

INFORMACE V PRÁŠKOVÉM DIFRAKTOGRAMU A JEHO ZPRACOVÁNÍ

Radomír Kužel

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 121 16 Praha 2, Ke Karlovu 5

Úvod

Tento příspěvek navazuje na loňský s názvem prášková difraktometrie [1] a je úvodem k dalším příspěvkům o práškové difrakci.

Metoda je informačně bohatá a experimentálně poměrně jednoduchá, odhlédneme-li od ceny zařízení. V [1] byly popsány tradiční i novější geometrie a uvedeno, pro které případy jsou vhodné. Vrátime se nyní ke zpracování difraktogramu.

Informace v práškovém difraktogramu

Jelikož každá krystalická fáze má svůj specifický difraktogram, je nejširší použití práškové difrakce v oblasti kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy. Difraktogram každé fáze je dále transformovaným obrazem její krystalové a reálné struktury. Jejich studium tvoří další hlavní směry aplikací této metody.

Polohy difrakčních maxim souvisí s geometrií krystalové mříže, s mřížovými parametry. Ty představují nejen základní strukturní parametry, ale jejich odchylky odrážejí také tzv. *reálnou strukturu* (stechiometrie, poruchy mříže, napětí). Znalost poloh a intenzit difrakčních linií dovoluje zpřesnit a v některých případech i určit *krystalovou strukturu*. Ze srovnání intenzit jednotlivých reflexí lze usuzovat na *přednostní orientaci* zrn – texturu. Z poklesu intenzit s rostoucím difrakčním úhlem je pak možné určit Debyeovy-Wallerovy faktory a tedy střední *kvadratické výchylky atomů*. Rozšíření difrakčních linií v sobě může nést informaci o malé *velikosti koherentně difrakčujících domén* – krystalitů a *vnitřních nehomogenních deformací*ch vyvolaných defekty mříže, zejména dislokacemi nebo tzv. napětím druhého druhu. Veškeré uvedené informace této nepřímé metody jsou přitom obsaženy v jediném difrakčním záznamu pro každou fázi.

Jaké parametry tedy můžeme definovat? Je to především *poloha píku* ve škále 2θ či d (to znamená ve škále reciprokého prostoru $s = 2 \sin \theta / \lambda$ tedy s_0). Dále je to *výška píku* I_0 nebo lépe jeho *integrální intenzita*:

$$I = \int_{s_1}^{s_2} I(s) ds,$$

kde se integruje v konečném oboru, kde spadnou chvosty na pozadí. Šířku můžeme charakterizovat *pološířkou* – šířka v polovině výšky (FWHM - full width at half of maximum) a *integrální šířkou* definovanou jako integrální intenzita dělená výškou maxima.

$$I / I_0.$$

Poměr pološířky a integrální šířky je citlivý ke tvaru difrakčního profilu. Tvar lze charakterizovat také *momenty*

$$M^n = \int_{s_1}^{s_2} I(s)(s - s_0)^n ds.$$

Je patrné, že nultý moment je roven integrální intenzitě, první těžišti a druhý varianci.

Konečně kompletní analýzu tvaru je vhodné provést ve Fourierově transformaci. Počítají se tedy *Fourierovy koeficienty* $C(n)$

$$I(s) = C(n) \exp(2 \pi i n s - s_0)$$

$$C(L) = \frac{1}{L} \int_{s_1}^{s_2} I(s) \exp[2 \pi i L(s - s_0)] ds$$

kde s je integrační obor.

Vyhodnocení difraktogramu

Vyhodnocení práškových difraktogramů se provádí zhruba dvěma způsoby. Jednak je to určení parametrů difrakčních profilů – poloh, intenzit, šířek, tvaru a jejich následná analýza a jednak modelování celého difraktogramu analytickou funkcí zahrnující řadu parametrů ideální a reálné krystalové struktury i parametry instrumentální a jejich určení nějakou optimalizační metodou („fitování“). Jde o modifikace tzv. Rietveldovy metody. K analýze lze použít plně automatické procedury či semi-manuální metody.

První přístup, *přímou analýzu*, je možné aplikovat pouze na dobře separované difrakční píky.

Ty je třeba především nalézt. Hledání je většinou zároveň spojeno s určením polohy, případně výšky píku. Dnes existuje řada sofistikovaných algoritmů [např. 2]. Je možné prostě hledat v souboru dat maxima snažit se jimi proložit např. Gaussovu funkci či parabolu, což lze provést analyticky (snadná algoritmizace pomocí známých koeficientů). Populární je Savitzkého-Golayova metoda. Spočívá ve využití druhých derivací, které jsou schopny odhalit i silně překryté píky a dávají i odhad pološířek. Na druhé straně numerické derivace drasticky zvyšují šum až k nepoužitelnosti dat. Proto je v metodě spojena při hledání derivace s vyhlazováním polynomy. Opět lze snadno využít známé koeficienty.

Po nalezení či zadání poloh píků je možné provést přímou analýzu. Může sestávat z několika kroků: separace pozadí, vyhlazení, korekce na úhlově závislé faktory (Lorentzův, polarizační, strukturní, TDS), odečtení komponenty K_2 např. jednoduchou Rachingerovou metodou, která má i sofistikovanější alternativy a vlastního určení výše uvedených parametrů. Všechny tyto kroky se provádějí většinou jen při kompletní profilové analýze.

V mnoha případech jsou jednotlivé difrakční profily více či méně překryté. Tato situace nastává pro silně defektní materiály nebo velmi jemné prášky, kdy jsou profily značně rozšířené. Dále se pravděpodobnost překryvu zvyšuje u látek s nižší symetrií či velkou elementární buňkou, které mají větší počet difrakcí v měřeném oboru. Značné problémy činí i difraktogramy směsí více látek. Speciálním případem jsou tenké vrstvy,

jejichž většinou značně široké difrakční linie se překrývají s píky od substrátu. Někdy nelze v záznamu ani změřit dobře pozadí. Za této situace je východiskem *aproximace difrakčních profilů vhodnými analytickými funkcemi* - "fitování".

V praxi se používá několik funkcí. Jako základní jsou známé dvě - *Gaussova* a *Lorentzova* (nazývaná též *Cauchyova*). První se vyznačuje širším zvonovitým píkem a rychle spadajícími chvosty, zatímco druhá ostřejším píkem a dlouhými chvosty. Ve většině případů však pro rtg difrakci nepostačují, protože jim právě chybí tvarový faktor. Proto se používají obecnější funkce a to především *Pearsonova (VII)*, která je v podstatě *Cauchyho* funkcí s obecným exponentem. Pravděpodobně nejoprávněnější je funkce *Voigtova* - konvoluce Gaussovy a Cauchyho funkce. Kvůli větší výpočetní náročnosti je však často dávána přednost tzv. *pseudo-Voigtově* funkci, což je prostý součet Gaussovy a Cauchyho funkce s volným parametrem vázícím obě složky. Méně se též používá *racionální lomená funkce*. Jsou uvedeny v Tabulce 1 ve tvaru zvýrazňujícím volné parametry. Obvykle se píší v normovaném tvaru tak, aby měly jednotkovou plochu a mohly se násobit strukturním faktorem. Uvedené funkce se použijí většinou pro obě složky dubletu a fituje se součet všech funkcí popisujících jednotlivé píky v měřeném segmentu difraktogramu. Přitom pro složku λ_2 se zpravidla nezavádí dodatečné volné parametry.

Pro výpočet - "fitování" se používá převážně metoda nelineárních nejmenších čtverců, kde se osvědčila Levenbergova-Marquardtova metoda. Někdy i Simplex či genetický algoritmus. Problémy s odhadem počátečních parametrů nejsou, jelikož profily vidíme. Obtíže ale někdy nastávají s jejich korelací (zejména výška pozadí a tvar). Příslušný program by v každém případě měl mít možnost fixace a svázání vybraných parametrů.

Často je potřebné korigovat instrumentální chyby. V případě konvenční práškové difrakce je to např. především vysunutí vzorku z osy goniometru. Pro určení správných *poloh* difrakčních linií lze instrumentální chyby většinou popsat jednoduchými analytickými funkcemi a výsledky tak korigovat, případně i s využitím interního či externího standardu. Při analýze *rozšíření* je však nutné uvážit, že měřený profil (h) je konvolucí profilu instrumentálního (g) a čistého fyzikálního (f) a provádět tedy dekonvoluci [3] a nebo konvoluci v případě modelování. Tento druhý přístup se stává stále oblíbenějším. Obchází totiž problémy s dekonvolucí. Znamená v podstatě to, že se fituje konvoluční funkce, z níž známe instrumentální část změřenou na standardu či spočtenou a aproximaci např. výše uvedenými funkcemi užijeme jen na fyzikální část.

Metoda "fitování" je stále populárnější. Stačí k ní obyčejné PC. Má několik variant. Jistě nejpopulárnější je *Rietveldova metoda*. To znamená snaha nafitovat celý záznam najednou a určit všechny parametry. Je populární a vypadá na první pohled jednoduše a pohodlně. Metodě jsou věnovány další příspěvky [4, 5]. Parametry funkce popisující celý záznam lze rozdělit do několika skupin - parametry strukturní (mřížové parametry, polohy atomů, teplotní faktory), profilové (šířky a tvar), instrumentální (např. vyosení vzorku, posuv nuly) a parametry zahrnující vliv reálné struktury vzorku (kromě profilových) jako

Tabulka 1. Funkce používané k aproximaci difrakčních profilů.

Funkce	Parametry: A_1 ... výška píku, A_2 ... poloha píku, A_3 ... souvisí s pološířkou, A_4 ... tvarový parametr
Cauch (Lorentz)	$C(x) = \frac{A_1}{(1 - A_3(x - A_2)^2)}$
Gauchy2	$C^2(x) = (C(x))^2$
Gauss	$G(x) = A_1 \exp[-A_3(x - A_2)^2]$
Pearson VII	$P(x) = \frac{A_1}{(1 - A_3(x - A_2)^2)^{A_4}}$
Voigt	$V(x) = C(x) * G(x)$
pseudo-Voigt	$pV(x) = A_4 G(x) + (1 - A_4) C(x)$
Racionální lomená	$R(x) = \frac{A_1}{1 - A_3(x - A_2)^2 - A_4(x - A_2)^4}$

textura a drsnost povrchu a konečně i faktor škálový. Představa, že je možné hned zároveň nafitovat všechny je však většinou hodně naivní.

Známých rietveldovských programů je několik - např. Fullprof, GSAS, DBWS, Rietica, FOX. Všechny jsou primárně zaměřeny na rafinace krystalových struktur a další faktory související s reálnou strukturou fungují spíše jako korekce. S postupující dobou ale sílí snaha zabudovat do popisu realističtější modely. Zatím převládají fenomenologické, v lepším případě takové, které zahrnují i anizotropii reálné struktury čili šířek a tvarů difrakcí.

Celý záznam je možné fitovat i bez vztahu ke strukturním parametrům. S tímto přístupem přišel poprvé Toraya [6].

Druhá skupina programů vychází naopak ze snahy fitovat především profilové parametry spojené s reálnou strukturou. Jako první navrhl tento postup Houska [7]. Nyní jsou mikrostrukturní modely zahrnuty do programů PM2000 a MWFIT (odkazy v 8). Oba programy zatím ale naopak víceméně pomíjejí krystalovou strukturu.

Jediným programem, který se snaží vcelku vyčerpávajícím způsobem integrovat rafinaci krystalové struktury i reálné struktury včetně makroskopických napětí a textury je MAUD od Luca Lutterotih [9].

1. R. Kužel, D. Rafaja, *Materials Structure* **9** (2002), 6-8.
2. P. Ondruš, *Materials Structure* **10** (2003), toto číslo.
3. M. Čerňanský, *Materials Structure* **10** (2003), toto číslo.
4. R. Černý, *Materials Structure* **10** (2003), toto číslo.
5. S. Daniš, *Materials Structure* **10** (2003), toto číslo.
6. H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 351-358, **19** (1986) 440-447, **21** (1988) 192-196.
7. T. Adler, C. R. Houska, *J. Appl. Phys.* **50**(5) (1979) 3282.
8. R. Kužel, *Materials Structure* **10** (2003), toto číslo.
9. <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud/>.