

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

Univerzitní studijní program



*DIFFRACplus TOPAS, software pro profilovou a strukturní analýzu
práškových difrakčních dat*

*DIFFRACplus TOPAS, TOPAS: General Profile and Structure Analysis
Software for Powder Diffraction Data*

Student: Herman Lukáš
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.
Datum odevzdání: 19. 8. 2016

Ostrava 2016

Zadání bakalářské práce

Student: **Lukáš Herman**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: DIFFRACplus TOPAS, software pro profilovou a strukturní analýzu
práškových difrakčních dat
DIFFRACplus TOPAS, TOPAS: General Profile and Structure Analysis
Software for Powder Diffraction Data

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Předmětem bakalářské práce bude se seznámit se softwarem pro profilovou a strukturní analýzu
práškových difrakčních dat pomocí Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy.

Bakalářská práce bude ve své první části pojednávat o významu profilové a strukturní analýzy
práškových difrakčních dat. Teoretická část bude obsahovat shrnutí principů krystalografie a
strukturní analýzy včetně Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy. V praktické části se
student seznámí s DIFFRACplus TOPAS, softwarem pro profilovou a strukturní analýzu
práškových difrakčních dat a aplikuje uvedený software na vybrané vzorky.

Seznam doporučené odborné literatury:

JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. Analýza látek rentgenovými paprsky. 1. vyd.
Praha: SNTL, 1970, 257 s., [2] příl. Moderní metody v chemické laboratoři.

GUINEBRETIERE, Rene. X-ray diffraction by polycrystalline materials. Newport Beach, CA: ISTE, 2007,
xxxii, 351 p. ISBN 19-052-0921-5.


VALVODA, Václav, Milena POLCAROVÁ a Pavel LUKÁČ. Základy strukturní analýzy. 1. vyd. Praha:
Univerzita Karlova, c1992, 489 s. ISBN 80-706-6648-X.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2015

Datum odevzdání: 22.08.2016



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium



Místo přísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením
vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 17. 8. 2016



Herman Lukáš

Prohlašuji, že

- jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu,
- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo,
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3),
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO,
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona,
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 17. 8. 2016



Herman Lukáš

Adresa trvalého pobytu studenta:

Jilemnického 71/4, 736 01, Havířov - Město

Abstrakt

Bakalářská práce se zaměřuje na seznámení se softwarem DIFFRAC.SUITE TOPAS, který je efektivním nástrojem rentgenové difrakce k řešení kvalitativních a kvantitativních analýz chemických směsí. V rámci seznámení se se softwarem byla provedena analýza uranové rudy a vzorku kaolinit/ZnO, při které byly identifikovány fáze obou směsí. Při řešení byl použit tutoriál, který je k softwaru přiložen. Tento tutoriál byl také přeložen a přepracován do českého jazyka. V případě vzorku kaolinit/ZnO poskytla analýza hodnoty hmotnostních zlomků ZnO 50,37 % a 49,17 %. V případě vzorku uranové rudy byl hmotnostní zlomek uraninitu, což je hlavní uranová ruda, 0,30 %.

Klíčová slova: Topas, Rietveldova metoda, rentgenová difrakce, uranová ruda, kaolinit/ZnO.

Abstract

This bachelor thesis focuses on familiarization with the software DIFFRAC.SUITE TOPAS, which is an effective X-ray diffraction tool used to carry out qualitative and quantitative analyses of chemical mixtures. Within familiarization with the software, analyses of uranium ore and a kaolinite/ZnO sample were carried out. Phases of both mixtures were identified in the analyses. A tutorial enclosed with the software was used in the process of analyses. This tutorial was also translated and rewritten into the Czech language. The analysis showed mass fraction values of 50.37% and 49.17% for the kaolinite/ZnO sample. In the case of uranium ore sample, the mass fraction value of uraninite (the main uranium ore) was 0.30%.

Keywords: Topas, Rietveld method, X-ray diffraction, uranium ore, kaolinite/ZnO.

Bibliografická citace

HERMAN, L. *DIFFRACplus TOPAS, software pro profilovou a strukturní analýzu práškových difrakčních dat*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Počet stran: 53

Poděkování

Tato bakalářská práce vznikla v návaznosti na mezinárodní projekt H2020 MG3.1 LOWBRASYS - a LOW enviromental impact BRAke SYStem (č. 636592) v rámci programu Horizon 2020. Tato práce byla financována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu SGS "Využití nových fylosilikátů pro přípravu funkčních nanostruktur" (SP2016/63). V rámci projektu mi bylo také umožněno zúčastnit se mezinárodní konference zaměřené na téma rentgenové difrakce s názvem EDPIC15, za což jsem moc vděčný.

V první řadě bych chtěl poděkovat Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph. D. za trpělivost, pomoc při přípravě, kontrole a za všechny čas strávený tvorbou této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Dr. Ing. Daliborovi Matýskovi za to, že mi představil software Topas, za cenné rady a za každou hodinu, kterou se mnou strávil prací na mé bakalářské práce.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat také své manželce za vytrvalou podporu při studiu.

Obsah

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1. Historický úvod	2
2.2. Rentgenové záření	6
2.2.1. Vznik a vlastnosti rentgenových paprsků	6
2.2.2. Zdroje rentgenového záření	6
2.2.3. Druhy rentgenového záření	7
2.2.4. Interakce rentgenového záření s hmotou	10
2.2.5. Monochromatizace	14
2.2.6. Detektory rentgenového záření	17
2.3. Difrakce rentgenového záření	19
2.3.1. Vnitřní stavba krystalů	20
2.3.2. Reciproká mřížka	20
2.3.3. Laueho vztahy	21
2.3.4. Ewaldova konstrukce	24
2.3.5. Intenzita difraktovaných paprsků	26
2.4. Metody rentgenové difrakce	27
2.4.1. Monokrystalové metody	27
2.4.2. Práškové metody	30
2.5. Rietveldova metoda	35
3. Praktická část	37
3.1. DIFFRAC.SUITE TOPAS	37
3.1.1. Fitování jediné difrakční linie	38
3.1.2. Rietveldova kvantitativní analýza chemické směsi známých fází	40
3.1.3. Kvantitativní fázová analýza vzorků kaolinit/ZnO	45
3.1.4. Kvantitativní fázová analýza uranové rudy z Dolní Rožínky	47
4. Závěr	49
5. Zdroje	50

1. Úvod

Podrobná znalost materiálů je nezbytná pro fungování naší technologické společnosti. Jde například o polovodiče v elektronickém průmyslu, zeolity jako katalyzátory v petrochemickém průmyslu nebo keramické materiály v medicíně a inženýrství. V blízké budoucnosti se budeme jistě také častěji setkávat se supravodiči s vysokou tepelnou odolností v elektrotechnickém inženýrství. V nanotechnologii se nejnovější výzkumy věnují trojrozměrné komunikaci, bateriím na vzduch, či využití tepelných ztrát z počítačů k vytápění budov.

Abychom mohli vlastnostem materiálů dobře rozumět a tyto vlastnosti vylepšovat, je třeba znát jejich atomovou strukturu. Velmi efektivní metoda je bezesporu neutronová a rentgenová difrakce. Difrakce monokrystalu, při které je potřeba relativně velký krystal, nám poskytuje nepřehledné množství dat, ze kterého je možné zjistit atomovou strukturu. Problém ale spočívá v tom, že v drtivé většině případů nelze z daného materiálu vytvořit dostatečně velký monokrystal. Musí proto dojít k využití práškové rentgenové difrakce, které se bude tato bakalářská práce věnovat. Pro nanotechnologii je fundamentální znát parametry, rozměry, a také orientaci jednotlivých krystalů zkoumané látky. Prášková rentgenová difrakce představuje přízřebivou metodu, která mimo jiné právě tyto informace poskytuje.

Praktická část bakalářské práce se bude věnovat seznámení se softwarem DIFFRAC.SUITE TOPAS, což je velmi účinný nástroj k provádění kvantitativní a kvalitativní fázové analýzy. Fázová analýza je jedna z forem zkoušení materiálu, kterou se zjišťuje, z jakých fází je materiál složen (kvalitativní analýza) a jaké je poměrné zastoupení jednotlivých fází ve zkoušeném materiálu (kvantitativní analýza). Fázová analýza je tedy nástrojem zjišťování fázového složení materiálu, na rozdíl od elementární analýzy, jejíž předmětem je zjišťování prvkového složení. V rámci praktické části bude vypracován stručný český tutoriál, který se bude věnovat fitování jediné difrakční linie a kvantitativní analýze chemické směsi známých fází. V závěru pak bude provedena kvantitativní analýza uranové rudy a vzorku kaolinit/ZnO.

V rámci přípravy na bakalářskou práci jsem se zúčastnil mezinárodní konference EPDIC15, která byla zaměřena právě na práškovou rentgenovou difrakci. Na konferenci proběhlo také několik workshopů, které se věnovaly softwaru TOPAS, což bylo obrovským přínosem.

2. Teoretická část

2.1. Historický úvod

Při vývoji analytických metod vznikla přirozená potřeba vyvinout takovou metodiku, která by umožnila analýzu dané látky bez její destrukce. Na základě této potřeby došlo již v 19. století k rozvoji optických a krystalografických metod, které umožňovaly měřit index lomu, optický charakter krystalických látek a úhel mezi plochami krystalu. Ke skutečnému zvratu došlo v roce 1895, kdy Wilhelm Conrad Röntgen dne 8. listopadu během experimentů s různými druhy katodových trubice nezáměrně objevil nový druh záření. Šťastnou náhodou byla poblíž Crookovi trubice lepenka, která byla pokryta fluorescenčním materiálem a během experimentu se viditelně rozzářila. Ihned po tomto objevu byla provedena velká řada studií a experimentů, nutno však říci, že většina z nich dopadla neúspěšně.

V listopadu roku 1896 pořádal irský matematik, teolog, politik a fyzik George Gabriel Stokes přednášku před Cambridgskou filosofickou společností, kde vysvětlil některé základní vlastnosti rentgenového záření. Je dobré uvědomit si, že vědecký svět ještě ke konci 19. století nevěděl o existenci elektronů, a proto bylo studium vzniku rentgenového záření obtížné. V roce 1897 vydal Thompson článek, který je považován za velmi důležitý krok v procesu objevování elektronu. Všiml si, že katodové záření může být odkloněno elektrickým polem, což ho vedlo k závěru, že je toto záření způsobeno pohybem nabitých částic. Ustanovil také poměr náboje a hmotnosti, přičemž zjistil, že tento poměr je nezávislý na povaze plynu uvnitř trubice, a ustanovil tak elektrony jako jedny ze základních stavebních částic atomu [1].

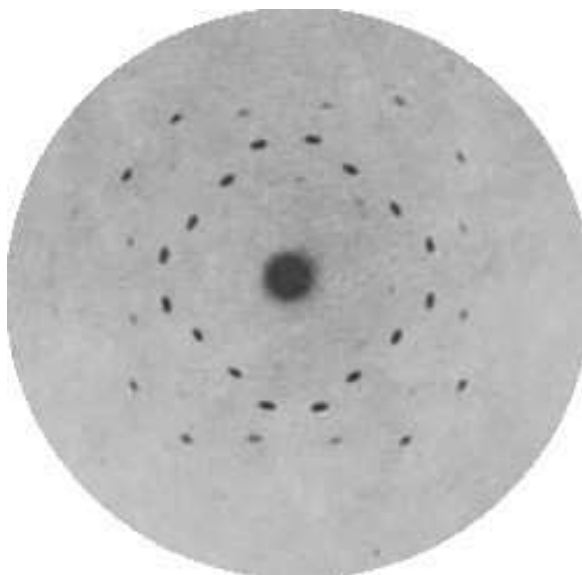
K dalšímu důležitému objevu došlo, když byla použita plynová komora k ionizaci plynů rentgenovým zářením a následným měřením elektrického náboje takto vzniklých elektronů. Tento pokus ukázal, že elektrony odpovídají jen velmi malé části celkové hmotnosti atomu [2]. Důkazy o ionizaci plynu rentgenovými paprsky rychle vedly k vytvoření přístrojů, které kvantitativně měřily velikost intenzity. Tyto přístroje dovolily vědcům detailně studovat interakce s pevnými látkami, což přirozeně vedlo ke kvantitativní analýze rozptylu a poté také k difrakci.

Počátky rentgenové difrakce

Zatímco se někteří věnovali studiu povahy sekundárního rentgenového záření, jiní se začali zabývat difrakcí na velmi tenkých štěrbinách. Tyto pokusy měly dva hlavní cíle: dokázat, že rentgenové paprsky jsou vlny, čímž bylo možno změřit jejich vlnovou délku. Záhy se povedlo pozorovat Fresnelovu difrakci, čímž bylo možno změřením mezer mezi Fresnelovými kruhy

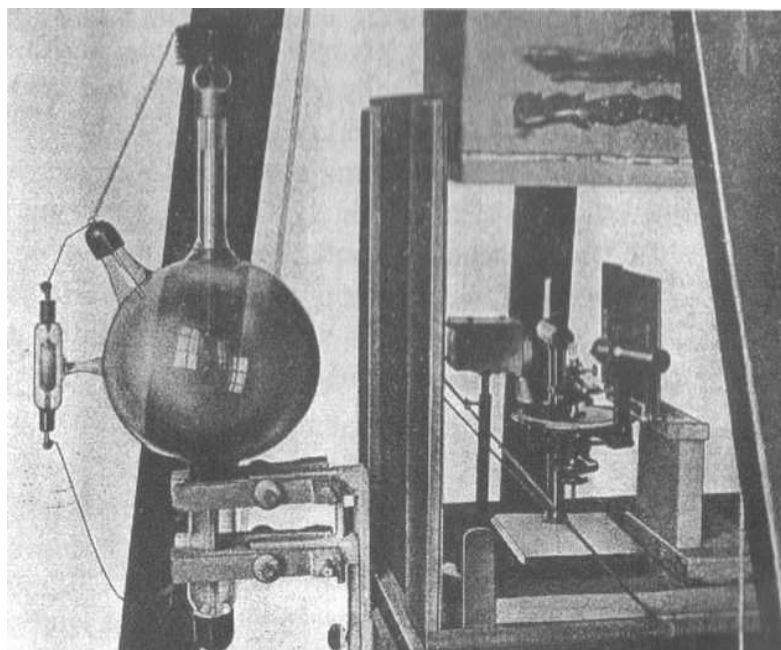
kvantitativně odhadnout vlnovou délku rentgenového záření. První odhady vlnové délky se pohybovaly kolem 1 Å.

V roce 1910 započala studie interakce elektromagnetických vln na periodických dipólových strukturách. Předpokládalo se, že krystaly jsou periodické 3D seskupení atomů, a tudíž byly konzultovány možné důsledky těchto skutečností. Byly provedeny pokusy, které sledovaly interferenci rozptýlených rentgenových paprsků na monokrystalu. K velmi důležitému momentu došlo 21. dubna 1912, kdy proběhl pod vedením Laueho historicky první úspěšný pokus demonstrující rentgenovou difrakci na monokrystalu síranu zinečnatého. Zařízení, které bylo tenkrát sestrojeno a použito se skládalo z Crookovi trubice, jakožto zdroje rentgenového záření, držáku, štěrbinu a fotografického filmu, který byl umístěn za monokrystalem (Viz obrázek 2).



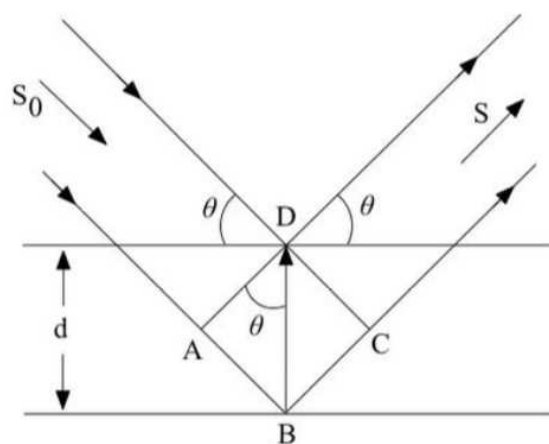
Obr. 1: Lauegram monokrystalu síranu zinečnatého [3].

Tímto významným objevem byl položen základ několika nových vědních disciplín, jež silně zasáhly do vývoje našich představ o hmotě. Vznikl nový vědní obor – Strukturní krystalografie, jejíž hlavní zásluhou je nejen objasnění vnitřní struktury krystalů, ale také přesné měření vlnové délky rentgenového záření. Záhy po tomto objevu vydal Laue několik článků o tzv. „Laueho relacích“ a ukázal, že místa difrakce jsou rozprostřeny podél kónických křivek. Netrvalo dlouho a pokus se dočkal náležitého uznání.



Obr. 2: Friedrichův, Knippingův a Laueův difraktometr [4].

Bragg, který až dosud zastával částicovou teorii rentgenového záření, okamžitě pochopil, že výsledky interpretovány Lauem byly konsistentní s vlnovou představou rentgenového záření a byly by jen velmi těžko vysvětlitelné částicovou teorií. Na závěr prohlásil, že nezáleží na tom dokázat, zda je rentgenové záření vlnové, či částicové povahy, ale naopak je důležité vypracovat teorii, která oba pohledy zkombinuje. V listopadu téhož roku pak vyslovil W. L. Bragg, syn W. H. Bragga, hypotézu, která říká, že odražené vlny mohou interferovat pouze, pokud je splněna podmínka $n\lambda = 2d\sin\theta$, čímž W. L. Bragg vyslovil fundamentální zákon rentgenové difrakce. K difrakci dojde právě tehdy, když se paprsek odražený od jedné roviny zpozdí vůči paprsku odraženému od vedlejší roviny o celý násobek jeho vlnové délky, kde n je řád reflexe.



Obr. 3: Schématický náčrt Braggova zákona [5].

$$DB = d,$$

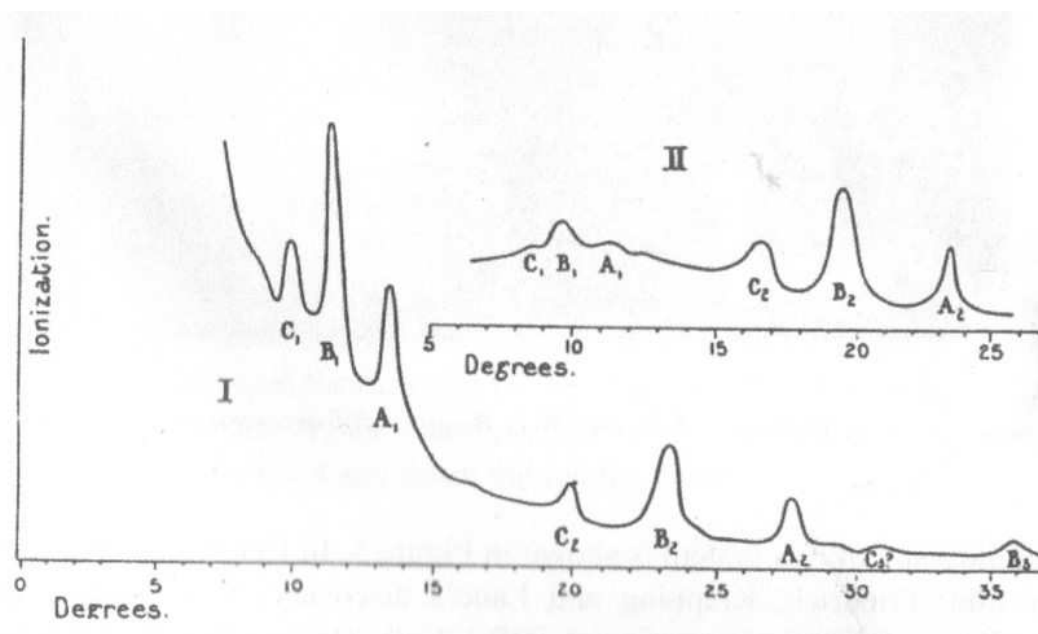
$$AB = DB \sin \theta = d \sin \theta,$$

$$BC = DB \sin \theta = d \sin \theta,$$

$$(AB + BC) = 2d \sin \theta = n\lambda \text{ (Braggova rovnice),}$$

kde d je mezivzrostová vzdálenost, n je řád reflexe a θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s krystalovou rovinou.

Krátce poté Bragg sestrojil svůj vlastní difraktometr, který se od Laueho difraktometru značně lišil a fotografické filmy byly záhy vyměněny za ionizační detektory. Brzy začalo být zřejmé, že nejintenzivnější byl odraz od roviny, která obsahovala nejvíce atomů. Maximální intenzita byla pozorována, když úhel, který udává pozici detektoru, je roven dvojnásobku úhlu dopadajícího paprsku. Na základě těchto znalostí bylo možno vytvořit difrakční záznam – difraktogram, krystalu NaCl, který je možno vidět na obrázku 4. Bylo použito uspořádání, kde jsou referenčně měřeny roviny rovnoběžné s povrchem. Principem je, že se současně mění úhel detektoru i emitoru rentgenového záření. Toto uspořádání vešlo do podvědomí jako Bragg-Brentanovo.



Obr. 4: Difraktogramy vytvořené W. H. Braggem a W. L. Braggem na krystalu NaCl, I: Podél (100) roviny, II: podél (111) roviny [6].

Zatímco se mnoho teoretických a praktických studií zabývalo rentgenovou difrakcí na monokrystalu, další vědci začali studovat difrakční vzorce, které vznikají při difrakci na vzorku, který se skládá z mnoha malých krystalů. Debye a Scherrer v Německu a Hull

v USA ozařovali cylindrickou polykrystalickou látku rentgenovými paprsky a pozorovali difrakční oblouky na cylindrickém filmu, který byl umístěn okolo vzorku. Za pomoci Braggovy rovnice dokázali určit mezirovinnou vzdálenost. Studie také napomohly rozšířit obor rentgenové difrakce, protože tyto techniky mohly být použity také na mnohem běžnější materiály než jsou monokrystaly.

2.2. Rentgenové záření

2.2.1. Vznik a vlastností rentgenových paprsků

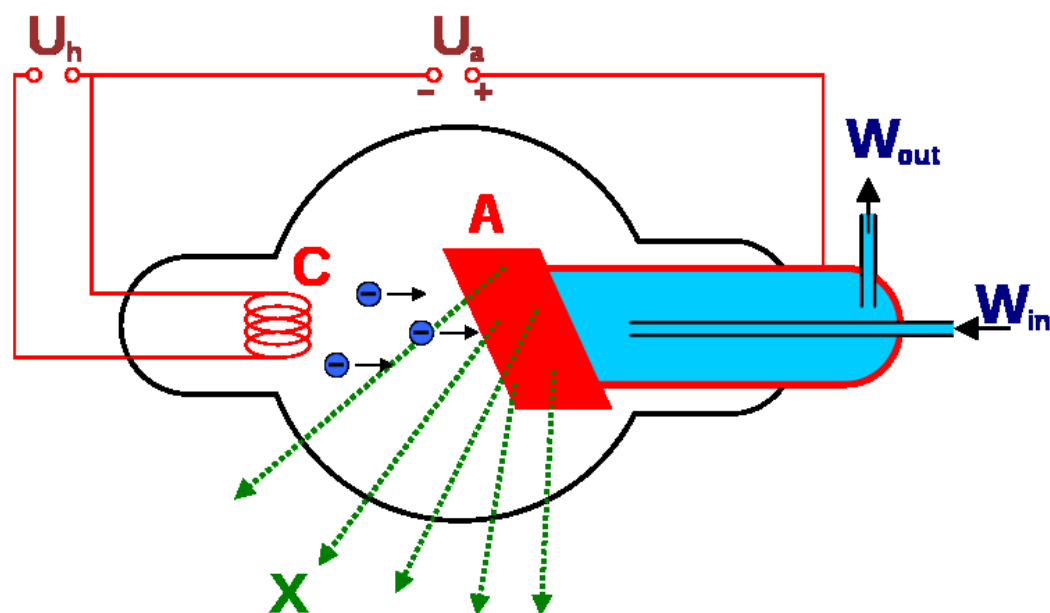
Rentgenovými paprsky nazýváme transversální elektromagnetické kmity o vlnové délce řádově tisíckrát kratší než viditelné světlo. Jejich vlnová délka se pohybuje v řádech angströmů ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Vznikají při prudkém zabrzdění rychlého toku elektronů na hmotné překážce a jejich primárním zdrojem je rentgenová trubice, která obsahuje dvě elektrody, mezi nimiž je udržován vysoký potenciálový rozdíl v řádech desítek tisíců voltů. Elektrony dopadají v důsledku svého negativního náboje na kladně nabitou elektrodu a jedním z výsledků této srážky je vznik rentgenového záření. Stejně jako v případě jiných elektromagnetických záření se dá i na rentgenové záření dívat dvojím pohledem. Tato skutečnost se nazývá vlnově-korpuskulární dualismus, což je vlastnost mikrosvěta, která nemá v makrosvětě obdoby.

Při studiu záření černého tělesa vyslovil německý fyzik Max Planck hypotézu, že černé těleso může vyzařovat a přijímat energii E jen v určitých kvantech, násobcích frekvence f pohlcovaného, respektive vyzařovaného elektromagnetického záření. energii lze vyjádřit jako $E = hf$, přičemž h je *Planckova konstanta* a f je frekvence záření rovná $\frac{c}{\lambda}$, kde c je rychlost světla. Úplnou intenzitu rentgenového záření je tedy možno vyjádřit vztahem $\int I(\lambda)d\lambda$ nebo $\int N_f h\nu d\nu$, kde N_f je počet fotonů o frekvenci f [7].

2.2.2. Zdroje rentgenového záření

Nejčastějším zdrojem rentgenového záření jsou rentgenové trubice, které převádějí vloženou elektrickou energii na rentgenové záření. Účinnost procesu je i dnes stále malá a pohybuje se kolem 2 %. Rentgenové trubice se skládají z anody a katody, přičemž katodu tvoří nejčastěji žhavená wolframová spirála, která termoemisí uvolňuje elektrony. Proti katodě je umístěná anoda, kterou představuje kovová destička nejčastěji vyrobená z mědi, molybdenu, kobaltu, železa nebo chromu. Mezi elektrodami je udržován vysoký potenciálový rozdíl, jímž se elektrony emitované katodou urychlí a dopadnou na anodu. Vnitřek trubice musí být vakuován. Udržováním vysokého napětí (obvykle 30 – 150 kV) se ustálí elektrický proud

v trubici a rentgenové spektrum poté závisí nejen na urychlovacím napětí, ale také na materiálu anody. Jedním z druhů rentgenové trubice je trubice Coolidgeova.



Obr. 5: Schéma vodou chlazené Coolidgeovy trubice [8].

Kromě klasických rentgenek se jako zdroje rentgenového záření používají rotující anodové trubice, mikrofokusační rentgenové trubice, rentgenové lasery a synchrotrony. Rentgenový laser, je laser, který emituje fotony ve spektrálním regionu rentgenového záření pomocí undulátoru nebo plasmu [9].

Při porovnávání zdrojů rentgenového záření je důležitým měřitelným faktorem *brilliance* [10]. *Brilliance* bere v potaz počet fotonů vytvořených za sekundu, úhlovou divergenci fotonů, plochu průřezu záření a počet fotonů, které se svou vlnovou délkou liší maximálně o 0,1 % od požadované vlnové délky (BW z anglického slova *bandwidth*). Výsledná rovnice pak má tvar:

$$Brilliance = \frac{\text{počet fotonů } (N)}{\text{sec} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0,1\% BW}$$

Rovnice nám říká, že čím větší *brilliance*, tím více fotonů o dané vlnové délce a směru je koncentrováno do jednoho bodu za jednotku času a tím je zdroj rentgenového záření účinnější.

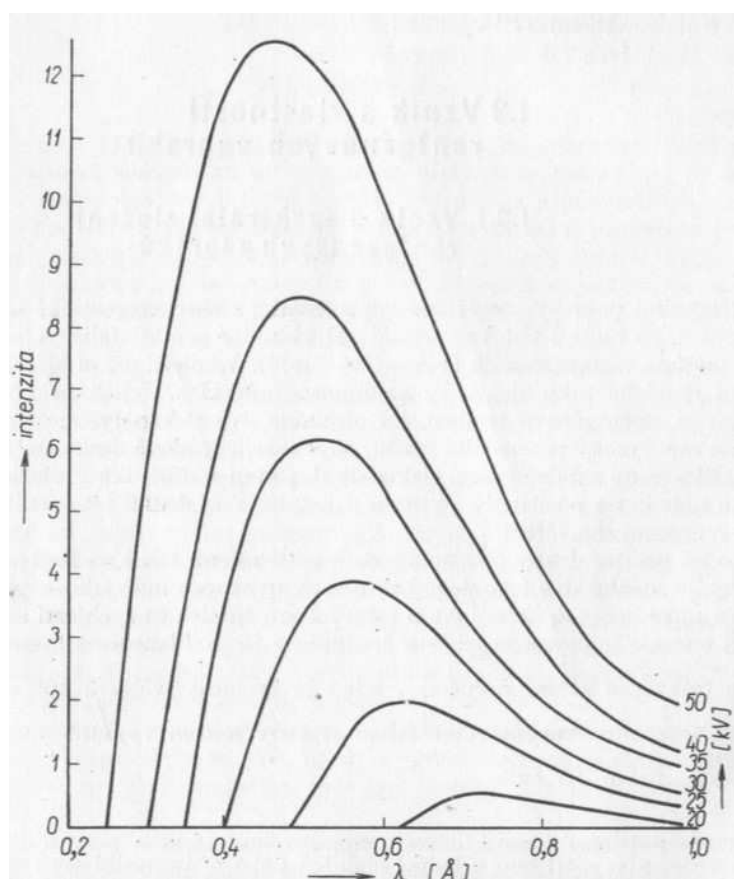
2.2.3. Druhy rentgenového záření

Při studiu spektrálního složení rentgenového záření jsou brány v úvahu zejména vlastnosti vyplývající z jeho vlnové povahy. Spektrum rentgenových paprsků je tvořeno v podstatě dvěma složkami – spojitým zářením (*Bremsstrahlung*) a zářením charakteristickým.

Spojité záření

Spojité záření (*brzdné záření*, *Bremsstrahlung*) je elektromagnetické záření, které vzniká zpomalováním nabitě částice, při odrazu od jiné nabitě částice, což je typické pro elektron v atomovém obalu. Pohybující se částice ztrácí kinetickou energii, která se vyzáří ve formě fotonu, čímž se splní podmínka zákona zachování energie. Takto vzniklé spektrum je spojité. Záření nabývá na intenzitě a píky se posouvají k vyšším frekvencím při zvětšující se energii urychlených částic. Rozložení intenzity spojitěho záření je možno vidět na obrázku 6.

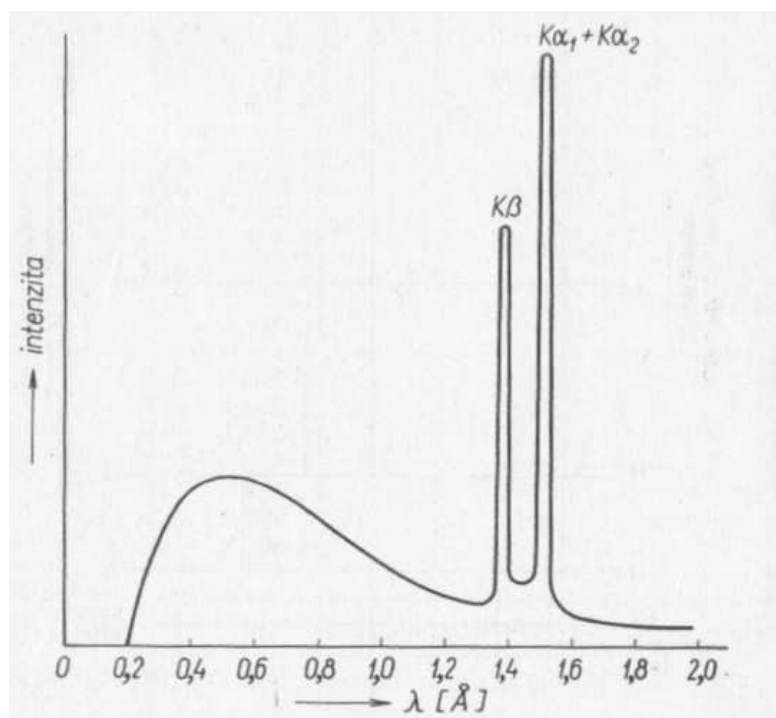
Obecně lze říci, že Bremsstrahlung, neboli brzdné záření, je libovolné záření, které vzniklo zpomalením nabitě částice, do čehož spadá také záření vzniklé v synchrotronu a emise elektronů a pozitronů během β rozpadu. V užším slova smyslu je však tohoto termínu využíváno především v souvislosti se zářením vznikajícím zpomalováním elektronů.



Obr. 6: Rozložení intenzity spojitěho záření wolframu při různých hodnotách napětí v rentgenové trubici [11].

Charakteristické záření

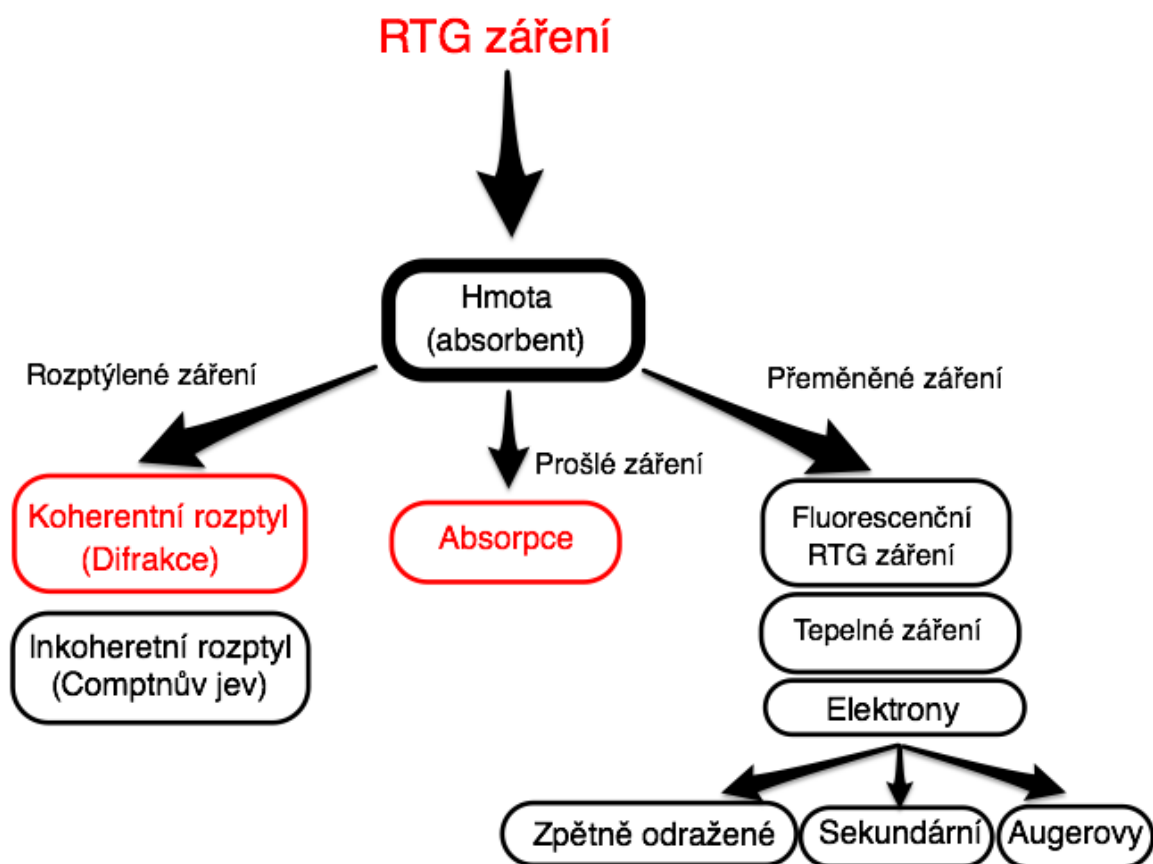
Charakteristické záření je emitováno, pokud elektrony z vnějších slupek zaplní vakanci ve vnitřní slupce a tím vyzáří foton rentgenové záření, které je charakteristické pro daný prvek. Charakteristické rentgenové záření bylo objeveno Charlesem Gloverem Barklou v roce 1909 a později za tento objev získal Nobelovu cenu. K produkci charakteristického záření dochází tehdy, když je prvek bombardován vysokoenergetickými částicemi, což mohou být fotony, elektrony nebo ionty (například protony). Když dopadající částice treffi navázaný elektron v atomu, elektron je vyražen z vnitřní slupky a zanechá atom s energetickou vakancí, také známou jako „díra“. Elektrony z vnějších slupek, které vakanci zaplní, emitují kvantovanou energii ve formě fotonů. Hodnota energie těchto fotonů je rovna rozdílu energií elektronových stavů. Každý prvek má unikátní set energií elektronových stavů, a tudíž zaplnění vakance z vyššího do nižšího stavu produkuje rentgenové záření o frekvenci, jež je unikátní pro daný prvek. Jednotlivé slupky elektronového obalu tvoří elektrony se stejným kvantovým číslem n . Slupky jsou označeny písmeny. Pro $n = 1$ je to písmeno K, pro $n = 2$ písmeno L, pro $n = 3$ písmeno M, atd. Charakteristické záření K mědi, které je zobrazeno na obrázku 7, obsahuje dva ostré píky. Pík $K\alpha$ vzniká, když elektron ze slupky L přejde do slupky K. Elektron, který přejde ze slupky M do slupky K, emituje záření, které se nazývá $K\beta$. Přechody do slupky L se nazývají buď $L\alpha$, nebo $L\beta$ podle toho, zda dojde k přechodu do slupky L ze slupky M nebo ze slupky N.



Obr. 7: Charakteristické záření K mědi [13].

2.2.4. Interakce rentgenového záření s hmotou

Vzájemné působení rentgenových paprsků s hmotou je mnohostranný děj, který je schematicky znázorněn na obrázku 8. Ze schématu vyplývá, že při průchodu rentgenového záření hmotou část fotonů projde, část se rozptýlí a část se změní v jiné druhy energie. Výsledkem interakce jsou tři druhy sekundárního záření: koherentní, inkoherentní a fluorescenční. Sekundární záření může být dále příčinou vzniku záření terciálního. Vliv tohoto záření je však podstatně menší [14].



Obr. 8: Interakce rentgenového záření s hmotou.

Koherentní záření

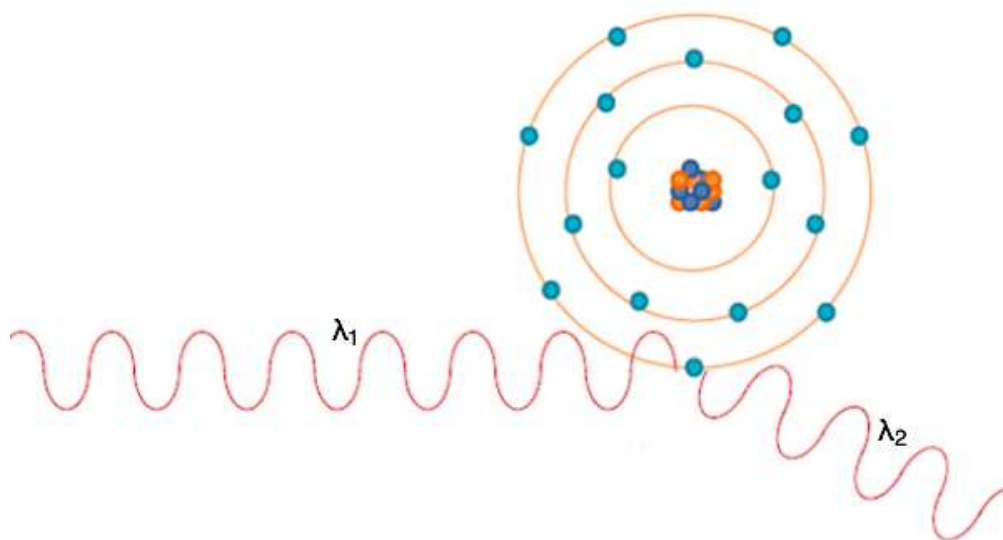
Jestliže foton rentgenového záření po průchodu hmotou mění svou dráhu, ale ne svou energii, jedná se koherentní záření. Při rozptylu dopadne vlna primárního záření na atomy v krystalu. Jádra atomů zůstanou vzhledem ke své hmotnosti v klidu, ale elektrony jsou rozkmitány se stejnou frekvencí, jako je frekvence primárního záření, a stávají se zdrojem sekundárního záření. Vlnová délka sekundárního záření je shodná s vlnovou délkou primárního

záření. Tento typ rozptylu se nazývá koherentní (pružný) rozptyl. Energie fotonů zároveň není dostatečná k vyražení elektronů z jejich energetických hladin.

Rozptyl rentgenového záření je silně závislý na hustotě elektronů v krystalu. Protože energie rentgenového záření je o poznání vyšší, než je valenční energie elektronů, rozptyl může být popsán pomocí Thomsonova modelu interakce elektromagnetického záření s volným elektronem. Tento model je také obecně přijímán k popisu polarizace rozptýleného záření. Lze tedy ukázat, že intenzita záření rozptýleného volným elektronem pod úhlem 2θ k dopadajícímu záření ve vzdálenosti r od elektronu je podle Thomsonova vzorce rovna:

$$I_e = I_0 - \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2},$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, tj. energie procházející za vteřinu jedním cm^2 , e je náboj elektronu, m je hmotnost elektronu a c rychlost světla. Za pomoci Thomsonova vzorce je také možné jednoduše osvětlit skutečnost, že se koherentní rozptyl týká skoro výhradně elektronů, neboť intenzita daná jádrem je díky hmotnosti jádra zcela zanedbatelná.



Obr. 9: Koherentní (Thomsonův) rozptyl [15].

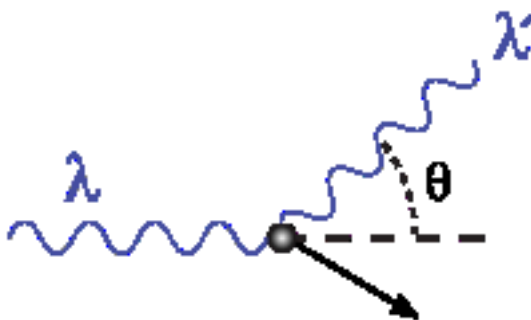
Inkoherentní rozptyl

V případě, že rentgenový foton po průchodu hmotou změní svou dráhu a současně změní i svou energii, jedná se inkoherentní (nekoherentní) rozptyl. Výsledek této interakce je pokles energie (zvýšení vlnové délky) fotonu, což je popsáno jako Comptonův jev. Hodnotě, o kterou se vlnová délka fotonu změní, se říká Comptonův posuv a vzorec jejího výpočtu byl odvozen

v roce 1923 Arthurem Holly Comptonem pomocí zákona o zachování energie a zákona o zachování hybnosti [16]:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta).$$

Výsledný vzrůst vlnové délky rentgenového záření je funkcí úhlu mezi primárním a inkoherentně rozptýleným svazkem. Je-li energie, kterou elektron získal od rentgenového fotonu dostatečně velká, může být elektron vyražen z atomu.



Obr. 10: Inkoherentní (Comptonův) rozptyl [17].

Absorpce rentgenového záření

Při průchodu záření absorbuující látkou dochází k vzájemné interakci kvant záření s elektrony nebo celými atomy látky. Výsledkem je snížení intenzity záření. Může jít o snížení částečné (Comptonův jev) nebo celkové (fotoefekt). Pravděpodobnost absorpce kvanta rentgenového záření roste úměrně v závislosti na čtvrté mocnině atomového čísla Z^4 . Z toho také například vyplývá, že tvrdé tkáně jako je kost absorbují záření ve větší míře než tkáně měkké s velkým obsahem vody. Útlum rentgenového záření je popisován celkovým lineárním absorpčním koeficientem μ . Je možné ho vyjádřit vztahem [18]:

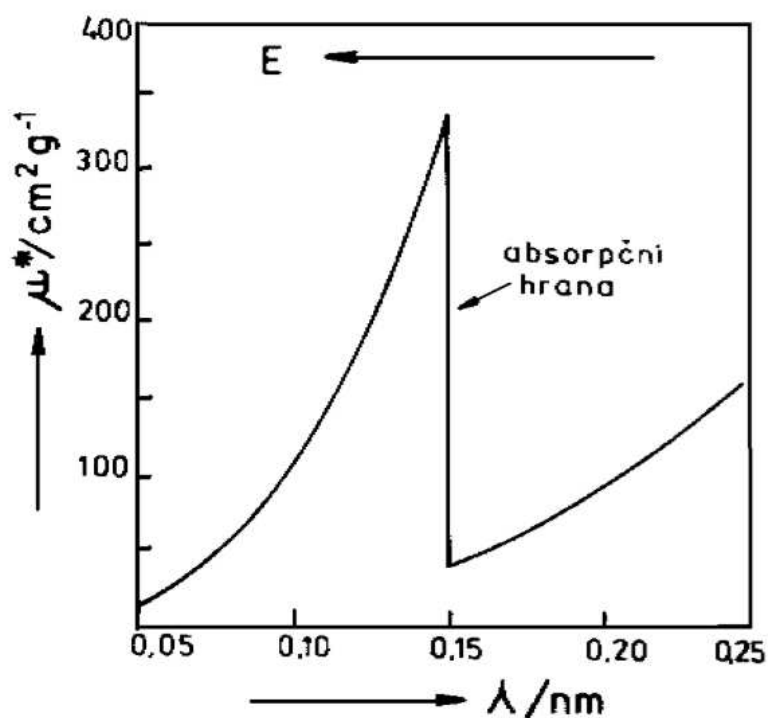
$$\mu = \rho \cdot \lambda^3 \cdot Z^4.$$

Pro intenzitu monochromatického svazku platí:

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

kde I je intenzita svazku zeslabeného absorpcí, I_0 je intenzita primárního svazku a x je tloušťka vrstvy. Z praktických důvodů jsou zaváděny také jiné absorpční koeficienty, například hmotový absorpční koeficient μ^* jež je definován jako: $\mu^* = \frac{\mu}{\rho}$, kde ρ je hustota absorbuující látky.

K zajímavému zjištění dochází při pozorování závislosti hmotového absorpčního koeficientu na vlnové délce. Při vynesení této závislosti pro libovolný prvek je pozorováno, že hodnota μ^* obecně vzrůstá se vzrůstající vlnovou délkou. Průběh funkční závislosti není spojitý, jak je vidět na obrázku 11. Místo toho dochází při určité hodnotě k prudkému poklesu na ose y a následnému opětovnému stoupání. Místo prudkého poklesu je nazýváno **absorpční hrana**. Vlnová délka, při níž se absorpční hrana objevuje, je charakteristická pro každý prvek. Tento jev je úzce spjat se vznikem charakteristického rentgenového záření.



Obr. 11: Absorpční hrana K niklu. ($\lambda = 0,14880 \text{ nm}$) [19].

Fyzikální účinky rentgenového záření

Mezi hlavní fyzikální účinky rentgenového záření patří účinky *ionizační, fluorescenční, fotografické a fyziologické*. Procházejí-li rentgenové paprsky plynem, ionizují ho. Fotony rentgenového záření při Comptonově jevu, zejména při absorpci, uvolňují z atomů plynu elektrony, jež při srážkách s okolními atomy nebo molekulami vytvářejí iontové páry (kladné ionty a elektrony). Energie rentgenových fotonů se podle dohody pohybuje mezi 140 eV – 120 keV. Za předpokladu, že potřebná energie k vytvoření iontového páru ve vzduchu je 30 eV, jeden foton může dát v extrémních případech vzniku čtyřem až čtyřem tisícům iontovým párům. Velkou výhodou ionizačních účinků je možnost jejich využití k detekci rentgenového záření za pomoci ionizačních komor.

Bez fluorescenčních účinků rentgenového záření by se pravděpodobně objevení tohoto druhu elektromagnetického záření podstatně opozdilo, protože právě díky tomuto účinku bylo záření objeveno. Rentgenové paprsky leží mimo viditelné spektrum, a tudíž jsou pro lidské oko neviditelné, mohou však být zviditelněny pomocí vhodných fluorescenčních stínítek.

Při dopadu na citlivý fotografický materiál způsobují rentgenové paprsky jeho zčernání. Tento jev lze vysvětlit tak, že rentgenové záření, stejně jako viditelné světlo, částečně rozkládá bromid stříbrný v emulzi a dává vznik nepatrným částicám kovového stříbra, které při vyvolávání působí jako centra, kolem nichž se zrna bromidu stříbrného dále rozkládají.

Jako poslední budou diskutovány účinky fyziologické. Působení záření na živou hmotu se nejprve řídí obecnými zákony platnými i pro látky neživé. Dochází k ionizaci a excitaci, přičemž je absorbována energie. Na tento fyzikální proces navazuje řada dějů, podmíněných složitou organizací živé hmoty. Bylo zjištěno, že množství energie ionizujícího záření, potřebné např. k usmrcení jedince, je neobyčejně malé v porovnání s jinými druhy energie. Tento nesoulad byl jedním z podnětů k vypracování různých teorií o účincích záření na živou hmotu. Účinky záření na lidský organismus jsou různé a mezi hlavní skupiny patří akutní nemoc z ozáření, akutní lokální změny, poškození vyvíjejícího se plodu v těle matky, nenádorová pozdní poškození, zhoubné nádory, genetické změny atd. [20].

2.2.5. Monochromatizace

Obecně lze říci, že vznikající rentgenové záření je zpravidla polychromatické, protože obsahuje jak charakteristické emisní píky, tak spojitě spektrum s velmi širokou škálou vlnových délek. Abychom mohli efektivně studovat materiál nebo krystalové struktury, je důležité pracovat se zářením, které bude přísně monochromatické, díky čemuž je možné přiřadit jediný difrakční pík s danou krystalovou rovinou. Tím pádem je nutné vybrat jediný pík mezi všemi vyzářenými a logická varianta je vybrat ten nejintenzivnější. Tento úkon je možné vykonat nejčastěji dvěma různými způsoby: filtry, nebo krystalovými monochromátory. Při takřka všech druzích analýzy látek rentgenovými paprsky se jako primární pracovní záření používá charakteristického záření K_{α} . Charakteristické záření K_{α} je téměř vždy doprovázeno méně intenzivním zářením K_{β} .

Filtry

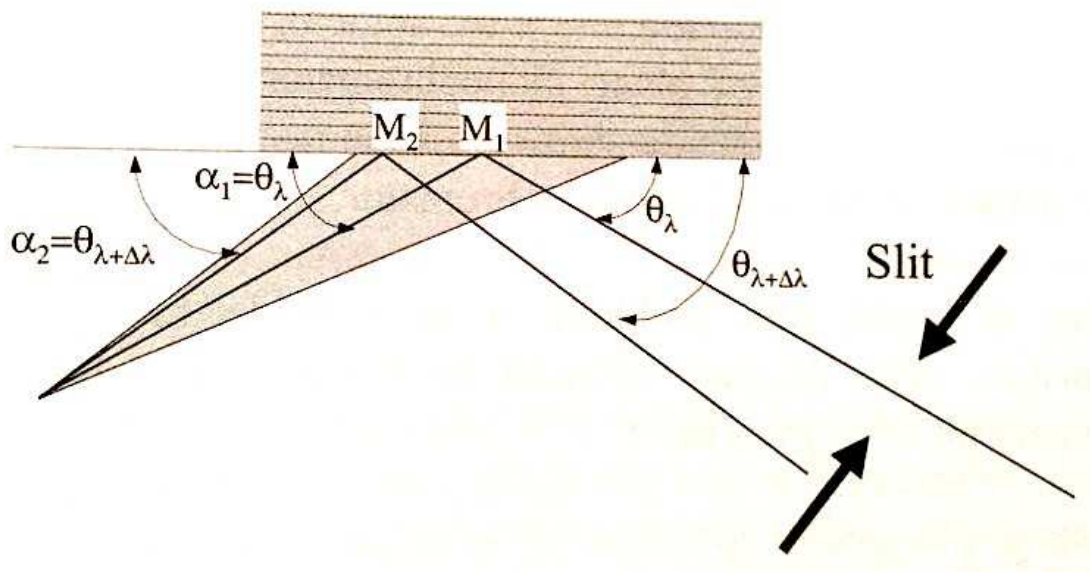
Absorpční filtry představují velmi účinný způsob jak záření K_{β} odfiltrovat. Jejich princip je velmi úzce spjat s absorpčními charakteristikami, přesněji absorpčními hranami daných

materiálů a je schematicky znázorněn na obrázku 11. Filtry musí plnit dvě základní podmínky. Absorbovat co nejvíce nechtěných píků, k čemuž musí mít dostatečnou tloušťku. Dále musí být co nejvíce transparentní pro vlnovou délku, kterou se snažíme vyselektovat, což je z pravidla už dříve zmíněné záření K_{α} . Tím pádem je důležité vybrat materiál, jehož absorpční hrana je svou vlnovou délkou velmi blízko záření K_{α} . V praxi jsou vhodné materiály, které jsou v periodické tabulce prvků blízko materiálu použitého pro anodu. V případě Co lampy se používají Fe filtry, pro Cu lampy pak Ni filtry.

Krystalový monochromátor

Jak už bylo v úvodu zmíněno, druhou možností monochromatizace je použití krystalových monochromátorů, které fungují na základě selektivní difrakce polychromatického záření na monokrystalu. Základním principem monochromátorů není nic jiného než Braggova rovnice, která nám říká, že pro určitou hodnotu θ dostáváme striktní hodnotu λ . Na tomto místě je však dobré poznamenat, že tomu tak úplně není. Za prvé, skutečná hodnota θ je nepatrně vyšší než hodnoty vypočtené podle Braggova zákona a za druhé, k difrakci dochází v malém, ale konečném intervalu $\Delta\theta$. Závislost reflexního koeficientu na úhlu θ vyjadřuje Darwinova-Prinsonova funkce neboli také *krystalová funkce* [21]. Polychromatický paprsek vycházející ze zdroje rentgenového záření dopadá na rovinu monokrystalu, která je paralelní k dané krystalové rovině. Při splnění Braggova zákona tedy dostáváme zvolenou vlnovou délku za pomoci zvolení vhodného úhlu θ . Dá se ale říct, že rentgenové paprsky jsou vždy do jisté míry divergentní, a proto je zřejmé, že selektivita vlnové délky této metody přímo závisí na úhlovém rozsahu, při kterém krystal ještě difraktuje. Jinými slovy, všechny krystaly vykazují určitou „mozaikovost“ a platí, že čím je tato mozaikovost menší, tím je selektivita větší a tudíž $\Delta\lambda$ menší. Vezmeme-li to do extrému, při nekonečně malé mozaikovosti materiálu by splnily Braggovu rovnici jen ty fotony, které dopadají naprosto přesně v úhlu θ_{λ} , čímž by došlo k velmi ostrému úbytku intenzity. V praxi je proto cílem dosáhnout kompromisu a vyprodukovat krystaly s takovou mozaikovostí, aby byl výsledný paprsek co nejvíce monochromatický a zároveň dostatečně intenzivní [22]. Celou situaci dobře popisuje schéma na obr. 12, které zohledňuje divergenci paprsku. Předpokládejme, že fotony dopadají na bod M_1 pod úhlem $\alpha_1 = \theta_{\lambda}$, kdežto při dopadu na bod M_2 dopadají pod úhlem $\alpha_2 \neq \alpha_1$. Pokud k difrakci dojde, difraktovaný paprsek bude mít vlnovou délku $\lambda + \Delta\lambda$ a difrakční úhel $\theta_{\lambda+\Delta\lambda}$ a tím pádem můžeme vidět, že je daný difraktovaný paprsek divergentní. Zvolená vlnová délka je selektována za pomoci štěrbin. Intenzita takto vzniklého paprsku je však nepříznivě malá, což

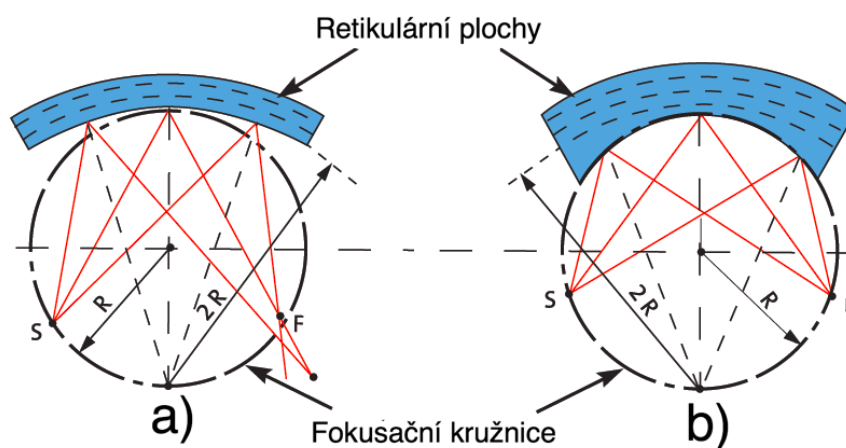
je hlavní důvod, proč se tyto monochromátory příliš nepoužívají. Za účelem lepšího využití záření zdroje (a tudíž zvýšení difraktované intenzity) se využívá fokusačních metod.



Obr. 12: Schématický náčrt funkce monochromátoru [23].

Fokusační krystalový monochromátor

Fokusační zakřivené monochromátory představují neúčinnější monochromátory a jejich vysoká účinnost je dána tím, že paprsek jimi reflektovaný je konvergentní. Nejrozšířenějším typem zakřivených monochromátorů je Johannův monochromátor, který vznikne prostým zakřivením na poloměr $2R$. Fokusace již pak sice nebude přísně monochromatická, ale odchylka bude pro praktické účely přijatelně malá a opět platí, že pro užší primární paprsek vzniká přísněji monochromatické difraktované záření. Dokonalou fokusaci při jakkoliv širokém dopadajícím svazku rentgenových paprsků lze získat v monochromátoru Johanssonově. Johanssonův monochromátor se vyrábí obdobně jako Johannův, ale její povrch je zakřiven více a leží na obvodu fokusační kružnice, a tudíž teoreticky poskytuje dokonalou fokusaci [24].



Obr. 13: Johannův (a) a Johanssonův (b) monochromátor [25].

2.2.6. Detektory rentgenového záření

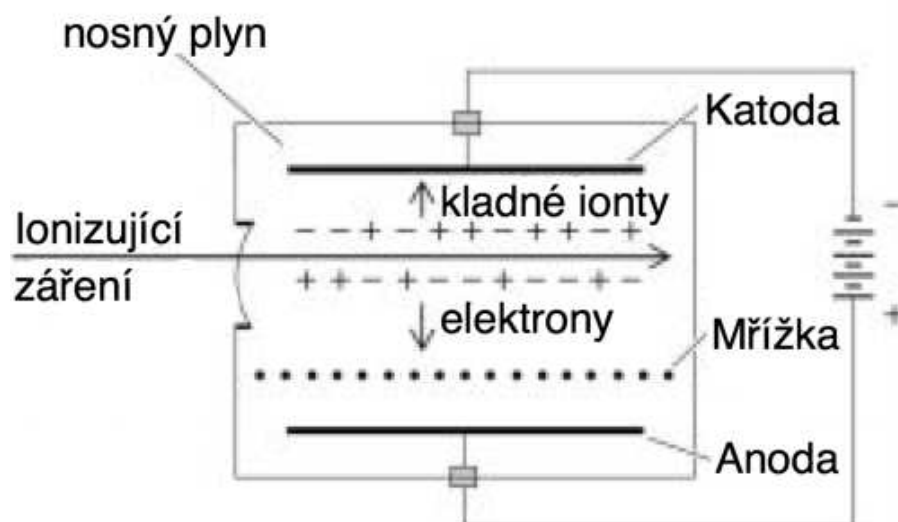
Detektory rentgenového záření jsou zařízení detekující změny, prostorové uspořádání, spektrum a jiné vlastnosti rentgenového záření. Mohou být rozděleny na dvě velké skupiny. První skupinou jsou zobrazovací detektory a druhou skupinou jsou detektory založené na měření dávky, která doprovází určitý fyzikální jev.

Fotografické filmy

Rentgenové záření redukuje stříbrné halogenidy stejně jako světlo a tudíž vytváří obraz na fotografickém filmu. Tyto filmy byly prvními rentgenovými detektory, které byly poprvé použity Röntgenem jako důkaz existence rentgenového záření [26]. Zčernání filmu je úměrné intenzitě rentgenového paprsku a navíc neexistuje žádná minimální dávka, tudíž mohou být detekovány i velmi malé intenzity, jednoduše prodloužením expozičního času.

Plynové detektory

Plynový ionizační detektor je v podstatě kondenzátor, který je připojen ke stálému zdroji napětí. Vlétno-li do komory detektoru rentgenový foton s energií $E = hf$, ionizuje molekuly plynu uvnitř detektoru a kondenzátorem začne procházet elektrický proud, který je výsledkem těchto interakcí. V komoře je zavedeno napětí mezi katodu a drát, který představuje anodu, a je umístěn ve středu komory. Elektrony jsou přitahovány k anodě a vytváří proud.



Obr. 14: Schématický nákres plynového detektoru [27].

Mezi základní typy plynových detektorů patří ionizační komora, Geiger-Müllerův počítač a proporcionální počítač.

Pozičně citlivé detektory

Tento typ detektorů zaznamenává několik difrakcí najednou, čímž umožňuje pořízení difrakčního záznamu v daleko kratším čase. Pozičně citlivé detektory rentgenového záření patří v současné době k nejmodernějším zařízením svého druhu. Nejnovější typy těchto detektorů dokáží zároveň poznat, kde podél anody se nachází ionizační centrum molekul plynu [28], což z nich činí jednorozměrné nebo dvojrozměrné detektory, které mohou měřit funkci $I = f(x)$ nebo $I = f(x, y)$, kde x a y představuje pozici. Pozice je určena měřením časového rozdílu signálu v místě dopadu a v referenčním bodě [29][30]. Existují minimálně dva používané modely těchto detektorů. Prvním typem jsou lineární detektory, které mají tvar protáhlé štěrbiny s šířkou pár centimetrů a druhým typem jsou detektory, které představují 120° výřez torusu [31]. Všechny typy pozičně citlivých detektorů představují podstatný časový zisk vzhledem ke své schopnosti provádět obrovský počet měření najednou. Důležitým parametrem těchto detektorů je vzdálenost, při které se dva dopadající fotony vyhodnotí každý zvlášť. Tato vzdálenost se obvykle pohybuje pod 150 μm .

Detektory využívající fluorescenci ve viditelném spektru

Luminiscence je proces popisující emisi viditelného, infračerveného nebo ultrafialového elektromagnetického záření, jehož původ není tepelný. Existují objekty, které dokáží vyzařovat světelné záření, když jsou ozařovány rentgenovými paprsky nebo elektrony. Pojem fluorescence popisuje výhradně emisi, která probíhá okamžitě po ozáření, zatímco fosforescence popisuje děj, který může přetrvat určitý čas po excitaci. Obecně řečeno, záření bombardující atomy indukuje elektronové výměny v těchto atomech. Následný návrat elektronů do stabilních poloh indukuje emisi energie ve formě fotonů. Aby byl krystal luminiscenční, musí mít úroveň přechodné energie mezi valenčním pásem a vodivostním pásem [32]. V případě luminiscence indukované rentgenovými paprsky je proces trochu složitější. Rentgenové záření indukuje vznik elektronů s vysokou energií, které bombardují sousední atomy, což způsobuje elektronové výměny a emisi viditelného světla excitací. Tento fyzikální fenomén je znám už dlouhá léta a hojně se využívá v několika typech detektorů jako jsou například *fluorescenční obrazovky* nebo *scintilační detektory*. V případě scintilačních detektorů dochází k transformaci rentgenových fotonů na fotony viditelného spektra. Měření je pak provedeno za pomoci transformace těchto fotonů na elektrony a dále na elektrický signál pomocí fotokatody.

Polovodičové detektory

Významnou část detektorů tvoří polovodičové detektory. Polovodičové detektory fungují stejně jako ionizační komory, jen je plyn nahrazen polovodičem. V některých polovodičových krystalech vznikají po dopadu fotonů rentgenového záření volné elektrony a díry. Protože ionizační potenciál polovodičů je obecně značně nižší než u inertních plynů, je ionizace vyvolaná v polovodičích jedním fotonem ve srovnání s ionizací v plynech podstatně větší [33].

2.3. Difrakce rentgenového záření

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů, které podléhají pružnému rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim. Poloha, intenzita a tvar difrakčních maxim závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání ve 3D prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak

umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Důvodů pro neochabující zájem o rentgenovou difrakci i v době objevů a rozvoje dalších metod pro charakterizaci materiálů je několik. XRD představuje poměrně jednoduchou experimentální metodu a přitom informačně bohatou. Na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje parametry globální, tj. z relativně velkého objemu zkoumaného materiálu. Hodí se tedy lépe ke kvantitativním charakteristikám. Příprava vzorku většinou nečiní problémy a především nezanášá do vzorku mikrostrukturní změny.

Z fyzikálního hlediska dochází při interferenci vln v drtivé většině případů ke vzájemnému vyrušení, čemuž se říká destruktivní interference. Ve velmi malém procentu případů dochází ke konstruktivnímu skládání vln, čímž vznikají právě ona difrakční maxima. K vytvoření difrakčního maxima dojde při splnění Braggova zákona. K vytvoření difrakčních vzorů se používá rentgenových paprsků zejména proto, že jejich vlnová délka je stejného řádu jako mezirovinné vzdálenosti krystalů.

2.3.1. Vnitřní stavba krystalů

Základní opakující se prostorový motiv označujeme jako *základní buňka*. V obecném případě je určen třemi vektory \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 a \mathbf{c}_0 a třemi úhly α , β a γ , tzn. celkem 6 mřížových parametrů. V prostorové mřížce lze také zvolit souřadnice x , y , z . Stejnocenné mřížkové roviny, tj. roviny navzájem rovnoběžné a stejně od sebe vzdálené, budou ve směru osy x rozdělovat délku hrany základní buňky na h úseků, ve směru osy y na k úseků a ve směru osy z na l úseků. Hodnoty hkl jsou vždy celá čísla a označujeme je jako *Millerovy indexy*. Udávají polohu rovin v prostorové mřížce. Vedle Millerových indexů je důležité znát pro daný sled mřížkových rovin jejich *mezirovinnou vzdálenost* d . Z čistě matematického hlediska by nebyl problém pracovat s krystalovými parametry jen za pomoci Millerových indexů a mezirovinných vzdáleností. Z praktického hlediska však zavádíme ještě třetí pojem, *reciproká mřížka*.

2.3.2. Reciproká mřížka

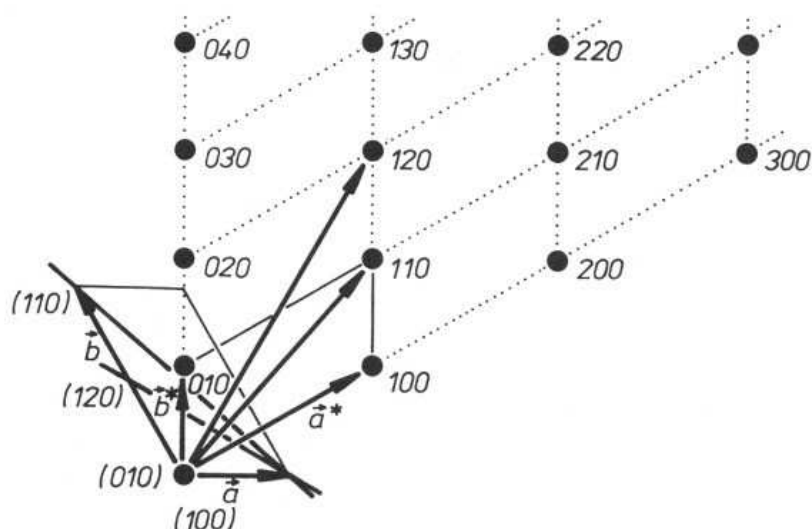
Abstraktní trojrozměrná konstrukce reciproké mřížky se zavádí pro zjednodušení interpretace některých difrakčních experimentů. Řada výpočtů je také snazší v reciprokém prostoru, než v prostoru přímém. Reciproká mřížka vznikne, jestliže na všechny mřížkové roviny (hkl) prostorové mřížky spustíme z libovolně zvoleného počátku kolmice a na ně nanese úseky úměrné převrácené hodnotě příslušný mezirovinných vzdáleností. Body

na koncích kolmic vytvoří prostorovou mřížku, jež je k výchozí přímé prostorové mřížce reciproká, což lze vyjádřit vztahem $d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$, kde d^* je vzdálenost bodů reciproké mřížky.

Konstrukci reciproké mřížky znázorňuje obrázek 16, ze kterého je zřejmé, že reciproká mřížka poskytuje informace o orientaci rovin (hkl) prostorové mřížky a o jejich mezivinných vzdálenostech. Zatímco v přímé prostorové mřížce jsou jednotlivé body identické, tudíž nerozlišitelné, v reciproké mřížce má každý bod svou identitu [34].

Pomocí reciproké mřížky je tedy možno vyjádřit vztah mezi mezivinnými vzdálenostmi, indexy hkl a mřížkovými parametry podstatně jednodušeji. Pro představu si uvedeme vzorec kubické mřížky:

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



Obr. 16: Konstrukce reciproké mřížky [35]

2.3.3. Laueho vztahy

Obecnější a stejně důležité jako Braggova rovnice jsou pro rentgenovou difrakci rovnice Laueho. Laueho rovnice popisují difrakci rentgenového záření na krystalech jako ohyb záření na trojrozměrné (prostorové) mřížce. Pro lepší pochopení je důležité definovat vektory v reciproké mřížce.

Reciproká mřížka v Laueho rovnicích

Všechny body reciproké mřížky mohou být popsány lineární kombinací násobků dvou základních vektorů: $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Jejich definice je následující:

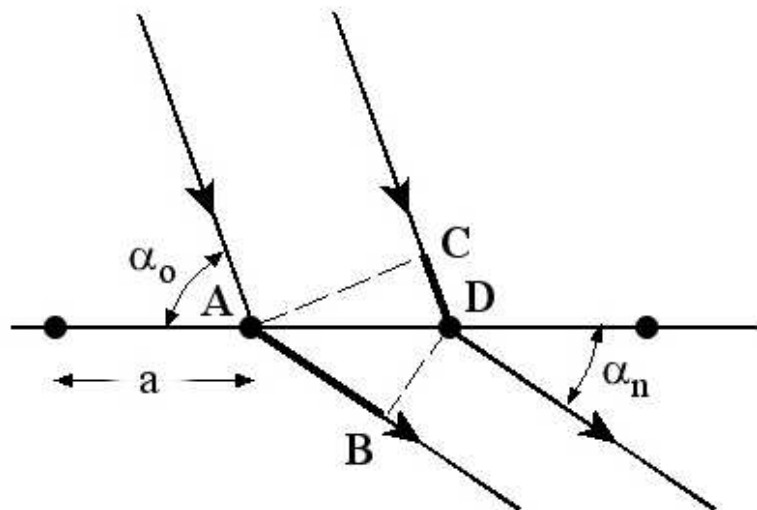
$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{a_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{a_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

Zajímavou vlastností reciprokého vektoru je to, že vztahy jsou platné, když zaměníme mřížkový vektor za reciproký vektor a naopak. Pokud V^* je objem reciproké buňky, platí výraz $V^*V = 1$.

Nyní je možné definovat reciproký vektor $\vec{h} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, kde hkl jsou již dříve zmíněné Millerovy indexy. Platí, že $d = \frac{1}{|\vec{h}|}$.

Laueho jednodimenzionální rovnice

Poté, co byly představeny definice reciprokých mřížkových vektorů, lze vyjádřit fyzikální vztahy popisující difrakci na krystalických materiálech [36].



Obr. 17: Schématický náčrt difrakce na jednodimenzionálních krystalech [37].

Předpokládejme pravidelnou řadu atomů s meziatomovou vzdáleností a . Záření s vlnovou délkou λ dopadá na atom pod úhlem α_0 . Při dopadu na atom dojde k rozptylu a vyzáření pod úhlem α_n . Rozdíl drah pro body A a D jsou je lehce vyjádřitelný jako $AB - CD$. Pokud mají rozptýlené paprsky stejnou fázi, dráhový rozdíl musí být celočíselným násobkem vlnové délky,

protože jen za této podmínky dochází ke konstruktivní interferenci. Což nás vede k první Laueho rovnici:

$$(AB - CD) = a(\cos(\alpha_n - \cos\alpha_0)) = n_x\lambda.$$

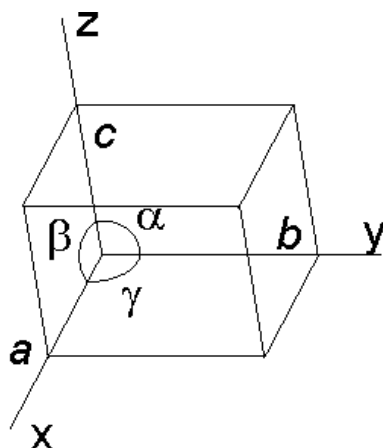
Rovnice může být převedena do vektorové podoby. Opakující se vzdálenost a se stane jednotkový vektor \vec{a} . Předpokládejme jednotkový vektor \vec{S}_0 rovnoběžný s dopadajícími paprsky, a vektor \vec{S} rovnoběžný s difraktujícími paprsky. Dostáváme:

$$\vec{a} \cdot \vec{S} = a \cos \alpha_n,$$

$$\vec{a} \cdot \vec{S}_0 = a \cos \alpha_0,$$

$$a(\cos(\alpha_n - \cos\alpha_0)) = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = n_x\lambda.$$

Laueho trojdimenzionální rovnice



Obr. 18: Základní trojrozměrná buňka [38].

Pro krystal s mřížkovými parametry $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ máme tři Laueho rovnice:

$$a \cos(\alpha_n - \cos \alpha_0) = h\lambda,$$

$$b \cos(\beta_n - \cos \beta_0) = k\lambda,$$

$$c \cos(\gamma_n - \cos \gamma_0) = l\lambda,$$

kde $\cos \alpha_0, \cos \beta_0, \cos \gamma_0$ jsou směrové kosiny dopadajících paprsků a $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ směrové kosiny odražených paprsků, takže musí být splněna rovnice:

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1,$$

$$\cos^2 \alpha_n + \cos^2 \beta_n + \cos^2 \gamma_n = 1.$$

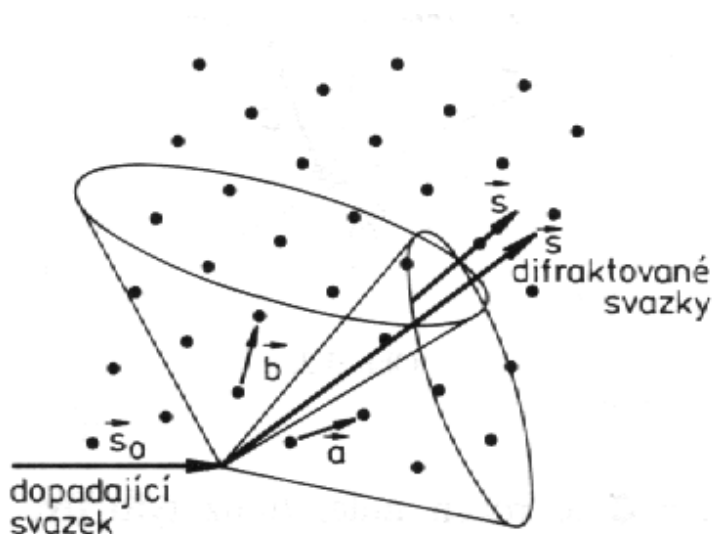
Aby došlo ke konstruktivní interferenci musí být současně splněny všechny tři Laueho rovnice, neboli také *Laueho difrakční podmínky*. Pro úplnost vektorový popis:

$$a (s - s_0) = h\lambda,$$

$$b (s - s_0) = k\lambda,$$

$$c (s - s_0) = l\lambda.$$

Vzhledem k tomu, že průnik třetí kuželové plochy se dvěma uvedenými plochami může být pouze podél jedné z přímek s na obrázku 19, definují tyto rovnice směr difraktovaného záření jednoznačně.



Obr. 19: Laueho difrakční podmínky pro dvojrozměrný prostor [39].

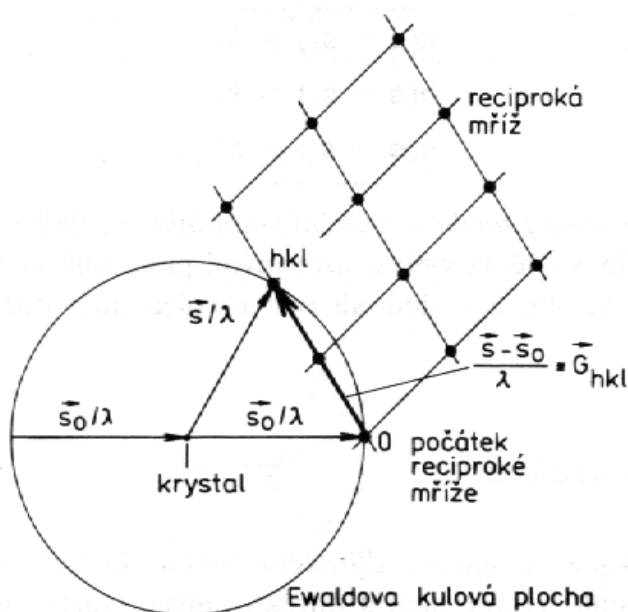
2.3.4. Ewaldova konstrukce

Veličina $\frac{(s-s_0)}{\lambda}$ se nazývá *difrakční vektor*, jelikož při splnění Laueho podmínek určuje tento vektor směr s difraktovaných svazků při daném směru s_0 dopadajícího záření. Je to veličina definovaná v recipročním prostoru a Laueho difrakční podmínky jsou tudíž splněny tehdy, když je difrakční vektor totožný s nějakým mřížovým vektorem G_{hkl} reciproké mříže. Dosud nejlepší geometrickou představu tohoto tvrzení představuje tzv. Ewaldova konstrukce.

1. Krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru $1/\lambda$.
2. Do bodu 0, kde primární svazek vychází z této kulové plochy, umístíme počátek reciproké mříže krystalu.

3. Leží-li nějaký mřížový bod hkl reciproké mříže na této tzv. Ewaldově kulové ploše, jsou splněny Laueho difrakční podmínky a difraktovaný svazek prochází tímto bodem reciproké mříže. Tento bod leží na konci vektoru \mathbf{G}_{hkl} , který je kolmý k rovinám (hkl)

Ewaldova věta zní: „K difrakci v určitém směru dojde jen tehdy, když uzel reciproké mříže leží na povrchu Ewaldovy koule.“[40] V případě monokrystalického vzorku můžeme tedy měnit buď poloměr Ewaldovy koule, což znamená vlnovou délku záření, nebo orientaci krystalu vzhledem k dopadajícímu záření (například otáčením krystalu).



Obr. 20: Schéma Ewaldovy konstrukce [41].

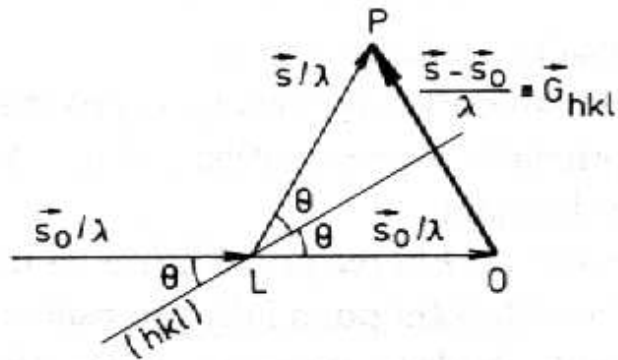
Vztah Braggova zákona a Laueho difrakčních podmínek

Úhel θ se nazývá Braggův úhel a jeho dvojnásobek 2θ difrakční úhel. Pro Braggův úhel odvodíme z obrázku 21 vztah:

$$\sin \theta = \frac{|\mathbf{G}_{hkl}|/2}{1/\lambda}$$

a po dosazení $|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ dostaneme Braggův zákon

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$



Obr. 21: Odvození Braggova zákona [42].

Z Ewaldovy konstrukce a Braggova zákona rovněž dostaneme vztah pro velikost difrakčního vektoru:

$$\left| \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Pro směry s nesplňující Laueho difrakční podmínky je úhel θ odlišný od možných hodnot Braggových úhlů daných Braggovým zákonem [43].

2.3.5. Intenzita difraktovaných paprsků

Při pohledu na jakýkoliv difrakční záznam je zřejmé, že jednotlivé difrakční stopy mají různou intenzitu. V zařízeních, umožňujících přesné měření intenzity, se stanovuje intenzita jako energie prošlá určitou délkou difrakční stopy. Výsledkem je více, či méně symetrický vrchol, pomocí něhož lze intenzitu zjišťovat dvojím způsobem – buď jako **integrální intenzitu**, úměrnou jeho ploše, nebo **vrcholovou intenzitu** úměrnou jeho výšce. Intenzitu je také možno vyjádřit buď **absolutně**, nebo **relativně**, tj. pouze se zřetelem na intenzitu ostatních difrakčních maxim [44]. Integrační intenzita každého z difrakčních píků může být schematicky znázorněna vztahem:

$$I_{hkl} = |F|^2 \times M_{hkl} \times PL(\theta) \times T,$$

kde F představuje strukturální faktor, M (z angl. Multiplicity) četnostní faktor, PL kombinaci polarizačního a Lorentzova faktoru a T teplotní faktor. Vzorec nebere v potaz faktory, které jsou často problematické jako je absorpce, preferovaná orientace a vyhasínání rovin.

2.4. Metody rentgenové difrakce

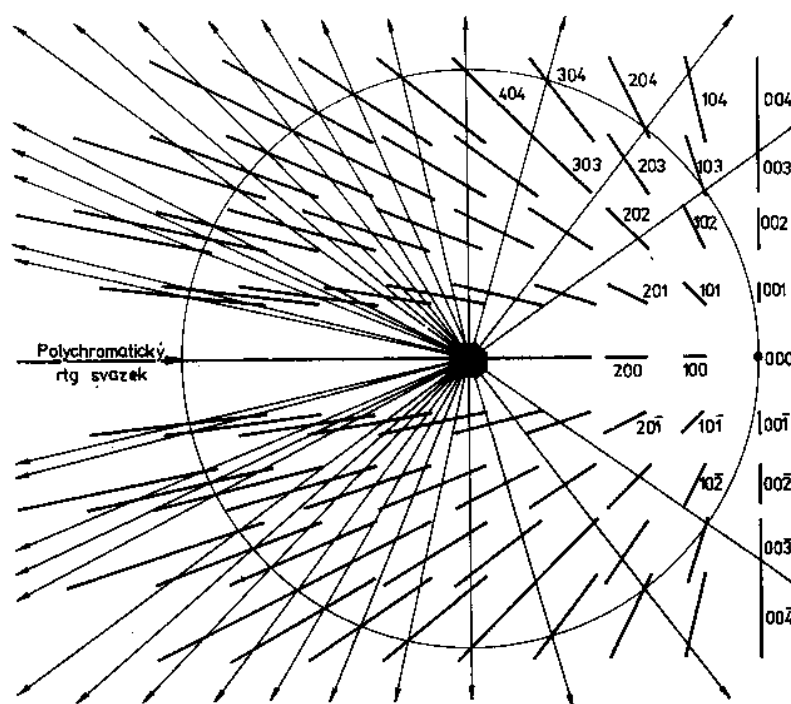
Metod rentgenové difrakce vzniklo za uplynulých více než sto let nespočet a o žádné z nich se nedá dodnes říct, že by byla univerzální metodou. Veškeré metody, které si uvedeme v následující kapitole, jsou založeny na difrakci rentgenového záření na krystalové struktuře. Dle použitého záření můžeme metody rozdělit na *monochromatické* a *polychromatické*, podle měřeného materiálu na metody *monokrystalové* a *polykrystalové* (práškové), a podle způsobu detekce na *filmové* a *nefilmové*. Pro účely této bakalářské práce bude uvedeno rozdělení metod rentgenové difrakční analýzy na základě použitého materiálu.

2.4.1. Monokrystalové metody

Při monokrystalových metodách se pro studium krystalových struktur používá monokrystalu, který je ozařován rentgenovým svazkem. Tento svazek může být monochromatický, nebo se může jednat o spojité záření v závislosti na typu experimentu. Hlavní cíle monokrystalových metod jsou určení krystalové struktury, symetrie, elementární buňky, mřížových parametrů, zjištění orientace a kvality krystalu, studium reálné struktury monokrystalu a mřížových defektů. V současnosti je nejpoužívanější metodou ozařování monokrystalu monochromatickým rentgenovým zářením na čtyřkruhovém goniometru a detekce difraktovaného svazku plošnými detektory. Z takových analytických dat lze kompletně stanovit strukturu zkoumaného krystalu.

Laueho Metoda

Laueho metoda je historicky nejstarší ze všech difrakčních metod a využívá polychromatický rentgenový svazek vycloněný kruhovou štěrbínou, který ozařuje monokrystal umístěný na goniometrické hlavičce. Pro každou skupinu rovin (hkl) existuje určitá mezirovinná vzdálenost d_{hkl} a Braggův úhel θ . Difraktovaný paprsek vznikne pouze při vlnových délkách, které vyhovují Braggovu zákonu. Výsledný difrakční vzor se v tomto případě nazývá Lauegram. Vzhledem k tomu, že intenzita polychromatického záření se zvyšuje se stoupajícím atomovým číslem, je nejvýhodnější používat wolframovou anodu, ale v praxi se využívá i anoda měděná. Z praktického hlediska je možné použít dvě různá experimentální nastavení – umístění rovinného filmu před nebo za vzorek. Vzhledem k proměnné vlnové délce rentgenového záření není nyní reciproká mříž tvořena body, ale úsečkami. Vlnová délka odpovídající určité reflexi je neznámá, a tudíž nemůžeme použít Braggova zákona k určení d difraktujících rovin. Nyní se metoda používá převážně k justážním účelům.

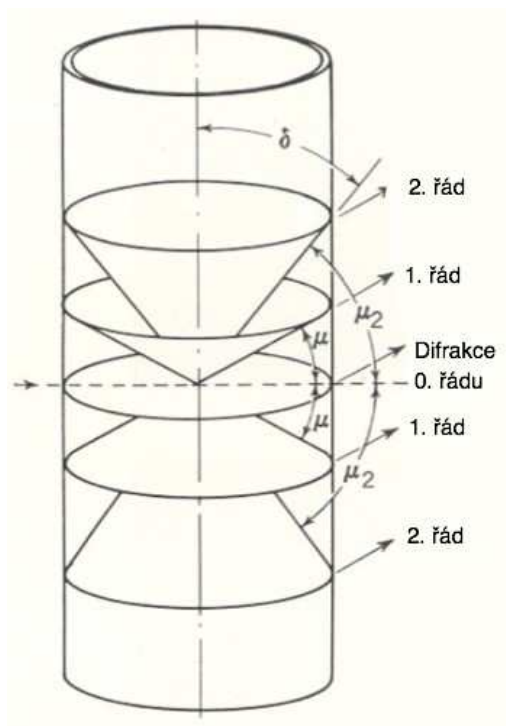


Obr. 22: Ewaldova konstrukce pro Laueho metodu [45].

Metoda otáčeného krystalu

Rotační metoda byla jedna z prvních metod rentgenové difrakce. Na rozdíl od Laueho metody však využívá monochromatické záření. Vzorek se opět vkládá na goniometrickou hlavičku, která umožňuje nezbytný pohyb k vycentrování krystalu a justaci podle jedné z rovin. Prvním krokem je nastavení jedné z hlavních os krystalu kolmo ke směru primárního paprsku. S fixní pozicí krystalu a monochromatickým zářením jen velmi málo rovin splňuje podmínky Braggova zákona. Aby se tedy docílilo difrakce na více rovinách, dochází k otáčení krystalu podél osy kolmé ke směru primárního paprsku. Kdykoliv body reciproké mříže protnou pomyslnou Ewaldovu konstrukci, dochází k difrakci. Tyto body leží na průniku pomyslného kužele s filmem válcového tvaru, který se umístí okolo vzorku. Po rozbalení filmu dostáváme rovné čáry. Difrakční pás, který prochází středem filmu a zároveň neodchýleným paprskem se nazývá linie nultého řádu. Následující linie jsou pojmenovány podle Millerových indexů $hk0$, $hk1$, $hk2$. Výpočty se v tomto experimentálním nastavení provádí podle vzdáleností mezi jednotlivými difrakčními liniemi.

Oscilační metoda pracuje na stejném principu, pouze nedochází k rotaci o celých 180° , ale jen o $5-20^\circ$.



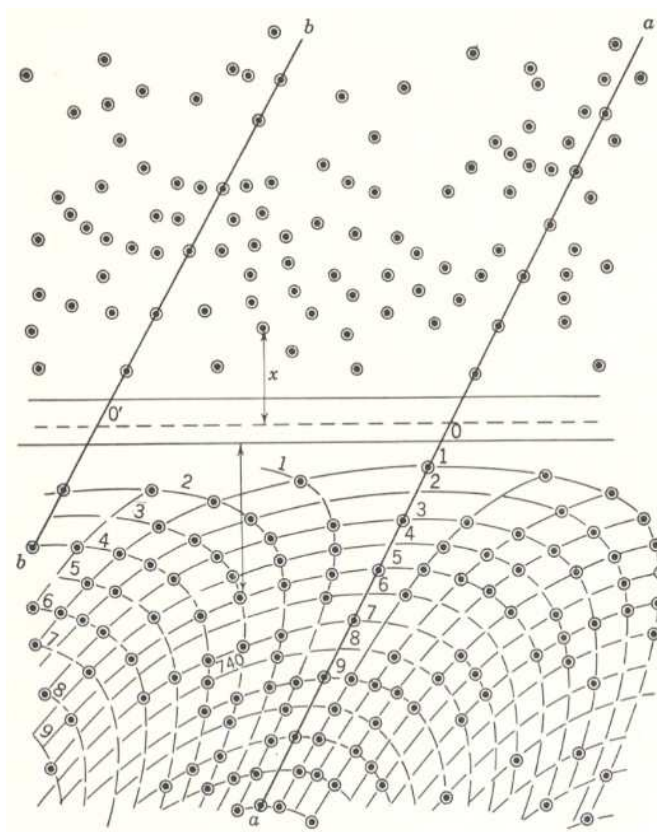
Obr. 23: Schéma rotačního diagramu na válcovém filmu [46].

Monokrystalový difraktometr

V případě monokrystalového difraktometru dochází ke splnění Braggova difrakčního zákona pro co nejvíce rovin za pomoci otáčení monokrystalu podél tří os a otáčení detektoru kolem vlastní osy. Tím, že dochází k otáčení monokrystalu podél tří os, obsahují difrakční píky trojrozměrné informace vzhledem ke krystalové mřížce.

Weissenbergova metoda

Jedná se o metodu s pohyblivým filmem umožňující rozklad reflexí, které se například při metodě otáčeného krystalu překrývají. Na fotografii, která je pořízena rotační (oscilační) metodou, je obvykle lehké určit jeden z indexů roviny. Další dva indexy přiřadit tak snadné není, právě proto, že se reflexe překrývají. Tento problém byl v roce 1924 vyřešen navržením *Weissenbergovy metody*. Oproti rotační metodě dochází ke dvěma zásadním změnám. První změnou je nepohyblivý stínící válec s výřezem, který slouží k vymezení reflexí jedné vrstevnice. Za druhé dochází k synchronizaci otáčení krystalu a translačního pohybu filmu. Důsledkem těchto skutečností je mapování jediné reciproké roviny na filmový detektor.



Obr. 24: Schématický náčrt Weissenbergovy fotografie [47].

Precesní metoda

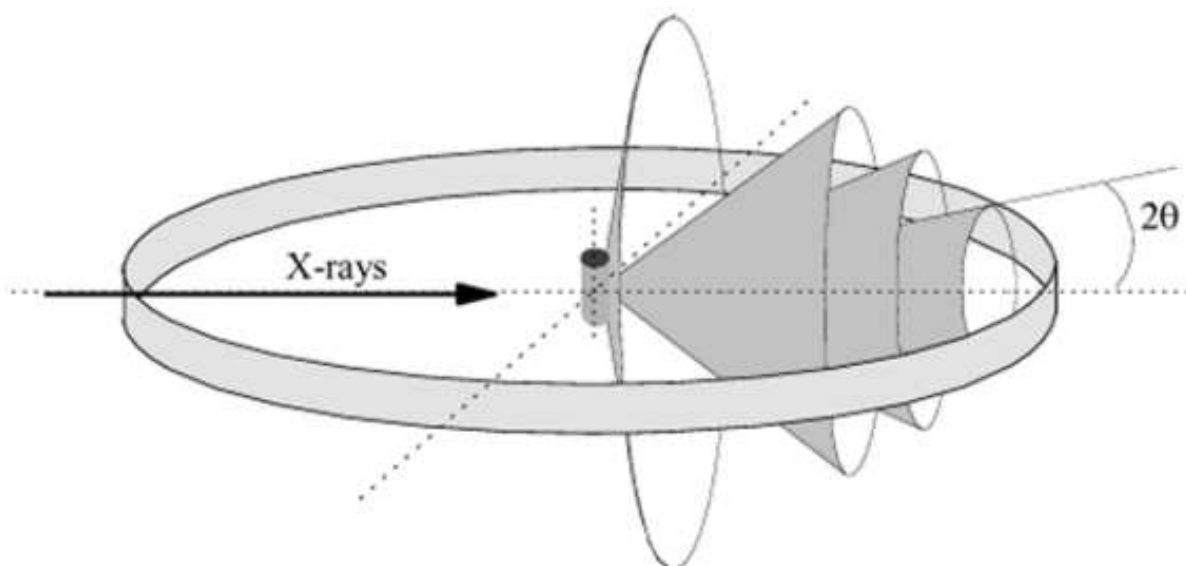
Tato metoda byla vyvinuta ve snaze získat nezkolabovaný a nezkrácený obraz reciproké mříže. Proto je nezbytné, aby krystal i film vykonávaly shodný pohyb. Jedním ze způsobů, jak toho bez mechanické kolize dosáhnout, je pohyb precesní, při kterém libovolný mřížkový vektor opisuje plášť kužele [48].

2.4.2. Práškové metody

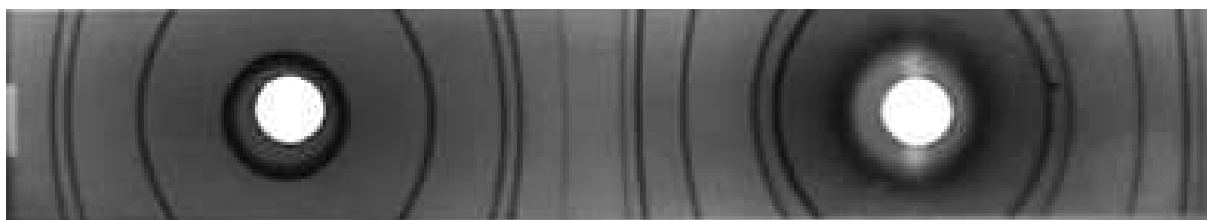
Metod práškové rentgenové difrakce je celá řada. Jejich společným rysem je použití práškového vzorku, který je složen z obrovského množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalových zrn bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici, čímž dojde k zesílení difraktovaného záření a následně k jeho detekci.

Debey – Scherrerův a Hullův difraktometr

Toto zařízení bylo použito poprvé v roce 1916 Debeyem a Scherrerem v Německu a později roku 1917 Hullem v USA k provedení prvních experimentů s rentgenovou difrakcí na polykrystalických látkách. Schématický nákres geometrického uspořádání je znázorněn na obrázku 25. Vzorek je ozařován rentgenovými paprsky vytvořenými Coolidgeovou trubicí. Difraktované paprsky jsou poté snímány za použití oválného detektoru umístěného v rovině hlavních os. Studovaný vzorek je polykrystalický nebo práškový s náhodnou orientací jednotlivých zrn. Vzhledem k tomu, že většina látek je polykrystalických, patří tato metoda k nejdůležitějším metodám strukturní analýzy. Používá se monochromatické rentgenové záření, nejčastěji dublet $\text{CuK}_{\alpha_1}\text{K}_{\alpha_2}$ [49]. Difrakční obraz zhotovený Debeyovou metodou se nazývá Debyeogram, který můžeme vidět na obrázku 26.



Obr. 25: Geometrické uspořádání Debey-Scherrerova a Hullova difraktometru [50].

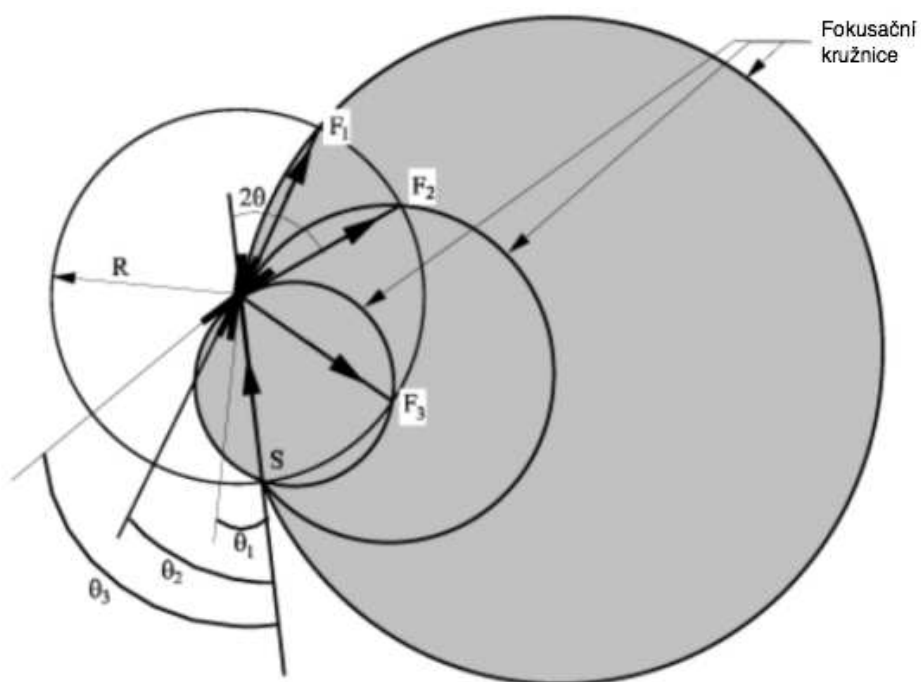


Obr. 26: Debyeogram práškového stříbra zhotovený zářením měděné anody [51].

Bragg-Brentanův difraktometr

Na rozdíl od tradičních modelů difraktometru, které k detekci filmy, byly v moderních difraktometrech filmy nahrazeny detektory. Nejpoužívanějšími a nejznámějšími difraktometry jsou nyní Bragg-Brentanovy difraktometry.

Jedná se o aproximační fokusační zařízení, pro které platí, že vzdálenost vzorku a detektoru je konstantní pro jakýkoliv úhel θ . Z této podmínky mimo jiné vyplývá, že vzorek musí být umístěn na hlavní ose a povrch vzorku je tečný k fokusační kružnici. Poloměr této kružnice se mění v závislosti natočení vzorku kolem hlavní osy. V průběhu měření buď ohnisko rentgenky stojí a otáčí se vzorek a současně dvojnásobnou rychlostí i detektor a nebo, vzorek stojí a otáčí se ohnisko rentgenky a detektor. Hlavní nevýhodou nepohyblivého zdroje představuje možné poškození vzorku při přílišné rotaci. V obou případech je úhel dopadu a odrazu stejný (měřeno vzhledem k povrchu vzorku). V tomto uspořádání difrakčního experimentu jsou v reflexní poloze vždy pouze ty krystalové roviny hkl , které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku. V ideálním polykrystalu je počet krystalitů orientovaných libovolnou rovinou rovnoběžně s povrchem stejný pro všechny roviny hkl . Proto pro ideální polykrystal intenzita není zkreslená v průběhu měření díky různému počtu difrakčujících krystalitů pro různé difrakční úhly [52].

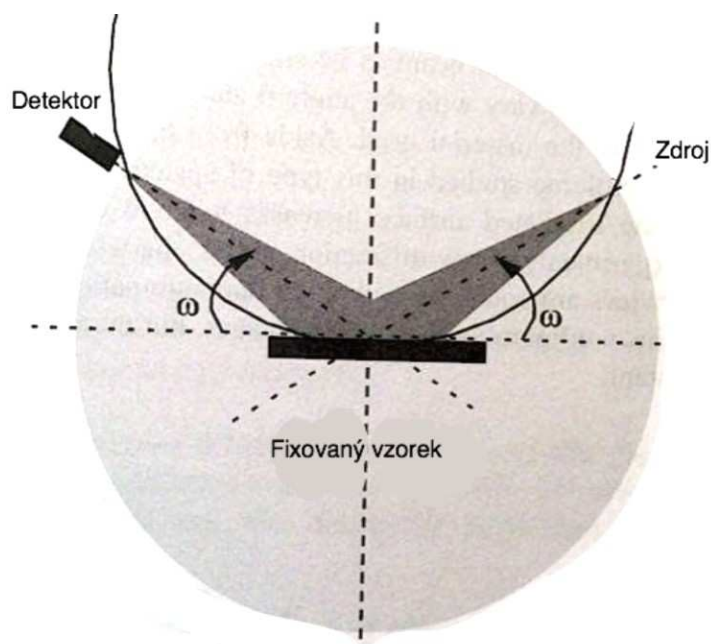


Obr. 27: Schéma principu Bragg-Brentanova difraktometru [53].

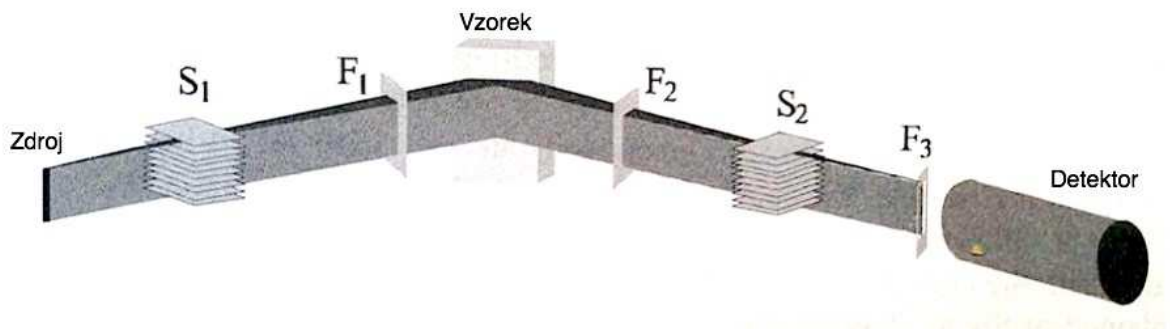
Fokusační zdroj emituje divergentní rentgenové záření, které postupně prochází štěrbinou F_1 , jež limituje počáteční šířku rentgenového paprsku. Velmi důležité je, aby pro jakýkoliv úhel platilo, že ozařovaná oblast je menší než vzorek samotný. V případě, že by ozařovaná oblast závisela na úhlu, relativní intenzity by nemusely nutně odpovídat specifickým materiálům. Ozařovaná oblast se přirozeně rozšiřuje se snižujícím se úhlem, proto je žádoucí, aby se F_1 podle potřeby zužoval. Některá moderní zařízení tuto funkci vykonávají automaticky. Clony,

keré jsou umístěné za vzorkem (F_2 a F_3) umožňují další možnosti optimalizace pro daný detektor. Vzdálenosti zdroj-vzorek a vzorek-detektor jsou zároveň i poloměry kružnice, což znamená, že v praxi je úhel, pod kterým detektor difrakci snímá cele určen clonou F_1 .

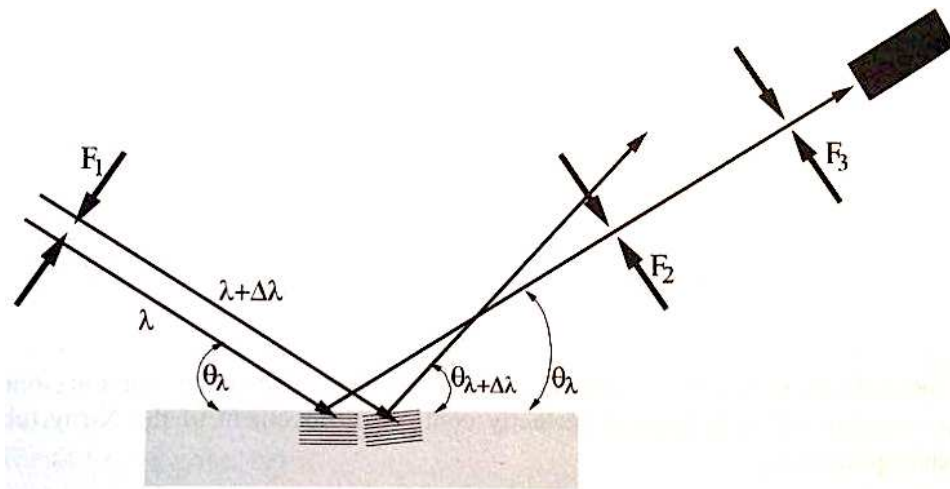
Dříve bylo také zmíněno, že pro práškovou difrakci je nezbytný přísně monochromatický paprsek. Tuto funkci v zařízení splňují filtry a monochromátory funkčně spojené se clonami F_2 a F_3 , které zajišťují, že pouze záření s vybranou vlnovou délkou bude zachyceno detektorem. Ilustrace na obrázku 29 slouží jako zjednodušený obraz a proto je dopadající paprsek vyobrazen jako paralelní i přesto, že je ve skutečnosti divergentní. Materiál, ze kterého jsou clony vyrobeny, musí být vysoce absorbující. Používají se chemicky těžké materiály, nejčastěji tantal a molybden. Další problém představovala neoddělitelnost $K_{\alpha 1}$ píku pomocí filtru. Každý pík příslušící jedné rovině je ve skutečnosti rozdělen do dvou a výsledný rozdíl se zvětšuje jako funkce difrakčního úhlu. Proto se mezi zdroj a vzorek přidává monochromátor. Nevýhodou je, že intenzita dopadajícího záření se tím samozřejmě sníží, což je třeba kompenzovat navýšením expozičního času. Další nevýhodou monochromátorů je i velká finanční nákladnost.



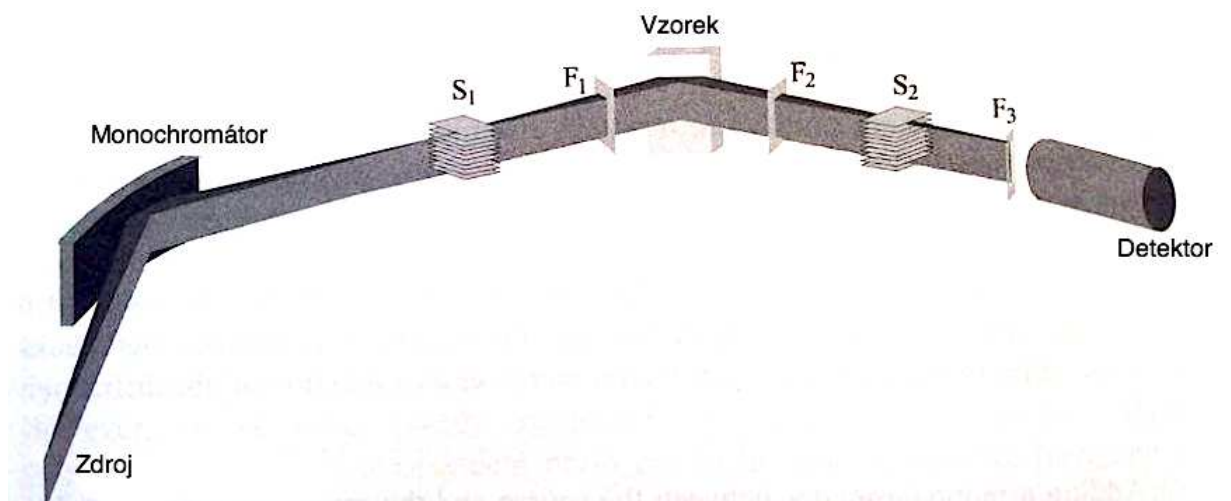
Obr. 28: Bragg-Brentanův difraktometr [54].



Obr. 29: Dráha rentgenového paprsku [55].



Obr. 30: Ilustrace úlohy clon [56].



Obr. 31: Dráha rentgenového paprsku v Bragg-Brentanovu difraktometru vybaveném předním monochromátorem [57].

Častou volbou detektoru je pozičně citlivý detektor, který výrazně zkrátí dobu expozice. Difrakční paprsky jsou pak ale detekovány mimo fokusační bod, čímž dochází k obrovským ztrátám na úhlovém rozlišení [58]. Většinou se jedná o lineární plynové pozičně citlivé detektory, které jsou umístěny tečně ke goniometrické kružnici s otvorem o šířce pár stupňů. Obecně řečeno, toto uspořádání nabízí pouze omezené úhlové rozlišení a expoziční doba je delší než u systémů využívající Debey-Scherrerovo a Hullovo uspořádání se zahnutým pozičně citlivým detektorem.

2.5. Rietveldova metoda

Velká nevýhoda práškové rentgenové difrakce je skutečnost, že se vzniklé píky výrazně překrývají, čímž dochází k zastření mnoha informací. Rietveldova metoda, která již oslavila 50 let od svého vzniku, tento problém řeší tím, že virtuálně překrývající se píky oddělí, což umožňuje přesnější určení atomové struktury. Metoda byla a je tak úspěšná, že v dnešní době je možné určit strukturu materiálu z práškových dat s téměř stejnou přesností jako z dat monokrystalových. Pravděpodobně nejširší využití našla metoda při určování jednotlivých složek v chemické směsi. Tato kvantitativní fázová analýza se nyní rutinně využívá v širokém spektru odvětví, ať už se jedná o výrobu cementu nebo těžbu ropy. V této bakalářské práci bude kvantitativní fázová analýza použita k zjištění výskytu uranu v uranové rudě a k ověření hmotnostního zlomku oxidu zinečnatého ve vzorku kaolinit/ZnO. Úspěch metody lze ukázat na skutečnosti, že je ročně zmíněna ve více než 4500 vědeckých pracích. Vyvinul ji Hugo M. Rietveld, který se narodil v roce 1932, a získal za ni několik ocenění. Mezi nejvýznamnější ocenění patří cena Gregorie Aminoffa, kterou uděluje Královská švédská akademie věd v oboru krystalografie.

Z matematického hlediska se jedná o metodu nejmenších čtverců. Jádrem metody je snaha o vytvoření teoretického rentgenového profilu, který bude co nejpřesněji odpovídat profilu prakticky naměřenému. Při prvotním výzkumu byla použita neutronová difrakce na monokrystalu a byla také použita už zavedená stupnice 2θ .

Tvar píku

Tvar píku reflexí vzniklých práškovou rentgenovou difrakcí je ovlivněn vlastnostmi rentgenového paprsku, experimentálním uspořádáním, velikostí i tvarem vzorku. V případě monochromatického zdroje je výsledkem konvoluce rozličných podnětů reflexe, která je svým tvarem téměř totožná s Gaussovou funkcí. Pokud vycházíme z tohoto předpokladu distribuce,

můžeme také říct, že daná reflexe ovlivňuje profil y_i v pozici na stupnici 2θ takto:

$$y_i = I_k \exp \left[\frac{-4 \ln(2)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right],$$

kde H_k je plná šířka v polovině maxima (FWHM), $2\theta_k$ úhel ve středu reflexe a I_k je vypočítaná intenzita reflexe, kterou udává strukturní faktor, Lorentzův faktor a multiplicita reflexí.

Při velmi malých difrakčních úhlech mohou být reflexe asymetrické kvůli vertikální divergenci rentgenového nebo neutronového paprsku. Rietveldova metoda tento problém řeší částečně empirickým korekčním faktorem A_s , který kompenzuje asymetrii.

$$A_s = 1 - \left[\frac{sP(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k} \right].$$

P je faktor asymetrie a s nabývá hodnot $+1, 0, -1$ v závislosti na tom, jestli má $2\theta_i - 2\theta_k$ pozitivní, nulovou nebo negativní hodnotu. V každé dané pozici může více než jeden pík přispívat k vytvoření difrakčního profilu. Intenzita je prostá suma všech reflexí v úhlu $2\theta_i$.

Šířka píku

Šířka difrakčního píku je obecně větší při větších Braggových úhlech. Tato závislost šířky na úhlu je definována takto:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W,$$

kde U, V a W jsou parametry poloviční šířky a mohou být během fitování profilu upravovány a vylepšovány.

Preferovaná orientace

U práškových vzorků, které obsahují částice ve tvaru tyčí nebo disků existuje přirozená tendence pravidelného uspořádávání podél os. Výsledkem tohoto uspořádávání jsou intenzivnější difrakční reflexe při určité orientaci krystalu. Takto naměřené intenzity se mohou velmi lišit od předpokládaného modelu s naprosto náhodnou distribucí. Rietveldova metoda tento problém řeší dalším korekčním faktorem:

$$I_{corr} = I_{obs} \exp(-G\alpha^2),$$

kde I_{obs} je intenzita předpokládaná v modelu s náhodou distribucí částic, G je parametr preferované orientace a α je ostrý úhel mezi vektorem rozptylu a normálou krystalů.

Zjemňování profilu (Refinement)

Princip Rietveldovy metody spočívá v minimalizaci funkce M , která analyzuje rozdíl mezi vypočítaným profilem y^{calc} a reálným naměřeným profilem y^{obs} . Rietveldova metoda definuje tuto rovnici takto:

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2,$$

kde W_i je statistická váha, koeficient, jímž jsou násobeny vybrané veličiny z daného souboru veličin a c je obecné měřítko, které se určuje tak, aby platilo $y^{calc} = cy^{obs}$.

3. Praktická část

3.1. DIFFRAC.SUITE TOPAS

TOPAS je grafický software určený k analýze rentgenového profilu. Je založený na nelineární metodě nejmenších čtverců, přičemž dochází k fitování profilu teoretického profilem naměřeným. TOPAS zahrnuje rozličné druhy rentgenových a neutronových analýz. Podporuje všechny aktuální fitovací metody momentálně používané v difraktometrii. Mezi tyto metody patří mimo jiné i Rietveldova metoda, která byla v této bakalářské práci použita. Práce Hugo Rietvelda umožňuje detailní určení krystalové struktury, avšak dokáže toho mnohem víc. Rietveldova metoda umožňuje provádět nejen strukturní analýzu, ale také kvantitativní fázovou analýzu chemických směsí, včetně určení mikrostruktur a velikosti zrn.

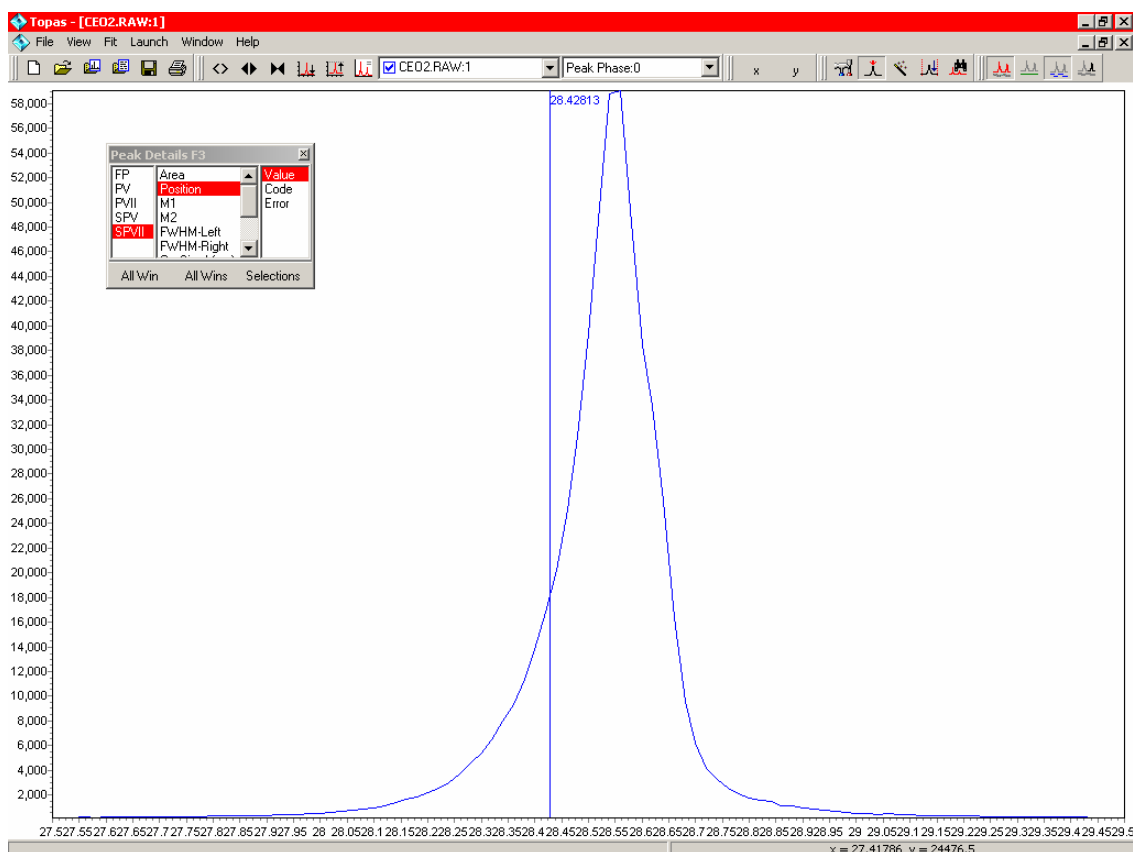
1. V praktické části bakalářské práce budou předvedeny a vysvětleny základní vlastnosti a možnosti softwaru a také konkrétní výsledky kvantitativní fázové analýzy dvou vzorků. Složení prvního vzorku je známo, kdežto složení druhého vzorku je pomocí softwaru zjištěno. Následující části budou popsány formou tutoriálu. Předpokládá se, že uživatel, který by chtěl pomocí toho tutoriálu postupovat, již má software DIFFRAC.SUITE TOPAS nainstalován. Po instalaci softwaru je k dispozici základní databáze krystalografických struktur s příponou .STR, několik zkušebních naměřených záznamů rentgenových profilů s příponou .RAW a několik vyhodnocených difrakčních záznamů s příponou .PRO. Soubory krystalografických struktur obsahují základní informace o struktuře fáze, které jsou pro Rietveldovu metodu nezbytné. TOPAS dokumenty s příponou .PRO obsahují naměřená data, modelová data a data po zjemňování, výsledky a také veškeré uživatelem změněné grafické rozhraní. Tím pádem je snadné načíst a pokračovat ve vaší práci kdykoliv a v jakékoliv fázi.

3.1.1. Fitování jediné difrakční linie

Oxid ceričitý

V prvním případě bude představeno fitování difrakčního profilu oxidu ceričitého CeO_2 za pomoci split-PVII funkce.

2. Spusťte TOPAS.
3. Načtěte surová data pomocí importu souboru CEO2.RAW, který je k dispozici po nainstalování softwaru. Načtená data je možné vidět na obrázku 32.
4. Přibližte oblast reflexe v regionu mezi stupni $27,5^\circ$ - $29,5^\circ 2\theta$.
5. Ručně vložte pík na vámi zvolenou 2θ pozici: Otevřete v nabídce *Peak Details Dialog*, vyberte split-PVII funkci a vložte pík na vámi zvolenou 2θ pozici pomocí levého tlačítka myši. Modrá linie představuje vámi zvolenou pozici píku. V případě chybně vloženého píku stiskněte CTRL, přejeďte myší na modrou linii a stiskněte DEL. Pík můžete také vymazat stisknutím klávesy F9, která maže pík nejbližše kurzoru vaší myši nebo ho také můžete vymazat v nabídce *Parameters Window*. Automatické vkládání píků je možné pomocí nabídky *Peak Search Dialog*.

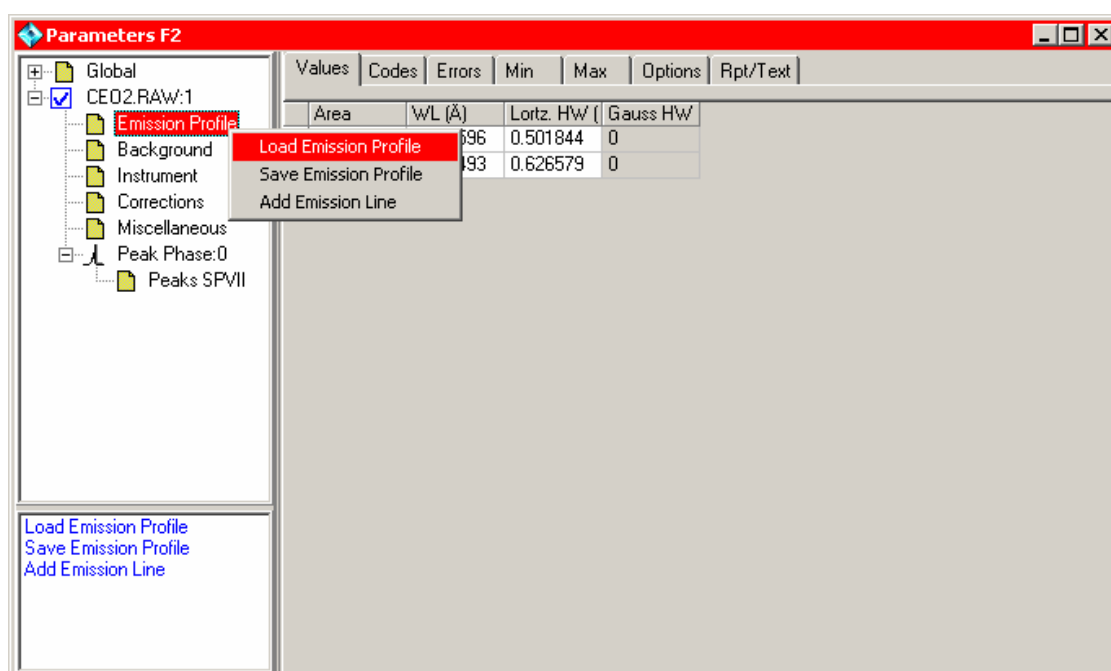


Obr. 32: Difrakční profil CeO_2 .

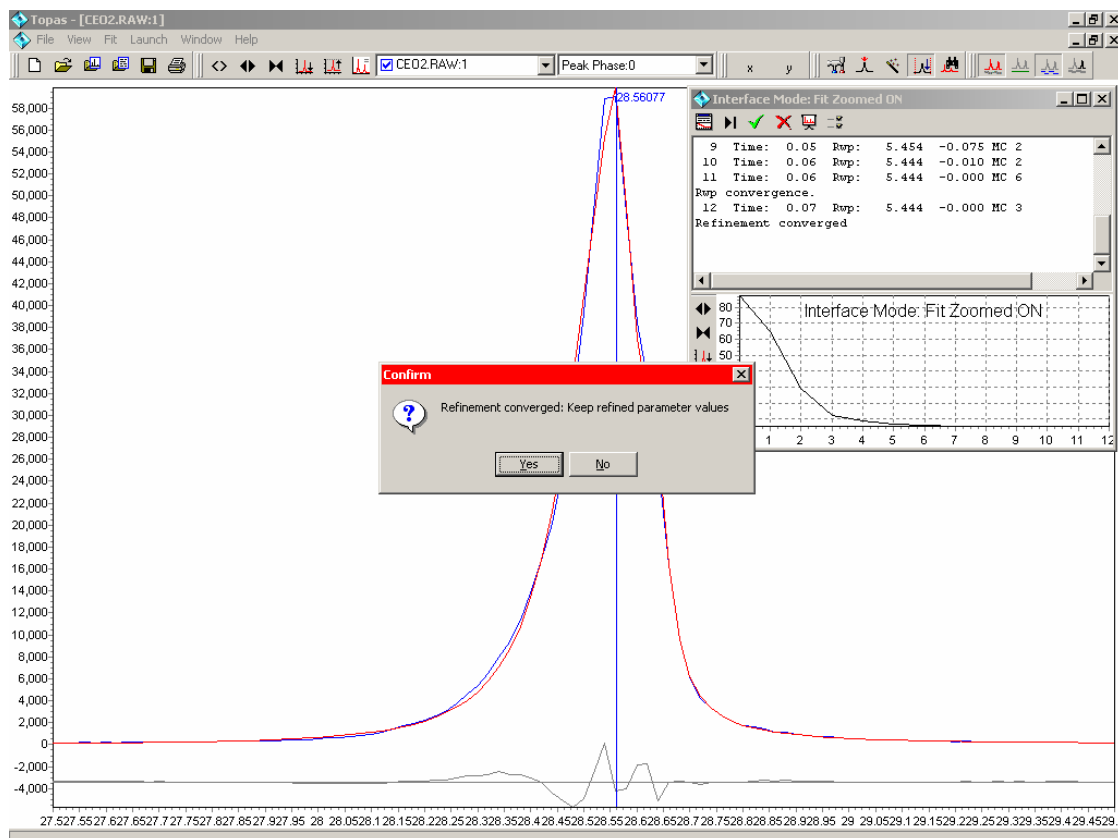
6. Dále v nabídce *Parameters Window* klikněte na *Emission Profile* a načtěte přednastavený

emisní profil CUKA2_ANALYT.LAM (viz obrázek 33).

7. Na prohlídnutí a potenciální změnu počátečních parametrů použijte *Parameters Window* nebo *Peak Details Dialog*.
8. K vypočtení chyb použijte záložku *Calculate Errors* v nabídce *Fit*.
9. Pro spuštění zjemňování (*Refinement*) přejděte na *Fit Window* a zmáčkněte tlačítko *Run*. V okně *Scan Window* je vypočtený difrakční profil znázorněn červenou barvou. Rozdíl vypočteného a naměřeného profilu je znázorněn šedou barvou. Po fitování se objeví dialogové okno, které vám řekne, jestli bylo fitování úspěšné (viz obrázek 34).
10. Výsledky zjemňování se nachází v nabídce *Parameters Window* nebo *Peak Details Dialog*.
11. Uložte svůj projekt



Obr. 33: Načtení emisního profilu.



Obr. 34: Fitovaná difrakční data.

3.1.2. Rietveldova kvantitativní analýza chemické směsi známých fází

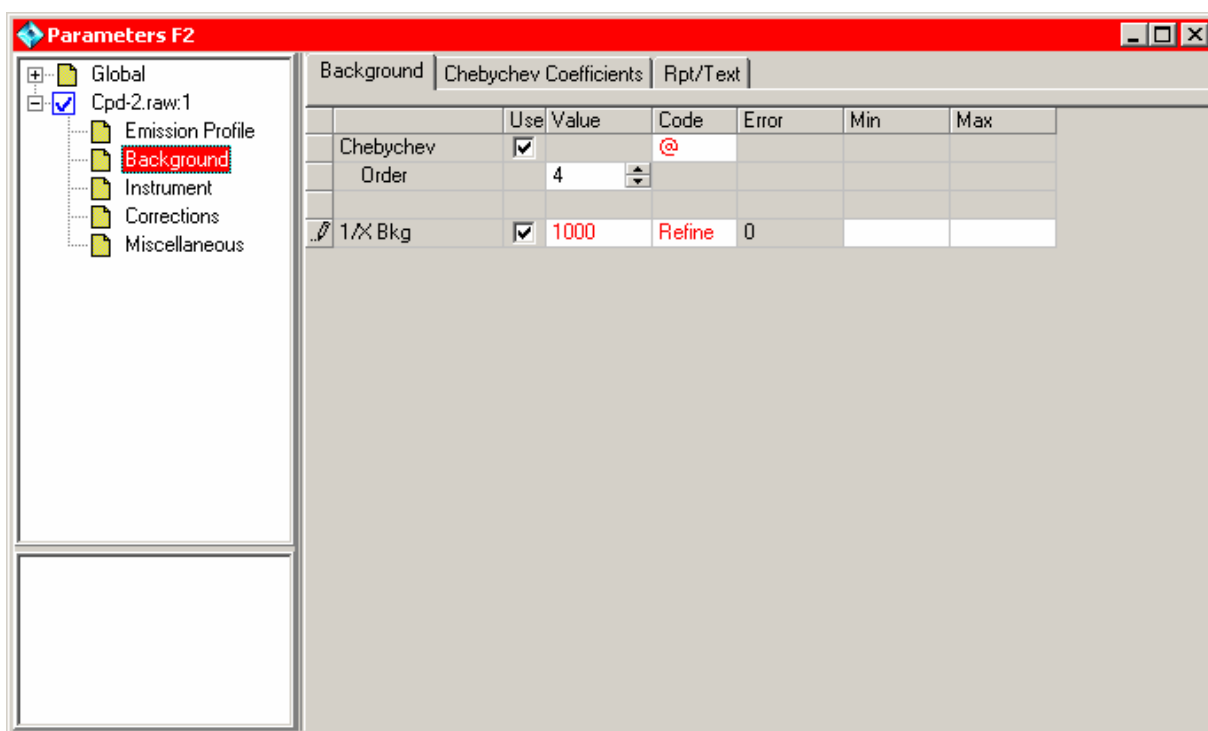
Na následujícím příkladu bude představena Rietveldova kvantitativní analýza směsi, která obsahuje korund, fluorit, oxid zinečnatý a brucit. Bude ukázáno, jak provést Rietveldovu analýzu od základu a jak optimalizovat vstupní parametry vzhledem k vlastnostem daného vzorku. Použitá modelová data jsou součástí datasetu, který byl používán účastníky „Quantitative analysis round robin“ v roce 1998 (QARR). Naměřená data mohou být nalezena a stažena ze stránek International Union of Crystallography (IUCr). V první části příkladu bude ukázáno, jak provádět kvantitativní analýzu za pomoci „TOPAS Structure Database“. Ve druhé části bude ukázáno, jak si poradit s chybami, které vznikají při používání struktur (.STR) neznámých kvalit. Bude také předvedeno, jak upravit strukturní data za pomoci souborů .CIF tak, aby bylo dosaženo strukturních souborů vysoké kvality.

1. Spusťte TOPAS.
2. Načtěte surová data pomocí importu souboru CPD-2.RAW.
3. Přejděte do nabídky *Parameters Window* a definujte zjemňovaný model. Rozklikněte položku CPD-2.RAW a proveďte následující úkony:
 - Načtěte přednastavený emisní profil CUKA5.LAM.
 - Rozklikněte záložku *Background* a použijte Chebychev polynom 4. řádu a 1/X Bkg funkci. Funkce 1/X Bkg se vypořádává se zvyšováním pozadí (*Background*), které je

způsobeno rozptylem záření ve vzduchu při přiblížení k primárnímu paprsku. Funkce také umožňuje použití polynomu Chebychev s méně proměnnými (Viz obrázek 35).

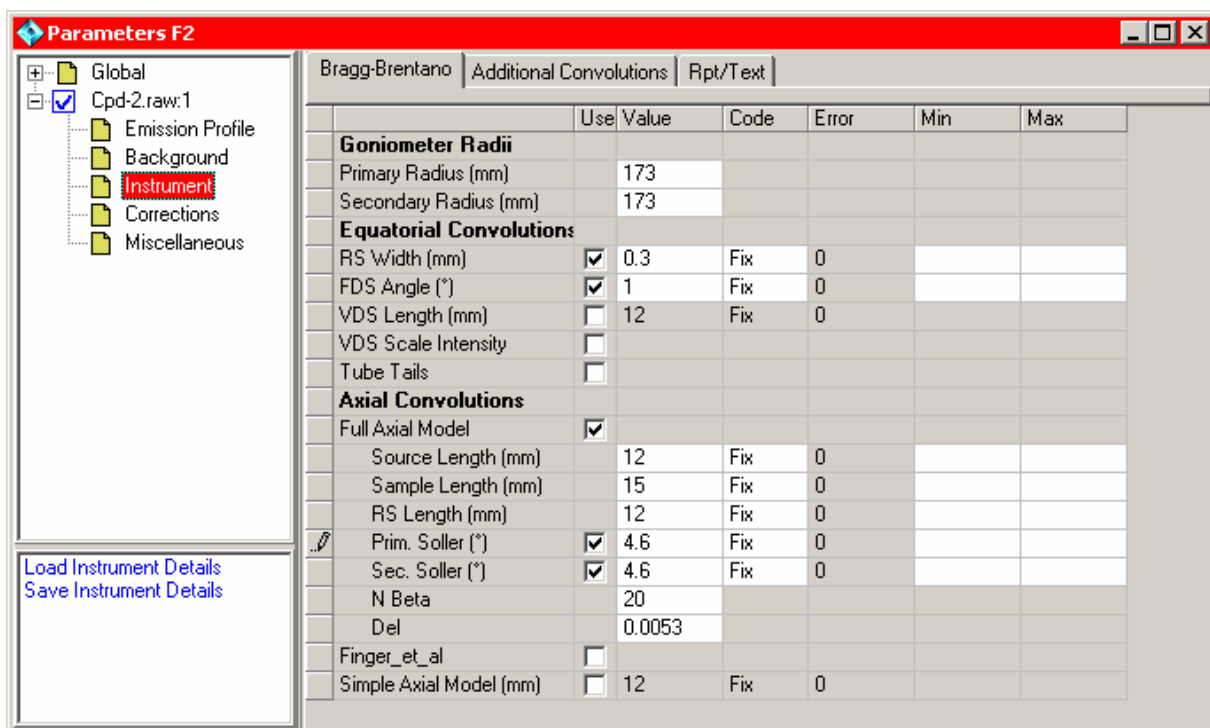
- Rozklikněte záložku *Instrument* a definujte instrumentální nastavení podle obrázku 36.
- Rozklikněte záložku *Corrections* (viz obrázek 37). Zaškrtněte *Zero Error* a nastavte hodnotu na „Refine“. S ohledem na polarizační efekt zaškrtněte také *LP factor* a nastavte úhel monochromátoru na $26.4^\circ 2\theta$. Nakonec zaškrtněte *Absorption* a nastavte hodnotu na „Refine“, čímž dojde ke korekci tvaru difrakčního profilu, který by byl jinak rozrušen kvůli malému hmotnostnímu absorpčnímu koeficientu vzorku. Korekce absorpce vyrovnává odchylku v difrakčním profilu, kterou způsobuje transparentnost vzorku. Pro Bragg-Brentanovo experimentální uspořádání se jedná o běžný jev. Absorpční parametr poskytuje efektivní průměrný absorpční koeficient.
- Pravým tlačítkem myši rozklikněte CPD-2.RAW a z databáze nainportujte BRUCITE.STR, CORUNDUM.STR, FLUORITE.STR a ZINCITE.STR.

4. K výpočtu chyb použijte záložku *Calculate Errors* v nabídce *Fit*.

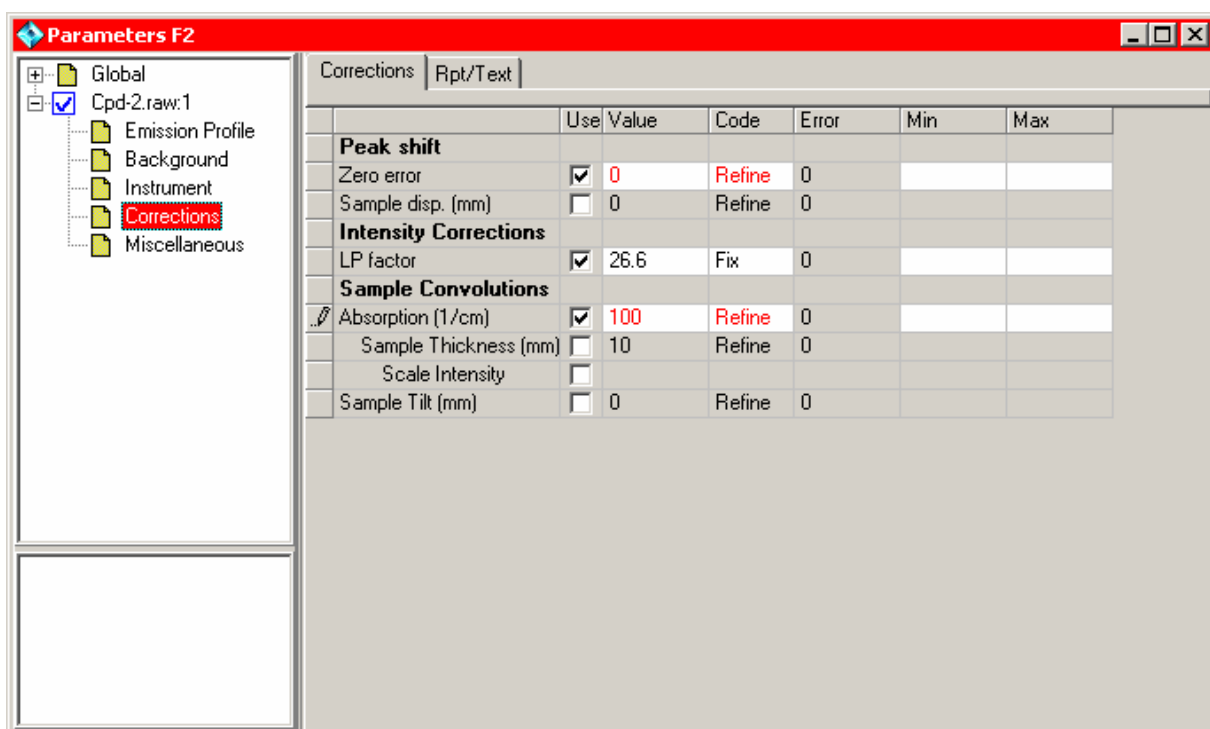


Obr. 35: Nastavování pozadí.

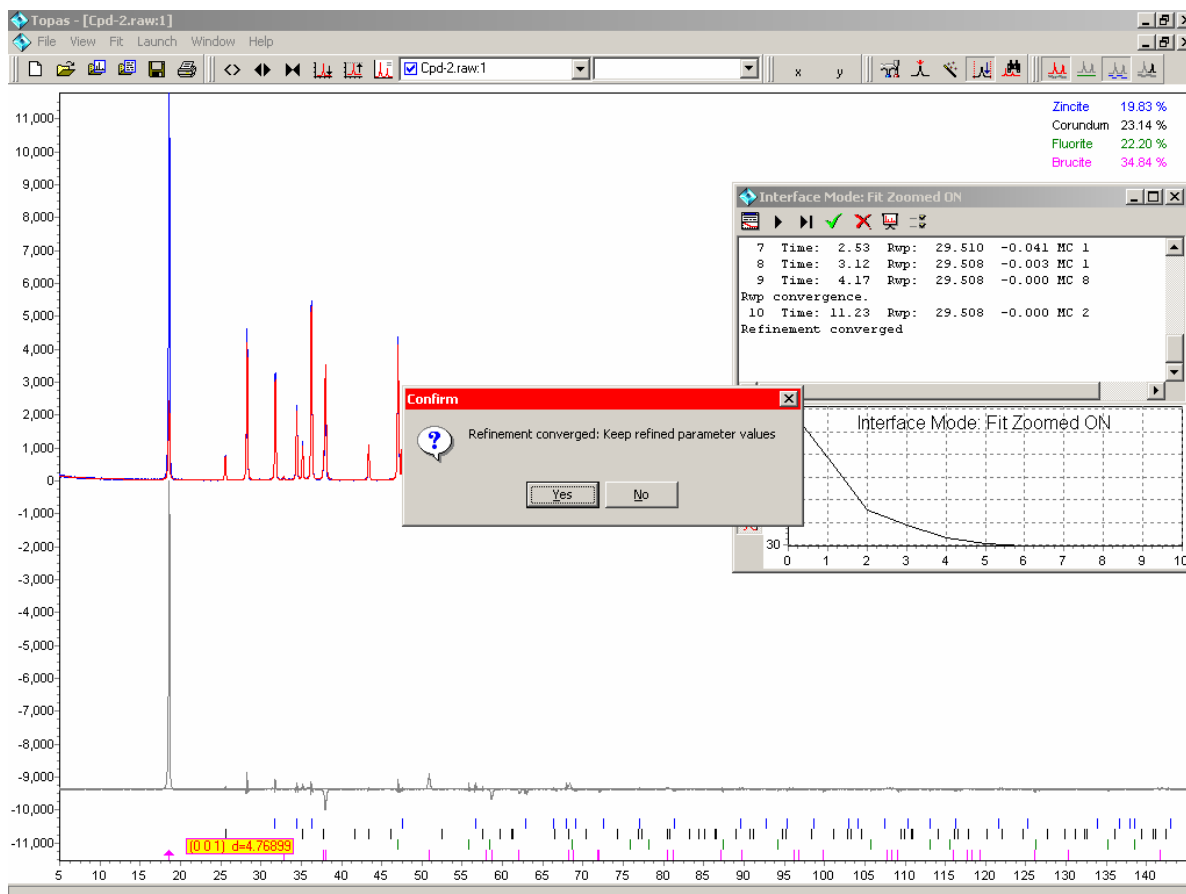
5. Pro spuštění zjemňování (*Refinement*) přejděte na *Fit Window* a zmáčkněte tlačítko *Run*. Na obrázku 38 si všimněte vysoké hodnoty R_{wp} (30 %), která vyjadřuje rozdíl mezi naměřeným a teoretickým profilem. Dále si všimněte špatného proložení naměřeného profilu (001) reflexe brucitu kolem úhlu $18,6^\circ 2\theta$. Nepřesné proložení je způsobeno preferovanou orientací brucitu.



Obr 36: Instrumentální nastavení.



Obr 37: Nastavení korekcí.



Obr 38: Proložení naměřeného difrakčního profilu.

6. K nastavení preferované orientace brucitu použijte *Parameters Window* a rozklikněte *Brucit* (viz obrázek 39). Dále rozklikněte PO March-Dollase a nastavte hodnotu políčka na „Refine“. Většina struktur z TOPAS Structure Database již automaticky obsahuje typické preferované roviny pro danou strukturu.
7. Spusťte znovu proces zjemňování (viz obrázek 40).
8. Kvantitativní výsledky analýzy se nacházejí v záložkách *Scan Window*, *Weight Percent Pie Chart Window* nebo také v *Parameters Window*. Předpokládané (správné) hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Přesnost výsledků by se měla pohybovat v rozptylu ± 1 %.

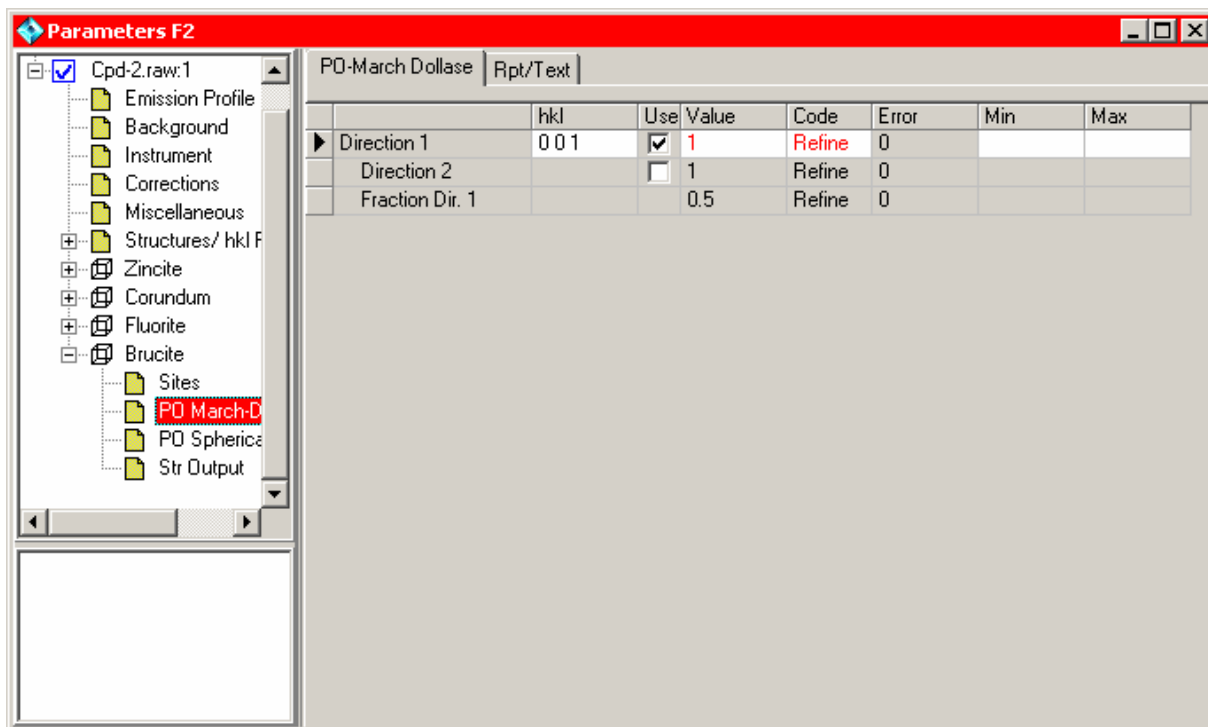
Tab. 1: Hmotnostní procentuální zastoupení jednotlivých fází v chemické směsi.

CPD-2	Brucit [%]	Korund [%]	Fluorit [%]	Oxid zinečnatý [%]
Naváženo	36,26	21,27	22,53	19,94
XRFS	36,14	20,94	22,14	19,49
Rietveld	36,17	22,35	21,95	19,52

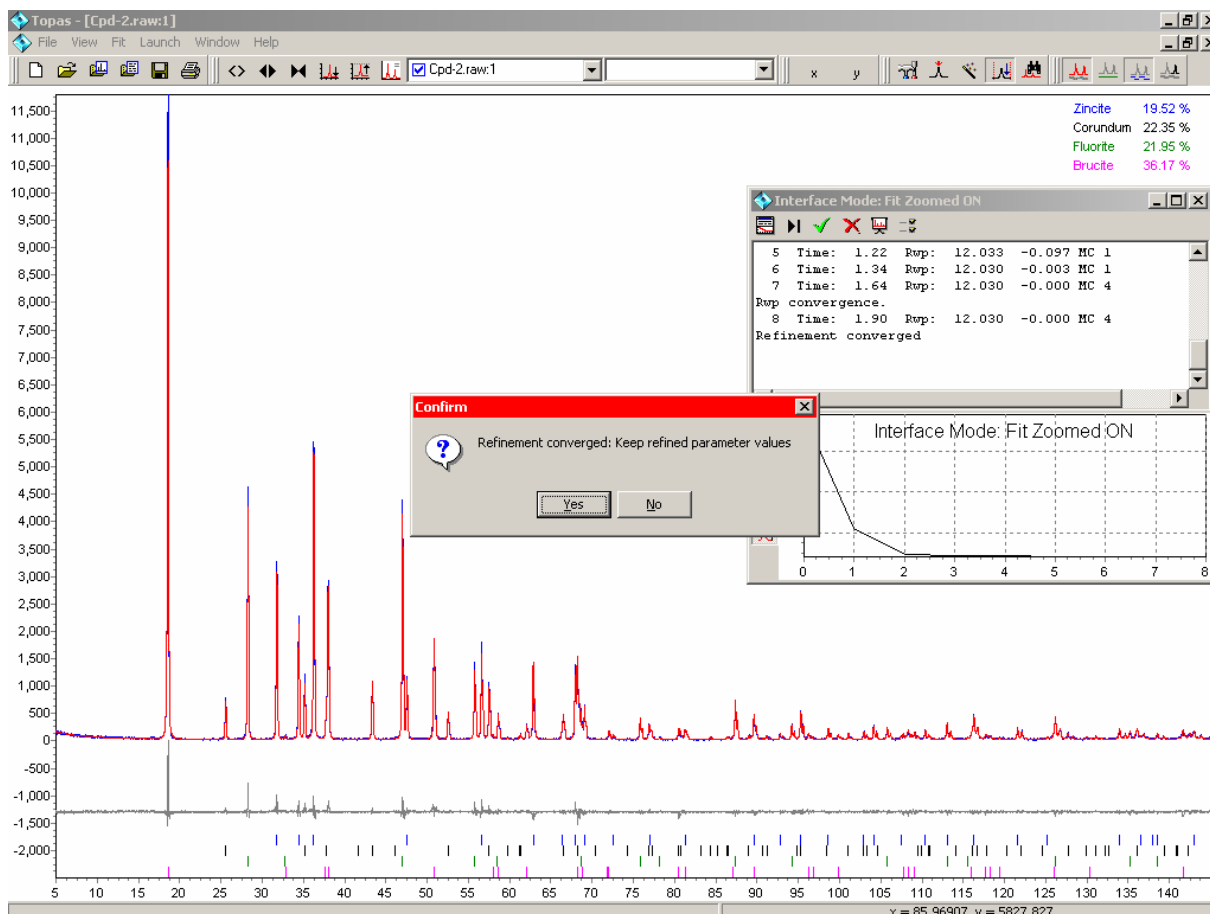
Hodnota „Naváženo“ představuje v tomto případě správnou hodnotu hmotnostního

zlomku. „XRFS“ představuje hodnotu, která byla naměřena pomocí rentgenové fluorescence. Rentgenová fluorescence je spektroskopická metoda analytické chemie patřící mezi metody elektromagnetické spektroskopie. Využívá se ve forenzní chemii.

9. Uložte svou práci



Obr. 39: Nastavení preferované roviny.



Obr. 40: Proložení difrakčního profilu po nastavení preferované orientace.

3.1.3. Kvantitativní fázová analýza vzorků kaolinit/ZnO

„Práškové difrakční záznamy sušeného kaolinit/ZnO kompozitu byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF- 2 Release 2014 (International Centre for Diffraction Data). Byly identifikovány čtyři fáze: Křemen, kaolinit, muskovit a oxid zinečnatý.

Pro syntézu vzorku kaolinit/ZnO byly použity následující výchozí látky: chlorid zinečnatý (bezvodý, čistý, firma Lach-Ner, s. r. o., Česká republika), hydroxid sodný (98 %, firma MACH CHEMIKÁLIE s. r. o., Česká republika) a kaolinit KKAF (LB MINERALS, Česká republika). Byl připraven 1 M vodný roztok chloridu zinečnatého a 5 M vodný roztok hydroxidu sodného. Takto připravené roztoky byly vpraveny do reakční směsi, která se dále míchala po dobu 30 minut při teplotě 35 °C. Následně bylo do suspenze přidáno patřičné množství kaolinitu. Po přidání kaolinitu se zvýšila intenzita míchání a teplota reakční směsi se zvýšila na 100 °C. Hydrotermální syntéza probíhala po dobu pěti hodin. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen

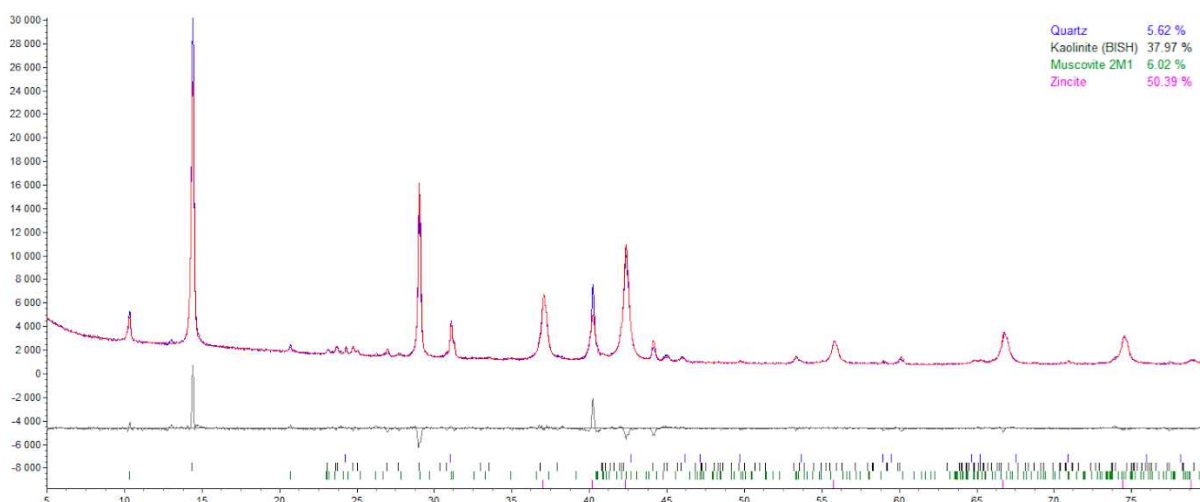
tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu představoval 50 hmotnostních procent. Po uplynutí této doby se vzorek nechal při pokojové teplotě vychladnout a následně dekantovat. Výsledný kompozit byl sušen při 105 °C po dobu 24 hodin. Výše uvedeným laboratorním postupem byl získán nanokompozit s označením KAZN15, kde 1 je teplota sušení (kompozit byl vysušen při teplotě 105 °C) a 5 je výsledný obsah oxidu zinečnatého v připraveném vzorku (tzn. 50 hmotnostních procent)“ [59].

Analyzovaný vzorek, a stejně tak i popis, připravil Dalibor Hroch, který se vzorkem dále zabýval ve své bakalářské práci s názvem „Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech“. Kvantitativní fázová analýza Rietveldovou metodou byla provedena z důvodu kontroly chemického procentuálního složení zkoumaného materiálu.

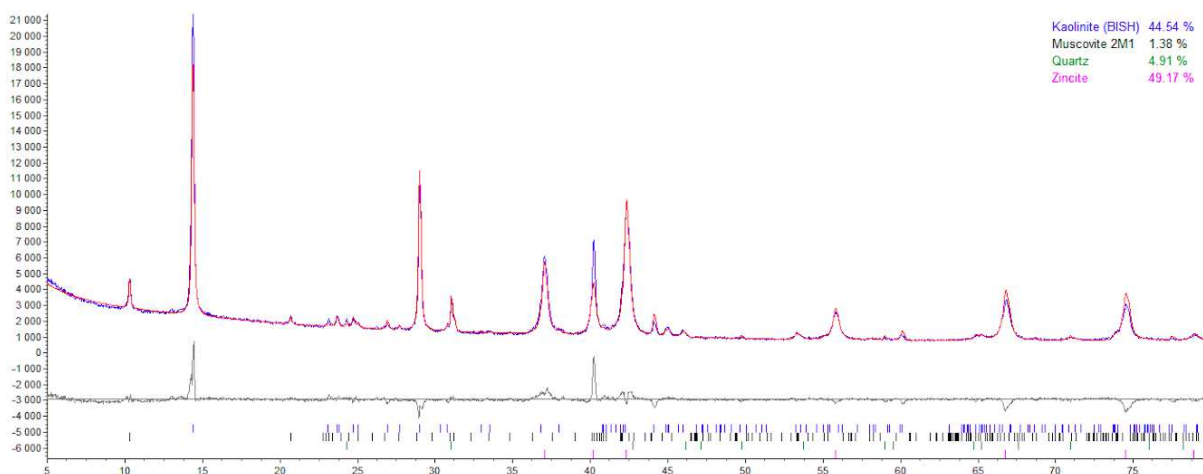
Za pomocí postupů, které byly uvedeny v kapitole 3.1.2., byla provedena měření dvou vzorků kaolinit/ZnO. Bylo možno identifikovat přítomnost čtyř fází: křemen, kaolinit, muskovit a oxid zinečnatý. Procentuální složení jednotlivých fází a R_{wp} pro jednotlivá měření se nachází v tabulce 2 a na obrázcích 41 a 42. Z výsledků uvedených v tabulce 2 je patrné, že připravený materiál skutečně obsahuje $50 \pm 1\%$ oxidu zinečnatého.

Tab. 2: Kvantitativní fázová analýza vzorků kaolinit/ZnO.

	R_{wp} [%]	Křemen [%]	Kaolinit [%]	Oxid zinečnatý [%]	Muskovit [%]
1. vzorek	5,852	5,62	37,97	50,39	6,02
2. vzorek	7,510	4,91	44,54	49,17	1,38



Obr. 41: Kvantitativní fázová analýza prvního vzorku.

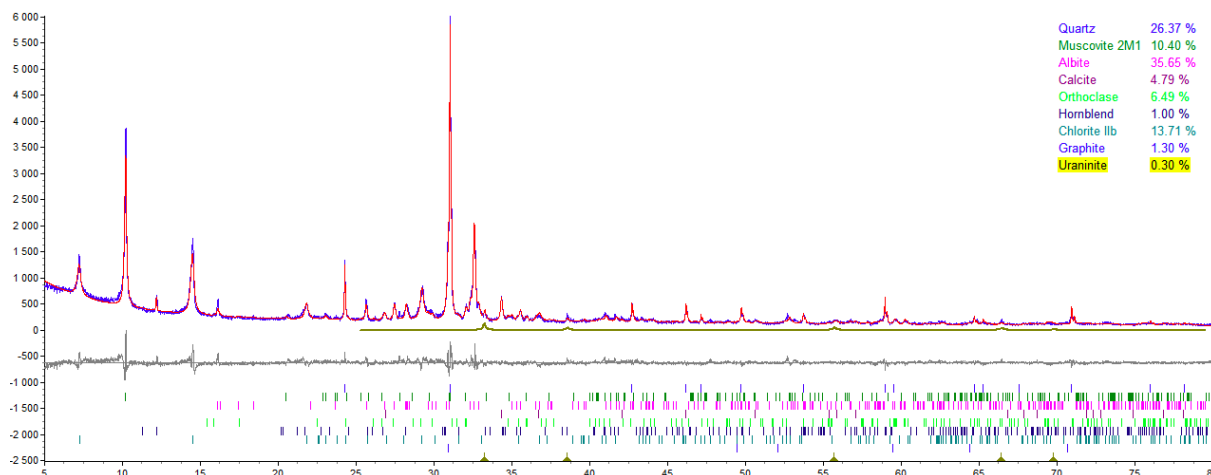


Obr. 42: Kvantitativní fázová analýza druhého vzorku.

3.1.4. Kvantitativní fázová analýza uranové rudy z Dolní Rožínky

Práškové difrakční záznamy uranové rudy byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$).

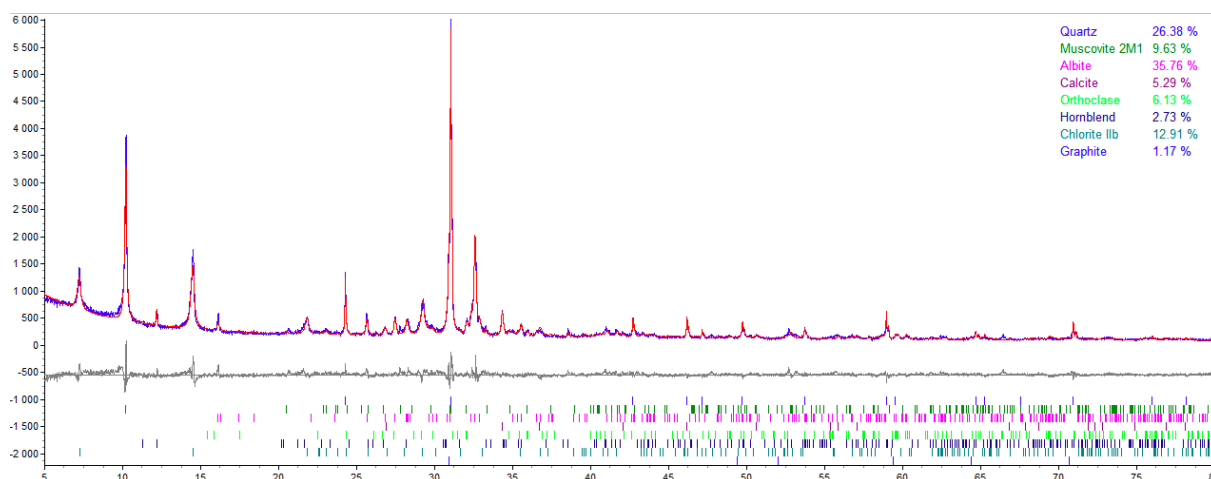
Hlavní uranovou rudou je krychlový minerál smolinec neboli uraninit s chemickým vzorcem UO_2 (oxid uraničitý). Tato hornina své jméno získala v Jáchymově, kde ji horníci nazývali *Pechblende* - smolný kámen. Kvantitativní fázová analýza byla provedena z důvodu ověření výskytu uraninitu. V případě, že se podaří výskyt dokázat, bude dalším krokem snaha o odhad procentuálního výskytu uraninitu ve vzorku. Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.1.2., i v případě, že známe fáze, které se ve vzorku nachází, přesnost metody je stále omezena neznalostí strukturních a jiných parametrů na $\pm 1 \%$. Pro fáze, které se ve vzorku nachází v malém množství (kolem 1 %), to znamená značné snížení přesnosti při určování výskytu. Studovaný vzorek pochází z úpravny z uranového dolu v Dolní Rožince.



Obr. 43: Kvantitativní fázová analýza uranové rudy.

	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Background						
Chebychev	<input checked="" type="checkbox"/>		@			
Order		5				
1/X Bkg	<input checked="" type="checkbox"/>	3378.907	@	194.4642		
Goniometer radii						
Primary radius (mm)		280				
Secondary radius (mm)		280				
Equatorial Convolutions						
Point detector	<input type="checkbox"/>					
Capillary	<input type="checkbox"/>					
Linear PSD	<input checked="" type="checkbox"/>					
2Th angular range of LPSD (°)		3	Fix	0		
FDS angle (°)		0.22	Fix	0		
Beam spill, sample length	<input type="checkbox"/>	20	Fix	0		
Tube Tails	<input type="checkbox"/>					
Axial Convolutions						
Full Axial Model	<input checked="" type="checkbox"/>					
Source length (mm)		12	Fix	0		
Sample length (mm)		15	Fix	0		
RS length (mm)		12	Fix	0		
Prim. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	2.3	Fix	0		
Sec. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	2.3	Fix	0		

Obr. 44: Použité instrumentální nastavení.



Obr. 45: Kvantitativní fázová analýza uranové rudy.

Z výsledků, které je možno vidět v pravých horních rozích obrázků 43 a 45, je zřejmé, že pomocí Rietveldovi metody nelze s jistotou určit, zda se uraninit ve vzorku vyskytuje, či ne. Hodnota R_{wp} v případě prvního zjemňování (obrázek 43) byla 10,293 %. Hodnota R_{wp} v případě druhém (obrázek 45) byla 10,500 %. Z hodnot R_{wp} by se tedy dalo usoudit, že se uraninit ve vzorku vyskytuje, avšak stále ne s jistotou. Každopádně s jistotou tvrdit lze, že pokud se uraninit ve vzorku vyskytuje, vyskytuje se jen v nepatrném množství.

4. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo seznámit se v teoretické části s rentgenovou difrakcí a v praktické části se softwarem DIFFRAC.SUITE TOPAS. Byl vypracován stručný český tutoriál, který se věnuje fitování jediné difrakční linie a kvantitativní analýze chemických směsí známých fází. Byla také provedena kvantitativní analýza uranové rudy a vzorku kaolinit/ZnO s uspokojivými výsledky. Rietveldova kvantitativní analýza potvrdila, že zkoumaný vzorek kaolinit/ZnO obsahuje 50 hmotnostních % ZnO a také potvrdila přítomnost dalších tří očekávaných fází: křemen, kaolinit a muskovit. Hodnota hmotnostního zlomku byla Rietveldovou kvantitativní analýzou stanovena v případě prvního vzorku na 50,39 % a ve druhém vzorku na 49,17 %. V případě uranové rudy se bohužel nepodařilo dokázat přítomnost uraninitu kvůli příliš malému obsahu uraninitu ve vzorku, který pochází z úpravny v Dolní Rožínce. Ve vzorku se však povedlo identifikovat osm fází: křemen, muskovit, albit, kalcit, ortoklas, amfibolovec, chlorid a grafit.

V rámci přípravy na bakalářskou práci jsem se zúčastnil mezinárodní konference EPDIC15 v Itálii, která byla zaměřena právě na práškovou rentgenovou difrakci. Na konferenci proběhlo také několik workshopů, které se věnovaly softwaru TOPAS, což bylo obrovským přínosem.

Předmětem bakalářské práce bylo seznámení se se softwarem DIFFRAC.SUITE TOPAS. Pokročilejší studie a zkoumání dalších možností softwaru bude předmětem následující diplomové práce.

5. Zdroje

- [1] THOMSON J.J., „*Cathode rays*“, Phil. Mag., Vol. 44, p. 293 – 316, 1897
- [2] RUTHERFORD E., McCLUNG R.K., „*Energy of Röntgen and Becquerel rays and the energy required to produce an ion in gases*“, Proc. Roy. Soc. Lond., vol. 67, p. 245 – 250, 1900
- [3] Reseñas biográficas: "*Preludio*", por Max von Laue, con acompañamiento de Paul P. Ewald. *Department of Crystallography and structural biology* [online]. Madrid, Spain [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_10.html
- [4] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215.
- [5] Introduction to X-ray diffraction. *Information and Communication technology* [online]. Kanpur, 2013 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://pms.iitk.ernet.in/wiki/index.php/Unit-2:_Introduction_to_X-ray_diffraction
- [6] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215.
- [7] JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. Praha: SNTL, 1970. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [8] *X-Ray Tube*. *Wikipedia* [online]. 2001 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube#/media/File:WaterCooledXrayTube.svg
- [9] *What is a synchrotron*. ESRF [online]. 2009 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/synchrotron>
- [10] Nielsen, Jens (2011). *Elements of modern X-ray physics*. Chichester, West Sussex: John Wiley. ISBN 9781119970156.
- [11] JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. Praha: SNTL, 1970. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [12] Nave, Carl R. "*Characteristic X-Rays*". *HyperPhysics*. Retrieved 18 June 2013
- [13] JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. Praha: SNTL, 1970. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [14] Andre Guinier (1952). *X-ray Crystallographic Technology*. London: Hilger and Watts LTD. p. 271.
- [15] X-ray Interactions with Matter. *Radiology key: Fastest radiology insight engine* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://radiologykey.com/x-ray-interactions-with-matter/>
- [16] Taylor, J.R.; Zafiratos, C.D.; Dubson, M.A. (2004). *Modern Physics for Scientists and Engineers* (2nd ed.). Prentice Hall. pp. 136–9. ISBN 0-13-805715-X.
- [17] *Compton scattering*. *Wikipedia* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e3/Compton-scattering.svg/200px-Compton-scattering.svg.png>
- [18] NAVRÁTIL, Leoš a Josef ROSINA. *Medicínská biofyzika*. 1. vydání. Praha : Grada Publishing, 2005. ISBN 80-247-1152-4
- [19] *Strukturní a texturní analýza*. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-1-procesni-inzenyrstvi/strukturni-a-texturni-analyza/Klika_Strukturna-a-texturni-analyza.pdf

- [20] *Stručný přehled účinků rentgenové záření*. Státní úřad pro jadernou bezpečnost [online]. Praha [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <https://www.sujb.cz/radiacni-ochrana/oznameni-a-informace/strucny-prehled-biologickych-ucinku-zareni/>
- [21] Monochromatizace rentgenového záření. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kryst/difrakce/hrdy/monochromatizace.htm#Ref>
- [22] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Universita Karlova 1992.
- [23] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215.
- [24] *X-Ray Monochromator Crystals. Saint Gobain* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://www.crystals.saint-gobain.com/x-ray_Monochromators.aspx
- [25] *X-Ray Monochromator Crystals. Saint Gobain* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://www.crystals.saint-gobain.com/x-ray_Monochromators.aspx
- [26] RÖNTGEN W.C., “Über eine neue Art von strahlen”, sitzungsbericht der Würzburg Physik und Medicin Gesellschaft, 1895
- [27] Ionization chamber. *The free dictionary: By Farlex* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Ionisation+chamber>
- [28] Charpak G., Rahn D., Steiner H., “Some developments in the operation of multiwire proportional chambers”, *Nucl. Instrum. Meth.*, vol. 80, p. 13-34, 1970
- [29] Gabriel A., Dauvergne F., Rosenbaum C., “Linear, circular and two dimensional position sensitive detectors”, *Nucl. Instrum. Meth.*, vol. 152, p. 191 – 194, 1978
- [30] Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheider D.M., “Using of two-dimensional detector for x-ray powder diffractometry”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 27, p. 934-942, 1994.
- [31] Wölfel E.R., “A novel curved position sensitive proportional counter for x-ray diffractometry”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 16, p. 341 – 348, 1983.
- [32] Kittel, Charles (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley. ISBN 0-471-41526-X
- [33] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *MIKROSKOPICKÉ METODY ANALÝZY MATERIÁLŮ A NANOMATERIÁLŮ*. Ostrava, 2012.
- [34] Reciproká mřížka. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno, 2013 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_1_7_reciproka/kap_1_7_resiproka.htm
- [35] Reciproká mřížka. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno, 2013 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_1_7_reciproka/obrazek17_1.jpg
- [36] Laue equations. *Capsicum* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://capsicum.me.utexas.edu/ChE386K/html/laue_equations.htm
- [37] Laue equations. *Flickr* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: http://farm4.static.flickr.com/3591/3436795722_0deb10f7fa.jpg?v=0
- [38] Crystallography. *Department of Chemistry & Biochemistry Chemical Crystallography Laboratory* [online]. 2015 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://xrayweb.chem.ou.edu/notes/crystallography.html>
- [39] Geometrické principy difrakce. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/str10c.htm>

- [40] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *MIKROSKOPICKÉ METODY ANALÝZY MATERIÁLŮ A NANOMATERIÁLŮ*. Ostrava, 2012.
- [41] Geometrické principy difrakce. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/str10c.htm>
- [42] Geometrické principy difrakce. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/str10c.htm>
- [43] VALVODA, Václav, Milena POLCAROVÁ a Pavel LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, c1992. ISBN 80-7066-648-X.
- [44] 81 - JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1970. Moderní metody v chemické laboratoři, s. 63.
- [45] Geometrické principy difrakce. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/str10c.htm>
- [46] Rotační diagram. *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <https://www.fkf.mpg.de/233448/xrd.pdf>
- [47] Rotační diagram. *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <https://www.fkf.mpg.de/233448/xrd.pdf>
- [48] HYBLER, Jiří. Monokrystalové metody s registrací na film nebo obdobná plošná media. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Fyzikální ústav AVČR, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6, 2016 [cit. 2016-08-17]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kryst/difrakce/hybler/monokrystal.htm>
- [49] Vyhodnocování rentgenogramu – určení mřížové konstanty. *Katedra biofyziky: Přírodovědecká fakulta* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci 17. listopadu 12 771 46 Olomouc [cit. 2016-08-17]. Dostupné z: <http://biofyzika.upol.cz/userfiles/file/Analýza%20debyegramu.pdf>
- [50] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95
- [51] Studium polykrystalických látek. In: *VIRTUÁLNÍ KATEDRA FYZIKÁLNÍCH VĚD A INFORMATICKÉ PEDAGOGIKY: VIRTUAL DEPARTMENT OF PHYSICAL SCIENCES AND INFORMATION PEDAGOGY* [online]. Praha [cit. 2016-08-18]. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/5bb.html
- [52] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. Ústí nad Labem, 2011. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně.
- [53] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95
- [54] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95
- [55] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95
- [56] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95
- [57] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 1905209215, p. 73-95

[58] Stahl K., Hanson J., „*Real time x-ray synchrotron powder diffraction studies of the dehydration processes in skolecite and mesolite*“, J. Appl. Cryst., vol. 27, p. 543-550, 1994.

[59] HROCH, D. *Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.