

БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет фізико-математичної, комп'ютерної та технологічної освіти
Кафедра фізики та методики навчання фізики

Випускна кваліфікаційна робота
на здобуття освітнього ступеня магістр на тему:

**ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ РЕНТГЕНІВСЬКИХ МЕТОДІВ
ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР**

Виконала здобувач вищої освіти
2 курсу групи М2ПФН
спеціальності: 105 Прикладна фізика та
наноматеріали

НАУМЕНКО Вікторія Анатоліївна.

Керівник: Ганна КОЛОМОЄЦЬ

Рецензент: Олена КУЗНЄЦОВА

Бердянськ- 2023 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРИНЦИПУ ПОРОШКОВОЇ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ	6
1.1. Методи рентгенографії монокристалів та полікристалів	7
1.2. Основні фізичні принципи рентгенівської дифракції	12
1.3. Основні поняття кристалографії	14
1.4. Формування порошкової дифрактограми	19
1.5. Підготовка зразків для дослідження	20
1.6. Аналітичні завдання	23
1.6.1. Якісний фазовий аналіз	23
1.6.2. Кількісний фазовий аналіз	25
Висновок до 1 розділу	31
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ МЕТОДІВ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР	34
2.1. Методика приготування зразків	34
2.1.1. Приготування зразків для рентгеноструктурних досліджень	34
2.2. Методика експериментів	34
2.2.1. Рентгеноструктурні дослідження	34
Висновки до 2 розділу	36
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СИМЕТРІЇ НІТРАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	37
3.1. Дані отримані рентгенівськими дифрактометричними методами	37
3.2. Результати досліджень нітратів двовалентних елементів, отриманих за допомогою рентгенівських фото-методів	42
Висновки до 3 розділу	47
ВИСНОВКИ	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	49

ВСТУП

В сучасному науковому та технічному середовищі рентгенівські методи дослідження кристалічних структур займають особливе місце завдяки своїй унікальній здатності надавати детальну інформацію про внутрішню будову матеріалів на атомному рівні. Актуальність цієї теми визначається рядом факторів, що включають наукові, технічні та практичні аспекти.

По-перше, розвиток нових матеріалів для високотехнологічних застосувань, таких як напівпровідники, каталізатори, або матеріали для електроніки, вимагає глибокого розуміння їхньої кристалічної структури. Рентгенівська кристалографія, яка є ключовим інструментом у вивченні кристалічних структур, може допомогти вирішити завдання проектування нових матеріалів з визначеними фізичними властивостями[5].

По-друге, зростаючий інтерес до наноматеріалів та нанотехнологій підкреслює необхідність подальшого вдосконалення методів аналізу кристалічних структур. Зменшення розмірів частинок призводить до появи нових властивостей, але водночас створює виклики для традиційних методів дослідження. Рентгенівські методи, оптимізовані для вивчення наномасштабних об'єктів, можуть внести значний внесок у цей напрямок[6].

По-третє, у зв'язку з розвитком новітніх технологій дослідження, таких як синхротронне випромінювання та використання високочутливих детекторів, відкриваються нові можливості для отримання точних та високоякісних даних. Це робить рентгенівську кристалографію ефективним інструментом для широкого кола наукових досліджень та технічних застосувань.

Загальна актуальність теми визначається необхідністю розвитку нових підходів та методів, спрямованих на поліпшення точності, чутливості та швидкості рентгенівських методів дослідження кристалічних структур.

Об'єкт дослідження: рентгенівські методи дослідження кристалічних структур.

Предмет дослідження: порівняльний аналіз рентгенівських методів дослідження кристалічних структур.

Мета роботи: провести порівняльний аналіз рентгенівських методів дослідження кристалічних структур з метою виявлення їх переваг і недоліків.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання:**

1. Проаналізувати ступінь розробки проблеми дослідження у літературі та публікації рентгенівських методів. з метою з'ясування сутності базових понять дослідження
2. Проаналізувати основні переваги і недоліки кожного методу.
3. Визначити обладнання та програмне забезпечення, необхідне для проведення досліджень.
4. Провести порівняльний аналіз результатів досліджень, отриманих за допомогою різних рентгенівських методів.
5. Зробити висновки про дослідження рентгенівських методів і рекомендації по їх вибору для конкретних завдань.

Мета та завдання цього дослідження покликані допомогти визначити найбільш підходящі рентгенівські методи для конкретних дослідницьких завдань, а також визначити можливі шляхи покращення та оптимізації використання цих методів в сучасній науці та технології.

Практичне значення дослідження: Рентгенівські методи, такі як рентгеноструктурний аналіз і рентгенівська дифрактометрія, дозволяють визначити точну структуру кристалічних матеріалів. Це важливо для розробки нових матеріалів з певними властивостями, а також для вивчення структури та функціонування білків та інших біологічно активних молекул.

Порівняльний аналіз рентгенівських методів дослідження кристалічних структур дозволяє визначити їх переваги і обмеження. Наприклад, рентгеноструктурний аналіз забезпечує найбільш високу роздільну здатність, що дозволяє отримати детальну інформацію про розташування атомів в структурі. Однак цей метод вимагає вирощування досить великих і якісних кристалів, що може бути складним завданням.

Порівняльний аналіз рентгенівських методів дослідження кристалічних структур також може допомогти в оптимізації експериментальних умов і виборі

0.9779	88	664
0.9329	91	937

Висновки до 3 розділу

1. Отримані дифрактограми нітратів барію, стронцію та свинцю при температурах 83К та 293 К.
2. Отримані дебаєграми нітрату свинцю при температурах 293 К, 343 К, 230 К та 253 К.
3. Знайдена відповідність дебаєграми нітрату свинцю при кімнатній температурі даним, що були опубліковані раніше.
4. Отримані результати свідчать про те, що в температурному інтервалі 83 К – 343 К симетрія кристалів нітратів двовалентних елементів описується кубічною просторовою групою $Rm\bar{3}$ (Лауе-клас T_h^6), кристали є ізоморфними.
5. Результати досліджень, отримані за допомогою рентгенівських дифрактометричних та рентгенівських фото-методів добре узгоджуються та доповнюють одне одного.

ВИСНОВКИ

За результатами проведення магістерського дослідження відповідно до поставлених у роботі завдань можна зробити такі висновки:

- проаналізовано ступінь розробки досліджуваної проблеми в сучасній науковій літературі. Вивчення наукової літератури та публікацій рентгенівських методів та методі порошкової рентгенівської дифракції дозволили нам визначити та обґрунтувати принципи відбору змісту навчального матеріалу та проведення дослідження симетрії нітратів двовалентних елементів. Термін "рентгеноструктурний аналіз" включає в себе повний або частковий рентгеноструктурний аналіз, а також інші методи, що використовують рентгенівське випромінювання, такі як рентгенівська дефектоскопія, рентгеноспектральний аналіз і рентгенівська мікроскопія.

- з'ясовано сутність основних понять дослідження (рентгеноструктурний аналіз, порошкова дифрактограма, елементарний осередок, метод Лауе, метод Дебая, метод Де-Іонга-Боумена, монохроматичне джерело, методи рентгенографії монокристалів та полікристалів);

- Проаналізовано основні переваги і недоліки кожного методу.

- Зроблені висновки за результатами проведення дослідження рентгенівських методів кристалічних структур

1. Вивчене улаштування та методика роботи рентгенівського дифрактометра загального призначення ДРОН-УМ-1.

2. Вивчені принципи роботи та налаштування універсального рентгеновского спектрометра УРС-1 та методика отримання дебаєграм за його допомогою.

3. Підготовлені зразки нітратів барію, стронцію та свинцю для рентгенографічних досліджень.

4. Запропоновані методи отримання дифрактограм нітратів двовалентних елементів при низьких температурах та дебаєграм цих матеріалів при низьких та високих температурах.

- Зроблені висновки за результатами проведення дослідження симетрії нітратів двовалентних елементів.

1. Отримані дифрактограми нітратів барію, стронцію та свинцю при температурах 83К та 293 К.

2. Отримані дебаєграми нітрату свинцю при температурах 293 К, 343 К, 230 К та 253 К.

3. Знайдена відповідність дебаєграми нітрату свинцю при кімнатній температурі даним, що були опубліковані раніше.

4. Отримані результати свідчать про те, що в температурному інтервалі 83 К – 343 К симетрія кристалів нітратів двовалентних елементів описується кубічною просторовою групою $Rm\bar{3}$ (Лауе-клас T_h^6), кристали є ізоморфними.

5. Результати досліджень, отримані за допомогою рентгенівських дифрактометричних та рентгенівських фото-методів добре узгоджуються та доповнюють одне одного.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Карбівський В.Л., Шпак А.П. Рентгенівська та електронна спектроскопія. – Київ, Наук. думка, 2010,- 263 с.
2. Загородний В.В. Локальні методи досліджень.- Київ, вид.-во КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019,- 313 с.
3. A.G. Kolomoets, S.L. Khrypko. Searching for Order Parameter of Low-temperature Phase Transitions in Divalent Nitrates. – Journal of Nano- and Electronic Physics, 2019, vol. 11, No 4, 04037 (3pp.).
4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803.
5. Bérardan D., Franger S., Dragoe D., Meena A.K., Dragoe N. Colossal dielectric constant in high entropy oxides. Phys. Status Solidi (RRL). 2016.
6. Bérardan D., Franger S., Meena A., Dragoe N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. J. Mater. Chem. A. 2016. P. 9536–9541. <https://doi.org/10.1039/C6TA03249D>
7. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A new class of high-entropy perovskite oxides. Scripta Mater. 2018. 142. P. 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
8. Lee Myeongkyu. In-situ Small-Angle X-ray Scattering Investigation of Transient Nanostructure of Multi-phase Polymer Materials Under Mechanical Deformation / Myeongkyu Lee. – Zeinolebadi Ahmad. – Springer, 2013. – 302 p
9. Lesley E.Smart, Elaine A.Moore Solid State Chemistry. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. – 486 p.
10. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Mater. 2017. 122. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
11. Myeongkyu Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications / Lee Myeongkyu. – Apple Academic Press, 2016. – 302p.

12. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015. 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
13. Seeck Oliver H. Murphy Bridget. *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*/Oliver H. Seeck, Bridget Murphy. – Jenny Stanford Publishing, 2015. – 414p
14. *Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solutions of Biological Macromolecules* / D.I. Svergun, M.H. Koch, R.P. May, P.A. Timmins. – Springer, 2020. – 368 p.
15. Strzhemechny M.A. Scenario of temperature-related variation of phosphorescence spectra of ortho-bromo benzophenone crystal / M.A. Strzhemechny, S.G. Stepanian, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, Yu.P. Piryatinski, V.I. Melnik, G.V. Klishevich, L. Adamowicz // *Chem. Phys.* – 2015. Vol. 463. – P. 58-6
16. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. 6, № 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
17. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. 61. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
18. Zolotoyabko E. *Basic Concepts of X-Ray Diffraction* / E. Zolotoyabko // Wiley-VCH, 2014. – 312 p.
19. Бадіян Є. Ю. Практична кристалографія / Є. Ю. Бадіян. – Харків: Вид-во ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. – 144 с.
20. Барчій І.Є, Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород: "Закарпаття", 2003.- 209 с
21. Гладких Л. І. Дифракційні методи аналізу внутрішніх напруга. Теорія та експеримент: навч. посібник / Л. і. Гладких, С.В. Малихін, А. Т. Пугачов.- Харків: НТУ "ХПІ", 2006.- 304 с.

22. Довідкова інформація щодо взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною – https://henke.lbl.gov/optical_constants/
23. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Григор'єва Г.В. Переваги і можливості атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії при контролі елементного складу порошкових матеріалів// Вісник ЧДТУ.- 2004.- №2-С. 96-100.
24. Дурягина З. А. Сплави з особливими властивостями: навч. посібник / З. А. Дурягина, О. Я. Лизун, В. Л. Пілюшенко. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2007. – 236 с.
25. Зіман З. З. Основи структурної кристалографії /Зіман З. З.– Харків: Вид-во ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.
26. Зіман З. З. введення в рентгенографію. Рентгенівські промені та їх взаємодія з речовиною / Зіман З. З., А.Ф. Сіренко.- Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013.-472
27. Калинушкін Є.П., Федоркова Н.М., Синицына Ю.П. та ін. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. –175 с.
28. Кармазін В. В. Курс загальної фізики: навч. посіб. для вищ. навч. закл./ В. В. Кармазін, В. В. Семенець. – Київ: Кондор, 2009. – 786 с.
29. Матеріалознавство: підручник / С. С. Дяченко, І. В. Дощечкіна, А. О. Мовлян, Е. І. Плєшаков. – Харків: ХНАДУ, 2007. – 440 с.
30. Нові матеріали та сучасні методи дослідження. Рентгеноструктурні дослідження з використанням програмного забезпечення PDXL дифрактометра ULTIMA IV (Rigaku) [текст]: Методичні вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт для студентів інженерно-фізичного факультету / Укладачі: М.В. Карпець, Я.В. Зауличний, О.І. Дудка, О.С. Макаренко. – К. НТУУ «КПІ», 2013. – 36 с
31. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. Ужгород: ТДВ «Патент», 2011.- 448 с

32. Петренко П.В. Дифракційні методи структурного аналізу. Кінематичне наближення / П.В. Петренко. – К.: Вид.-полігр. центр «Київський університет», 2005. – 248 с.

33. Посвятенко Е. К. Особливості механіки різання матеріалів, зміцнених холодною деформацією/ Е. К. Посвятенко, Н.І. Посвятенко, Р. В. Будяк// Резание и инструмент в технологических системах. – 2012. Вип. 81. – С. 238