

Obsah

1	Rentgenová difrakční fázová analýza	2
1.1	Kvalitativní fázová analýza	3
1.1.1	Databáze strukturních údajů	4
1.1.2	Identifikace látek ve směsi	8
1.2	Kvantitativní fázová analýza	12
1.2.1	Metoda s vnějším standardem	14
1.2.2	Metoda přídavku a metoda zřed'ovací	15
1.2.3	Metoda s vnitřním standardem	16
1.2.4	Bezstandardové metody	18
1.2.5	Výpočet integrálních intenzit reflexí	21
1.3	Omezení rtg difrakční fázové analýzy	23
2	Rietveldova metoda	25
2.1	Matematický popis difrakčního záznamu	25
2.2	Kriteria úspěšnosti výpočtu	31
2.3	Parametry strukturního modelu	34
2.4	Soubory vstupních dat	36

1 Rentgenová difrakční fázová analýza

Poměrně častým problémem, řešeným v rámci materiálového výzkumu, je analýza složení nějakého vzorku materiálu. Výsledkem této analýzy může být buď kontrola předpokládaného nebo očekávaného složení vzorku připraveného pomocí nějakého technologického procesu, kontrola čistoty výsledného materiálu, nebo určení složení neznámého materiálu. Jednou z používaných analytických metod je také rentgenová difrakce.

Každá látka je charakteristická svým prvkovým a chemickým složením, každá krystalická látka má navíc svůj charakteristický difrakční obraz, který souvisí jak s jejím chemickým složením, tak s její krystalografickou strukturou. Využití krystalografické struktury látek k analýze neznámého materiálu výrazně odlišuje metody prvkové analýzy (chemické analytické metody, fluorescenční a spektroskopické metody), které podávají pouze informaci o prvkovém složení materiálu a nejsou schopny rozlišit různé fáze látek se stejným chemickým složením, od metod difrakčních (rentgenová, elektronová a neutronová difrakce), jejichž primárním výsledkem je informace o krystalografické struktuře vyšetřovaného materiálu. Poznamenejme však, že vlastní (ideální) struktura látek je téměř vždy překryta vlivy reálné struktury, což může zejména v případě izostrukturálních látek komplikovat jejich identifikaci pomocí difrakčních metod.

Uveďme příklady ilustrující přednosti a omezení difrakčních metod a metod prvkové analýzy. Tak například dvě modifikace ZnS (sfaleritická s prostorovou grupou $F\bar{4}3m$ a wurzitická s prostorovou grupou $P6_3mc$), případně dvě fáze Sn (α -Sn s prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$ a β -Sn s prostorovou grupou $I4_1/amd$) poskytují vždy zcela odlišné difrakční záznamy. Z hlediska chemických prvkových analýz jsou však nerozlišitelné. Jako další příklady látek se stejným chemickým vzorcem a odlišnou strukturou uveďme fáze oxidu hlinitého, oxidu křemičitého a oxidu železitého. Al_2O_3 krystalizuje s prostorovou grupou $R\bar{3}c$ (α - Al_2O_3 , korund), $P6_3mc$ (β - Al_2O_3) a $C2/m$ (θ - Al_2O_3). Pro SiO_2 existují krystalograficky odlišné fáze s prostorovými grupami $P3_221$ (křemen), $P4_12_12$ (kristobalit) a $Cmc2_1$. Poslední z uvedených příkladů, oxid železitý, se vyskytuje jako hematit ($R\bar{3}c$), maghemit ($P4_132$) a v modifikaci β - Fe_2O_3 ($Ia\bar{3}$).

Naopak některé látky se zcela různým prvkovým složením mají velmi podobné difrakční záznamy, které mohou být obtížně rozlišitelné, zvláště jsou-li

přítomny takové faktory reálné struktury, jako je například přednostní orientace krystalitů, vlastní makroskopické napětí či strukturální poruchy. Jako příklad izostrukturálních látek s téměř shodnými difraktogramy uvedme kubický LiF (s prostorovou grupou $Fm\bar{3}m$ a mřížovým parametrem $a = 4.0270\text{\AA}$) a Al ($Fm\bar{3}m$, $a = 4.0494\text{\AA}$), nebo dvojici hexagonálních látek Mg ($P6_3/mmc$, $a = 3.209\text{\AA}$, $c = 5.211\text{\AA}$) a ZnO ($P6_3mc$, $a = 3.2498\text{\AA}$, $c = 5.2066\text{\AA}$). Navíc jsou všechny difrakční metody omezeny pouze na vyšetřování krystalických materiálů. Z těchto důvodů je vždy výhodné kombinovat metody difrakční fázové analýzy (například rtg. difrakci) s metodami vyšetřujícími prvkové složení materiálů (například mikrosonda, EPMA¹, s vlnově resp. energiově dispersní analýzou rtg. spekter, WDAX² resp. EDAX³).

Z hlediska rtg. difrakce se fázová analýza dělí na kvalitativní rtg. difrakční fázovou analýzu, jejímž úkolem je určit počet fází zastoupených v analyzované směsi a tyto fáze identifikovat, a na kvantitativní rtg. difrakční fázovou analýzu, která se zabývá určením objemového nebo hmotnostního podílu jednotlivých fází ve vyšetřovaném materiálu.

1.1 Kvalitativní fázová analýza

Standardní úlohou kvalitativní fázové analýzy je stanovení počtu fází ve vzorku neznámého materiálu a jejich identifikace. Tato analýza se provádí tím způsobem, že se naměřený difraktogram porovnává s kombinací referenčních difrakčních záznamů čistých jednofázových látek tak dlouho, až se dosáhne shody mezi naměřeným difraktogramem analyzovaného vzorku a lineární kombinací difraktogramů ze souboru referenčních dat. V následujícím popisu této experimentální metody se nebudeme zabývat případy, kdy nelze identifikovat některou látku (čistou nebo ve směsi), protože tato látka není ještě známa, nebo protože dosud není známý její difrakční záznam. Takovýto problém je třeba řešit pomocí rentgenové strukturální analýzy (viz [1]).

¹Zkratka anglického názvu metody, Electron Probe Microanalysis

²Wavelength Dispersive Analysis of X-ray Spectra

³Energy Dispersive Analysis of X-ray Spectra

1.1.1 Databáze strukturních údajů

Referenční difraktogramy jsou publikovány ve specializovaných monografiích (např. [2, 3, 4, 5, 6]) a je možné je nalézt v různých databázích difrakčních údajů. V současné době se při analýzách práškových (polykrystalických) vzorků nejvíce používá databáze, která byla založena v roce 1950 společností American Society for Testing of Materials (ASTM) v rámci společného projektu s American Crystallographic Assotiation a British Institute of Physics. Od roku 1971 byla tato databáze spravována pennsylvánskou firmou Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) a od roku 1977 do současnosti je sbírka referenčních difrakčních údajů (Powder Diffraction File, PDF) v péči mezinárodní organizace International Centre for Diffraction Data (ICDD). (Uvedené informace byly převzaty z [7]).

Soubor PDF existuje v knižní podobě, ve formě kartotéčních lístků a mikrofiší, a je pravidelně aktualizován a doplňován. Pro počítačové zpracování byl vydán PDF na magnetických páskách. V současné době se jako záznamové medium používají především optické disky, což umožňuje zpracovávat velké množství dat na osobních počítačích. Verze PDF-2 z roku 1991 distribuovaná na optickém disku (PDF na CD-ROM) [8] obsahuje téměř 49600 referenčních difraktogramů. První uvedený difrakční záznam pochází z roku 1921 (NH_4Cl). Roční přírůstek se v posledních letech pohybuje mezi 1500 a 2000 difraktogramy.

Součástí PDF vydávaných tiskem je abecední seznam všech katalogizovaných látek podle chemických a mineralogických jmen a dva seznamy (Hanawaltův seznam a Finkův index), pomocí nichž, a případných dalších informací o vyšetřovaném materiálu, je možné identifikovat fáze přítomné ve vzorku.

Hanawaltův seznam obsahuje následující informace o difrakčních záznamech látek (viz tab. 1):

- 8 hodnot mezirovinných vzdáleností (v angströmech, Å), z nichž první tři odpovídají třem nejintenzívnějším předním reflexím, následujících pět pak dalším nejintenzívnějším reflexím v celém difraktogramu,
- intenzity reflexí v desetistupňové škále (1, 2, ..., 9, X) uvedené jako indexy mezirovinných vzdáleností,

2.56_X	2.11₈	3.54₇	6.42 ₇	2.14 ₅	2.12 ₅	3.70 ₄	2.79 ₃	NdCl ₃	12-787
2.55₉	2.09_X	1.60₈	3.48 ₈	1.37 ₅	1.74 ₅	2.38 ₄	1.40 ₃	α -Al ₂ O ₃	10-173
2.54_X	2.09₉	3.49₈	6.39 ₇	3.69 ₅	2.76 ₄	2.13 ₄	1.38 ₃	SmCl ₃	12-789

Tabulka 1: Tři po sobě následující položky zkráceného Hanawaltova seznamu s první mezirovinnou vzdáleností z oboru 2.57–2.51 (± 0.01) Å

2.55₉	2.09_X	1.60₈	3.48 ₈	1.37 ₅	1.74 ₅	2.38 ₄	1.40 ₃	α -Al ₂ O ₃	10-173
2.09_X	2.55₉	1.60₈	3.48 ₈	1.37 ₅	1.74 ₅	2.38 ₄	1.40 ₃	α -Al ₂ O ₃	10-173
1.60₈	2.09_X	2.55₉	3.48 ₈	1.37 ₅	1.74 ₅	2.38 ₄	1.40 ₃	α -Al ₂ O ₃	10-173

Tabulka 2: Permutace záznamů α -Al₂O₃ v Hanawaltově seznamu

- chemický vzorec látky a
- katalogizační číslo.

Každá látka uvedená v Hanawaltově seznamu je třikrát permutována záměnou prvních tří mezirovinných vzdáleností (viz tab. 2). Tento přístup umožňuje částečně eliminovat vliv různých experimentálních uspořádání a přednostní orientace krystalitů na intenzity předních reflexí.

Finkův seznam obsahuje podobné informace jako Hanawaltův seznam:

- 8 hodnot mezirovinných vzdáleností příslušejících osmi nejintenzivnějším reflexím vybraným z celého difrakčního záznamu,
- chemický vzorec látky a
- katalogizační číslo.

Narozdíl od Hanawaltova seznamu jsou ve Finkově indexu uváděny údaje o mezirovinných vzdálenostech bez ohledu na relativní intenzity reflexí a jednotlivé položky seznamu jsou seřazeny podle klesajících prvních hodnot mezirovinných vzdáleností. Ke každé látce citované ve Finkově seznamu existuje osm odkazů – permutace cyklickou záměnou mezirovinných vzdáleností (viz tabulka 3). Finkův seznam se využívá především při elektronové difrakci.

3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	α -Al ₂ O ₃	10-173
2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	α -Al ₂ O ₃	10-173
2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	α -Al ₂ O ₃	10-173
2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	α -Al ₂ O ₃	10-173
1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	α -Al ₂ O ₃	10-173
1.60 ₈	1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	α -Al ₂ O ₃	10-173
1.40 ₃	1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	α -Al ₂ O ₃	10-173
1.37 ₅	3.48 ₈	2.55 ₉	2.38 ₄	2.09 _X	1.74 ₅	1.60 ₈	1.40 ₃	α -Al ₂ O ₃	10-173

Tabulka 3: Permutace záznamů α -Al₂O₃ ve Finkově seznamu

V databázích dodávaných na optickém disku (PDF na CD-ROM) umožňuje standardní software, který je součástí distribuované databáze, vyhledávat látky a jejich referenční difraktogramy podle několika kritérií:

1. Chemický název látky (např. aluminum oxide)
2. Název minerálu (corundum)
3. Hodnoty až tří mezirovinných vzdáleností (obdobu vyhledávání v Hanawaltově nebo Finkově seznamu)
4. Chemický vzorec látky nebo jeho část
5. Prvkové složení látky
6. Jiné nedifrakční charakteristiky látky (barva, hustota)
7. Autor (autoři) referenčního difraktogramu
8. Rok zařazení látky do databáze

a další.

Vlastní kartotéční lístky vydávané v tištěné podobě a jako PDF na CD-ROM se od sebe podstatně neliší. Obsahují vždy (viz tabulka 4):

1. Chemický vzorec látky
2. Její kartotéční číslo

38-1420

TiN	d [Å]	Int.	h k l
Titanium Nitride	2.4492	72	1 1 1
	2.1207	100	2 0 0
	1.4997	45	2 2 0
Osbornite, syn	1.2789	19	3 1 1
	1.2245	12	2 2 2
Rad: CuK α 1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.			
Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/I _{cor} :			
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), JCPDS Grant-in-Aid Report, (1987)	1.0604	5	4 0 0
	0.9730	6	3 3 1
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)	0.9485	14	4 2 0
a: 4.24173(12) b: c: A: C:	0.8658	12	4 2 2
A: B: C: Z: 4 mp:	0.8164	7	5 1 1
Ref: Wong-Ng, W., et al., Powder Diffraction, 2 200 (1987)			
Dx: 5.39 Dm: SS/FOM: F10=176(.006,10)			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:			
Ref:			
Color: Dark olive-brown Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 26.2 C. The sample was obtained from City Chemical Corporation, New York, USA. CAS #: 12033-66-8. No impurities found by SEM. with Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The structure was determined by Christensen (1). NaCl type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as internal standard. PCS: cF8. To replace 6-642 (2). Structure references: 1. Christensen, A.: Acta Chem. Scand., Ser. A, A29 563 (1975). Additional powder pattern reference: 2. Beattie, Jr., H.: VerSnyder, F., Trans. Am. Soc. Met. 45 397 (1953).			

Tabulka 4: Kartotéční lístek TiN

3. Chemický název látky případně i její mineralogický název
4. V hlavní části tabulky jsou uvedeny v pořadí klesajících hodnot mezirovinných vzdáleností (rostoucích difrakčních úhlů):
 - (a) mezirovinná vzdálenost d difraktujících rovin,
 - (b) relativní intenzita I/I_{\max} vztažená ke 100% nejsilnější difrakční linii,
 - (c) difrakční indexy (hkl) , byl-li příslušný difraktogram oindexován.
5. Údaje o experimentálním uspořádání, jméno autora difrakčního záznamu
6. Strukturní údaje, pokud jsou známy, včetně jména autora, který strukturu vyřešil
7. Další charakteristiky látky (barva, hustota)
8. Dodatečné informace o uváděné látce, jako je např. způsob přípravy, koncentrace nečistot ve vzorku použitém pro referenční měření, obor existence uváděné fáze (teplota, tlak) a další údaje

PDF na CD-ROM umožňují díky spojení s počítačem přepočítat a zobrazit hlavní část tabulky tak, že se místo mezirovinných vzdáleností vypisují přímo difrakční úhly 2θ , θ nebo $\sin \theta$ pro zvolený typ záření (Cu, Cr, Fe, Co, Mo).

1.1.2 Identifikace látek ve směsi

Identifikaci neznámé látky, stejně tak jako identifikaci látek zastoupených v nějaké směsi, lze provést buď za pomoci Hanawaltova (případně Finkova) seznamu při dodržení postupu podrobně popsaného v [1], nebo prostřednictvím některého z počítačových programů určených pro identifikaci látek, jejichž obecný princip přiblížíme v této kapitole. (Další informace, vztahující se k této problematice je možné nalézt např. v [7, 9, 10, 11, 12]).

Naměřený difrakční záznam neznámé (vícefázové) látky si můžeme představit jako superpozici několika difraktogramů známých čistých (jednofázových) látek. Přiřadíme-li naměřenému difrakčnímu záznamu vektor \vec{x} a difraktogramům k látek zastoupených ve směsi vektory $\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_k$, lze převést

problém stanovení fázového složení neznámé vícefázové směsi pomocí rtg. difrakce na problém nalezení nezáporných čísel c_1, c_2, \dots, c_k , která nejlépe splňují vztah:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^k c_i \vec{y}_i. \quad (1)$$

Vektorovou reprezentaci difrakčních záznamů získáme tak, že měřený interval difrakčních úhlů nebo mezirovinných vzdáleností rozdělíme na n subintervalů s ekvidistantním krokem a každému podintervalu, který pak odpovídá jedné položce vektoru, přiřadíme číselnou hodnotu udávající relativní intenzitu vztahenou ke 100% nejsilnější čáry (viz obr. 1). Délku ekvidistantního kroku volíme s ohledem na přesnost měření a na vlastní šířku difrakční linie, tedy např. $0,1^\circ(2\theta)$ pro difrakční úhly a 0,01 nm v případě mezirovinných vzdáleností. Vektorová reprezentace difraktogramu z obr. 1 má potom tvar uvedený v prvním sloupci tabulky 5.

Určení koeficientů c_i v rovnici (1) lze provést například pomocí metody nejmenších čtverců. Koeficienty c_i musí minimalizovat reziduum

$$f(c_1, c_2, \dots, c_k) = |\vec{x} - \sum_{i=1}^k c_i \vec{y}_i|^2 = \vec{x} \cdot \vec{x} - 2 \sum_{i=1}^k c_i \vec{x} \cdot \vec{y}_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k c_i c_j \vec{y}_i \cdot \vec{y}_j \quad (2)$$

Funkce $f(c_1, c_2, \dots, c_k)$ nabývá minima pro

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = \frac{\partial f}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial f}{\partial c_k} = 0 \quad (3)$$

Z podmínky (3) dostaneme soustavu normálních rovnic

$$\begin{aligned} \vec{x} \cdot \vec{y}_1 &= c_1 \vec{y}_1 \cdot \vec{y}_1 + c_2 \vec{y}_2 \cdot \vec{y}_1 + \dots + c_k \vec{y}_k \cdot \vec{y}_1 \\ \vec{x} \cdot \vec{y}_2 &= c_1 \vec{y}_1 \cdot \vec{y}_2 + c_2 \vec{y}_2 \cdot \vec{y}_2 + \dots + c_k \vec{y}_k \cdot \vec{y}_2 \\ &\vdots \\ \vec{x} \cdot \vec{y}_k &= c_1 \vec{y}_1 \cdot \vec{y}_k + c_2 \vec{y}_2 \cdot \vec{y}_k + \dots + c_k \vec{y}_k \cdot \vec{y}_k, \end{aligned} \quad (4)$$

ze které můžeme určit zastoupení c_i složek $i (= 1, 2, \dots, k)$ ve vyšetřovaném vzorku. Pro každý ze skalárních součinů vektorů $\vec{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ a $\vec{y}_i = \{y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{in}\}$ přitom platí:

$$\vec{x} \cdot \vec{y}_i = \sum_{h=1}^n x_h y_{ih} \quad \text{resp.} \quad \vec{y}_i \cdot \vec{y}_j = \sum_{h=1}^n y_{ih} y_{jh}$$

V obecném případě není počet fází k přítomných ve vzorku známý. To znamená, že musíme vzít v úvahu všechny fáze, jejichž difraktogramy byly popsány, $k \doteq 50000$. Vzhledem ke zmíněné podobnosti difraktogramů některých látek (LiF a Al, Mg a ZnO), která se dá z hlediska lineární algebry popsat jako lineární závislost vektorů reprezentujících jejich difrakční záznamy, navíc nemusí obecně existovat jednoznačné řešení soustavy (4). Proto je vždy výhodné redukovat počet uvažovaných fází k . K tomu je nutné využít dodatečné informace o vyšetřované látce, jako jsou například:

1. Informace o prvkovém složení látky získané chemickými, fluorescenčními či spektroskopickými metodami
2. Informace o historii přípravy a zpracování vzorku (očekávané fáze)
3. Známé chemické a fyzikální vlastnosti vzorku
4. Další údaje.

Dodatečné informace slouží k prvnímu výběru (tzv. filtraci) látek přicházejících v úvahu pro další zpracování. K další redukci počtu látek se používají různá filtrovací kriteria, tzv. filtry $K(\vec{x}, \vec{y}_i)$, které jsou číselným vyjádřením shody mezi difraktogramy \vec{x} a \vec{y}_i . Zde uvedeme příklady tří filtrů, obsáhlejší seznam je uveden v [7].

Filtr

$$K_1(\vec{x}, \vec{y}_i) = \frac{\sum_{h=1}^n x_h y_{ih}}{\sqrt{(\sum_{h=1}^n x_h^2) (\sum_{h=1}^n y_h^2)}} \quad (5)$$

vyjadřuje kosinus úhlu mezi vektory \vec{x} a \vec{y}_i . Při filtraci vybíráme v tomto případě látky reprezentované vektorovými difraktogramy \vec{y}_i , pro něž se $K_1(\vec{x}, \vec{y}_i)$ blíží k jedné.

Filtr

$$K_2(\vec{x}, \vec{y}_i) = \frac{\sum_{h=1}^n (\text{sgn} x_h \text{sgn} y_{ih})}{\sum_{h=1}^n (\text{sgn} y_{ih})} \quad (6)$$

kde

$$\text{sgn} f = \begin{cases} 1, & f > 0 \\ 0, & f = 0 \end{cases} \quad (\text{předpokládáme nezáporné intenzity reflexí}), \quad (7)$$

udává počet linií difraktogramu \vec{y}_i referenční látky i , korespondujících s nějakou linií v difrakčním záznamu analyzované látky, vztahený na počet difrakčních linií referenční látky. Tento filtr se používá také při “ručním” vyhledávání látek v Hanawaltově seznamu. Při vyhledávání látek v Hanawaltově seznamu je nutnou podmínkou, aby bylo $K_2(\vec{x}, \vec{y}_i) = 1$ pro všechny látky, které by měly být zastoupeny ve směsi. To znamená, že ke každé difrakční linii referenčního difrakčního záznamu musí existovat jí odpovídající reflexe v difraktogramu analyzované směsi, ale naopak ne všechny reflexe v difrakčním záznamu vyšetřovaného vzorku musí být zastoupeny v difraktogramu referenční látky (linie vzniká při difrakci jiné látky ve směsi).

Filtr

$$K_3(\vec{x}, \vec{y}_i) = \sum_{h=1}^n y_{ih} \operatorname{sgn} x_h \quad (8)$$

vyjadřuje celkovou intenzitu těch difrakčních linií referenční látky, ke kterým existují analogické reflexe v difraktogramu \vec{x} látky analyzované. V tomto případě se pro další výpočet vybírají fáze s největší hodnotou $K_3(\vec{x}, \vec{y}_i)$.

Filtrovací postup a výpočet koeficientů c_i budeme ilustrovat na příkladu difraktogramu z obr. 2. Jako dodatečnou informaci použijeme známé prvkové složení vzorku, o kterém víme, že byl připraven přímou nitridací titanu za vyšší teploty. Podle fázového diagramu tedy můžeme očekávat následující fáze uvedené v [8]:

1. hexagonální Ti (P6₃/mmc, $a = 2.950\text{Å}$, $c = 4.686\text{Å}$), s kartotéčním číslem **5–682**,
2. hexagonální α -Ti(N) (P6₃/mmc, $a = 2.9737\text{Å}$, $c = 4.7917\text{Å}$), s kartotéčním číslem **41–1352**,
3. tetragonální ε -Ti₂N (P4₂/mnm, $a = 4.9452\text{Å}$, $c = 3.0342\text{Å}$), s kartotéčním číslem **17–386** a
4. kubickou δ -TiN (Fm3m, $a = 4.24173\text{Å}$), s kartotéčním číslem **38–1420**

Zkrácené vektorové reprezentace difraktogramů těchto fází jsou uvedeny v tabulce 5 společně s vektorovou reprezentací difraktogramu analyzované směsi (viz obr. 2). Hodnoty filtru $K_2(\vec{x}, \vec{y}_i)$ jsou:

$$K_2(\vec{x}, \vec{y}_1) = \frac{3}{8}; \quad K_2(\vec{x}, \vec{y}_2) = 1; \quad K_2(\vec{x}, \vec{y}_3) = \frac{2}{11}; \quad K_2(\vec{x}, \vec{y}_4) = 1;$$

Podmínku $K_2(\vec{x}, \vec{y}_i) = 1$ analogickou vyhledávání v Hanawaltově seznamu splňují pouze 2 fáze: α -Ti(N) a δ -TiN. Jim odpovídající koeficienty $c(\alpha)$ a $c(\delta)$ vypočteme ze soustavy dvou rovnic o dvou neznámých (4), $c(\alpha) = 1.004$ a $c(\delta) = 0.444$.

Pozn.: V případě malého počtu látek přicházejících v úvahu lze vynechat výběr pomocí K -filtrů a přímo řešit soustavu normálních rovnic (4). Pro výše uvedený příklad bychom při tomto postupu dostali $c_1 = -0.003$, $c_2 = 1.004$, $c_3 = 0.005$ a $c_4 = 0.444$. Z těchto hodnot rovněž vyplývá přítomnost pouhých dvou fází ve vyšetřovaném vzorku, fáze α -Ti(N) a fáze δ -TiN.

Rozdílový difraktogram získaný jako rozdíl mezi měřenými intenzitami a intenzitami vypočtenými pro $c(\alpha) = 1.004$ a $c(\delta) = 0.444$ je znázorněn na obrázku 3.

1.2 Kvantitativní fázová analýza

Zatímco kvalitativní fázová analýza podává informaci o tom, kolik látek a které látky jsou ve vyšetřované směsi zastoupeny, zabývá se kvantitativní fázová analýza určováním objemového nebo hmotnostního podílu, se kterým jsou tyto látky ve směsi zastoupeny.

Pro intenzitu reflexe difraktované práškovým vzorkem se v rtg. strukturní analýze odvozuje vztah [1, 14, 15, 16]:

$$I(hk\ell) = \left(\frac{I_0 e^4 \lambda^3 d}{32\pi m^2 c^4 r} \right) \left(\frac{p |F_{hk\ell}|^2}{V_e^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) \cdot V, \quad (9)$$

kde I_0 je intenzita primárního záření, e a m jsou náboj a hmotnost elektronu, c je rychlost světla, λ je vlnová délka použitého záření, r je poloměr fokusační kružnice goniometru, d je šířka šterbiny před detektorem, p je četnost difrakčujících rovin s Millerovými indexy $(hk\ell)$, $F_{hk\ell}$ je strukturní faktor, V_e je objem základní buňky, V je celkový objem látky přispívající k difrakci, θ je difrakční úhel a $A(\theta)$ je absorpční člen.

První člen na pravé straně rovnice (9) závisí pouze na experimentálním uspořádání, tj. na intenzitě primárního svazku I_0 , na poloměru fokusační kružnice goniometru r , na vlnové délce rtg. záření λ , na použitém detektoru a šířce šterbiny před detektorem d . Třetí člen, označovaný jako Lorentzův a polarizační (LP) faktor, závisí na difrakčním úhlu θ a instrumentálním

i	anal.směs		Ti		α -Ti		ε -Ti ₂ N		δ -TiN	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
22	2.572	30		0	2.575	17	2.586	10		0
23		0	2.557	30		0				0
27		32		0		0	2.473	80		0
29	2.444	0		0		0			2.449	72
31	2.391	20		0	2.396	22				0
34		0	2.342	26		0				0
36		0		0		0	2.292	100		0
38	2.265	100		0	2.268	100				0
39		0	2.244	100		0				0
40		0		0		0	2.211	50		0
45	2.114	45		0		0			2.121	100
60		0		0		0	1.788	50		0
61	1.751	20		0	1.754	19				0
62		0		0		0	1.749	50		0
63		0	1.726	19		0				0
73		0		0		0	1.517	50		0
74	1.492	19		0		0			1.500	45
75	1.485	14	1.475	17	1.487	18				0
77		0		0		0	1.448	80		0
80		0		0		0	1.390	80		0
81	1.355	13		0	1.357	16				0
82		0	1.332	16		0				0
84		0		0		0	1.293	50		0
85	1.280	9	1.276	2	1.288	2			1.279	19
86	1.261	12		0	1.263	15	1.251	50		0
87	1.242	14	1.247	16	1.244	12				0
88	1.217	6		0		0			1.225	12
89	1.196	2		0	1.198	3				0

Tabulka 5: Vektorové reprezentace difrakčních záznamů čtyř titanových fází. V tabulce byly vynechány všechny řádky, které obsahují nulové intenzity ve všech sloupcích.

uspořádání a je rovněž pro všechny vzorky měřené ve stejném uspořádání stejný⁴.

Informace o jednotlivých látkách zastoupených ve směsi a o složení směsi jako takové jsou obsaženy ve třech zbývajících členech. Druhý člen na pravé straně rovnice (9) obsahuje informace o struktuře každé z fází zastoupených ve směsi. Tento člen závisí na difrakčním úhlu, jeho hodnota se však nemění v závislosti na poměru zastoupení jednotlivých fází ve směsi. Informace o poměru jednotlivých fází ve vyšetřovaném materiálu je skryta v posledních dvou členech, v absorpčním členu A , pro který platí v případě nekonečného⁵ rovinného vzorku měřeného v Braggově–Brentanově uspořádání $A = 1/\mu$, a v difraktujícím objemu sledované fáze V .

Pro potřeby kvantitativní fázové analýzy, při které určujeme poměrné zastoupení fází ve směsi, lze rovnici (9) podstatně zjednodušit. Obsahuje-li analyzovaný vzorek směs látek, je příspěvek látky i k intenzitě I difraktované na krystalografických rovinách $\{hkl\}$ dán vztahem:

$$I_{i,hkl} = K_{i,hkl} \frac{V_i}{\mu} \quad (10)$$

Metody používané při kvantitativní fázové analýze se dají rozdělit do tří základních skupin podle toho, jakým způsobem určují neznámé parametry $K_{i,hkl}$ a μ v rovnici (10): na metodu využívající vnější standard, na metody s vnitřním standardem a na metody bezstandardové.

1.2.1 Metoda s vnějším standardem

Tato metoda spočívá v porovnání poměru intenzit reflexí difraktovaných dvěma různými fázemi ve vzorku o neznámém složení s poměrem intenzit stejných reflexí, difraktovaných stejnými fázemi, měřených na nějakém vzorku o známém složení, který jsme vybrali jako standardní. Pro obě fáze platí podle (10):

$$I_i = K_i \frac{V_i}{\mu} \quad ; \quad i = 1, 2, \quad (11)$$

⁴Tvar LP faktoru uvedený v rovnici (9) platí pro Braggovo–Brentanovo parafokusační uspořádání a nemonochromatizované záření.

⁵Za nekonečně tlustý můžeme považovat takový vzorek, jehož tlouška je větší než pětinašobek převrácené hodnoty lineárního absorpčního koeficientu μ .

kde V_i je celkový difraktující objem fáze i a μ je lineární absorpční koeficient směsi. Pro poměr intenzit difraktovaných fázemi 1 a 2 potom platí:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 V_1}{K_2 V_2} \quad (12)$$

Vztahy analogické rovnici (12) platí též pro objemové podíly v_i , celkové hmotnosti X_i a hmotnostní podíly x_i látek přispívajících k difrakci,

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 V_1}{K_2 V_2} = \frac{K_1 v_1}{K_2 v_2} = \frac{K'_1 X_1}{K'_2 X_2} = \frac{K'_1 x_1}{K'_2 x_2}, \quad (13)$$

jak snadno nahlédneme, dosadíme-li za V_i a X_i následující výrazy:

$$V_i = V \cdot v_i, \quad V_i = \frac{X_i}{\rho_i}, \quad X_i = X \cdot x_i, \quad (14)$$

kde V a X jsou celkový objem a celková hmotnost části vzorku přispívajícího k difrakci a ρ_i je hustota látky i .

“Hmotnostní” konstanty K'_i obsahují oproti “objemovým” konstantám K_i navíc hustotu ρ_i , $K'_i = K_i/\rho_i$. Poměry konstant K_1/K_2 resp. K'_1/K'_2 se určí pro danou směs měřením intenzit na externím standardu (směsi stejných fází jako v analyzovaném vzorku) o známém složení.

Dodatečnými rovnicemi platnými pro objemové a pro hmotnostní podíly, jsou:

$$v_1 + v_2 = 1 \quad \text{resp.} \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (15)$$

Poznamenejme, že na místě druhé fáze nemusí vystupovat čistá látka, ale může jí zastupovat nějaká matrice, jejíž složení však musí být v analyzovaném vzorku stejné jako ve vnějším standardu.

1.2.2 Metoda přídavku a metoda zřed'ovací

Modifikací metody používající vnější standard je metoda přídavku a metoda zřed'ovací. Při metodě přídavku je vnějším standardem analyzovaný vzorek, ke kterému přidáme známé množství analyzované komponenty (složení matrice zůstane zachováno). Označíme-li

$$I_i^{(1)} = K_i \frac{V_i^{(1)}}{\mu^{(1)}}, \quad i = 1, 2$$

intenzitu difrakční linie příslušející fázi i , měřenou v původním vzorku a

$$I_i^{(2)} = K_i \frac{V_i^{(2)}}{\mu^{(2)}}, \quad i = 1, 2$$

intenzitu téže difrakční linie měřenou ve vzorku, ke kterému byl přidán objem ΔV_1 analyzované fáze, můžeme psát následující vztahy pro poměry intenzit:

$$\frac{I_1^{(1)}}{I_2^{(1)}} = \frac{K_1 V_1^{(1)}}{K_2 V_2^{(1)}} \quad ; \quad \frac{I_1^{(2)}}{I_2^{(2)}} = \frac{K_1 V_1^{(2)}}{K_2 V_2^{(2)}} \quad (16)$$

$$\frac{I_1^{(1)} I_2^{(2)}}{I_2^{(1)} I_1^{(2)}} = \frac{V_1^{(1)} V_2^{(2)}}{V_2^{(1)} V_1^{(2)}} \quad (17)$$

Celkové objemy $V_i^{(j)}$, kde $i, j = 1, 2$, nejsou navzájem nezávislé, nýbrž platí: $V_2^{(2)} = V_2^{(1)}$ (celkový objem druhé fáze zůstává stejný) a $V_1^{(2)} = V_1^{(1)} + \Delta V_1$. Znamé množství přídatku analyzované fáze ΔV_1 umožňuje tedy stanovit původní obsah této fáze ve směsi:

$$V_1^{(1)} = \frac{\Delta V_1}{\frac{I_2^{(1)} I_1^{(2)}}{I_1^{(1)} I_2^{(2)}} - 1} \quad (18)$$

Stejný vztah platí i pro hmotnost analyzované fáze (a hmotnost přídatku), jak to vyplývá z rovnice (14).

Odvození vztahů pro výpočet objemového či hmotnostního zastoupení analyzované fáze ve směsi při použití metody zředovací je zcela analogické. Rozdíl je pouze v tom, že se k původní směsi přidá známé množství matrice (všech fází přítomných ve vzorku s výjimkou fáze analyzované).

1.2.3 Metoda s vnitřním standardem

Při metodě využívající vnitřního standardu se k analyzované směsi přimíchá známé množství látky ve směsi nezastoupené a měří se poměry intenzit difraktovaných každou z fází přítomných ve směsi a intenzit difraktovaných standardem. Tato metoda je obecně použitelná pro n -fázovou směs.

Pro intenzity reflexí difraktovaných standardem platí podle rovnice (10)

$$I_s = K_s \frac{v_s}{\mu} \quad (19)$$

a pro intenzity difrakčních linií pocházejících od fáze i

$$I_i = K_i \frac{v_i'}{\mu}; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (20)$$

v_i' je objemový podíl fáze i po přidání standardu.

Vzhledem k tomu, že v rovnicích (19) a (20) vystupují objemové podíly, obsahují konstanty K_s a K_i také celkový objem difraktující látky (viz rovnice (14)). Podíl difraktovaných intenzit

$$\frac{I_i}{I_s} = \frac{K_i v_i'}{K_s v_s}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

nezávisí na absorpčním koeficientu vyšetřovaného materiálu.

Nyní je třeba nelézt vztah mezi objemovým podílem v_i látky i v původním vzorku a objemovým podílem v_i' téže látky ve vzorku s přimíchaným interním standardem. Tyto objemové podíly jsou definovány následovně:

$$v_i' = \frac{V_i}{V_c} \quad \text{a} \quad v_i = \frac{V_i}{V_c - V_s}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (22)$$

Pro v_s platí:

$$v_s = \frac{V_s}{V_c}. \quad (23)$$

V_i je celkový objem fáze i , V_c je celkový objem směsi s přidáním interním standardem a V_s je objem standardu. Pro poměr objemových podílů platí:

$$\frac{v_i'}{v_i} = 1 - \frac{V_s}{V_c} = 1 - v_s; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (24)$$

Z rovnic (21) a (24) získáme výraz pro stanovení objemového podílu fáze i v n -fázové směsi:

$$v_i = \frac{v_i'}{1 - v_s} = \frac{I_i K_s}{I_s K_i} \frac{v_s}{1 - v_s} \quad (25)$$

Zbývá ještě určit hodnotu členu K_s/K_i , která závisí pouze na strukturních parametrech analyzovaných látek (tj. na strukturním faktoru, velikosti základní buňky a faktorech četnosti) a difrakčních indexech vybraných reflexí. Poměr K_s/K_i ovšem nezávisí na instrumentálních parametrech použitého

experimentálního uspořádání. Hodnota tohoto poměru se stanoví buď kalibračním měřením na vzorku o známém složení nebo měřením intenzity v binárních směsích fáze i a standardu.

Kalibrační měření můžeme provést například tak, že proměříme poměry intenzit I_i/I_s v sadě vzorků s různým složením (s různým podílem fáze i), přičemž ponecháme stejný objemový podíl standardu v_s . V takovém případě je závislost v_i na I_i/I_s lineární a nezávislá na obsahu ostatních fází ve směsi, tj. nezávislá na složení matrice. Pomocí sady lineárních závislostí v_i vs. I_i/I_s získané při kalibračních měřeních látek i můžeme pak přímo odečíst objemové podíly v_i jednotlivých fází. Při vlastní kvantitativní fázové analýze měříme pouze poměry I_i/I_s ve vzorcích o neznámém složení.

Při měření poměrů intenzit v binárních směsích se rovněž vychází ze známého složení. Připravíme-li binární směsi látek i a standardu v poměru 1:1, platí pro intenzity difraktované kalibračním vzorkem následující vztahy:

$$I_i^c = K_i \frac{0.5}{\mu_c} \quad \text{a} \quad K_s \frac{0.5}{\mu_c}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (26)$$

Pro poměr K_s/K_i tedy získáme výraz:

$$\frac{K_s}{K_i} = \frac{I_s^c}{I_i^c} \quad (27)$$

S použitím rovnice (14) lze odvodit obdobné vztahy i pro hmotnostní poměry.

1.2.4 Bezstandardové metody

V některých aplikacích, kdy nemůžeme použít metodu s vnějším standardem, protože analyzovaná směs je vícefázová a složení matrice není konstatní, a kdy nemůžeme použít ani metodu vnitřního standardu, protože pracujeme s kompaktním (ne práškovým vzorkem), ke kterému nemůžeme jednoduše přimíchat vnitřní standard resp. nějaký přídavek, se dává přednost metodám bezstandardovým. Příkladem bezstandardové metody je metoda “auto-flushing”, která vztahuje intenzity reflexí difraktovaných každou složkou i v analyzované směsi k intenzitám reflexí difraktovaných čistými látkami i . Tento přístup umožňuje eliminovat konstanty K a jediným problémem je určení hodnot absorpčních koeficientů. Intenzita reflexe (hkl) difraktovaná

fázi i je podle rovnice (10) úměrná zastoupení fáze i v analyzované směsi:

$$I_i = K_i \frac{X_i}{\rho_i \mu}; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (28)$$

kde X_i je hmotnostní podíl a ρ_i hustota fáze i , μ je hmotnostní absorpční koeficient směsi. Pro intenzitu I_i^0 téže reflexe difraktovanou čistou fází i platí vztah:

$$I_i^0 = K_i \frac{1}{\rho_i \mu_i}; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (29)$$

kde μ_i je hmotnostní absorpční koeficient čisté látky i . Podíl intenzit I_i a I_i^0 nezávisí na konstantě K_i a hustotě ρ_i , je určen pouze hmotnostním podílem x_i a poměrem hmotnostních absorpčních koeficientů:

$$\frac{I_i}{I_i^0} = \frac{X_i \mu_i}{\mu}; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (30)$$

Hmotnostní absorpční koeficient směsi je možné eliminovat vytvořením podílů intenzit reflexí difraktovaných různými fázemi obsaženými v téže směsi (podobně jako u předcházejících metod). Intenzity reflexí difraktované čistými látkami, stejně tak jako hmotnostní absorpční koeficienty čistých fází lze určit měřením intenzit difrakčních linií v binárních směsích (1:1) jednotlivých vyšetřovaných komponent a nějaké referenční látky.

V následujícím odvození použijeme toto označení:

- I_i ... intenzita reflexe difraktované látkou i v analyzované směsi,
- I_i^0 ... intenzita reflexe difraktované čistou látkou i ,
- I_{ir} ... intenzita reflexe difraktované látkou i v binární směsi s referenční látkou r ,
- I_{ri} ... intenzita reflexe difraktované referenční látkou r v binární směsi s látkou i ,
- I_r^0 ... intenzita reflexe difraktované čistou referenční látkou r ,
- X_i ... hmotnostní podíl látky i ve směsi,
- μ_i ... hmotnostní absorpční koeficient čisté látky i ,

- $\mu_r \dots$ hmotnostní absorpční koeficient čisté referenční látky r ,
- $\mu \dots$ hmotnostní absorpční koeficient analyzované směsi.

Pro poměr intenzit difraktovaných dvěma různými fázemi i a j ve směsi platí podle rovnice (30):

$$\frac{I_i I_j^0}{I_i^0 I_j} = \frac{X_i \mu_i}{X_j \mu_j}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (31)$$

a odtud

$$\frac{X_i}{X_j} = \frac{I_i I_j^0 \mu_j}{I_j I_i^0 \mu_i} \quad (32)$$

V binárních směsích látek i a r s hmotnostním poměrem 1:1 platí analogicky k rovnici (32):

$$\frac{I_{ir} I_r^0}{I_i^0 I_{ri}} = \frac{\mu_i}{\mu_r} \quad (33)$$

Vydělíme-li rovnice (33) pro různé látky i a j , tzn. porovnáme-li intenzity naměřené v různých binárních směsích, dostaneme následující rovnici:

$$\frac{I_{ir} I_r^0 I_j^0 I_{rj}}{I_i^0 I_{ri} I_{jr} I_r^0} = \frac{\mu_i \mu_r}{\mu_r \mu_j}, \quad (34)$$

z níž plyne vztah, který můžeme použít pro eliminaci neznámých intenzit v čistých látkách a příslušných hmotnostních absorpčních koeficientů v rovnici (30):

$$\frac{I_j^0 \mu_j}{I_i^0 \mu_i} = \frac{I_{ri} I_{jr}}{I_{ir} I_{rj}}. \quad (35)$$

Dosazením (35) do (32) získáme $n(n-1)/2$ rovnic typu

$$X_i - A_{ij} X_j = 0, \quad (36)$$

kde

$$A_{ij} = \frac{I_i I_{ri} I_{jr}}{I_j I_{ir} I_{rj}}. \quad (37)$$

Ze všech $n(n-1)/2$ rovnic (36) je jich pouze $(n-1)$ lineárně nezávislých, například soustava rovnic

$$X_1 - A_{1j} X_j = 0; \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (38)$$

Poslední (n -tou) rovnicí je

$$\sum_{j=1}^n X_j = 1 \quad (39)$$

Maticová reprezentace tohoto systému lineárních rovnic má tvar:

$$\begin{pmatrix} 1 & -A_{12} & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & -A_{13} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots & -A_{1n} \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_{n-1} \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (40)$$

Poznamenejme, že “referenční intenzity” I_{ri} a I_{ir} není nutné měřit vždy znovu. Naopak je možné s výhodou použít jednou naměřeného souboru referenčních intenzit a při vlastní kvantitativní fázové analýze měřit jen intenzity v analyzovaném vzorku. Poměry referenčních intenzit (I_{ir}/I_{ri}) jsou nezávislé na použitém experimentálním uspořádání. To je dáno tím, že všude vystupují pouze podíly intenzit měřené v témže experimentálním uspořádání (viz vztah (9) a (37)). Poměry intenzit I_{ir}/I_{ri} se však pochopitelně liší pro různé vybrané reflexe (hkl).

Abychom mohli zmenšit velikost experimentální chyby způsobené například přednostní orientací krystalitů ve vzorcích (speciálně různou přednostní orientací krystalitů v analyzovaném vzorku a v referenčním vzorku), případně chyby podmíněné jinými vlivy reálné struktury a mikrostruktury, je vhodné počítat se součty intenzit silných reflexí namísto intenzity jedné difrakční linie. Podle schematu

$$\begin{aligned} I_i &= K_i \frac{X_i}{\varrho_i \mu} \longrightarrow \sum_h I_{ih} = \frac{X_i}{\varrho_i \mu} \sum_h K_{ih} \\ I_i^0 &= K_i \frac{1}{\varrho_i \mu_i} \longrightarrow \sum_h I_{ih}^0 = \frac{1}{\varrho_i \mu_i} \sum_h K_{ih} \\ \frac{I_i}{I_i^0} &= \frac{X_i \mu_i}{\mu} \longrightarrow \frac{\sum_h I_{ih}}{\sum_h I_{ih}^0} = \frac{X_i \mu_i}{\mu} \end{aligned} \quad (41)$$

můžeme intenzity reflexí v rovnicích (28–38) formálně nahradit součty intenzit silných reflexí. Přitom však nesmíme zapomenout, že pro každou látku musíme ve všech referenčních souborech brát vždy stejný soubor reflexí (hkl).

1.2.5 Výpočet integrálních intenzit reflexí

Poslední metoda kvantitativní fázové analýzy, kterou zde zmíníme, patří také mezi metody bezstandardové. Je založena na porovnání naměřených a

vypočtených intenzit pro všechny fáze zastoupené ve vyšetřovaném vzorku. Pro známou strukturu každé z fází můžeme vypočítat druhý člen na pravé straně rovnice (9), který označíme $R_{i,hkl}$,

$$R_{i,hkl} = \left(\frac{p|F|^2}{V_e^2} \right). \quad (42)$$

(Strukturní faktor F zahrnuje také teplotní kmity atomů). Stejně tak můžeme určit výpočtem hodnotu Lorentzova a polarizačního faktoru LP (třetí člen na pravé straně rovnice (9)) závisícího jen na difrakčním úhlu a instrumentálním uspořádání. První člen na pravé straně rovnice (9), absorpční člen A a celkový objem materiálu V přispívajícího k difrakci jsou pro všechny fáze vyšetřovaného vzorku stejné. Pokud je jejich součin nezávislý na difrakčním úhlu⁶, můžeme jej zahrnout do škálového faktoru S . Pro intenzitu difraktovanou fází i na rovinách s Millerovými indexy (hkl) pak platí zjednodušený vztah:

$$I_{i,hkl} = S \cdot LP \cdot R_{i,hkl} \cdot v_i, \quad (43)$$

kde v_i je objemový podíl fáze i ve směsi. Hodnotu škálového faktoru S určíme z podmínky

$$\sum_j v_j = 1, \quad (44)$$

$$S = \frac{1}{LP} \sum_j \frac{I_{j,hkl}}{R_{j,hkl}}. \quad (45)$$

kde se sčítá přes všechny fáze j ve směsi. Pro objemový podíl látky i ve směsi platí:

$$v_i = \frac{I_{i,hkl}}{R_{i,hkl}} \cdot \frac{1}{\sum_j \frac{I_{j,hkl}}{R_{j,hkl}}} \quad (46)$$

Vypočtené intenzity difrakčních linií (přesněji součiny $LP \cdot R_{i,hkl}$) můžeme použít pro sestavení souboru referenčních difraktogramů \vec{y}_i . Koeficienty c_i vypočtené ze soustavy rovnic (4) pak udávají hodnotu součinu Sv_i , $c_i = Sv_i$. Hodnota škálového faktoru se vypočte z podmínky (44).

⁶Jediným členem, který obecně závisí na difrakčním úhlu, je absorpční člen A . Pro nejčastěji používané Braggovo–Brentanovo uspořádání a nekonečně tlustý vzorek je však $A = 1/\mu$ nezávislé na difrakčním úhlu.

Abychom eliminovali vliv reálné struktury (zejména vliv textury) na hodnoty intenzit, je výhodné podobně jako u “auto-flushing” metody přejít k součtům intenzit přes několik silných reflexí (hkl):

$$v_i = \frac{\sum_{hkl} I_{i,hkl}}{\sum_{hkl} R_{i,hkl}} \cdot \frac{1}{\sum_j \frac{\sum_{hkl} I_{j,hkl}}{\sum_{hkl} R_{j,hkl}}} \quad (47)$$

Kvantitativní fázová analýza využívající porovnání naměřených a vypočtených intenzit se často kombinuje s výpočtem parametrů reálné struktury látek, například s Rietveldovou metodou (viz kapitola 2).

1.3 Omezení rtg difrakční fázové analýzy

Každá z uvedených metod kvantitativní fázové analýzy má své přednosti a nevýhody, které byly již zmíněny v předcházející kapitole. Navíc však existují jistá obecná omezení, která jsou všem rtg. difrakčním metodám fázové analýzy společná:

- Pomocí rtg. difrakční kvantitativní fázové analýzy je možné určovat pouze poměrná zastoupení krystalických látek. U amorfních látek lze určit pouze jejich přítomnost, nikoliv jejich složení a obsah.
- Citlivost kvalitativní fázové analýzy je v závislosti na přesnosti měření, experimentálním uspořádání a výkonu rentgenové lampy několik procent, nejvýše několik promile.
- Přesnost kvantitativní fázové analýzy se pohybuje mezi 1% a 10% v absolutní škále.
- Vzhledem k malé hloubce pronikání rtg. záření do objemu vzorku (řádově $1\mu\text{m}$ až $10\mu\text{m}$ v závislosti na absorpčním koeficientu materiálu) jsou výsledky kvantitativní fázové analýzy správné pouze tehdy, je-li:
 - složení vzorku homogenní (složení měřené povrchové vrstvy je stejné jako složení zbytku vzorku) a
 - počet krystalitů nacházejících se v objemu ozářeném primárním svazkem je dostatečně velký, aby měřené intenzity podávaly statisticky věrnou informaci o fázovém složení vzorku. Splnění této podmínky vyžaduje krystality o velikosti řádově $0,1\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$.

- Správnost výsledků kvantitativní fázové analýzy klesá, pokud nejsou respektovány vlivy reálné struktury a mikrostruktury na měřené intenzity reflexí (zejména vliv přednostní orientace krystalitů).
- Jsou-li jednotlivé fáze analyzované směsi tuhé roztoky, vznikají při kvantitativní difrakční fázové analýze systematické chyby, k jejichž odstranění je třeba mít informace o prvkovém složení zastoupených komponent.

Poznamenejme ještě, že se fázové složení vzorku může s časem měnit, tudíž jednou provedené analýzy mohou po určité době ztratit svoji platnost.

2 Rietveldova metoda

Rietveldova analýza difrakčního záznamu je metoda, která byla vytvořena pro vyhodnocování difraktogramů práškových (polykrystalických) materiálů a která se v současné době používá jako užitečný nástroj strukturní analýzy při řešení struktur z prášků v případech, kdy není možné připravit látku v monokrystalické formě.

Základní princip Rietveldovy metody se podstatně liší od principu profilové analýzy – metody rovněž používané k vyhodnocení difrakčního záznamu. Zatímco při profilové analýze se profily jednotlivých difrakčních linií aproximují analytickými funkcemi bez ohledu na strukturu vyšetřované látky a teprve ze získaných parametrů těchto funkcí se určují strukturní a mikrostrukturní parametry⁷, při použití Rietveldovy analýzy úplného (celého) difrakčního záznamu se určují přímo hodnoty parametrů reálné struktury.

Od prezentování Rietveldovy metody na 7. kongresu IUCr⁸ v Moskvě v roce 1966 [17, 18] bylo vydáno mnoho článků a publikací, které se touto metodou zabývají. Od roku 1985 bylo podle údajů Science Citation Index každoročně publikováno přes 100 příspěvků na toto téma a jenom v roce 1989 jejich počet překročil 450. Jednou z posledních souborných publikací je kniha profesora R.A. Younga, *The Rietveld Method* [19].

2.1 Matematický popis difrakčního záznamu

Rietveldova analýza slouží k určení parametrů modelu reálné struktury vyšetřované látky nebo směsi látek. Model reálné struktury musí být známý, Rietveldovou metodu nelze použít pro řešení struktur *ab initio*. Výpočet parametrů se provádí pomocí metody nejmenších čtverců, která minimalizuje reziduum

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (48)$$

⁷Pod pojmem strukturní parametry si můžeme představit například mřížové parametry, frakční souřadnice atomů, pravděpodobnost obsazení jednotlivých atomových poloh a teplotní faktory. Mezi mikrostrukturní parametry patří například směr a velikost přednostní orientace krystalitů, velikost zrn, hodnota makroskopického napětí a velikost mikrodeformace.

⁸International Union of Crystallography

kde $w_i = 1/y_{oi}$ je váhový faktor, y_{oi} je difraktovaná intenzita měřená v i -tém kroku (difraktovaná intenzita naměřená při difrakčním úhlu $2\theta_i$) a y_{ci} je intenzita vypočtená pro difrakční úhel $2\theta_i$ s použitím příslušného modelu reálné struktury. Ve vztahu (48) se sčítá přes všechny naměřené hodnoty.

Intenzita difraktovaného záření se vypočte podle vztahu

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}, \quad (49)$$

kde se sčítá přes všechny reflexe obsažené v difrakčním záznamu. Index K reprezentuje Millerovy indexy (hkl) příslušné Braggovy reflexe a A je absorpční člen. Ostatní členy na pravé straně rovnice (49) obsahují několik parametrů modelu reálné struktury a jejich význam popíšeme podrobněji.

len L_K reprezentuje Lorentzův a polarizační faktor a četnost krystalografických rovin přispívajících k difrakci. L_K závisí na difrakčním úhlu, instrumentálním uspořádání [1] a díky četnosti difraktujících rovin také na prostorové grupě (krystalografické třídě). Neobsahuje však žádné volné⁹ parametry.

Strukturní faktor F_K je vyjádřen vztahem

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp [-M_j], \quad (50)$$

kde h , k a ℓ jsou Millerovy indexy difraktujících rovin, x_j , y_j a z_j jsou frakční souřadnice atomu j v základní buňce a N_j je pravděpodobnost obsazení polohy (x_j, y_j, z_j) atomem j dělená násobností příslušné atomové polohy v dané prostorové grupě (viz [20, 21]). M_j je teplotní (Debye–Wallerův) faktor.

f_j je atomový rozptylový faktor. Většina počítačových implementací Rietveldovy metody používá pro výpočet atomových rozptylových faktorů pro difrakci rtg. záření exponenciální devítiparametrové aproximace, která velmi dobře popisuje průběh závislosti atomových rozptylových faktorů na funkci $\sin^2 \theta / \lambda^2$

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) + c \quad (51)$$

⁹Jako volné označujeme parametry, jejichž hodnoty lze získat a zpřesnit výpočtem pomocí Rietveldovy metody. Pod pojmem pevné parametry rozumíme naproti tomu neměnné parametry modelu.

Hodnoty koeficientů $a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4$ a c jsou uvedeny např. v [22].

Strukturní faktor F_K obsahuje jako volné parametry obsazovací čísla N_j , frakční souřadnice x_j, y_j a z_j a teplotní faktory. Existují tři způsoby definice a výpočtu Debye–Wallerova teplotního faktoru:

1. Za předpokladu, že jsou kmity atomů elastické a izotropní a že střední kvadratické výchylky všech atomů nabývají stejných hodnot, se určuje globální teplotní faktor (overall temperature factor) B , který je definován jako

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle, \quad (52)$$

kde $\langle u^2 \rangle$ je střední kvadratická výchylka atomů z jejich rovnovážných poloh. Debye–Wallerův faktor j -tého atomu, M_j , souvisí s teplotním faktorem B následujícím způsobem:

$$M_j = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (53)$$

θ je Braggův úhel a λ je vlnová délka použitého záření.

2. Pro popis elastických izotropních kmitů atomů, které nejsou ve všech bodových polohách stejně velké, se používá atomových teplotních faktorů B_j :

$$B_j = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle_j, \quad (54)$$

kde j je číslo atomu. Analogicky s předcházejícím případem je

$$M_j = B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (55)$$

3. Obecný případ anizotropních elastických teplotních kmitů atomů je popisován pomocí šesti nezávislých bezrozměrných koeficientů β_{mn} . Tyto koeficienty tvoří symetrickou matici

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad (56)$$

a ve výrazu pro strukturní faktor vystupují ve tvaru

$$\begin{aligned} \exp - \left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \right) = \\ = \exp(-M) \end{aligned} \quad (57)$$

Prvky β_{mn} , $m, n = 1, 2, 3$, matice β jsou vztaženy ke krystalografickým osám. Střední kvadratické výchylky atomů z jejich rovnovážných poloh se naproti tomu vztahují ke kartézské soustavě souřadnic. Pro zápis vztahu mezi koeficienty β_{mn} a středními kvadratickými výchylkami atomů u je výhodné použít maticového zápisu [23]:

$$\langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle = \frac{1}{2\pi^2} \mathcal{F}^T \beta \mathcal{F}, \quad (58)$$

kde

$$\langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle = \begin{pmatrix} \langle u_x^2 \rangle & \langle u_x u_y \rangle & \langle u_x u_z \rangle \\ \langle u_x u_y \rangle & \langle u_y^2 \rangle & \langle u_y u_z \rangle \\ \langle u_x u_z \rangle & \langle u_y u_z \rangle & \langle u_z^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (59)$$

a

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} 1/a^* & -\cot \gamma^*/a^* & a \cos \beta \\ 0 & 1/(b^* \sin \gamma^*) & b \cos \alpha \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (60)$$

Horním indexem T jsou označeny transponované matice. a, b, c, α, β jsou parametry přímé mříže; a^*, b^*, γ^* jsou mřížové parametry reciproké mříže.

Volnými parametry jsou globální teplotní faktor B v prvním případě, teplotní faktory B_j ve druhém případě a bezrozměrné koeficienty β_{mn} v případě anizotropních elastických kmitů.

Při výpočtu anizotropních parametrů nesmíme zapomenout, že střední kvadratické výchylky atomů z jejich rovnovážných poloh musí vyhovovat operacím symetrie vyšetřovaného krystalu. Jinými slovy to znamená, že matice $\langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle$ popisující velikosti středních kvadratických výchylek atomů musí být invariantní vzhledem k transformaci

$$\mathcal{P}^T \langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle \mathcal{P} = \langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle \quad (61)$$

Stejná podmínka platí analogicky pro koeficienty β_{mn} :

$$\mathcal{P}^T \mathcal{F}^T \beta \mathcal{F} \mathcal{P} = \mathcal{F}^T \beta \mathcal{F} \quad (62)$$

Z podmínky (62) plynou systematická omezení, která snižují volnost parametrů β_{mn} . Jejich důsledkem je zmenšení počtu volných parametrů β —

v závislosti na prostorové grupě musí nabývat některé koeficienty stejných hodnot, jiné parametry musí být identicky nulové. Tato omezení lze nalézt pro každou prostorovou grupu a pro každou bodovou polohu například v [20, 21] nebo [23].

Dalším členem, který vystupuje v rovnici (49), je funkce popisující přednostní orientaci krystalitů, P_K . V běžně používaných počítačových implementacích Rietveldovy analýzy je použita funkce Gaussova typu

$$P_K = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2); \quad (63)$$

v některých programech lze použít místo α_K^2 funkci $\sin^2 \alpha_K$ nebo $\sin^3 \alpha_K$. V nejnovějších verzích se objevuje i March–Dollasova korekční funkce

$$P_K = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_K + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha_K \right)^{-3/2} \quad (64)$$

G_1 a G_2 jsou volné parametry modelu a α_K je úhel mezi difrakčním vektorem a osou vláknité textury.

leny s , L_K , F_K , P_K a A vystupující v rovnici (49) udávají pouze integrální intenzitu reflexí, funkce Φ doplňuje matematický popis difraktogramu o tvar difrakčních linií podobně jako v případě profilové analýzy. Profilová funkce Φ obsahuje volné parametry, které souvisejí jak s instrumentálním uspořádáním (s instrumentálním rozšířením difrakčních linií, se změnou poloh difrakčních linií způsobenou vysunutím vzorku z fokusační kružnice difraktometru), tak i s efekty souvisejícími s fyzikálními vlastnostmi vzorku (jeho transparentí, s velikostí krystalitů a lokálními deformacemi).

Nejčastěji používanými funkcemi aproximujícími tvar difrakčních profilů jsou:

- Gaussova funkce

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{C_0}{H_K^2} (2\theta_i - 2\theta_K)^2 \right] \quad (65)$$

- Lorentzova (Cauchyova) funkce

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}} \quad (66)$$

- modifikovaná Lorentzova funkce

$$L1 = \frac{2\sqrt{C_2}}{\pi H_K} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2} \quad (67)$$

- modifikovaná Lorentzova funkce

$$L2 = \frac{\sqrt{C_3}}{2H_K} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{3/2}} \quad (68)$$

- pseudo-Voigtova funkce

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (69)$$

kde $\eta = N_A + 2\theta \cdot N_B$

- Pearsonova funkce (Pearson VII)

$$P_{VII} = \frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4 \cdot \left(\sqrt[m]{2} - 1\right) \cdot \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{-m}, \quad (70)$$

kde $m = N_A + N_B/(2\theta) + N_C/(2\theta)^2$.

Konstanty C_i nabývají následujících hodnot:

$$\begin{aligned} C_0 &= 4 \ln 2 \\ C_1 &= 4 \\ C_2 &= 4 \left(\sqrt{2} - 1\right) \\ C_3 &= 4 \left(\sqrt[3]{4} - 1\right) \\ C_4 &= \frac{2\sqrt{m}\sqrt{\left(\sqrt[m]{2}-1\right)}}{\sqrt{(m-0.5)\pi}} \end{aligned} \quad (71)$$

a normují všechny funkce na jednotkovou plochu. Volnými parametry funkcí (65)–(70) je šířka difrakční linie v poloviční výšce

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_k + W \quad (72)$$

(U , V a W jsou volné parametry), a parametry funkcí η a m N_A , N_B a N_C .

Posledním členem, který vystupuje v rovnici (49) je intenzita pozadí y_{bi} . Ve většině “Rietveldových” programů lze pozadí:

1. přímo zadat jako soubor intenzit změřených v každém bodě difrakčního záznamu,
2. popsat jako lineární interpolaci mezi vybranými body difrakčního záznamu vyšetřovaného vzorku
3. vyjádřit polynomickou funkcí nejvýše pátého řádu

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 BK_m \left[\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right]^m \quad (73)$$

BK_m jsou volné parametry modelu, $BKPOS$ označuje počátek polynomické funkce, který musí být zadán jako pevný parametr.

2.2 Kriteria úspěšnosti výpočtu

Při výpočtu hodnot volných parametrů modelu reálné struktury se používá nelineární metody nejmenších čtverců, která převádí problém nalezení hodnot určovaných parametrů na problém řešení soustavy normálních rovnic, ve kterých vystupují jako neznámé koeficienty přírůstky volných parametrů. Vzhledem k tomu, že funkce popisující model reálné struktury nejsou lineární v hledaných parametrech, je třeba je nejprve linearizovat (např. Taylorovým rozvojem do 1. řádu). Při tomto postupu se získávají hodnoty parametrů iterativním způsobem, při kterém se v každém kroku vypočtou pouze přírůstky jednotlivých volných parametrů. Výpočet se ukončí buď po proběhnutí zadaného počtu cyklů, nebo při “konvergenci” výpočtu. Konvergencí se zde rozumí, že hodnoty volných parametrů se již nemění, tzn. že jejich přírůstky jsou velmi malé.

Pro posouzení úspěšnosti výpočtu se obvykle používá několik různých kriterií “goodness of fit”:

- strukturní R -faktor

$$R_F = \frac{\sum_K |\sqrt{I_K(\text{obs})} - \sqrt{I_K(\text{calc})}|}{\sum_K \sqrt{I_K(\text{obs})}} \quad (74)$$

- Braggův R -faktor

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum_K I_K(\text{obs})} \quad (75)$$

- R -faktor difrakčního záznamu (R -pattern)

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (76)$$

- R -faktor váženého difrakčního záznamu (R -weighted pattern)

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (77)$$

- kritérium úspěšnosti výpočtu (goodness of fit)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P}}, \quad (78)$$

kde N je počet bodů v difrakčním záznamu a P je počet volných parametrů,

- Durbinův–Watsonův statistický parametr d

$$d = \sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2 / \Delta \left(\prod_{i=1}^N y_i \right), \quad (79)$$

kde $\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$

V rovnicích (74) a (75) se sčítají hodnoty integrálních intenzit přes všechny Braggovy reflexe difrakčního záznamu. Protože hodnoty integrálních intenzit souvisí s naměřenými a vypočtenými daty y_{oi} a y_{ci} prostřednictvím zvoleného strukturního modelu, závisí hodnoty strukturního a Braggova R -faktoru nejen na shodě změřeného a vypočteného difrakčního záznamu, ale také na vhodnosti výběru strukturního modelu, a to zejména v případě překrývajících se difrakčních linií. Oba parametry R_F a R_B dávají informaci o úspěšnosti

strukturní, nikoliv však profilové analýzy, protože pracují s integrálními intenzitami Braggových reflexí a ne s intenzitami naměřenými v jednotlivých bodech difrakčního záznamu. Pro úspěšný výpočet obecně platí, že hodnoty R_F a R_B mají být co možná nejmenší.

Úspěšnost výpočtu posuzovanou z hlediska profilové analýzy popisují podstatně lépe R -faktory R_p a R_{wp} . Sčítá se v nich přes všechny měřené hodnoty intenzit. Z čistě matematického hlediska má největší význam pro stanovení úspěšnosti výpočtu parametr R_{wp} , protože v něm vystupuje hodnota minimalizovaného rezidua $\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$. Hodnoty R_p a R_{wp} v průběhu úspěšného výpočtu rovněž klesají.

Dalším velmi užitečným matematickým kriteriem úspěšnosti výpočtu je “goodness of fit” S . Jeho hodnota se má blížit jedné. Jako úspěšný lze hodnotit výpočet s $S \in \langle 1, 1.3 \rangle$. Vyšší hodnoty kriteria S svědčí ve většině případů o neadekvátnosti použitého modelu. Naopak hodnoty S menší než jedna signalizují, že statistická chyba počtu naměřených pulzů je větší než statistická chyba vypočtených hodnot parametrů modelu, což může být způsobeno buď velkým šumem v naměřených datech (intenzitách) nebo vysokou hladinou pozadí. Při vysokých hodnotách faktoru S stačí většinou modifikovat použitý strukturní model, při hodnotách $S < 1$ je pro dosažení větší přesnosti nezbytné odstranit příčiny vzniku chyb přímo ze souboru naměřených intenzit. V praxi to znamená změřit difrakční záznam znovu s delším časem (zmenšení šumu), případně použít sekundární monochromátor nebo záření s jinou vlnovou délkou (pro zmenšení úrovně pozadí).

Posledním z používaných matematických kriterií úspěšnosti výpočtu je Durbinův–Watsonův statistický parametr d . Je jediným parametrem úspěšnosti, jehož hodnota v průběhu úspěšného výpočtu roste. Ideální konečnou hodnotou je 2.0. Hodnota parametru d závisí jak na “strukturních” kriteriích, tak také na shodě tvaru profilů.

Současně s matematickými kriterii se používá také přehledné grafické kriterium úspěšnosti výpočtu (rozdíl naměřených a vypočtených intenzit vynesený v závislosti na difrakčním úhlu 2θ), pomocí něž lze velmi snadno určit přítomnost dalších (cizích) fází ve vzorku nebo provést korekce použitého modelu.

2.3 Parametry strukturního modelu

Strukturní model, se kterým pracuje Rietveldova metoda, obsahuje pevné a volné parametry. Pevné parametry tvoří základ modelu a není možné je určit pomocí Rietveldovy metody. Pevnými parametry jsou:

- symbol prostorové grupy,
- analytická funkce popisující tvar difrakčního profilu,
- vlnová délka použitého záření,
- poměr intenzit dubletu α_2/α_1 ,
- počátek polynomu popisujícího tvar pozadí.

Volné parametry je naproti tomu možné Rietveldovou metodou vypočítat. Musíme však mít na zřeteli, že Rietveldova analýza, stejně tak jako každá jiná metoda využívající nelineární metody nejmenších čtverců, vyžaduje pro první iteraci přibližnou znalost volných parametrů. Rietveldova metoda není tedy vhodná pro řešení struktur *ab initio*. Maximální “vzdálenost” počátečních parametrů od jejich výsledných hodnot závisí především na průběhu parciálních derivací funkce popisující tvar difrakčního záznamu podle příslušného parametru. Kritické jsou parametry související s polohami difrakčních linií, tedy zejména mřížové parametry, které musí být již na začátku výpočtu známy s přesností asi 1%. Nejsou-li hodnoty počátečních parametrů známy s dostatečnou přesností, případně není-li zvolen správný model reálné struktury, nekonverguje výpočet ke globálnímu minimu, ale k některému z lokálních minim.

Dalším problémem, který se vyskytuje zejména v případě mnohparametrových modelů, je částečná korelace jednotlivých volných parametrů. Výsledkem je zpravidla dobrá shoda naměřených a vypočtených intenzit, fyzikální význam vypočtených parametrů může být však obtížně interpretovatelný. Přesto je Rietveldova metoda užitečným nástrojem při *ab initio* určování struktur z prášků, kde se používá jako poslední metoda pro zpřesnění hodnot předem nalezených parametrů. Její nesporná výhoda spočívá přitom především v jejím komplexním přístupu.

V následujícím přehledu jsou uvedeny volné parametry v pořadí, v jakém by měly být zpřesňovány:

1. kálový faktor S .
2. Koeficienty popisující nejvýše lineární pozadí, BK_0 a BK_1 .
3. Mřížové parametry $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Přesnost nalezení počátečních hodnot mřížových parametrů je kritická. Nejsou-li tyto hodnoty známy s dostatečnou přesností, klesá zpravidla hodnota škálového faktoru téměř k nule a iterační procedura konverguje k širokému a velice stabilnímu lokálnímu minimu. Požadovaná přesnost hodnot počátečních hodnot mřížových parametrů je na druhé straně vyvážena tím, že jejich výsledné hodnoty jsou určovány s nejvyšší přesností (až 0.01%).
4. Parametry popisující instrumentální aberace difraktometru, tj. vysunutí vzorku z polohy tečné k fokusační kružnici a posunutí “nuly” difraktometru. Tyto hodnoty by se neměly pro různé vzorky měřené na téže goniometru měnit. Jako počáteční hodnoty je možné buď použít výsledné hodnoty získané na jiném vzorku měřeném ve stejném experimentálním uspořádání, nebo začít zpřesňování s nulovými hodnotami obou parametrů. V tomto kroku se často počítá také hodnota parametru, který popisuje transparentci vzorku.
5. Koeficienty polynomu popisujícího pozadí vyššího než 1. řádu.
6. Parametr W ve vztahu pro šířky reflexí (rovnice 72). Vhodnou počáteční hodnotou je typická šířka v poloviční výšce, FWHM¹⁰.
7. Frakční souřadnice x, y, z nebo parametry popisující přednostní orientaci krystalitů G_1 a G_2 . Která sada parametrů se má počítat jako první, lze vyvodit z rozdílu pozorovaných a vypočtených intenzit reflexí difraktovaných na různých systémech krystalografických rovin.
8. Pravděpodobnosti obsazení bodových poloh N_i a atomové teplotní faktory B_i . Tyto parametry spolu silně korelují. Navíc přichází v úvahu jejich korelace s frakčními souřadnicemi. Za počáteční hodnoty se zpravidla bere $B_i = 0$ a $N_i = 1/N$, kde N je maximální počet bodových poloh v příslušné prostorové grupě (viz např. [20, 21]). Místo B_i se někdy počítá hodnota globálního teplotního faktoru B . Pro neúspěšný

¹⁰Full-width-at-half-maximum

model bývají příznačné záporné výsledné hodnoty teplotních faktorů (srov. s rovnicemi (52) a (54)) a hodnoty N_i větší než $1/N$. “Záporný” teplotní faktor bývá nejčastěji pozorován ve vzorcích s nedokonalým (prézním nebo nerovným) povrchem, ve kterých je měřená intenzita difraktovaného záření silně potlačena u nízkých difrakčních úhlů.

9. Parametry U a V popisující rozšíření difrakčních linií. Na začátku výpočtu je vhodné nechat hodnoty těchto parametrů neměnné (a nulové), zejména kvůli jejich vzájemné korelaci a korelaci s parametrem W .
10. Zcela nakonec se určují hodnoty anizotropních teplotních faktorů β .

2.4 Soubory vstupních dat

Počítačové implementace Rietveldovy metody pracují s několika soubory vstupních dat. Dva z nich jsou povinné: soubor naměřených intenzit a soubor obsahující všechny parametry strukturního modelu (viz tabulka 2.4).

Vstupní soubor uvedený v tabulce 2.4 obsahuje kromě řídicích parametrů programu a počátečních hodnot parametrů také kdy všech parametrů, které specifikují, zda se bude příslušný parametr zpřesňovat a jak velký smí být jeho přírůstek (tzv. relaxační člen).

Volné parametry strukturního modelu nejsou všechny navzájem nezávislé. V případě, že operace symetrie dané prostorové grupy předepisuje závislost některých volných parametrů (například závislost mřížových parametrů nebo anizotropních teplotních faktorů v látkách s vyšší symetrií), je třeba přidělit těmto parametrům stejný kd a tím i stejné hodnoty. Jaký druhý příklad uveďme struktury, ve kterých obsazují různé atomy substitučně stejné bodové polohy. V takovém případě je třeba aplikovat vazební podmínku na obsazovací čísla těchto atomů, která zaručí, že zvýšení pravděpodobnosti obsazení bodové polohy jedním z atomů bude kompenzováno snížením pravděpodobnosti obsazení stejné bodové polohy druhým atomem, tj. že celková pravděpodobnost obsazení bodové polohy zůstane stejná. Takovéto parametry jsou označeny stejnými kdy s různými znaménky.

TiN									
0	6	1	0	7	0	0			
1	0	1	0	0			NXT ISYM IRFL MRFL IDTL		
0	2	0	1	0	1		MAT ISTF LINT ISTK ILPR ICPL		
	1.5405			1.5443		.50	30.0 4.5 .8 .0	58.0	
3	.10	.95	.95	.95	.95				excluded regions
	.05		34.95						
	45.05		59.95						
	80.05		89.95						
	95.05		101.95						
	110.05		121.95						
	128.05		137.95						
	143.05		179.95						
3							number of parameters varied		
	-1.7858	.0000	.5318			-0.0024	ZER (.) DSP TSP		
	.00	.00	.00			.00			
	126.09	-48.11	52.56			-21.62	2.95	.00	
	.00	.00	.00			.00	.00	.00	
delta-TiN									
2		0		2		1.00	1.00	1.00	
F M 3 M									
Ti					Ti				
.500	.500	.500	.00000	.02083					x y z B N
.00	.00	.00	.00	.00	.00				
.00	.00	.00	.00	.00	.00				anisotropic B's
.00	.00	.00	.00	.00	.00				
N					N				
.000	.000	.000	.00000	.02083					x y z B N
.00	.00	.00	.00	.00	.00				
.00	.00	.00	.00	.00	.00				anisotropic B's
.00	.00	.00	.00	.00	.00				
	.4994E-02		.54297						scale, overall B
	11.00		31.00						
.07347		-.05006	.02071	.00	.00				U V W X Y
.00		.00	.00	.00	.00				
4.2289		4.2289	4.2289	90	90	90			a b c α β γ
21.00		21.00	21.00	.00	.00	.00			
-.85997		.00000	-.69728						G1 G2 P
.00		.00	.00						
1.63		.000	.000						mixing parameters: NA NB NC
.00		.00	.00						

Tabulka 6: Parametry strukturnho modelu tetragonlnho RuO₂

Reference

- [1] Valvoda, V., Polcarov, M, Luk, P.: Zklady struktturn analzy, UK Praha, 1992.
- [2] Mirkin, L.I.: Spravonik po rentgenostruktturnomu analizu polikristallov. Fizmatgiz, Moskva, 1961.
- [3] Berry, L.G. (ed.): Selected Powder Diffraction Data for Minerals, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1974.
- [4] Weissmann, S. (ed.): Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1978.
- [5] Selected Powder Diffraction Data for Forensic Materials, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1983.
- [6] Pearson, W.B.: A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Vol.1 London 1958, Vol.2 Oxford 1967.
- [7] Fiala, J.: Silikty, 31 (1987) 173–191.
- [8] Powder Diffraction File on CD–ROM, PDF–2, Database Sets 1–41, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1991.
- [9] Fiala, J.: J.Phys. D: Appl. Phys., 5 (1972) 1874.
- [10] Fiala, J.: J. Appl. Cryst., 9 (1976) 429.
- [11] Fiala, J.: Crystal Res. Technol., 17(5) (1982) 643.
- [12] Fiala, J.: Kristall und Technik, 12(5) (1977) 505.
- [13] Fiala, J.: Silikty, 29 (1985) 273.
- [14] Chung, F.H.: J. Appl. Cryst., 7 (1974) 519.
- [15] Chung, F.H.: J. Appl. Cryst., 7 (1974) 526.
- [16] Chung, F.H.: J. Appl. Cryst., 8 (1975) 17.
- [17] Rietveld, H.M.: Acta Crystallogr., 20 (1966) 508.

- [18] Rietveld, H.M.: *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) A228.
- [19] Young, R.A. (ed.): *The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press, 1993.
- [20] Henry, N.F.M., Lonsdale, K. (ed.): *International Tables for X-Ray Crystallography, Volume I*, IUCr, The Kynoch Press, Birmingham, 1952.
- [21] Hahn, T. (ed.): *International Tables for Crystallography, Volume A*, IUCr, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983.
- [22] Ibers, A.J., Hamilton, W.C. (ed.): *International Tables for X-Ray Crystallography, Volume IV*, IUCr, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [23] Willis, B.T.M., Pryor, A.W.: *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, 1975.

Obrázek 1: Vytvoření vektorové reprezentace difraktogramu. Jednotlivé položky pole \vec{x} nebo \vec{y}_i odpovídají intenzitám v jednotlivých úsecích.

Obrázek 2: Difrakční záznam neznámé směsi

Obrázek 3: Rozdílový difrakční záznam vypočtený pro směs α -Ti(N) a δ -TiN