційних даних, зокрема для попередньої обробки, корекції фону, згладжування та підготовки до подальшого уточнення параметрів структури.

Методи обробки в WinPlotr:

### 1. Усунення фону

- Автоматичне визначення фону на основі алгоритмів пошуку.
- Ручне коригування шляхом встановлення контрольних точок.

### 2. Згладжування піків

- Використовується метод Савицького-Голея, що дозволяє зменшити шум без втрати роздільної здатності.

### 3. Ідентифікація фаз

- Порівняння експериментальних піків із базами кристалографічних даних.
- Автоматичний підбір фазових структур.

### 4. Розрахунок профільних параметрів

- Ширина піків (FWHM), що використовується для оцінки кристалічності.
- Визначення інтегральної інтенсивності.

- Аналіз анізотропії розширення піків.

### Інтеграція з FullProf

WinPlotr безпосередньо використовується для підготовки даних для методу Рітвельда, який реалізований у FullProf. Основні можливості:

- Генерація .prf файлів для аналізу.
- Візуалізація уточнених профілів після аналізу в FullProf.
- Перевірка точності моделі та підгонка параметрів.

### Формати файлів у WinPlotr

WinPlotr підтримує численні формати рентгенівських дифрактограм, включаючи:

- .xy – основний ASCII-формат із двома колонками (кут  $2\theta$  та інтенсивність).
- .dat – формат для аналізу у FullProf.
- .xrdml – стандартний формат для сучасних рентгенівських дифрактометрів.
- .prf – вихідні файли після аналізу методом Рітвельда.
- .cif – файли кристалографічної інформації.

### Приклад використання WinPlotr:

1. Завантаження дифрактограми у форматі .xy.
2. Корекція фону та згладжування.
3. Визначення піків та їх параметрів (інтенсивність, ширина, форма).
4. Порівняння з теоретичною моделлю або базами даних.
5. Формування файлу для FullProf і подальше уточнення структури.

## РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина

### 2.1 Матеріали та методи досліджень

В роботі проведено рентгенографічні дослідження на зразках полікристалічної Cu, отриманої електролітичним шляхом з чистотою 99,9999 ваг. %. Рентгенограми знімалися методом Дебая-Шеррера з використанням дифрактометричного та фотографічного способів реєстрації розсіяного випромінювання.

Дифрактограми від досліджених зразків знімалися з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 (прискорююча напруга складала 30кВ, анодний струм 10 мА) у мідному  $K\alpha$ -випромінюванні з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання  $1,54178\text{\AA}$ . Дифрактограми записували в діапазоні кутів дифракції  $2\theta$ :  $40\text{-}100^\circ$  з швидкістю сканування  $1^\circ$  в хв.

Реєстрація розсіяного випромінювання здійснювалась за допомогою мультиметра UT171C з цифровою реєстрацією отриманого спектру та збереження відповідного цифрового файлу для подальшої обробки.

Рентгенограми від досліджених зразків з фотографічним способом реєстрації знімалися за допомогою рентгенівської камери для зйомки полікристалічних зразків РКД-2 з використанням медичної рентгенівської плівки Retina XBE. Перед початком зйомки рентгенівська камера юстувалася. Зразок для дослідження являв собою мідний дріт товщиною 0,3 мм та довжиною 10 мм. В якості джерела випромінювання використовувалася рентгенівська трубка з залізним  $K\alpha$ -випромінюванням довжиною хвилі  $1,9373\text{\AA}$ . В якості високовольтного генератора використовували установку УРС-55М з прискорюючою напругою 35 кВ та анодним струмом 10 мА. Час експозиції рентгенограми складав 40 хвилин. Після експонування рентгенограму проявляли та фіксували упродовж 6 хвилин після кожної процедури з подальшим промиванням у дистильованій воді та сушінням. Рентгенограма дослідженого зразку приведена на рис. 2.1.

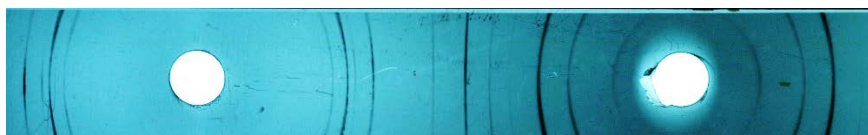


Рис. 2.1. Рентгенограма дослідженого зразку знята з використанням фотографічного способу реєстрації.

Подальша обробка отриманих рентгенограм здійснювалась за допомогою комп'ютерної програми Fuji (ImageJ) [8] і включала в себе ряд етапів:

1. Визначення положення точки входу та виходу первинного рентгенівського проміння у рентгенівську камеру РКД-2 на рентгенограмі (рис. 2.2). Для цього обирається дифракційна лінія на рентгенограмі, яка розташована під малими кутами дифракції. У випадку фотографічного способу реєстрації рентгенівського випромінювання на циліндричну плівку, на рентгенограмі присутні дуги, які являють собою результат перетину конуса відбитих променів з циліндричною плівкою.

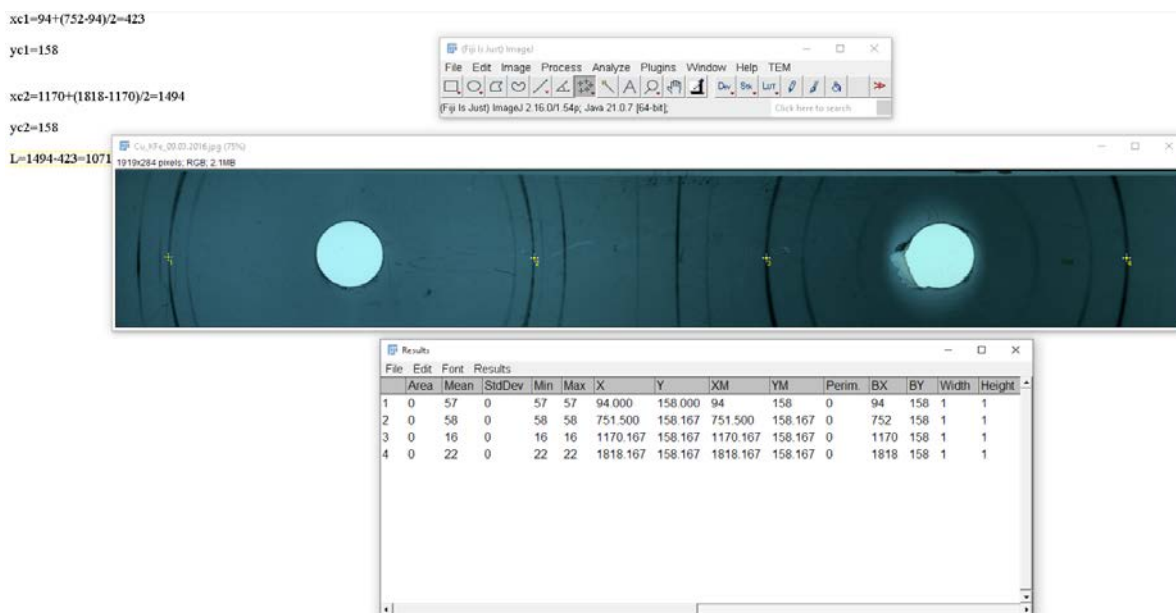


Рис. 2.2. Визначення координати точки виходу первинного пучку рентгенівських променів на рентгенограмі за допомогою програми Fuji (ImageJ).

Така картина перетину являє собою еліпс частини якого в обрізаному варіанті фіксуються на рентгенограмі. Визначається положення дуг зліва та справа від точки виходу первинного пучка рентгенівських променів, за якими можна визначити точку центра як показано на рис 2.2.

2. Визначення ділянки на рентгенограмі, в якій фіксуються дифракційні лінії для подальшого оцифрування та переведення у залежність інтенсивності від кута дифракції (Рис. 2.3). На даному етапі визначаються координати точки входу первинного пучка в рентгенівську камеру та визначення ділянки, яка буде в подальшому використовуватися для оцифрування рентгенівського спектру і перетворення його в залежність інтенсивності від кута дифракції.

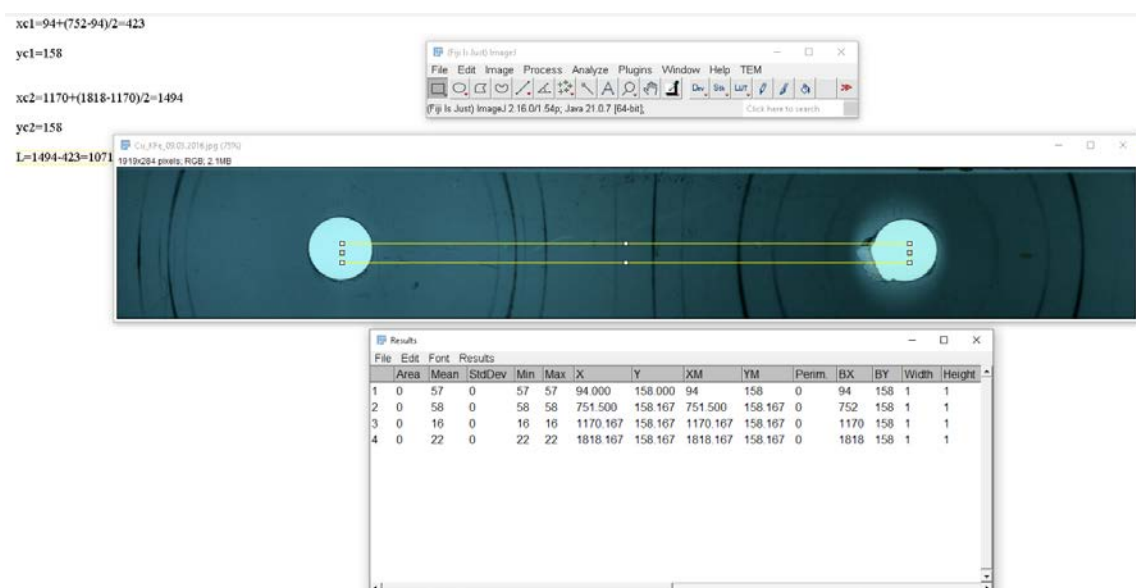


Рис.2.3. Визначення прямокутної ділянки в якій фіксується дифракційні лінії на рентгенограмі зняти фотографічним способом.

3. Визначення одиниці масштабу (рис. 2.4). На даному етапі прямокутна ділянка, яка відповідає області кутів дифракції, в якій фіксуються дифракційні лінії на рентгенограмі прив'язується до діапазону кутів дифракції. В даному експерименті 1070 пікселів на зображення рентгенограми відповідає  $180^\circ$  кутів дифракції.

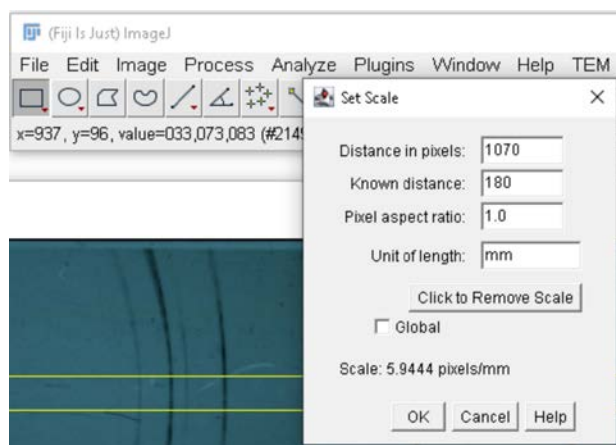


Рис. 2.4. Визначення одиниць масштабу на рентгенограмі.

4. Оцифрування виділеної ділянки на рентгенограмі та збереження результатів (рис. 2.5). На даному етапі зображення оцифрується та на основі чого створюється таблиця значень з кутами дифракції за горизонтальною шкалою та інтенсивностями (відтінки сірого кольору) за вертикальною шкалою. Отримані результати візуалізуються на графіку та можуть бути збережені у файл для подальших розрахунків.

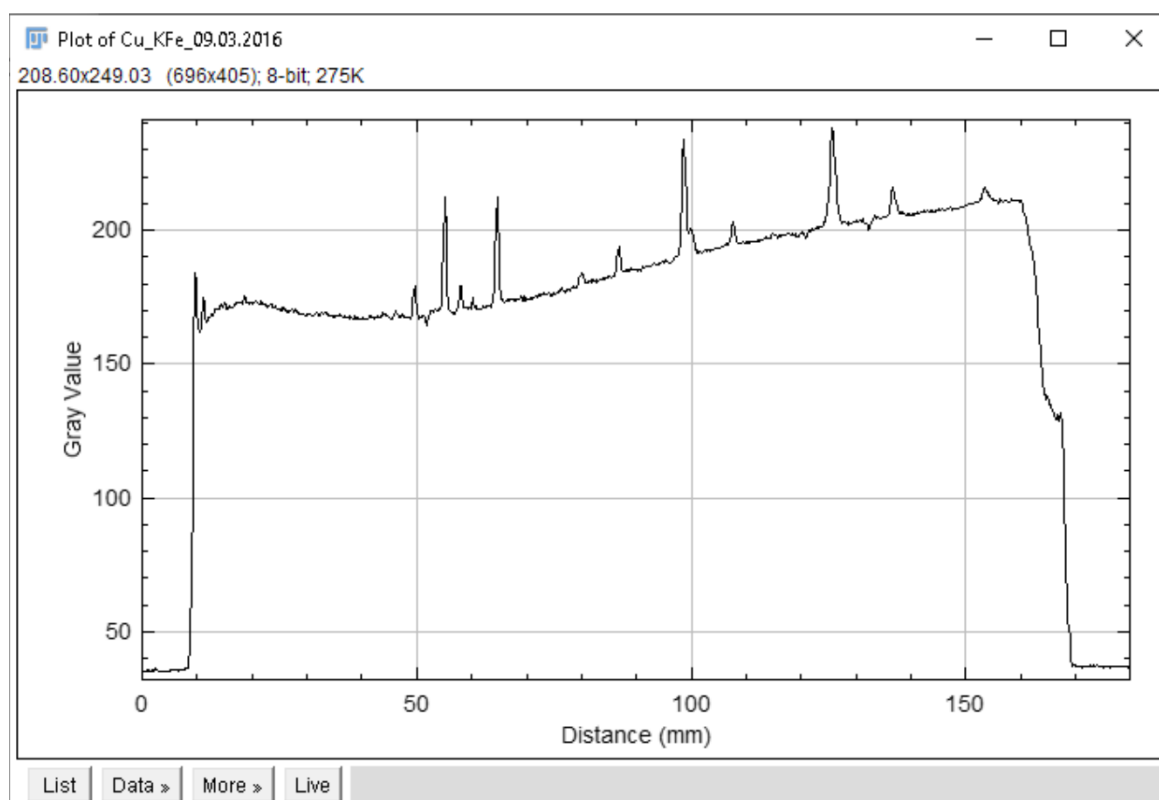


Рис. 2.5. Оцифрування виділеної ділянки на рентгенограмі.



Подальший розрахунок рентгенограм здійснювали за класичною методикою використовуючи особливості квадратичної форми для кубічних кристалів та використовуючи комп'ютерні програми для автоматичного індикювання та розрахунку параметрів рентгенограм пакеті програм FullProf Suite [10]. Визначення індексів Міллера кристалографічних площин (hkl) за першою методикою здійснювали графічним методом. Для цього використовували квадратичну форму для кубічної системи яка має наступний вигляд:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.1)$$

де  $a$  – параметр кристалічної ґратки,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – індекси Міллера кристалографічної площини, яка дає дифракційне відбиття на рентгенограмі. Використовуючи рівняння Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.2)$$

де  $\theta$  – кут дифракції,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $d$  – міжплощинна відстань.

Комбінуючи обидва співвідношення отримаємо:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.3)$$

Взявши логарифмічну залежність від правої та лівої частини останнього співвідношення отримаємо:

$$\ln(h^2 + k^2 + l^2) = \ln\left(\frac{4a^2}{\lambda^2}\right) + \ln(\sin^2 \theta) \quad (2.4)$$

Параметр  $\ln\left(\frac{4a^2}{\lambda^2}\right)$  є константою. Таким чином відкладаючи з одного боку  $\ln(\sin^2 \theta)$  та  $\ln(h^2 + k^2 + l^2)$  з іншого та суміщаючи обидва значення можна знайти індекси Міллера кристалографічних площин, які відповідають певним дифракційним лініям на рентгенограмі тобто провести процедуру індикювання рентгенограми.

Оскільки експериментальний зразок має структуру граніцентованого кубічного кристалу (ГЦК), використовували масив значень  $(hkl)$ , який відповідає даній структурі: (111), (200), (220), (222), (311), (400), (331), (420), (422), (333), (442). Використовуючи знайдені індекси Міллера кристалографічних площин та знаючи міжплощинні відстані  $d$  можна розрахувати параметри ґратки використовуючи наступне співвідношення:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.5)$$

Для автоматичного індиціювання та розрахунку параметрів кристалічної ґратки рентгенограми досліджених зразків завантажували у комп'ютерну програму Winplotr (рис. 2.6) пакету програм FullProf Suite [11].

Далі у програмі визначалися в автоматичному режимі фонове розсіювання та кутові положення дифракційних максимумів (рис. 2.7). На наступному етапі дані про кутове положення дифракційних ліній передавались у підпрограму для створення командного файлу програм автоматичного індиціювання рентгенограм Windicvol06 та Treor90 (Рис. 2.8).

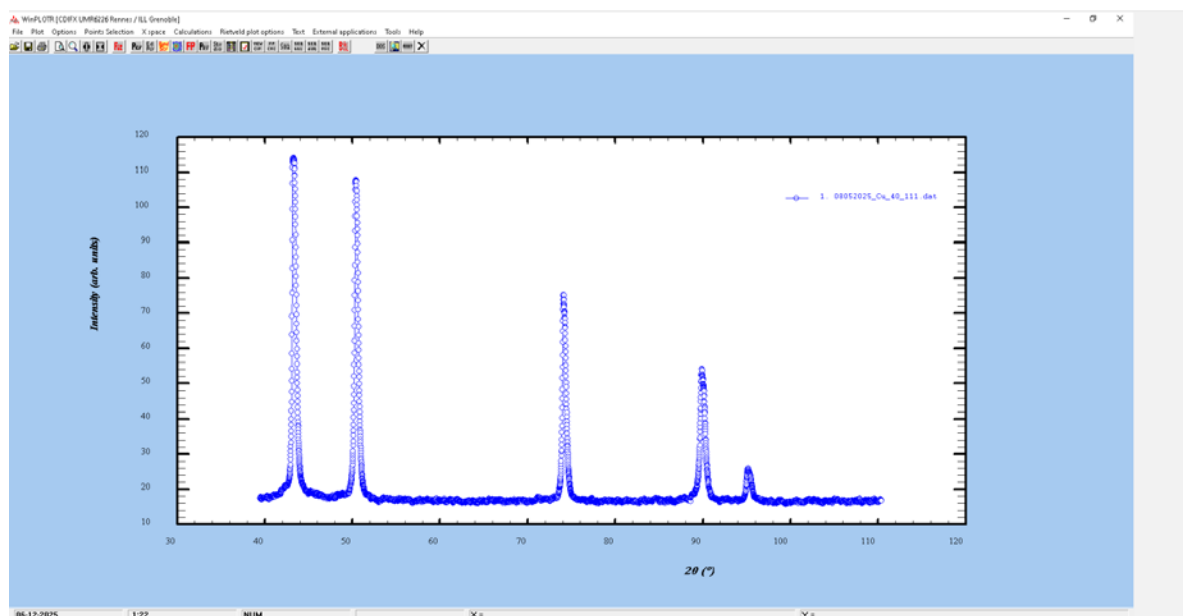


Рис. 2.6. Рентгенограма дослідженого зразка у комп'ютерній програмі Winplotr.

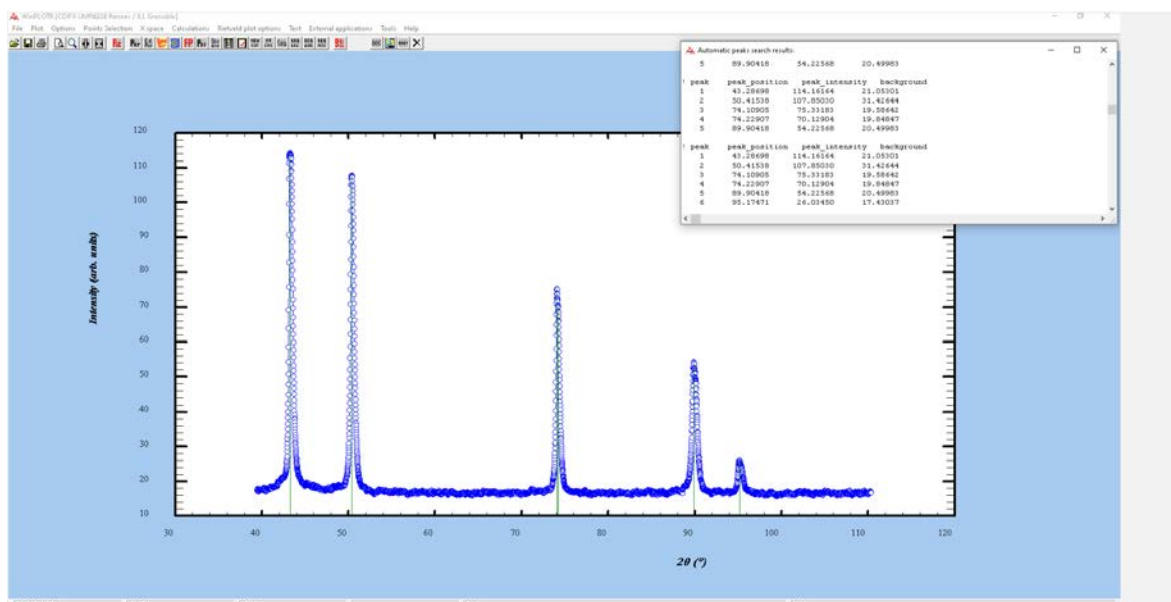


Рис. 2.7. Визначення положення максимумів дифракційних ліній у комп'ютерній програмі Winplotr.

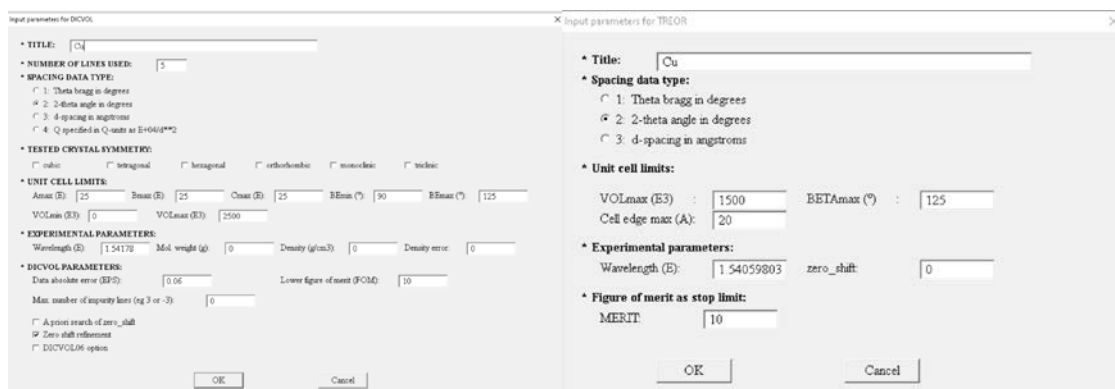


Рис. 2.8. Створення командних файлів для визначення параметрів кристалічної структури у комп'ютерних програмах WinDicvol06 та Treor90.

Результати розрахунків візуалізувались (Рис. 2.9) та зберігались у текстових файлах.

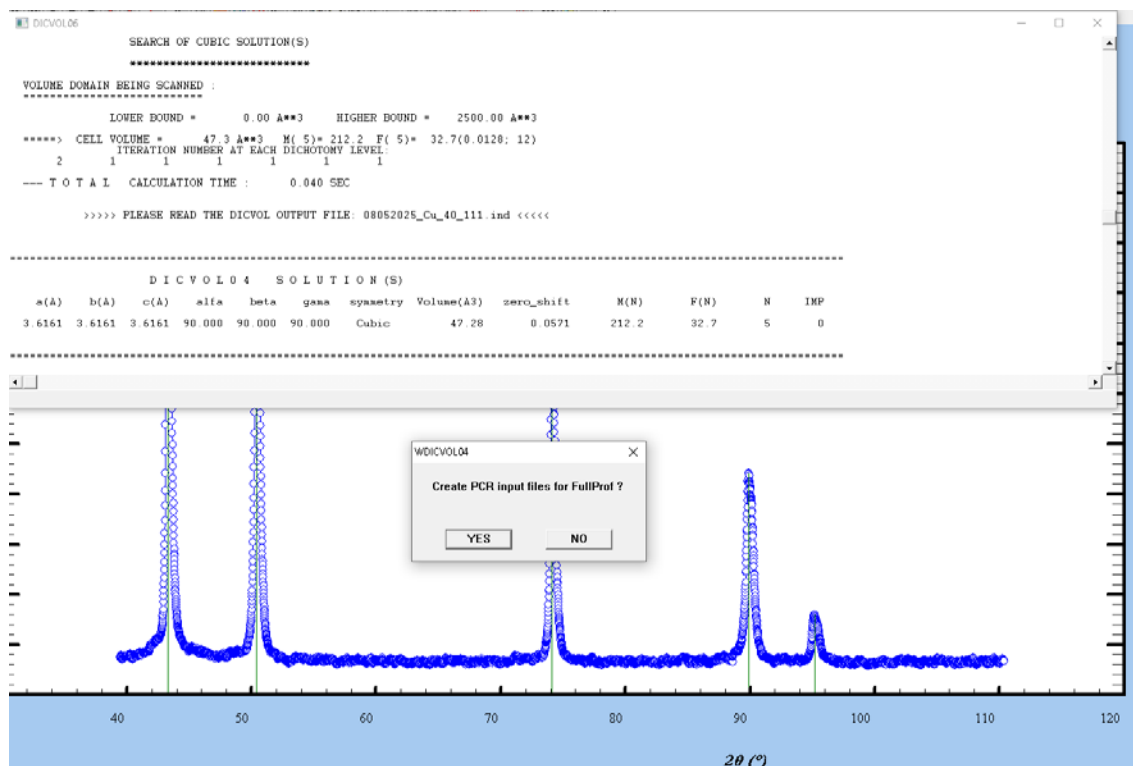


Рис. 2.9. Результати індиціювання рентгенограми у програмі Winplotr

Алгоритми роботи обох програм комп'ютерного індиціювання рентгенограм та визначення параметрів кристалічної структури Windicvol 06 [12] та Treor90 [13] ґрунтуються на автоматичному переборі діапазону індексів Міллера (hkl) кристалографічних площин та параметрів кристалічної ґратки ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ).

Різниця у комп'ютерних алгоритмах полягає у способі визначення діапазону індексів Міллера, критеріях відбору та діапазону застосованих параметрів. В кожній із комп'ютерних програм визначається також критерій якості індиціювання рентгенограми який визначається наступними параметрами:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \left| \frac{1}{d_{\text{выч},i}^2} - \frac{1}{d_{\text{эсп},i}^2} \right|}{N}} N_{20}} \quad (2.6)$$

де  $Q_{20}$  – значення  $1/d^2$  для 20 дифракційної лінії,  $N_{20}$  – кількість обрахованих дифракційних ліній по даним експерименту.

Для порівняння отриманих результатів в роботі використовується параметри кристалічної структури та рентгенівські дані для стандартного зразка Cu (PDF №4-836) із бази даних стандартів порошкової дифракції ICDD JCPDS [14].

## 2.2 Експериментальні результати та їх обговорення

На Рис. 2.10 приведені результати індиціювання графічним методом рентгенограми зразка отриманої фотографічним методом.

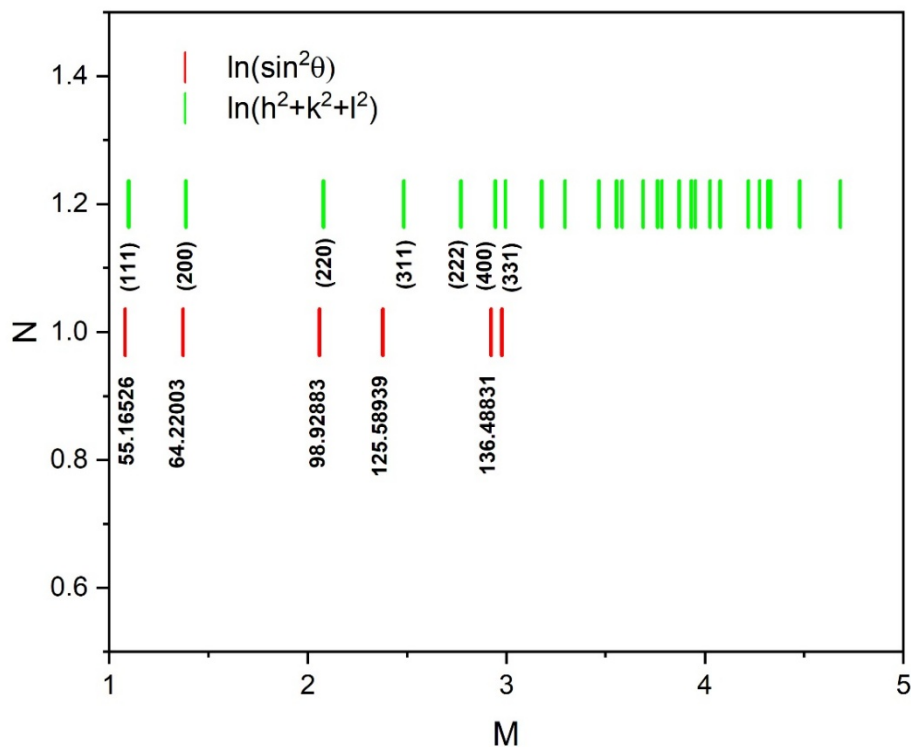


Рис. 2.10. Результати індиціювання графічним методом рентгенограми зразка отриманої фотографічним методом.

Видно, що в результаті процедури індиціювання вдалося встановити індекси Міллера для чотирьох дифракційних ліній та розрахувати відповідні параметри кристалічної ґратки (Рис. 2.11).

H(Y1)	I(Y1)	J(Y1)	K(Y1)	L(X2)	M(X3)	N(Y3)	O(Y3)	P(Y3)	Q(Y3)	R(Y3)	S(X4)	T(Y4)	U(Y4)	V(Y4)
theta, deg	2theta, deg	sin(theta)	(sin(theta))^2	ln((sin(theta))^2)			h	k	l	(h^2+k^2+l^2)	ln(h^2+k^2+l^2)		d, A	a, A
180°Col("S	2°Col("thet	sin(pi*Col("	Col("sin(theta)"	ln(Col("sin(theta)"	Col(L)+3.07					Col("h")*Col("h")+Co	ln(Col(R))		1.9373/(2*	Col("d, A")
27.58263	55.16526	0.46303	0.21439	-1.98975	1.08025	1	1	1	1	3	1.09861	1.2	2.09199	3.62344
32.11002	64.22003	0.53155	0.28254	-1.69817	1.37183	1	2	0	0	4	1.38629	1.2	1.82232	3.64465
49.46442	98.92883	0.76	0.5776	-1.01014	2.05986	1	2	2	0	8	2.07944	1.2	1.27454	3.60493
62.7947	125.5894	0.88937	0.79099	-0.69129	2.37871	1	3	1	1	11	2.3979	1.2	1.08914	3.61226
68.24415	136.4883	0.92877	0.86262	-0.14713	2.92287	1	2	2	2	12	2.48491	1.2	1.04294	3.61284

Рис. 2.11. Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки по даним індиціювання рентгенограми отриманої фотографічним методом.

На Рис. 2.12 приведені результати індиціювання графічним методом рентгенограми зразка отриманої дифрактометричним методом.

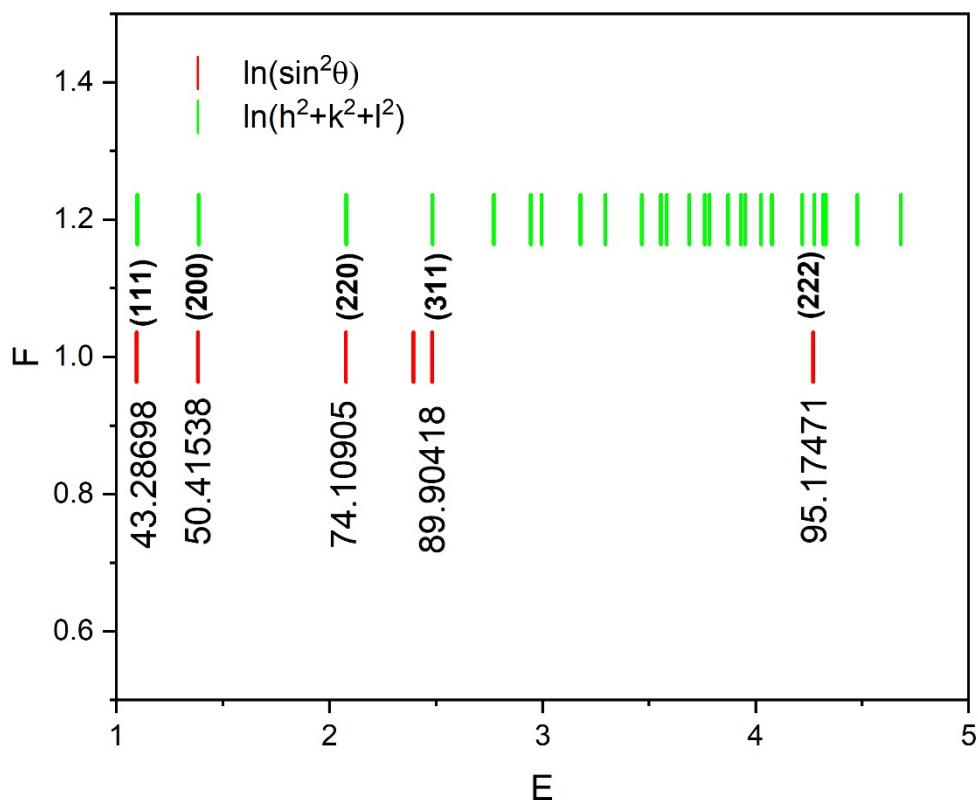


Рис. 2.12. Результати індиціювання графічним методом рентгенограми зразка отриманої дифрактометричним методом.

Результати процедури індиціювання в даному випадку дають кращу відповідність, а індекси Міллера вдалось визначити для п'яти дифракційних ліній та розрахувати параметри кристалічної ґратки (Рис. 2.13).

A(Y)	B(Y)	C(Y)	D(X1)	E(X2)	F(Y2)	G(Y2)	H(Y2)	I(Y2)	J(Y2)	K(X3)	L(Y3)	M(Y3)	N(Y3)
2theta, deg	sin(theta)	(sin(theta))²	ln((sin(theta))²)			h	k	l	(h²+k²+l²)	ln(h²+k²+l²)		d, A	a, A
	sin(pi*Col("2theta, deg")/180)	Col("sin(theta)")²	ln(Col("sin(theta)")²)	Col("ln((sin(theta))²)")*3.09		Col("h")	Col("k")	Col("l")	Col("h")²+Col("k")²+Col("l")²	ln(Col("R"))		1.54178/(2	Col("d, A")²
43.28698	0.36883	0.13604	-1.99484	1.09516	1	1	1	1	3	1.09861	1.2	2.09009	3.62015
50.41538	0.4259	0.18139	-1.7071	1.3829	1	2	0	0	4	1.38629	1.2	1.81002	3.62005
74.10905	0.60257	0.3631	-1.01309	2.07691	1	2	2	0	8	2.07944	1.2	1.27933	3.61848
89.90418	0.70652	0.49916	-0.69482	2.39518	1	3	1	1	11	2.3979	1.2	1.09112	3.61882
95.17471	0.73831	0.5451	-0.60679	2.48321	1	2	2	2	12	2.48491	1.2	1.04413	3.61698

Рис. 2.13. Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки по даним індиціювання рентгенограми отриманої дифрактометричним методом.

Результати розрахунків для дифрактометричної зйомки є більш точними через менші похибки у визначенні кутів дифракції. Перейдемо тепер до розрахунків параметрів у програмах автоматичного індиціювання рентгенограм. На рис. 2.14 приведені результати розрахунків рентгенограми у програмі Windicvol06.

```

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
-----
          LOWER BOUND =          0.00 A**3          HIGHER BOUND =          2500.00 A**3

          C U B I C   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :      A=  3.60576      VOLUME=    46.88
STANDARD DEVIATIONS :      .00047
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.3428 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
1   1   1   2.09440  2.09371   0.00069   55.096   55.116  -0.020
2   0   0   1.81248  1.81140   0.00109   64.611   64.654  -0.044
2   2   0   1.27731  1.27811  -0.00080   98.638   98.555   0.083
3   1   1   1.08876  1.08884  -0.00008  125.666  125.649   0.017
2   2   2   1.04226  1.04213   0.00013  136.676  136.712  -0.036

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT           =    5
.- LINES INDEXED        =    5
.- LINES CALCULATED     =   12
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                     <Q> =0.3276E-03
                                     <DELTA(2-THETA)> =0.3986E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.5150E+00

* FIGURES OF MERIT
1.- M( 5) = 117.1
2.- F( 5) = 10.5(0.0399, 12)

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
          2          1          1          1          1          1          1

END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)
-----
--- T O T A L   CALCULATION TIME :          0.020 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES
-----
* BOULTIF, A. & LOUER, D. J. APPL. CRYST. (2004) 37, 724-731
* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

```

Рис. 2.14. Результати розрахунків параметрів кристалічної структури рентгенограми знятої фотографічним методом у програмі Windicvol06.

На відміну від ручного розрахунку, автоматизовані програми видають велику кількість даних для порівняння для зразку між експериментально зареєстрованими значеннями та обчисленими. Всі п'ять дифракційних ліній рентгенограми індексовані. Визначені індекси Міллера, кути дифракції, а також відхилення відповідних параметрів, критерії якості індексування, прораховані параметри зсуву нульової лінії осі дифрактометра (інструментальний параметр). Аналогічний розрахунок для рентгенограми знятої дифрактометричним методом приведено на рис. 2.15.

```

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
          LOWER BOUND =          0.00 A**3          HIGHER BOUND =          2500.00 A**3

          C U B I C   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :    A=  3.61608   VOLUME=    47.28
STANDARD DEVIATIONS :          .00035
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0571 deg. 2-theta

  H   K   L   DOBS    DCAL    DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
-----
  1   1   1   2.09009  2.09037  -0.00027  43.287  43.281  0.006
  2   0   0   1.81002  1.80996   0.00007  50.415  50.417 -0.002
  2   2   0   1.27933  1.27932   0.00000  74.109  74.109  0.000
  3   1   1   1.09112  1.09083   0.00028  89.904  89.934 -0.030
  2   2   2   1.04413  1.04435  -0.00022  95.175  95.149  0.026

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      =    5
.- LINES INDEXED   =    5
.- LINES CALCULATED =   12
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                     <Q> =0.1801E-03
                                     <DELTA(2-THETA)> =0.1276E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.7500E-01

* FIGURES OF MERIT
  1.- M( 5) = 212.2
  2.- F( 5) = 32.7(0.0128, 12)

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
          2          1          1          1          1          1          1

END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)
-----
--- T O T A L   CALCULATION TIME :          0.040 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES
-----
* BOULTIF, A. & LOUER, D.  J. APPL. CRYST. (2004) 37, 724-731
* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

```

Рис. 2.15. Розрахунок параметрів рентгенограми знятої дифрактометричним способом в комп'ютерній програмі Windicvol06.

Як і у попередньому випадку, всі лінії рентгенограми проіндексовані, параметри кристалічної ґратки визначені з точністю до четвертого знаку після коми. У випадку дифрактометричної зйомки рентгенограми спостерігається набагато менше розходження кутів дифракції експериментально зареєстрованих та розрахованих теоретично.

Аналогічні результати дають розрахунки параметри в кристалічної ґратки з використанням комп'ютерної програми Treor90 (Рис. 2.16)

```

CYCLE RESULTS

0.045377  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.045377  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.045377  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES =    4
TOTAL NUMBER OF LINES =    5
A =  3.618868  0.000272  A  ALFA = 90.000000  0.000000  DEG
B =  3.618868  0.000272  A  BETA = 90.000000  0.000000  DEG
C =  3.618868  0.000272  A  GAMMA = 90.000000  0.000000  DEG
UNIT CELL VOLUME =    47.39  A**3
  H   K   L  SST-OBS  SST-CALC  DELTA  2TH-OBS  2TH-CALC  D-OBS  FREE PARAM.
  1   1   1  0.136036  0.136132  -0.000096  43.287  43.303  2.0901
  2   0   0  0.181391  0.181509  -0.000118  50.415  50.433  1.8100
  2   2   0  0.363096  0.363019  0.000077  74.109  74.100  1.2793
  3   1   1  0.499164  0.499151  0.000013  89.904  89.903  1.0911
                   0.545097                               89.904  1.0441
NUMBER OF OBS. LINES =    5
NUMBER OF CALC. LINES =    4
M( 5) = 298  AV.EPS. = 0.0000762
F 5 = 38.(0.011089, 12)
M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60
  1 LINES ARE UNINDEXED
M-TEST= 298 UNINDEXED IN THE TEST= 1

ANY COMMON FACTOR IN THE QUADRATIC FORMS ? ?
CHECK CONVERGENCE IN THE REFINEMENT
(EV. USE PROGRAM PIRUM OR PURUM)
END OF INDEXING CALCULATIONS

SET KS=0 TO CHECK THE SOLUTION.....
AND RUN TREOR ONCE MORE.

AS A TEST YOU MAY DECREASE THE PARAMETER NIX
(UNLESS IT IS ALREADY 0)
OR INCREASE THE PARAMETER MERIT ABOVE 298
...OR PERHAPS THIS WAS THE BEST SOLUTION...
NUMBER OF CELLS WITH -1 OR MORE INDEXABLE LINES
IN MONOCLINIC (020)-TESTS 0 SOLUTIONS
IN MONOCLINIC DOMINANT ZONE TESTS 0 SOLUTIONS
IN MONOCLINIC GENERAL TESTS 0 SOLUTIONS
IN TRICLINIC TESTS 0 SOLUTIONS

```

Рис. 2.16. Результати розрахунків параметрів кристалічної структури у програмі Treor90 для рентгенограми знятої дифрактометричним способом.

Результати прораховані для чотирьох дифракційних ліній і дають схоже значення параметрів ґратки. В цілому обидві програми Windicvol06 та Treor90 дають схожі результати і дозволяють визначати параметри кристалічної ґратки з точністю в середньому до  $0.001\text{\AA}$ .

Приведемо також параметри кристалічної ґратки для стандартного зразку Cu (PDF № 4-836) взятої з бази даних стандартів порошкової дифракції (Рис. 2.19)[14] та порівняльну таблицю результатів розрахунку параметрів кристалічної структури у програмах Windicvol06 та Treor90 (Таблиця 2.1).

04-0836		Wavelength= 1.54178					*
Cu	$2\theta$	Int	h	k	l		
Copper	43.333*	100	1	1	1		
	50.476*	46	2	0	0		
	74.199*	20	2	2	0		
Copper, syn	90.021*	17	3	1	1		
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni Beta.M	d-sp:				
			117.067	3	4	0	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ cor.:	136.735	9	3	3	
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15 (1953)			145.000	8	4	2	
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 3.6150	b:	c:	A:	C:			
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp: 1083			
Ref: Ibid.							
Dx: 8.935	Dm: 8.950	SS/FOM: F $\beta$ =89(.0112, 8)					
Color: Red							
Pattern taken at 26 C. Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA. CAS #: 7440-50-8. It had been heated in an H $_2$ atmosphere at 300 C. Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R%=60.65, Disp.=Std., VHN100=96-104, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 99. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 63.55. Volume[CD]: 47.24.							

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Рис. 2.17. Параметри кристалічної структури для стандартного зразку Cu із бази даних стандартів порошкової дифракції ICDD [14].

Таблиця 2.1.

Порівняльна таблиця результатів розрахунків параметрів кристалічної структури зразків у програмах Windicvol06 та Treor90.

№№	(hkl)	$2\theta_{\text{експ.}},^\circ$	$2\theta_{\text{розр.}},^\circ$ Windicvol	$2\theta_{\text{розр.}},^\circ$ Treor	$2\theta_{\text{станд.}},^\circ$	$A_{\text{Windic}}$ vol, $\text{\AA}$	$A_{\text{Треор}}$ $\text{\AA}$	$a_{\text{станд.}}$ $\text{\AA}$
1	111	43.287	43.281	43.303	43.333	3.616	3.618	3.615
2	200	50.415	50.417	50.433	50.476			

3	220	74.109	74.109	74.100	74.199			
4	311	89.904	89.934	89.903	90.021			
5	222	95.175	95.149		95.239			

## ВИСНОВКИ

1. В роботі проведено дослідження полікристалічних зразків кубічної системи, знятих методом Дебая-Шеррера з використанням дифрактометричного та фотографічного способу реєстрації рентгенограм.

2. Проведено розрахунок параметрів кристалічної ґратки полікристалічного зразка кубічної системи, знятого за допомогою дифрактометричного способу реєстрації з використанням комп'ютерних програм Windicvol06 та Treor90 пакету програм Fullprof Suite.

3. Проведено розрахунок параметрів кристалічної ґратки полікристалічного зразка кубічної систем, знятого за допомогою фотографічного способу реєстрації з використанням комп'ютерних програм Windicvol06 та Treor90 пакету Fullprof Suite.

4. Порівняння результатів розрахунків рентгенограм дослідженого зразка для обох методів реєстрації (дифрактометричного та фотографічного) з параметрами кристалічної структури для стандартного зразку показали дуже добру кореляцію результатів.

5. Вперше запропонована методика адаптації рентгенограм, знятих фотографічним способом для використання їх в системах з автоматичним розрахунком параметрів кристалічної ґратки в комп'ютерних програмах Windicvol06 та Treor90 пакету FullProf Suite. Дана методика може бути використана для організації та проведення лабораторних практикумів з рентгеноструктурного аналізу, а також проведення рентгенографічних досліджень фотографічним методом.

### Список використаних джерел

1. H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969), DOI: 10.1107/S0021889869006558.
2. V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. (Springer, New York, 2009), DOI: 10.1007/978-0-387-09579-0.
3. M.B. Taylor and R.M. Ibberson, *WinPlotr: indexing powder patterns*, Powder Diffr. **28**, 128 (2013), DOI: 10.1017/S0885715613000265.
4. A. Le Bail, *Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospective*, J. Appl. Crystallogr. **25**, 228 (1992), DOI: 10.1107/S0021889891010486.
5. R.W. Cheary and A.A. Coelho, *A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting*, J. Appl. Cryst. **25**, 109 (1992), DOI: 10.1107/S0021889891010804.
6. M. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B **192**, 55 (1993), DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
7. FullProf Suite, WWW Document, <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> .
8. Rueden, C. T., Schindelin, J., Hiner, M. C., DeZonia, B. E., Walter, A. E., Arena, E. T., & Eliceiri, K. W. (2017). ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. BMC Bioinformatics, 18(1), 529.
9. M. Wojdyr. Fityk: a general-purpose peak fitting program. J. Appl. Cryst. 2010 43, p. 1126—1128.
10. J. Rodriguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter (2001), 26, 12-19.
11. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the

Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.

12. D. Louer<sup>1</sup>, A. Boultif, Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04, Z. Kristallogr. Suppl. 23 (2006) 225-230.
13. P. E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, Treor, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, J. Appl. Cryst. 18, 367-370 (1985).
14. W Wong-Ng, H. F. McMurdie, C. R. Hubbard, A. D. Mighell, JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NBS/NIST), J Res Natl Inst Stand Technol. 2001 Dec 1;106(6):1013–1028.