



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

KATEDRA  
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

## Diplomová práce

Studium tepelných transformací  
šťavelanů metodou rentgenové  
práškové difrakce

Autor	Bc. Vítězslav Heger
Vedoucí práce	Mgr. Vlastimil Vrba, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2021

Jméno a příjmení autora	Bc. Vítězslav Heger
Název práce	Studium tepelných transformací šfavelanů metodou rentgenové práškové difrakce
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Mgr. Vlastimil Vrba, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2021
Počet stran	51
Počet příloh	1
Jazyk	český
Abstrakt	Diplomová práce je zaměřena na Rietveldovu analýzu in-situ experimentů rentgenové práškové difrakce provedených ke studiu tepelných transformací šfavelanů a jejich produktů v závislosti na reakční atmosféře. Tato metoda umožňuje kvantitativní analýzu fázových transformací skrze identifikaci přítomných krystalových struktur v měřeném materiálu. V teoretické části práce jsou objasněny principy rentgenové práškové difrakce a zmíněny vlastnosti šfavelanů a produktů vybraných tepelných transformací. V praktické části jsou pak podrobně popsány provedené experimenty a jejich analýza. Na základě vyhodnocení početné sady difrakčních záznamů byly získány informace o relativním zastoupení fází a o vývoji krystalových struktur vznikajících produktů transformace šfavelanů kovů Cu a Fe. V práci jsou dále diskutovány vlivy fitovaných parametrů a použitých modelů na výsledky fázového složení a vlastností krystalových struktur měřených vzorků.
Klíčová slova	Rietveldova analýza, rentgenová prášková difrakce, šfavelany, tepelná transformace

Author's first name and surname	Bc. Vítězslav Heger
Title	Thermal transformations of oxalates studied by X-ray powder diffraction
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Mgr. Vlastimil Vrba, Ph.D.
Year of presentation	2021
Number of pages	51
Number of appendices	1
Language	czech
Abstract	This master thesis is focused on the Rietveld analysis of in-situ X-ray powder diffraction experiments, performed to study the thermal transformations of oxalates and their products depending on the reaction atmosphere. This method allows to quantitatively analyse the phase transformations via identification of the crystal structures present in the measured material. The theoretical part of the thesis clarifies the principles of X-ray powder diffraction and mentions the properties of oxalates and the products of selected thermal transformations. The practical part then provides detailed description of the conducted experiments and their analysis. Based on the evaluation of a large set of diffraction patterns, information was obtained on the relative phase composition and on the development of the crystal structures of the resulting Fe and Cu oxalates transformation products. The thesis also discusses the effects of fitted parameters and models used on the results of the phase composition and properties of crystal structures of measured samples.
Keywords	Rietveld refinement, X-ray powder diffraction, oxalates, thermal transformation

# PROHLÁŠENÍ

*Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Vlastimila Vrby, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.*

V Olomouci dne .....

.....  
podpis

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce, Mgr. Vlastimilovi Vrbovi, Ph.D., za drahocenné rady, diskuze a připomínky v průběhu vzniku této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Josefu Koppovi za důležité rady ohledně tepelných transformací šřavelanů a jejich produktů. Děkuji IGA projektu vedenému na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA\_PrF\_2021\_003) za finanční podporu mé práce.

# Obsah

Úvod	7
<b>1. Rentgenová prášková difrakce</b>	<b>8</b>
1.1. Krystalová struktura	8
1.2. Geometrické principy difrakce	11
1.3. Kinematická teorie difrakce	12
1.4. Prášková difrakce	15
1.5. Rietveldova analýza	16
<b>2. Transformace šfavelanů</b>	<b>18</b>
2.1. Použité šfavelany	18
2.2. Tepelné transformace šfavelanů	19
2.3. Produkty dekompozice šfavelanů	21
<b>3. Experimentální část</b>	<b>23</b>
3.1. Popis vzorků	23
3.2. Experimentální vybavení	23
3.3. Průběh experimentu	24
3.4. Vyhodnocení záznamů	25
3.4.1. Kvalitativní analýza - EVA	25
3.4.2. Kvantitativní analýza - MAUD	25
<b>4. Výsledky a diskuze</b>	<b>27</b>
4.1. Transformace šfavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ na vzduchu	27
4.1.1. Difrakční záznamy	27
4.1.2. Model fitace dat	27
4.1.3. Vyhodnocení	28
4.1.4. Vliv proměnné výšky povrchu vzorku	30
4.2. Transformace šfavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ v atmosféře dusíku	31
4.2.1. Difrakční záznamy	31
4.2.2. Model fitace dat	32
4.2.3. Vyhodnocení	32
4.2.4. Vliv parametrů instrumentu	34
4.2.5. Vliv teplotních faktorů	35
4.3. Transformace šfavelanu železnatého $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu	36
4.3.1. Difrakční záznamy	36
4.3.2. Model fitace dat	36
4.3.3. Vyhodnocení	36
4.4. Transformace šfavelanu železnatého $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v atmosféře dusíku	38
4.4.1. Difrakční záznamy	38
4.4.2. Model fitace dat	39
4.4.3. Vyhodnocení	39
4.4.4. Vliv reakční atmosféry	41
<b>Závěr</b>	<b>42</b>
<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>43</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	<b>46</b>
<b>Příloha 1. Další fitované parametry Rietveldovy analýzy</b>	<b>47</b>

## Úvod

Rentgenová prášková difrakce (XRD) je nedestruktivní analytická metoda využívaná pro stanovení řady chemických a fyzikálních parametrů materiálů. Metoda je založena na konstruktivní interferenci rentgenového záření při rozptylu na atomech krystalu. Měření XRD je často využíváno pro fázovou analýzu ve vědě i v průmyslu. Dále je tato metoda schopna za pomoci databází určit strukturu krystalu a jeho mřížové parametry, velikost krystalitu nebo působící napětí uvnitř materiálu.

Metodu rentgenové práškové difrakce lze také využít k in-situ studiu fázových transformací za statických nebo dynamických vnějších podmínek. In-situ XRD tak může poskytovat detailní informace o časovém či teplotním vývoji fázového složení a dalších vlastnostech materiálu. Kvantitativní informaci lze z naměřených difrakčních záznamů získat prostřednictvím Rietveldovy analýzy, při které jsou dané fyzikální veličiny vyhodnoceny jako fitované parametry, definované v rámci teoretického modelu fitace.

Diplomová práce je zaměřena na experimentální metodu rentgenové práškové difrakce, se zaměřením na kvalitativní a zejména kvantitativní analýzu difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy analýzy. Rietveldova analýza, zejména v případě in-situ XRD, vyžaduje současné fitování velkého počtu parametrů, v rámci kterého je nutné zohlednit vývoj těchto parametrů v průběhu experimentu. Jedná se tak o velmi komplexní proces, který navíc typicky obnáší vyhodnocení velkého množství experimentálních dat.

Oblastí studia diplomové práce bylo vyhodnocení vybraných tepelných transformací vzorků šťavelanů v různých reakčních atmosférách, měřených pomocí in-situ rentgenové práškové difrakce. Šťavelany jsou soli kyseliny šťavelové, která patří mezi silné organické kyseliny a s řadou oxidů kovů tvoří komplexní sloučeniny. Teplotně indukované transformace šťavelanů různých kovů mohou vést na řadu aplikačně potenciálních produktů. Výsledné fázové složení a vlastnosti transformovaných materiálů jsou přitom velmi citlivé na podmínky transformace. Podrobná analýza in-situ experimentů tak skýtá vysoký potenciál, jak z pohledu základního výzkumu, tak pro optimalizaci podmínek přípravy výsledných oxidů kovů.

Práce souvisí s aktuálně řešenými tématy na pracovišti v rámci materiálového výzkumu, kdy jsou studovány produkty dekompozice monometalových a bimetalových šťavelanů různých kovů. Pro účely této práce byly vybrány monometalové šťavelany železa a mědi, jejichž tepelné transformace na příslušné oxidy byly studovány v reakční atmosféře vzduchu a dusíku. Výsledky analýzy mohou v budoucnu nalézt uplatnění i pro další kombinace, včetně příslušných bimetalových sloučenin.

Dalším důležitým cílem této práce je zhodnocení použitých modelů fitování pro Rietveldovu analýzu a vlivu jednotlivých fitovaných parametrů na výsledky analýzy krystalové struktury a fázového zastoupení. Dosažené výsledky lze zohlednit v metodice postupu při vyhodnocování in-situ XRD experimentů tepelných transformací.

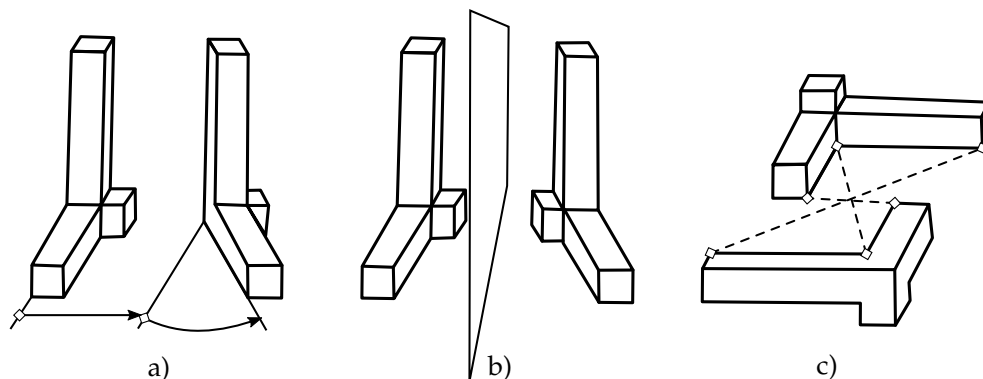
Práce je strukturována do čtyř kapitol. První kapitola popisuje teoretické informace o periodické struktuře krystalických látek, o základních principech rentgenové difrakce (včetně difrakce na práškových vzorcích) a analýze difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy analýzy. Druhá kapitola shrnuje poznatky o použitých Fe a Cu šťavelanech a jejich tepelných transformacích. Třetí kapitola se věnuje experimentální části, kde jsou popsány použité materiály, experimentální vybavení, nastavení provedených experimentů a způsob jejich vyhodnocení. Čtvrtá kapitola obsahuje dosažené výsledky a diskuzi, kde pro jednotlivé kombinace použitého šťavelanu a reakční atmosféry jsou zobrazeny difrakční záznamy, modely fitace určené pro Rietveldovu analýzu a vyhodnocení získaných parametrů. V příslušných podkapitolách jsou specificky diskutovány konkrétní parametry, které měly vliv na výsledky měření.

# 1. Rentgenová prášková difrakce

## 1.1. Krystalová struktura

Pro zkoumání krystalických látek je nezbytná znalost symetrie [1]. Souměrnost tvarů krystalu byla už odedávna přisuzována vnitřnímu uspořádání látky. Tyto myšlenky jako jeden z prvních představil Johannes Kepler na začátku 17. století. Ale teprve s objevem rentgenového záření v roce 1895 byly provedeny experimenty, které dokázaly, že základní stavební jednotky jsou na atomární úrovni.

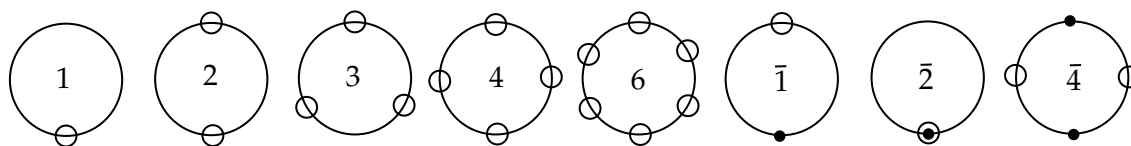
Krystalografie zavádí pojem ideálního krystalu, který je nekonečný a zcela pravidelný, na rozdíl od reálných krystalů, které jsou přirozeně konečné a obsahují mřížové nedokonalosti – poruchy. Pro krystal je typické pravidelné opakování základního motivu (báze). Periodický trojrozměrný vzor krystalu lze ze základního motivu vytvořit operacemi opakování: translací, otočením, zrcadlením, inverzí a další jejich kombinací (obrázek 1).



**Obrázek 1** | Operace opakování: a) translace a rotace, b) zrcadlení, c) inverze.  
Poupraveno z: [1]

Translační operaci lze použít na všechny krystalové struktury a ze základního motivu opakovaním vytvořit krystalovou mříž. Motivem je základní buňka, která je popsána translačními vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  a úhly jimi sevřenými  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

K zařazení krystalu se využívá symetrií krystalové mříže. Operace symetrie jsou rozděleny na vlastní a nevlastní rotace. Pro vlastní rotace platí, že pokud je struktura symetrická vůči otáčení kolem osy o úhel  $360^\circ/n$  a jeho celistvé násobky, pak je tato osa prvkem symetrie. Provedením opakované rotace  $n$ -krát se struktura dostane do výchozí polohy. Taková osa se pak nazývá rotační  $n$ -četná osa (značí se čísly 1, 2, atd.). Ukazuje se, že vlivem podmínky nekonečně se opakující krystalové mříže je těchto os jen omezený počet a mohou nabývat hodnot 1, 2, 3, 4 a 6 (obrázek 2).



**Obrázek 2** | Základní operace symetrie. Objekty nad nákresem jsou znázorněny prázdným kruhem a objekty pod nákresem tečkou. Osy jsou kolmé k nákrese.

Nevlastní rotace se skládá z otočení a inverze (na jejichž pořadí nezáleží). Pokud se po  $\bar{n}$  operacích dostane struktura do původní pozice, nazýváme tuto osu inverzní  $\bar{n}$ -četnou osou. Značí se číselně s pruhem a může nabývat hodnot:  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Operace inverzní osy  $\bar{1}$  odpovídá operaci inverze. Podobně operace  $\bar{2}$  je totožná s operací zrcadlení. Osy  $\bar{3}$  a  $\bar{6}$  jsou vytvořeny zvláště z operací rotace a inverze, proto nejsou považovány za základní prvky symetrie. Naopak osa  $\bar{4}$  se stává novým prvkem symetrie, protože nemůže být nahrazena kombinací rotace a inverze. Tudiž prvky symetrie 1, 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$  a  $\bar{4}$  můžeme považovat za nezávislé a tedy i základní prvky symetrie.

Krystalová mříž obvykle splňuje více operací rotační symetrie. Jsou slučovány do skupin, jejíž aplikací nedojde k translaci mřížky [2]. Tyto množiny operací symetrie odpovídají matematickým grupám (každá operace má inverzní operaci, má vždy neutrální prvek a splňuje asociativní zákon).

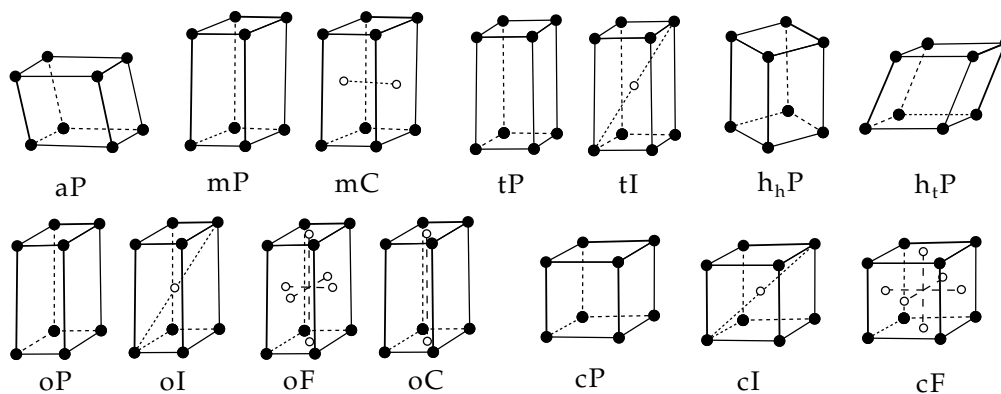


**Tabulka 1** | Krystalové soustavy s příslušnými Laueho třídami a odpovídajícími bodovými grupami [1][2].

Krystalová soustava	min. symetrie	Laueho grupa	Odpov. bodové grupy
triklinická	jedna osa 1 nebo $\bar{1}$	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
monoklinická	jedna osa 2 nebo $\bar{2}$	2/m	2/m, 2, m
ortorombická	tři kolmé osy 2 nebo $\bar{2}$	mmm	mmm, mm, 222
tetragonální	jedna osa 4 nebo $\bar{4}$	4/m	4/m, 4, $\bar{4}$
		4/mmm	4/mmm, 4mm, 422, $\bar{4}m2$
trigonální	jedna osa 3 nebo $\bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$ , 3
		$\bar{3}m$	$\bar{3}m$ , 32, 3m
hexagonální	jedna osa 3 nebo $\bar{6}$	6/m	6/m, 6, $\bar{6}$
		6/mmm	6/mmm, 6mm, 622, $\bar{6}m2$
kubická	čtyři osy 3 nebo $\bar{3}$ ve směru tělesových uhlopříček krychle	$m\bar{3}$	$m\bar{3}$ , 23
		$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$ , 432, $\bar{4}3m$

Přitom vybraný bod v prostoru je při operacích symetrie nehybný, a proto se tyto grupy nazývají bodové. Jsou složeny ze základních prvků symetrie a jejich prostorových kombinací. Výsledkem je 32 různých bodových grup, které lze rozdělit do 7 krystalových soustav. Kritériem je minimální symetrie, kterou musí buňky splňovat (viz tabulka 1).

Pro difrakční záznamy jsou významné Laueho grupy, jelikož se jednotlivé grupy dají identifikovat z tvaru a symetrie difrakčního záznamu [1]. Mezi nejznámější patří také Bravaisovy grupy. Vystihují bodovou symetrii prostorových mřížek jednotlivých krystalových soustav. Na tomto základě jsou struktury řazeny do celkově 14 Bravaisových mříží, patřících do 7 krystalových soustav, které jsou vidět na obrázku 3. Označují se zkráceně písmeny soustavy (viz tabulka 2) a centrováním základní buňky. Primitivní (P) buňka obsahuje celkově jen jeden mřížový bod, bazálně-centrovaná buňka (A, B, C) obsahuje navíc mřížový bod ve středech jedné z dvojice stran, prostorově centrovaná (I) obsahuje jeden mřížový bod uprostřed základní buňky a plošně centrovaná (F) obsahuje celkově tři mřížové body - jeden ve středu každé strany.

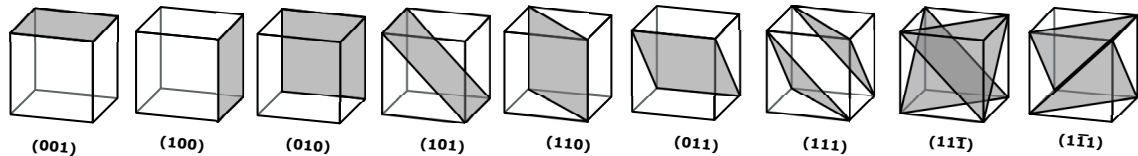


**Obrázek 3** | Nákresy 14 možných Bravaisových mřížek.

**Tabulka 2** | Parametry čtrnácti typů prostorových mřížek v sedmi krystalografických soustavách včetně velikostí stran a úhlů základní buňky [3].

Zkratka	Soustava	Alternativní název	Typy mřížek	Strany $a, b, c$	Úhly $\alpha, \beta, \gamma$
c	kubická	krychlová	P, I, F	$a$	90°
t	tetragonální	čtvercová	P, I	$a, a, c$	90°
o	ortorombická	kosočtverečná	P, C, I, F	$a, b, c$	90°
h <sub>t</sub>	trigonální	klencová	P	$a$	$\alpha$
h <sub>h</sub>	hexagonální	šesterečná	P	$a, a, c$	90°, 90°, 120°
m	monoklinická	jednoklonná	P, C	$a, b, c$	90°, $\beta$ , 90°
a	triklinická	trojklonná	P	$a, b, c$	$\alpha, \beta, \gamma$

Kromě základních buněk, jsou pro popis difrakce důležité mřížové roviny. Jedná se o rovinu danou trojicí mřížových bodů, které neleží na přímce. V krystalu se nachází celá posloupnost rovnoběžných rovin, která se nazývá osnova mřížových rovin. Mezirovinná vzdálenost  $d$ , tzn. vzdálenost dvou sousedních rovin, je vždy konstantní a charakteristická pro danou osnovu mřížových rovin. Roviny jsou popsány Millerovými indexy  $(hkl)$ . Jsou to celá čísla, která udávají, na kolik dílů dělí daná osnova rovin translační vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Některé jednoduché roviny kubické mřížky jsou vyobrazeny na obrázku 4. Mezirovinné vzdálenosti  $d_{hkl}$  jsou závislé na krystalové soustavě a s rostoucími hodnotami Millerových indexů klesají. Skupiny symetricky ekvivalentních mřížových rovin se značí symbolem  $\{hkl\}$ . Obecně tyto skupiny obsahují několik osnov rovin a jejich počet je dán faktorem četnosti  $p_{hkl}$ .



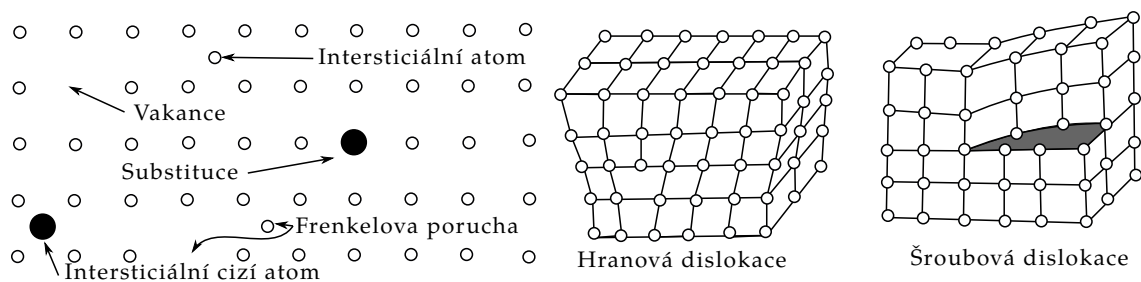
**Obrázek 4** | Příklady rovin popsány Millerovými indexy.

Doposud bylo uvažováno o krystalové struktuře jako o ideálním krystalu bez jakýchkoliv chyb. Ve skutečnosti se setkáváme s reálnými krystaly, které obsahují poruchy krystalové mřížky. Podle rozsahu poruchy jsou děleny na: bodové, čárové, plošné a objemové.

Bodové poruchy se projevují v krystalu na atomární úrovni [1]. Nejjednodušší z poruch je vakance, která představuje neobsazený uzel mřížky. Může docházet k difúzi vakance a tedy jejímu přemísťování v mřížce až k povrchu. Difúze a vznik vakance závisí na teplotě, jelikož se řídí Boltzmannovou statistikou. Migrující částice se dostávají do míst v mřížce, kde se obvykle nevyskytují a přechází do tzv. intersticiální polohy, jak je vidět na obrázku 5. Tomuto jevu se říká Frenkelova porucha.

Prázdná místa v mřížce mohou být zaplněna cizími částicemi popřípadě obsazená místa mohou být substituována příměsí. Dochází k substituční poruše. Příměs se může dostat i do intersticiální polohy. Tato porucha také podléhá difúzi, díky které může obsazovat vakance v krystalové struktuře.

K změnám poloh může docházet podél určité čáry, které jsou označovány jako dislokace. Může se jednat o několikanásobné vakance v řadě (hranová dislokace), které mají za následek, že dojde v daném místě k posunu okolních atomů směrem k mezeře. Tím že při růstu krystalu jsou preferovány některé plochy více než jiné, může docházet k deformaci části mřížky ve směru šroubovice (šroubová dislokace). Dojde k posunutí části mřížky o několik atomových vzdáleností jak je vidět na obrázku 5.



**Obrázek 5** | Příklady bodových poruch a dislokací mřížky. Poupraveno z: [1]

## 1.2. Geometrické principy difrakce

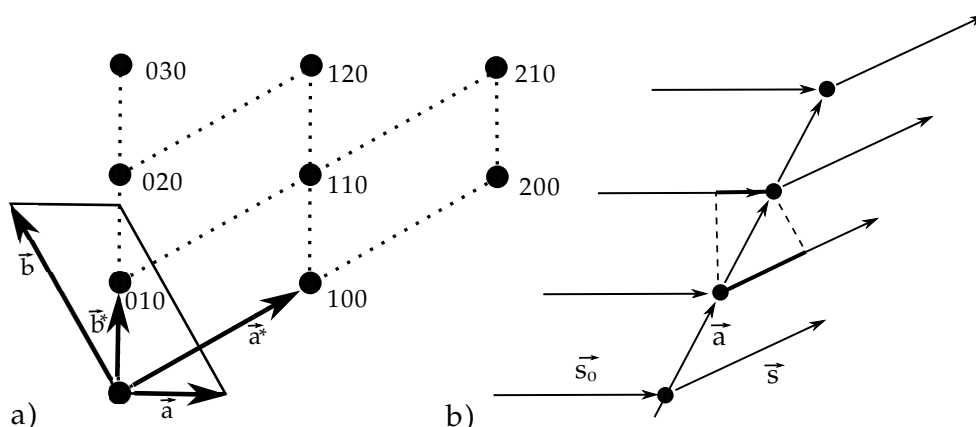
K interpretaci difrakčních experimentů se zavádí pojem reciproké mříže [1]. Každý bod této mříže odpovídá osnově rovin ( $hkl$ ) a reprezentuje tak její vlastnosti, tj. jejich orientaci a mezirovinné vzdálenosti. Příklad grafické konstrukce reciproké mříže je uveden na obrázku 6a. Při konstrukci mříže jsou vedeny ze společného počátku normály ke každé osnově rovin ( $hkl$ ). Osnovám rovin ( $hkl$ ) odpovídají body reciproké mříže umístěny na normále ve vzdálenosti  $1/d_{hkl}$ . Libovolný mřížový bod reciproké mříže lze zapsat:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (1)$$

kde  $h, k, l$  jsou Millerovy indexy nebo jejich celistvé násobky a  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  jsou základní vektory reciproké mříže, které je možné vyjádřit pomocí základních translačních vektorů  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad (2)$$

kde  $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$  odpovídá objemu základní buňky. Vektor  $\vec{a}^*$  je kolmý k vektorům  $\vec{b}$  a  $\vec{c}$  a totéž platí cyklicky pro další vektory.



**Obrázek 6** a) Grafická konstrukce reciproké mříže k základní přímé mříži. (osa  $\vec{c}$  je kolmá k nákrešně) b) Rozptyl na lineární řadě atomů. Poupraveno z:[1]

Následně uvažujme elastický rozptyl monochromatického záření o vlnové délce  $\lambda$  na řadě atomů opakující se s periodou  $\vec{a}$  (viz obrázek 6b), kde  $\vec{s}_0$  a  $\vec{s}$  jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného záření. Dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky:

$$\vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0 = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda. \quad (3)$$

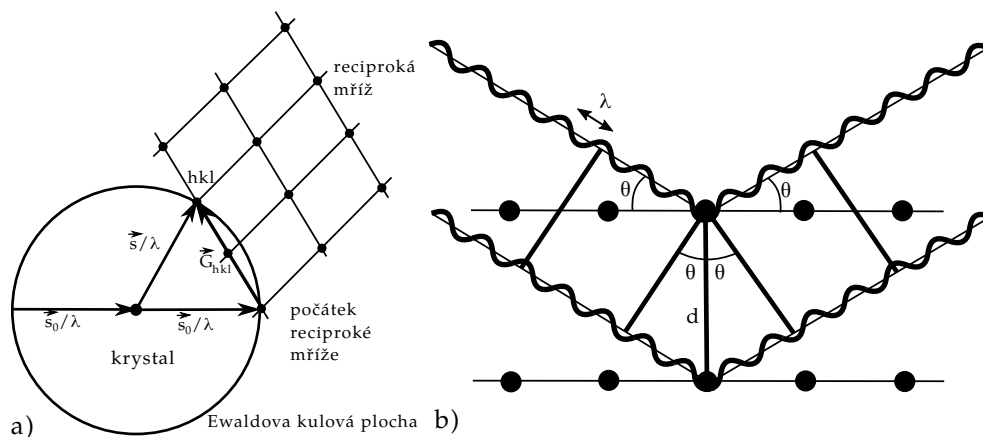
Pro definování jednoznačně difraktovaného směru ve třech dimenzích je zapotřebí další dvě podmínky ve směru os  $\vec{b}$  a  $\vec{c}$ :

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda, \quad \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda, \quad \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda. \quad (4)$$

Vztahy (4) se nazývají Laueho difrakční podmínky, které jednoznačně definují směr difraktovaného záření. Veličina  $(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$  se nazývá difrakční vektor, jelikož při splnění Laueho podmínek určuje při znalosti dopadajícího záření směr difraktovaného paprsku. Jedná se o veličinu z reciprokého prostoru a může být vyjádřena vztahem:

$$(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda = \vec{G}_{hkl}. \quad (5)$$

Tento vztah lze vyjádřit graficky pomocí Ewaldovy koule (obrázek 7a). Krystal je umístěn uprostřed koule o poloměru  $1/\lambda$ . Do středu je umístěn počátek reciproké mříže krystalu. Pokud protíná kulová plocha nějaký bod reciproké mříže, jsou splněny Laueho difrakční podmínky a difraktovaný svazek prochází tímto bodem. Z předešlých zákonitostí vyplývá, že difrakční obraz je zobrazením reciproké mříže krystalu.



**Obrázek 7** a) Metoda konstrukce směrů difrakčních maxim pomocí Ewaldovy koule. b) Schéma k odvození Braggovy rovnice pro difrakci na krystalu. Poupraveno z:[1]

Další metoda určení difrakčních podmínek byla popsána W.L.Braggem v roce 1912. Předpokládal, že difrakce vzniká v důsledku interference odraženého rentgenového záření na soustavě krystalových mřížových rovin. Úhel  $\theta$  popisuje sklon dopadajícího paprsku a množiny mřížových rovin (popsanými indexy  $h, k, l$ ). Rozdíly drah dvou paprsků budou závislé na úhlu a mezirovinné vzdálenosti  $2d \sin \theta$  (obrázek 7b). Pokud bude dráhový rozdíl odpovídat celočíselnému násobku vlnové délky  $\lambda$ , tj.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (6)$$

kde  $n$  udává řád difrakce, dojde mezi těmito vlnami ke konstruktivní interferenci. Rovnice (6) se nazývá Braggova rovnice a je skalární analogií Laueho podmínek (4).

### 1.3. Kinematická teorie difrakce

Již v roce 1896 objevil a popsal Wilhelm Conrad Röntgen rentgenové záření [2]. Vzhledem k tehdejšímu přístrojovému vybavení nemohl naměřit žádné interferenční, odrazové a lomové jevy. Až o několik let později Arnold Sommerfeld přibližně určil vlnovou délku rentgenového záření jako  $0,4 \text{ \AA}$ . V roce 1912 navrhl Max von Laue použít krystal jako difrakční mřížku a následně o rok později spolu s Williamem L. Braggem použili difrakční obrazy pro odvození krystalových struktur některých solí a demonstrovali tak možnost, využít rentgenovou difrakci ke studiu struktury látek.

Interakce rentgenového záření s látkou se děje nejčastěji vlivem absorpce nebo rozptylu záření. K absorpci může docházet formou fotoelektrického jevu, při kterém jsou fotony pohlceny atomy zasaženého vzorku za současného uvolnění fotoelektronu. Během rozptylu je záření odkloněno od původního směru šíření. K rozptylu dochází buď bez ztrát energie (tzv. Thompsonův rozptyl), nebo se ztrátami energie, kdy mluvíme o Comptonově rozptylu [2]. Na vzniku difrakčního záznamu se může podílet jen koherentní rozptyl, aby mohlo dojít ke vzniku interferenčních maxim. Podmínku koherentnosti splňuje zejména elastický Thompsonův rozptyl, při kterém se zachovává energie dopadajících vln [1].

Příčné elektromagnetické záření s amplitudou  $E_0$  a úhlovou frekvencí  $\omega$  dopadá na nabitou částici (elektron). Působí na ni proměnná síla  $-eE_0 \exp i\omega t$ , vlivem které se nabitá částice rozkmitá. Ta je následně zdrojem sekundárního elektromagnetického vlnění. Pro elektron pak platí pohybová rovnice:

$$m_e \ddot{z} = -eE_0 \exp i\omega t, \quad (7)$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu a  $e$  náboj elektronu. Z teorie elektromagnetického pole lze získat závislost amplitudy elektrického pole generovaného kmitajícím dipólem ve vzdálenosti  $R$ :

$$E_e = -\frac{e^2 E_0}{4\pi \epsilon_0 m_e R c^2} \sin \phi, \quad (8)$$

kde znaménko mínus značí opačnou fázi oproti dopadající vlně a  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $c$  je rychlost světla a  $\phi$  je úhel mezi směrem urychlování částice a směrem šíření vlny.

Vlivem nepřímé úměrnosti amplitudy rozptýlené vlny na hmotnosti částice, můžeme zanedbat rozptyl na protonech, jelikož je jejich hmotnost 2000krát větší než hmotnost elektronu. Elektrony jsou v atomech vázány, a proto je potřeba upravit pohybovou rovnici (7) o vazebné síly a tlumení pohybu. Pro volně vázané elektrony je rozptýlené záření v opačné fázi vzhledem k dopadajícímu a jeho amplituda je dána vztahem (8). Pro pevně vázané elektrony je rozptýlené záření ve fázi s dopadajícím ale jeho amplituda je malá. O tom, jak jsou elektrony volně nebo vázané v atomu, rozhoduje poměr mezi vazebnou energií elektronu a energií dopadajícího záření. Rozptyl na volně vázaných elektronech nazýváme Thompsonův rozptyl a na pevně vázaných elektronech Rayleighův rozptyl.

Pokud budeme brát v potaz i polarizaci rentgenového záření, můžeme popsat intenzitu koherentního rozptylu nepolarizovaného záření pomocí Thompsonova vztahu:

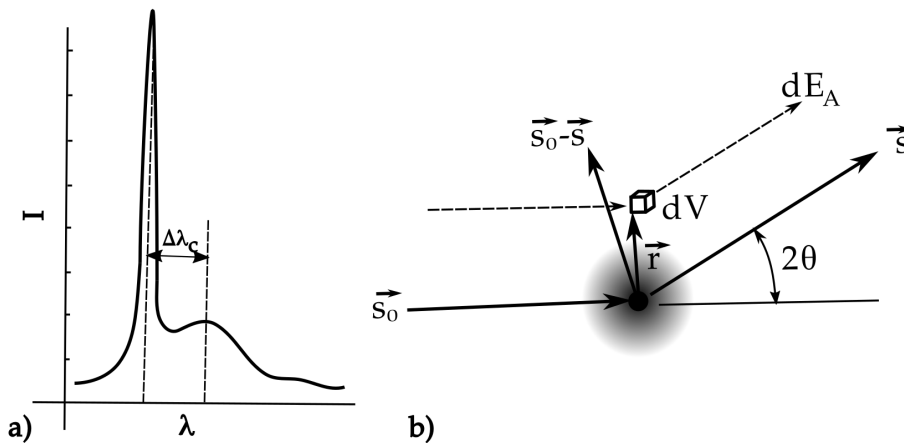
$$I_e = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e R c^2} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (9)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření a  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  je polarizační faktor.

Kromě dříve zmíněného elastického rozptylu, dochází vždy k neelastickému Comptonovu rozptylu, při kterém se vlnová délka rozptýleného záření zvětšuje. Comptonův rozptyl lze popsat jako kolizi fotonu s elektronem. Ze zákonů zachování hybnosti a energie, lze odvodit následující vztah pro změnu vlnové délky  $d\lambda$ :

$$d\lambda = (2h/m_e c) \sin^2 \theta, \quad (10)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\theta$  je úhel pod kterým dopadá svazek na vzorek (obrázek 8a). Je vidět, že změna energie fotonu nezávisí na jeho původní energii a že k maximální změně vlnové délky dochází při zpětném rozptylu,  $\theta = \pi/2$ . Záření vznikající během Comptonova rozptylu je nekoherentní a proto nepřispívá do difrakčních procesů.



**Obrázek 8** a) Příklad rozdělení vlnových délek elastického a Comptonova rozptylu záření.  
b) Schématické znázornění rozptylu rentgenového záření na atomu.  
Poupraveno z:[1]

Doposud jsme popisovali interakci s jediným elektronem. Pro vznik difrakčního záznamu je potřeba popsat chování rozptylu na atomu. To je charakterizováno bezrozměrnou veličinou zvanou atomový rozptylový faktor  $f$ , který je definován jako poměr amplitudy  $E_a$  rozptýlené atomem k amplitudě  $E_e$  rozptýlené volným elektronem za stejných podmínek:

$$f = \frac{E_a}{E_e}. \quad (11)$$

Pro popis rozptylu je zapotřebí uvažovat skutečné rozložení elektronů v atomu. Toto rozložení je dáno funkcí elektronové hustoty  $\rho_A(\vec{r})$ , popisující počet elektronů v jednotkovém objemu  $dV$ . Poměr amplitud rozptýlených tímto objemovým elementem a volným elektronem bude roven poměru jejich nábojů:  $dE_a/E_e = dq/e = \rho dV$ .

K celkové amplitudě záření rozptýlené atomem přispívají všechny objemové elementy, ale je potřeba respektovat fázové rozdíly rozptýlených vln. Dopadající paprsek je označen jednotkovým

vektorem  $\vec{s}_0$  a rozptýlený paprsek vektorem  $\vec{s}$  (obrázek 8b), pak bude fázový rozdíl rozptýlené vlny:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}. \quad (12)$$

Atomový rozptylový faktor  $f$  získáme integrací přes celý prostor:

$$f(\vec{G}) = \int \rho_A(\vec{r}) \exp[(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}] dV = FT[\rho_A(\vec{r})], \quad (13)$$

kde  $\vec{G}$  je difrakční vektor popsán vztahem (5). Také je možné vidět, že atomový rozptylový faktor je možné získat Fourierovou transformací (FT) elektronové hustoty v atomu.

Při difrakci na krystalu hraje významnou roli amplituda rozptýleného záření základní buňkou. Výslednou amplitudu rozptylu na krystalu pak získáme skládáním příspěvků od jednotlivých buněk. Polohu  $n$ -tého atomu v buňce vyjádříme vektorem:

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c}, \quad (14)$$

kde  $x_n, y_n$  a  $z_n$  jsou zlomkové souřadnice poloh atomů v základní buňce. Pak je amplituda záření rozptýleného základní buňkou, která má  $N$  atomů, dána vztahem:

$$F(\vec{G}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp[(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n], \quad (15)$$

kde  $F(\vec{G})$  je definována v recipročním prostoru jako funkce difrakčního vektoru. Nazývá se strukturní faktor, neboť popisuje strukturu krystalu a polohy atomů v základní buňce.

Pokud je splněna Braggova podmínka pro difrakci, je možné vypočítat strukturní faktor difrakce na osnově rovin  $F_{hkl}$ :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. \quad (16)$$

Atomy jsou v krystalu vzájemně vázány různými druhy vazebných sil. Jejich rozmístění v krystalu je ovlivněno těmito silami a celý krystal se snaží zaujmout co nejnižší energii. Po vychýlení atomu z jeho rovnovážné pozice, se působící síly snaží ho navrátit zpět. Vlivem toho bude atom oscilovat kolem své rovnovážné pozice a můžeme o těchto oscilacích mluvit jako o tepelných kmitech.

Oscilace budou ovlivňovat elektronovou hustotu kmitajícího atomu a následně měnit i jeho rozptylové vlastnosti. Jelikož je doba, po kterou provádíme měření, několikrát delší než perioda tepelných kmitů, je možné popsat tepelný pohyb pomocí průměrného rozložení pozic vůči rovnovážné poloze. Nyní nebude mít atom přesně danou polohu ale jeho výskyt bude popsán pravděpodobností nalezení středu atomu  $p(\vec{r}')$  v  $\vec{r}'$  a elektronová hustota v bodě  $\vec{r}$  bude nahrazena výrazem  $\rho_A(\vec{r} - \vec{r}')$ . Pak můžeme popsat elektronovou hustotu  $\rho_{At}$  atomu vykonávající tepelné kmity jako:

$$\rho_{At} = \int_V \rho_A(\vec{r} - \vec{r}') p(\vec{r}') d\vec{r}' = \rho_A(\vec{r}') * p(\vec{r}'). \quad (17)$$

Elektronovou hustotu kmitajícího atomu je tedy možné získat jako konvoluci elektronové hustoty atomu  $\rho_A(\vec{r}')$  a funkce pravděpodobnosti  $p(\vec{r}')$ . Po využití Fourierovy transformace k získání atomového rozptylového faktoru je možné psát:

$$f_t(\vec{r}^*) = f(\vec{r}^*) q(\vec{r}^*), \quad (18)$$

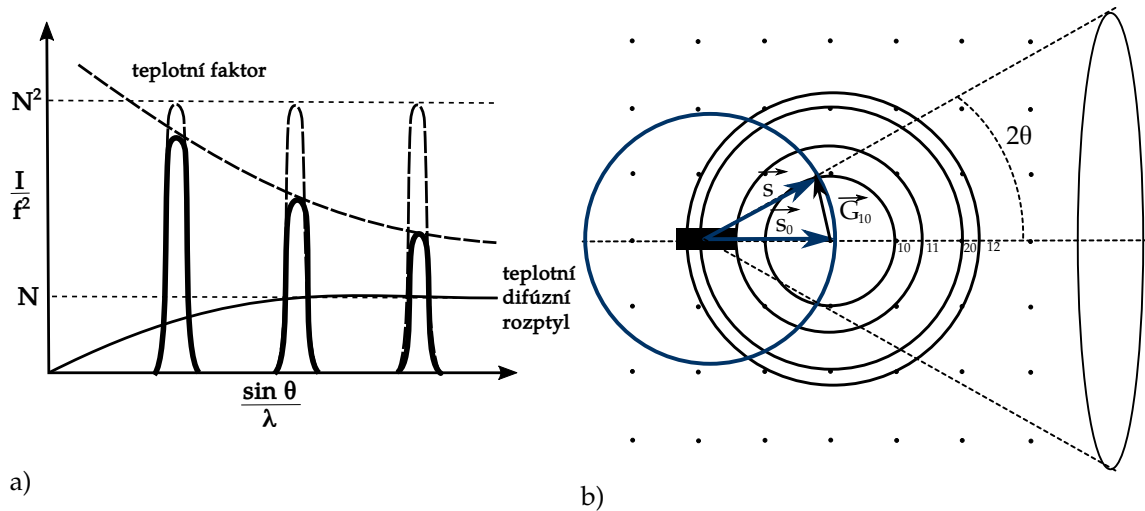
kde  $q(\vec{r}^*)$  je Fourierova transformace  $p(\vec{r}')$  a je známá jako Debye-Wallerův faktor. Funkce  $p(\vec{r}')$  je přímo úměrná teplotě a nepřímo úměrná atomové hmotnosti a síle chemické vazby. A tak vlivem tepelných kmitů dochází k potlačení amplitud difrakčního záznamu Debye-Wallerovým faktorem, který má tvar exponenciály:

$$q(r^*) = \exp(-2\pi^2 \bar{u} r^{*2}) = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2), \quad (19)$$

kde  $\bar{u}$  je střední hodnota čtverce výchylek od rovnovážné polohy a faktor  $B$  je označován jako atomový teplotní faktor. U anorganických krystalů se hodnoty atomového teplotního faktoru  $B$  pohybují v rozmezí  $0,2 \text{ \AA}^2$  až  $3,2 \text{ \AA}^2$ . V obecném případě atom může kmitat v různých směrech

jinak, a proto je třeba přejít z kulově symetrického Gaussova rozdělení k trojdimenzionálnímu Gaussovu rozdělení, které je dáno symetrickým tenzorem  $\beta$  o šesti prvcích  $\beta_{ij}$ . Často je tato anizotropie popsána graficky pomocí teplotních elipsoidů, ve které hraje roli orientace elipsoidu ke krystalografickým osám a jeho rozměry.

Vliv tepelných kmitů atomů se projevuje ještě jedním způsobem. Jde o teplotní difúzní rozptyl, který značně přispívá k naměřenému pozadí. Intenzita teplotního difúzního rozptylu se mění monotonně s difrakčním úhlem:  $Nf^2(1 - q(r^*))$ . Úhlová závislost těchto dvou efektů je znázorněna na obrázku 9a. Tvary difrakčních čar zůstávají i přes tepelné kmity atomů nezměněny.



**Obrázek 9** a) Vliv tepelných kmitů atomů na intenzitu Braggovských maxim a intenzita teplotního difúzního rozptylu. Poupraveno z:[1]  
b) Vznik difrakčních maxim při práškové difrakci.

#### 1.4. Prášková difrakce

Jen o několik let později, po prvních difrakčních experimentech na monokrystalech solí, se pole působnosti rentgenové difrakce rozšířila [4]. Byla použita prášková difrakce, která si nekladla za podmínku monokrystalinitu vzorku a mohlo být využito velké množství dalších vzorků, které se vyskytovaly jen v práškové podobě. Vyhodnocení měření však bylo pomalé a náročné, a proto největšího rozkvětu se dočkalo až s nástupem počítačů.

Pokud se zaměříme již na difrakci na malém krystalu, který je celý ozářen, naměříme difrakční maxima ve všech směrech, které dovolují Laueho podmínky (4). Intenzity těchto reflexí jsou popsány vztahem [1]:

$$I_{hkl} = I_e F_{hkl}^2 M^2, \quad (20)$$

kde je intenzita  $I_{hkl}$  dána intenzitou záření rozptýleného na volném elektronu, druhou mocninou strukturního faktoru  $F_{hkl}$  a druhou mocninou celkového počtu základních buněk v krystalu  $M$ . V ostatních směrech je intenzita téměř nulová.

Vlivem omezené velikosti krystalu nebudou body reciproké mříže určeny přesně, ale pomocí pole pravděpodobnosti výskytu (nenulová interferenční funkce). Z toho vyplývá, že bude možné pozorovat nenulovou intenzitu difrakce i ve směrech, které jsou blízké směru danému Braggovou podmínkou. Úbytek intenzity je rychlý na obě strany od Braggova úhlu. Šířku tohoto difrakčního profilu určíme v poloviční výšce a označíme ji  $2w$ . Po úpravách vztahů pro kubickou mřížku získáme Sherrerovu rovnici:

$$2w(2\theta) \cong \frac{0,94\lambda}{D \cos \theta}, \quad (21)$$

kde  $2w$  se udává v radiánech a je závislá na vlnové délce  $\lambda$ , velikosti krystalitu  $D$  (střední velikost koherentních domén) a úhlu dopadu  $\theta$ . Z této rovnice je vidět, že pro malé krystalu používané při práškové difrakci, bude rozšíření difrakčního maxima znatelné.

Práškové vzorky se skládají z velkého množství krystalů a jejich orientaci můžeme považovat za náhodnou. Pokud se zaměříme na difrakci jen od jedné osy rovin ( $hkl$ ), pak difrakční

vektory  $G_{hkl}^{\vec{}}$  budou končit na kulové ploše se středem v počátku reciproké mříže. Dochází k pronutí této plochy a Ewaldovy kulové plochy za vzniku kružnice. Difraktované paprsky pak leží na kuželovité ploše procházející tímto kruhem jak je vidět na obrázku 9b. Kulové plochy všech ekvivalentních rovin  $\{hkl\}$  difraktují ve stejném směru a jejich počet je popsán faktorem četnosti  $p_{hkl}$ . Ten je závislý na trojici difrakčních indexů a krystalové struktuře. I vektory reciproké mříže, které jsou odchýlené o úhel  $d\alpha$ , budou také splňovat difrakční podmínky. Potom podíl krystalitů orientovaných tak, že budou difraktovat záření danými rovinami bude:

$$\left(\frac{dN}{N}\right)_{hkl} = \frac{1}{2}p_{hkl} \cos \theta d\alpha. \quad (22)$$

Při měření se používá štěrbinová, jejíž šířka je  $l$  a je ve vzdálenosti  $R$  od vzorku. Ta pak propustí jen část záření  $l/2\pi R \sin 2\theta$ . Ke zjištění prošlého výkonu  $P'$  difraktovaného záření je potřeba provést trojnou integraci přes objemový element pro difrakci na jednom krystalitu a násobit počtem krystalitů, které mohou difraktovat dopadající záření. Výkon difraktovaného záření dopadající do detektoru je pak [1]:

$$P' = I_0 \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{e^4 \lambda^4 l}{16\pi m^2 R c^4} \frac{V_s}{V_{cell}^2} p_{hkl} F_{hkl}^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta}, \quad (23)$$

kde první dva zlomky popisují dané experimentální uspořádání (intenzitu zdroje, geometrie difraktometru). Následující část charakterizuje parametry vzorku. Ty jsou popsány objemem celého vzorku  $V_s$  a objemem základní buňky  $V_{cell}$ , faktorem četnosti  $p_{hkl}$  a strukturálním faktorem  $F_{hkl}$ . Poslední zlomek udává závislost na difrakčním úhlu, tzv. Lorentzův-polarizační faktor práškové difrakce.

Ideální vzorek pro práškovou difrakci je složen z velkého počtu malých, náhodně orientovaných krystalů. Jejich velikost by neměla přesahovat velikost  $10 \mu\text{m}$ . Rentgenová prášková difrakce je rychlá a všestranná analytická metoda. Využívá se například v případech kdy monokrystalický vzorek není k dispozici nebo ho není dostatečné množství. Dále je možné polykrystalické vzorky vystavit extrémním podmínkám, jako jsou vysoké a nízké teploty a tlaky. Taktéž je možné studovat fázové transformace a reakce vzorku vlivem změny teplot nebo chemických reakcí. A asi největšími výhodami jsou rychlost měření a možnost fázové analýzy, která se čím dál častěji prosazuje ve vědě i průmyslu.

Obecně se při práškové difrakci 3-dimenzionální reciproká mříž promítá do jednodimenzionálního diagramu. Vlivem toho dojde k překryvu difrakčních peaků, někdy vlivem nízkého rozlišení nebo symetrií krystalové mříže. Další potíže může činit stanovit s přesností pozadí naměřeného difrakčního záznamu nebo změny v náhodném uspořádání krystalů vlivem preferované orientace. Tyto problémy je ale možné vyřešit pomocí Rietveldovy analýzy.

## 1.5. Rietveldova analýza

Vyhodnocení difrakčních záznamů prášků složitějších struktur bylo komplikované vlivem velkého počtu překrývajících se difrakčních peaků [4]. Hugo Rietveld ale přišel s metodou, která dokázala tento problém obejít, analyzováním celého difrakčního záznamu. V počátcích byla metoda používána pro neutronovou difrakci, ale postupně bylo možné ji použít i pro rentgenovou difrakci. Hlavní limitací jeho práce byly v roce 1966 výpočetní schopnosti počítačů. S rychlým rozvojem počítačů, se jeho metoda stala populární a uznávanou, a velké množství programů na strukturální analýzu je na jeho metodě založena dodnes.

Rietveldova analýza je komplexní minimalizační procedura sloužící k vyhodnocení difrakčních záznamů. Před jejím zahájením je potřeba znát krystalografickou strukturu měřeného vzorku. Z difrakčního záznamu lze pomocí této analýzy získat mnoho informací o měřeném vzorku. Například mřížové parametry mohou být získány a dále zpřesňovány podle pozic difrakčních peaků, výskyt amorfní fáze může být (v některých případech) určen z pozadí, velikost částic a krystalitů nebo napětí v materiálu je možné získat z šířek difrakčních peaků. V neposlední řadě nabízí Rietveldova analýza možnost kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy.

K popisu difrakčního záznamu je třeba odlišit pozadí od naměřených peaků. Nutné je charakterizovat počet, výšku a šířku difrakčních peaků. K výpočtu intenzity difrakčního záznamu se využívá následující vzorec [5]:

$$I^{calc} = I_0 \sum_{j=1}^{faze} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{peak} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg. \quad (24)$$



Pozadí *bk<sub>g</sub>* je nejčastěji fitováno pomocí polynomu N-tého stupně  $\sum_{n=0}^N a_n (2\theta)^n$ . Dalším parametrem je intenzita svazku  $I_0$ , která ovlivňuje výšku všech difrakčních peaků. Při analýze vzorku složeného z více fází hraje roli zastoupení fáze  $f_j$  a druhá mocnina objemu základní buňky dané fáze  $V_j$ .

Následující člen je Lorentzův-polarizační faktor  $L_k$ , který závisí na difrakčním úhlu a byl popsán ve vztahu (23). Důležitým členem je strukturní faktor  $F_{k,j}$ . Ten popisuje multiplicitu daného odrazu  $p_k$ , atomový strukturní faktor  $f_n$  a teplotní faktor  $B_n$  [6]:

$$|F_{k,j}|^2 = p_k \left| \sum_{n=1}^{\text{atomy}} f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \left( e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \right) \right|^2, \quad (25)$$

Tvar difrakčních peaků  $S_j$  závisí na dvou typech důležitých parametrů. Prvními jsou parametry instrumentu, které závisí na vlastnostech prvků použitých při měření. Druhá série parametrů odráží krystalovou strukturu a krystalinitu vzorku. Při neutronové difrakci je možné tvar popsat pomocí Gaussovy funkce. U rentgenové difrakce je popis složitější. Pro popis se často využívá tzv. pseudo-Voigtova funkce  $PV$ , která je lineární kombinací Lorentzovy a Gaussovy funkce:

$$PV(2\theta - 2\theta_{k,j}) = I_0 \left[ \eta \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{2\theta - 2\theta_{k,j}}{w} \right)^2} \right) + (1 - \eta) e^{-\left( \frac{2\theta - 2\theta_{k,j}}{w} \right)^2 \ln 2} \right], \quad (26)$$

kde  $2\theta_{k,j}$  je poloha peaku a  $w$  určuje polovinu šířky v polovině maxima (FWHM/2). Vzájemný poměr funkcí určuje faktor gaussianity  $\eta$ . Často je tento parametr závislý na difrakčním úhlu, například ve formě polynomu:  $\eta = \sum c_n (2\theta)^n$ . Dále bývá popisována nezávisle "levá a pravá strana" PV funkce vlivem asymetrie difrakčních peaků.

Dalším důležitým parametrem tvaru peaku je jeho šířka. Nejčastěji se uvádí jako šířka difrakčního peaku v poloviční výšce jeho maxima (FWHM). Tento parametr je často závislý na úhlu:

$$FWHM = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta, \quad (27)$$

kde  $U, V, W$  jsou Caglioti koeficienty. Faktory gaussianity a asymetrie a parametry  $U, V, W$  popisují nastavení měřicího přístroje (Caglioti parametrů).

Další parametr  $P_{k,j}$  ve vzorci (24) charakterizuje texturu nebo preferovanou orientaci (pomocí March-Dollasova vztahu [4]). Posledním členem je absorpční faktor  $A_j$ , který je potřeba zahrnout v případě, kdy se absorpce fází vzájemně liší.

Pro Rietveldovu analýzu je potřeba znát alespoň přibližně strukturu měřeného vzorku. Je nutné do modelu dodat informace o symetrii a mřížových parametrech. Často jsou krystalografické parametry dostupné v databázích [7]. Obecně může docházet při Rietveldově analýze ke korelacím některých fitovaných parametrů, a proto je potřeba zpřesňovat vybrané bloky parametrů v jednotlivých krocích. Pokud již nebylo odstraněno pozadí, je potřeba jako první popsat pozadí, například pomocí polynomu n-tého stupně. Následně je možné zpřesnit mřížové parametry a pozice atomů v buňce. Dále je možné zpřesňovat ostatní parametry (velikost krystalitu, mikronapětí) a nakonec je možné určit i teplotní faktory.

Při vyhodnocení teplotního faktoru, resp. příslušného Debye-Wallerova faktoru, je potřeba postupovat s opatrností, protože je schopen "absorbovat" zbývající nepřesnosti fitovacího modelu a nabývat nefyzikálně vysokých nebo záporných hodnot. V takovém případě je možné zafixovat jeho hodnotu.

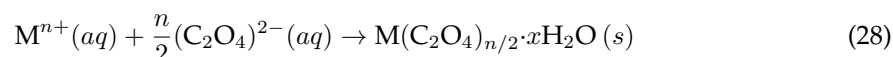
Dalším problémem může být nepřesné určení pozadí nebo špatně popsaný tvar peaků. Také mohou být pozorovány rozdílné intenzity některých peaků vlivem špatně připraveného vzorku. Mohou být pozorovány peaky, které nejsou popsány modelem. Ty mohou náležet materiálu držáku vzorku nebo nečistotám obsažených ve vzorku.

## 2. Transformace šfavelanů

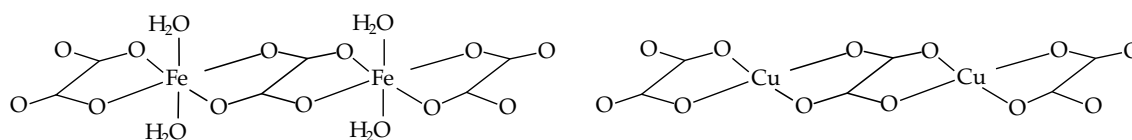
### 2.1. Použité šfavelany

Šfavelany (oxaláty) jsou soli kyseliny šfavelové  $(\text{COOH})_2$ . Patří mezi silné organické kyseliny a s velkým množstvím oxidů kovů tvoří soli nebo komplexní sloučeniny [8]. V přírodě tvoří vzácně se vyskytující organické minerály. Příkladem je minerál humboldtin  $(\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , který je průsvitný nebo průhledný s jantarově-žlutou barvou [9]. Krystal má monoklinickou mříž s prostorovou grupou C2c. Dalším minerálem je moolooit  $(\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,44 \text{H}_2\text{O})$ , který krystalizuje v ortorombickém uspořádání [10]. V přírodě může vnikat reakcí ptačího guana se sulfidy mědi. Má modrozelenou barvu a jeho výskyt je také vzácný.

Šfavelany je možné připravit nahrazením vodíků kyseliny šfavelové atomy kovu (popřípadě více kovů). Jednoduché šfavelany jsou nejčastěji krystalické pevné látky, jejichž barva závisí na kationtu daného kovu [8]. Jelikož až na výjimky nejsou rozpustné ve vodě, jsou v laboratorních podmínkách připravovány pomocí precipitačních reakcí typu:



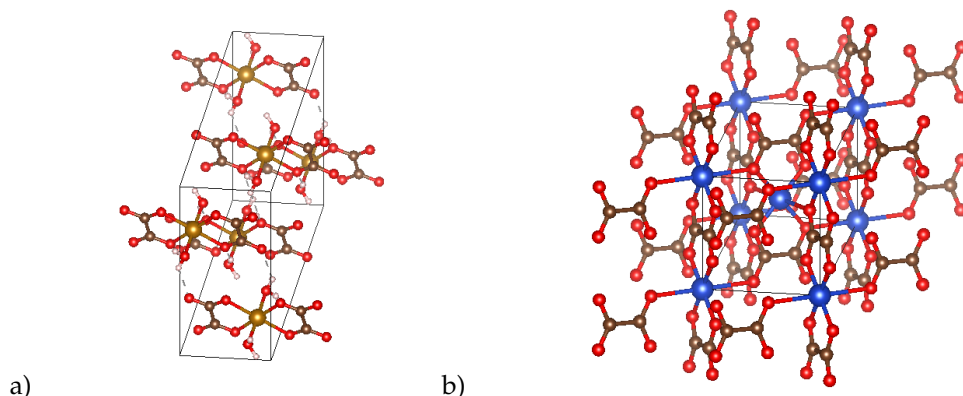
Na obrázku 10 je vidět, jak se vzniklé šfavelany navzájem spojují vazbou M-O a tvoří pásové řetězce. Případná krystalová voda se váže ke kationtu kovu. Jak je vidět na obrázku 11a, v případě hydrátu železnatého šfavelanu jsou jednotlivé řetězce orientované s osou  $b$  a jsou navzájem spojovány vodíkovou vazbou [12]. Pásové řetězce měďnatého šfavelanu orientované s osou  $c$  jsou propojeny vazbami mezi atomem kyslíku z jedné vrstvy a mědi z druhé vrstvy [8]. Z obrázku 11b je vidět, že jsou vlivem toho nejbližší sousední pásy na sebe kolmé.



**Obrázek 10** | Schéma řetízkovitého uspořádání šfavelanů  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CuC}_2\text{O}_4$

Připravené dihydráty železnatých šfavelanů se vyskytují ve dvou polymorfních formách,  $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s monoklinickou mříží v C2/c prostorové grupě a  $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s ortorombickou mříží v Cccm prostorové grupě [9]. Obě fáze lze připravit precipitací železnatého iontu a kyseliny s tím, že teplotně stabilnější  $\alpha$ -fáze vzniká při teplotě 90 °C a  $\beta$ -fáze při pokojové teplotě [11].

V závislosti na podmínkách precipitační reakce je možné připravit krystaly měďnatého šfavelanu různých velikostí a morfologií. Šfavelan se za pokojové teploty může vyskytovat v hydratované i dehydratované formě. A právě krystalová struktura  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  se vyskytuje s monoklinickou krystalovou mříží v prostorové grupě P21/c s mřížovými parametry  $a=5,9569 \text{ \AA}$ ,  $b=5,5528 \text{ \AA}$ ,  $c=5,1247 \text{ \AA}$  a  $\beta = 115^\circ 17'$  [10].



**Obrázek 11** | Krystalová struktura: a) šfavelanu železnatého  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [12]  
b) šfavelanu měďnatého  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  [10]

## 2.2. Tepelné transformace šfavelanů

Tepelné transformace šfavelanů jsou hojně zkoumanou problematikou. K vyhodnocení se často využívá termogravimetrická analýza (TGA), diferenční termická analýza (DTA), Mössbauerova spektroskopie nebo rentgenová prášková difrakce (XRD). Obecně platí, že všechny teploty určené metodami TGA a DTA jsou čistě orientační, protože silně závisí na rychlosti ohřevu a na velikosti částic. Měření probíhá v různých atmosférách, na vzduchu, v dusíku, ve vodíku nebo oxidu uhličitém. Experimenty je možné provádět jak ve statických, tak v dynamických atmosférách, při kterých je i možné určit produkty reakcí pomocí analýzy uvolněných plynů (EGA).

Pokud šfavelan obsahuje vodu je prvotní změnou dehydratace. Jelikož se voda váže přímo na atom kovu elektrostatickou silou, je teplota, při které dochází k dehydrataci, nepřímou úměrnou velikosti atomu kovu [13]. Jednu z výjimek tvoří šfavelan měďnatý, který vodu váže jiným způsobem. Dehydratace této struktury není pozorovatelná pomocí XRD [14].

Za vyšších teplot dochází k tepelnému rozkladu šfavelanů, jehož průběh závisí na složení vzorku a na reakční atmosféře. Na vzduchu často dochází k rozkladu šfavelanu za vzniku oxidu kovu a oxidu uhličitého [15]. V případě dusíkové atmosféry se reakce pro různé kovy liší. Závisí na tom, která vazba se při tepelném rozkladu rozpojí jako první. V jednom případě dochází k rozpojení vazby C-O následované vazbou M-O [16]. V tomto případě dochází k reakci:



Tato reakce je typická pro šfavelan železnatý, zinečnatý, hořečnatý nebo manganatý [13]. Druhou možností je rozpojení vazeb M-O za vzniku kovu a oxidu uhličitého:



Tento rozklad je typický pro šfavelan měďnatý, kobaltnatý a nikelnatý.

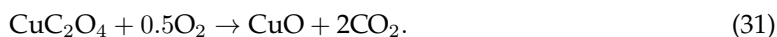
### Transformace šfavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ na vzduchu

Dollimore et al. [16] použili při tepelné transformaci měďnatého šfavelanu na vzduchu termogravimetrickou analýzu. Šfavelan obsahoval vodu (hemihydrát) a ta se začala ze vzorku uvolňovat za teploty 200 °C. Šfavelan se následně rozpadl při teplotě 310 °C, kdy v atmosféře bohaté na kyslík vznikl oxid měďnatý CuO.

Experiment na vzduchu provedli také Mohamed et al. [15] pomocí TGA a XRD s dynamickou atmosférou. Velký pokles hmotnosti při teplotě 296,5 °C odpovídal rozkladu šfavelanu. Podle TGA se mohlo jednat o vznik  $\text{Cu}_2\text{O}$ . XRD bylo provedeno pro vyšší teplotu 350 °C a byly pozorovány fáze Cu, CuO a  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Další experimenty provedli Christensen et al. [10]. Vzorek byl připraven precipitační reakcí dusičnanu měďnatého a kyseliny šfavelové. Z XRD měření byla patrná změna fáze při teplotě 215 °C. Došlo k přeměně na  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Další fázová změna přichází s teplotou 345 °C a dochází k oxidaci na CuO.

Studii rozpadu šfavelanu provedli na vzduchu Lamprecht et al. [17]. Z diferenciální kalorimetrické analýzy je vidět exotermický peak s maximem 307 °C odpovídající rozkladu šfavelanu. XRD objevila jen fázi tenoritu CuO. Předpokládaná reakce při rozpadu šfavelanu:



### Transformace šfavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ v atmosféře dusíku

Nagase et al. [13] použili ke studiu transformace měďnatého šfavelanu v dynamické atmosféře dusíku termogravimetrickou analýzu, diferenční termickou analýzu, rentgenovu práškovou difrakci a analýzu uvolněných plynů. Vzorky šfavelanů byly připraveny precipitační metodou kyseliny šfavelové a kovových solí. Z TGA analýzy nebyla vypořádána změna hmotnosti spojená s dehydratací vzorku. Při teplotě 235 °C byla pozorována změna hmotnosti vlivem tepelného rozkladu šfavelanu. Výsledným produktem byla měď. Pomocí EGA byl pozorován vznik jen oxidu uhličitého. Z výsledků vyplývá, že dochází k reakci:



K obdobným výsledkům došli také Mohamed et al. [15]. Pomocí TGA, DTA, XRD a infračervené spektroskopie byl studován rozklad šfavelanu v dynamické atmosféře dusíku připraveného reakcí

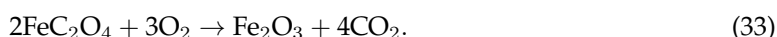
uhličitanu a hydroxidu měďnatého s roztokem kyseliny šfavelové. TGA analýza zaznamenala pokles hmotnosti o 55.5 % při teplotě 296 °C. Snížení hmotnosti značí rozpad šfavelanu za vzniku mědi (očekávaný pokles o 58 %) ale i nezanedbatelného množství oxidu Cu<sub>2</sub>O a CuO. Následný nárůst hmotnosti je spojovaný s oxidací vzorku vlivem výskytu malého množství kyslíku v dusíkové atmosféře.

Komplexní studii tepelné transformace provedli Lamprecht et al. [17]. V atmosféře dusíku byla provedena TGA analýza, která při teplotě 264 °C až 310 °C pozorovala pokles hmotnosti o 56,8 %. Očekávaný pokles hmotnosti při vzniku čisté mědi byl 58,16 %. Bylo tedy jasné, že docházelo k oxidaci mědi vlivem zbytku kyslíku v reakční komoře nebo reakci s oxidem uhličitým. Oxidace mědi by měla za následek vznik oxidu uhelnatého. V EGA byl počínaje teplotou 270 °C pozorován vznik vodních par po dehydrataci vzorku a vznik oxidu uhličitého po rozpadu šfavelanu. Při teplotě 300 °C byl vidět vznik malého množství oxidu uhelnatého. Vznik oxidu měďného byl pozorován také pomocí XRD jak v atmosféře dusíku tak argonu.

Ukazuje se, že výsledné produkty závisí na rychlosti ohřevu vzorku. Pro pomalý ohřev bylo pomocí XRD pozorováno větší množství oxidu měďného. Závislost se ukazuje také na rychlosti proudění inertního plynu. Zastoupení fáze oxidu měďného je nepřímo úměrné rychlosti proudění [17].

### Transformace šfavelanu železnatého FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O na vzduchu

V dynamické atmosféře vzduchu provedl Macklen [18] tepelný rozklad železnatého šfavelanu. V TGA je od 140 °C do 250 °C velký pokles hmotnosti odpovídající dehydrataci a rozkladu šfavelanu. V DTA záznamu je možné oddělit endotermickou reakci dehydratace od exotermického peaku rozkladu. Z analýzy je patrné, že k dehydrataci dochází těsně před transformací šfavelanu. Je pravděpodobné, že dochází k oxidaci již šfavelanu, při které vzniká výsledný produkt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Přesná mechanika rozkladu není známá, ale při oxidaci dochází k navázání třetího kyslíku na atom železa, tím je oslabena M-O vazba, která se následně rozpadá společně s C-C vazbou za vzniku CO<sub>2</sub>.

Obdobný rozklad šfavelanu pozorovali i Brown et al. [19] v rozmezí teplot 170 °C až 220 °C. Pozorován byl i další exotermický peak s maximem v teplotě 390 °C, ale žádný úbytek hmotnosti. To odpovídalo změně amorfní fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na krystalickou.

### Transformace šfavelanu železnatého FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O v atmosféře dusíku

Macklen [18] provedl tepelný rozklad dihydrátu šfavelanu železnatého. Z TGA a DTA analýzy v dynamické atmosféře dusíku vyplývá, že od teploty 140 °C dochází k poklesu hmotnosti o 20 %, který odpovídá dehydrataci šfavelanu. Za teploty 320 °C dochází k tepelnému rozkladu šfavelanu za vzniku oxidu železnatého, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého:



Pomocí XRD bylo zjištěno, že se primární produkt okamžitě transformuje na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe:



Tepelný rozklad v atmosféře dusíku provedli také Broadbent et al. [20]. Z DTA měření vychází dva endotermické peaky. Jeden s maximem v teplotě 200 °C odpovídající dehydrataci a druhý při teplotě 365 °C odpovídající rozkladu šfavelanu. Při teplotě 630 °C bylo provedeno XRD měření, které objevilo přítomnost Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a stopy FeO.

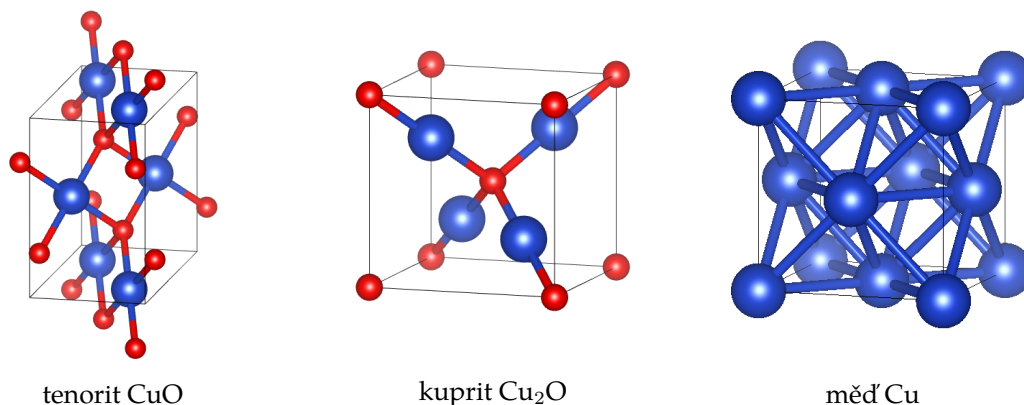
Komplexní studii jiného vzorku, šfavelanu železitého Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, provedli Heřmánek et al. [21]. Tento vzorek se při teplotě 174 °C dehydratoval a hned následně rozpadl při teplotě 185 °C na šfavelan železnatý. Dále bylo zjištěno pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, že se při teplotě 367 °C šfavelan rozpadá. To bylo potvrzeno analýzou vznikajících plynů, která při teplotě 368 °C detekovala vznik CO s CO<sub>2</sub>. Z XRD záznamu po dekompozici byly patrné fáze α-Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a zbytek FeO. Přeměna FeO je zdůvodněna jeho termální nestabilitou do teploty 570 °C. Naopak nad touto teplotou je možná zpětná transformace na wüstit Fe<sub>x</sub>O:



Při teplotě 700 °C již nebyly žádné známky magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve vzorku ale stopy železa byly pozorovány. To může být vysvětleno stupněm stechiometrie vzniklého FeO.

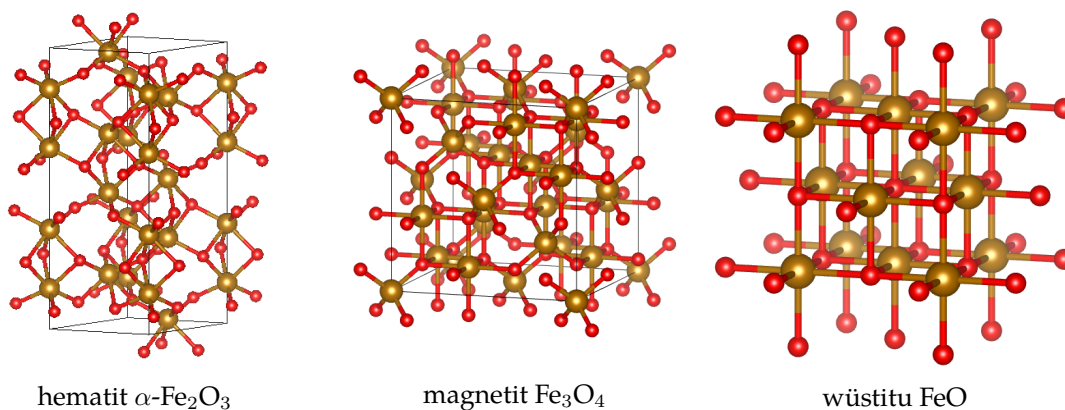
### 2.3. Produkty dekompozice šfavelanů

V této části jsou stručně prezentovány jednotlivé pevnolátkové produkty dekompozice vybraných šfavelanů a jejich strukturní vlastnosti. Základní krystalografické buňky vybraných oxidů mědi je možné vidět na obrázku 12. Tenorit CuO je černo-šedý minerál s monoklinickou krystalovou strukturou a mřížovými parametry<sup>1</sup>  $a = 4,653 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,108 \text{ \AA}$  a  $\beta = 99,48^\circ$  (COD ID-1011148). Kuprit Cu<sub>2</sub>O je červenohnědý minerál krystalizující v kubické struktuře s mřížovými parametry  $a = b = c = 4,26 \text{ \AA}$  (COD ID-1010941). Měď krystalizuje v plošně centrované krystalové struktuře s mřížovými parametry  $a = b = c = 3,615 \text{ \AA}$  (COD ID-5000216).



**Obrázek 12** | Základní buňky tenoritu CuO, kupritu Cu<sub>2</sub>O a mědi Cu.

Oxid železitý krystalizuje v několika různých modifikacích. Vyskytuje se nejčastěji v  $\alpha$ -modifikaci, známé jako hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ten krystalizuje v hexagonální krystalové struktuře s mřížovými parametry  $a = b = 5,035 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,75 \text{ \AA}$  a  $\gamma = 120^\circ$  (COD ID-9000139). Základní buňka hematitu je zobrazena na obrázku 13. Hematit je červenohnědý minerál vyskytující se v půdách a horninách často s dalšími příměsi [22].



**Obrázek 13** | Základní buňky hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a wüstitu FeO.

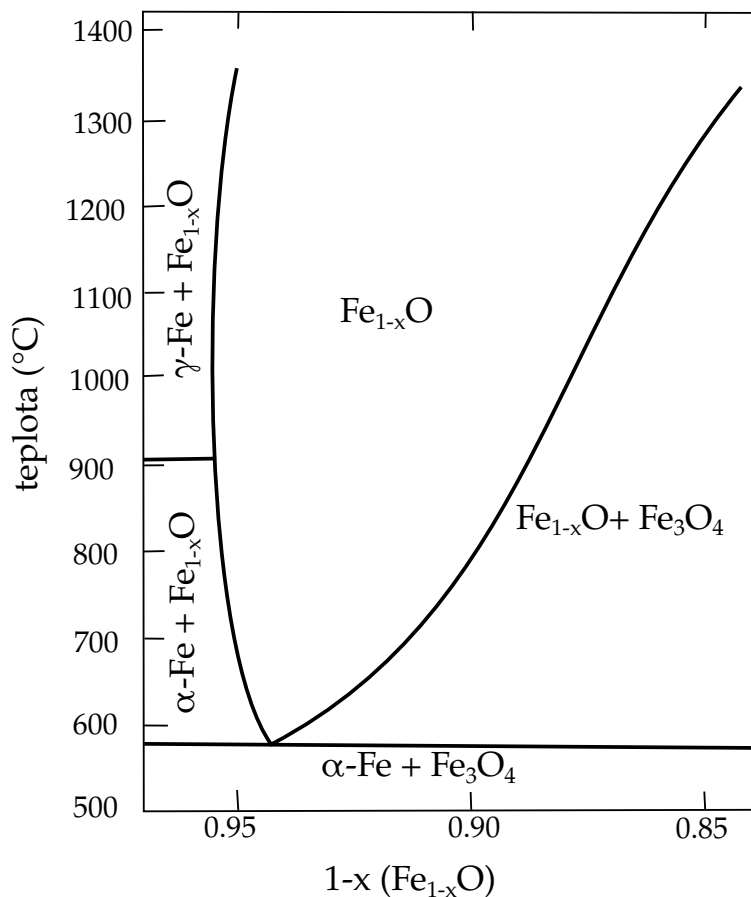
Oxid železitý se může vyskytovat i bez pravidelné krystalové struktury. Ionty železa v amorfním oxidu železitém jsou obklopeny oktaedrickým prostředím kyslíkových atomů. Symetrie těchto útvarů je ale deformována a projevuje se u nich absence krystalové mříže. Tento neuspořádaný stav se v měření XRD projevuje jako příspěvek k pozadí difrakčního záznamu.

Dalším oxidem je magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Je to černý kovově lesklý nerost se strukturou kubického spinelu. Krystalizuje v plošně centrované kubické struktuře s mřížovými parametry  $a = b = c = 8,39 \text{ \AA}$  [23]. Velmi podobnou strukturu má maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , který taktéž krystalizuje plošně centrované kubické struktuře s mřížovými parametry  $a = b = c = 8,35 \text{ \AA}$  [24]. Vlivem toho je obtížné je v XRD záznamech od sebe rozlišit [24].

<sup>1</sup>Uvedené hodnoty mřížkových parametrů jsou reprezentativní hodnoty pro dané fáze, převzaté z krystalografické databáze [7].

Wüstit FeO krystalizuje v plošně centrované kubické krystalické struktuře podobné jako NaCl s mřížovými parametry  $a = b = c = 4,31 \text{ \AA}$  (COD ID-9008636). Wüstit je charakteristický vakan-  
cemi atomů železa v krystalové struktuře a také možným výskytem železnatých iontů v interstici-  
álních pozicích [25]. Ideální stochiometrický wüstit není stabilní při tlacích menší než 10 GPa a tak  
pozorované fáze  $\text{Fe}_x\text{O}$  jsou nestechiometrické, kde  $0,96 < x < 0,88$  [26]. Wüstit  $\text{Fe}_x\text{O}$  je při teplotách  
nižších než  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  nestabilní a rozpadá se na železo Fe a magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [27]. Fázový diagram je  
možný vidět na obrázku 14.

Nestechiometrické fáze  $\text{Fe}_x\text{O}$  jsou v XRD záznamech téměř totožné. Liší se jen rozměrem zá-  
kladní buňky. Více stochiometrický wüstit má obecně větší mřížové parametry [28].



**Obrázek 14** | Fázový diagram wüstitu v závislosti na teplotě a stechiometrii.  
Převzato z: [26]

## 3. Experimentální část

### 3.1. Popis vzorků

Pro měření byly vybrány železo a měď obsahující šfavelany. Prvním z nich je dihydrát šfavelanu železnatého  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Jedná se o krystalickou žlutou látku bez zápachu, která není rozpustná ve vodě. Pro měření v atmosféře dusíku byl použit dihydrát šfavelanu železnatého  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pořízený od firmy Sigma-Aldrich s 99% čistotou. Pro měření na vzduchu byl šfavelan připraven precipitační reakcí roztoku železnaté soli ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a kyseliny šfavelové ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [8].

Druhým vzorkem byl šfavelan měďnatý  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ . Jedná se o světle modrou krystalickou látku. Tato struktura byla připravena precipitační reakcí roztoku měďnaté soli ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) s kyselinou šfavelovou.

### 3.2. Experimentální vybavení

K měření difrakčních záznamů byl využit práškový difraktometr Bruker D8 ADVANCE [30] s Bragg-Brentanovou geometrií (obrázek 15). Zařízení operuje v uspořádání podle obrázku 16, při kterém vzorek zůstává nehybný. Náklon je uskutečněn souběžně pomocí pohybu detektoru a zdroje rentgenového záření.



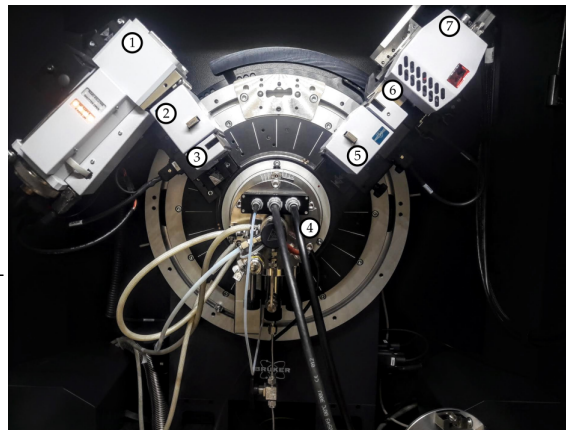
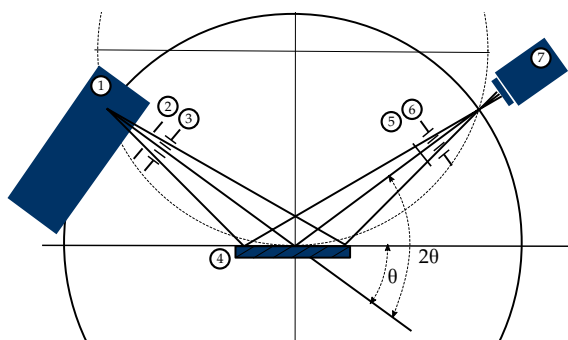
**Obrázek 15** | Difraktometr Bruker D8 ADVANCE [30].

K zaznamenání intenzity rentgenového záření byl použit pozičně citlivý detektor LYNXEYE [29]. Měření bylo prováděno v 1D režimu, který využívá současné detekce záření jednotlivými pixely tvořícími registrační řádek detektoru. Ten při měření snímal záření dopadající na detektor pod celkovým úhlem přibližně  $2,94^\circ$ .

Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa s vlnovou délkou  $K\alpha_1$  čáry  $1,789 \text{ \AA}$  a  $K\alpha_2$   $1,793 \text{ \AA}$  (intenzita v poměru 2:1) [31]. Vzniká taktéž  $K\beta$  čára s vlnovou délkou  $1,620 \text{ \AA}$ , kterou je při měření potřeba odstínit. Lampa byla připojena ke zdroji vysokého napětí 35 kV a procházel jí proud 40 mA. Experimentální uspořádání difraktometru je možné vidět na obrázku 16. Za zdrojem se nacházela štěrbina o šířce 0,6 mm a Sollerovy štěrby zabíhající rozbíhavosti svazku (maximálně s úhlem  $2,5^\circ$ ). Před detektorem byly taktéž použity Sollerovy štěrby a filtr  $K\beta$  čáry z  $20 \mu\text{m}$  silné fólie železa.

Pro in-situ měření byla do difraktometru nainstalována reakční komora XRK 900 od firmy Anton Paar [32]. Jedná se o výhřevnou komoru speciálně navrženou pro rentgenovou práškovou difrakci sloužící ke studii reakcí v pevné fázi a na rozhraní pevné a plynné fáze. Vzorek je možné zahřát až na teplotu  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Teplotu vzorku měří termočlánek, umístěný na držáku vzorku. Plášť komory je chlazen vodním oběhem tak, aby teplota pláště nepřesahovala  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorek je umístěn na perforovaném držáku ze skleněné keramiky odolné vysokým teplotám tak, aby skrz vzorek mohl proudit plyn (obrázek 17). Je možné provádět měření v různých reakčních atmosférách. V našem případě se měření prováděla při průtoku vzduchu nebo dusíku.

Veškeré dění v komoře je monitorováno kontrolní jednotkou CCU 750 [33], která je integrována v konstrukci přístroje. Snímá teplotu vzorku a komory, ovládá ohřev reaktoru a zprostředkovává komunikaci mezi komorou a difraktometrem. Vše je pak možné přehledně ovládat pomocí měřicího softwaru.



**Obrázek 16** | Sestava difraktometru Bruker D8 Advance: 1 - kobaltová lampa, 2 - štěrba, 3 - Sollerovy štěrby, 4 - vzorek v reakční komoře, 5 - K $\beta$  filtr, 6 - Sollerovy štěrby, 7 - detektor LYNXEYE.

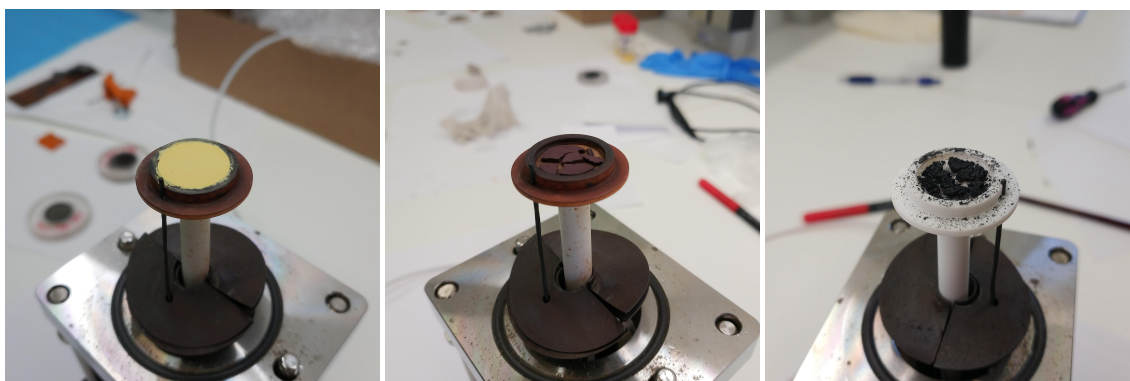
### 3.3. Průběh experimentu

Před samotným měřením byl vzorek několik minut drcen v achátovém hmoždíři. Následně byl namletý prášek přemístěn do držáku, tak aby byl zaplněn objem držáku a aby byl povrch zarovnaný s okrajem držáku. Celá sestava držáku se vzorkem byla zasunuta do reakční komory XRK 900 a upevněna. Průtok plynu (vzduchu nebo dusíku) byl kontrolován vizuálně (probubláváním plynu v oleji).

Na začátku měření bylo potřeba zkalibrovat pozici vzorku. Díky sérii kalibračních měření byla nastavena  $z$ -pozice (výška) držáku a počáteční náklon lampy a detektoru vůči rovině vzorku. Difrakční záznamy byly měřeny v rozsahu úhlů  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $100^\circ$  přibližně s krokem  $0,02^\circ$ . Počáteční měření bylo získáno za pokojové teploty  $25^\circ\text{C}$ . Následně byla komora vyhřívána na  $30^\circ\text{C}$  a bylo provedeno první měření z teplotní série. Postupně byla reakční komora vyhřívána až na teplotu  $900^\circ\text{C}$  s krokem  $10^\circ\text{C}$ . Po dosažení nejvyšší teploty  $900^\circ\text{C}$  byl vzorek ochlazován, opět s krokem  $10^\circ\text{C}$ . Po každé změně teploty o  $10^\circ\text{C}$  bylo provedeno jedno měření difrakčního záznamu za konstantní teploty. Každé měření trvalo přibližně 15 minut. Teplotní profil experimentu lze získat pomocí předpisu:

$$t = (900 - 10|n - 88|)^\circ\text{C} \quad n \in \{1, 2, \dots, 175\}, \quad (37)$$

kde  $n$  je pořadí měření. Po ukončení teplotní série bylo uskutečněno závěrečné měření za pokojové teploty.



a) štavelan železnatý

b) hematit

c) tenorit

**Obrázek 17** | Držák vzorku pro reakční komoru XRK 900. a) Vzorek štavelanu železnatého připravený na měření. b) Výsledná struktura hematitu po měření na vzduchu. c) Výsledná struktura tenoritu po měření na vzduchu.



### 3.4. Vyhodnocení záznamů

#### 3.4.1. Kvalitativní analýza - EVA

Naměřené záznamy byly analyzovány pomocí programu DIFRAC.EVA [34]. Jedná se o software společnosti Bruker sloužící ke kvalitativní analýze naměřených dat. Byl využit pro práci s daty a k fázové identifikaci. Program srovnává pozice naměřených peaků s databází a navrhuje vhodné materiály. Používanou databází je Crystallography Open Database (COD), která obsahuje velké množství krystalových struktur organických a anorganických sloučenin a minerálů [7].

Pro fáze objevené při analýze byly dohledány dodatečné krystalografické informace v databázi COD. Údaje jsou uvedené v souborech .cif (Crystallographic Information File). Přehled všech použitých souborů jednotlivých fází je uveden v tabulce 3.

**Tabulka 3** | Fáze použité při Rietveldovské analýze.

vzorec	název	krystalografická soustava	COD ID
Cu	měď	kubická	5000216
Cu <sub>2</sub> O	kuprit	kubická	1010941
CuO	tenorit	monoklinická	1011148
FeO	wüstit	kubická	9008636
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematit	hexagonální	9000139
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetit	kubická	1011032

#### 3.4.2. Kvantitativní analýza - MAUD

MAUD (Material Analysis Using Diffraction) je program pro vyhodnocení difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy analýzy [35]. Program využívá Javu a funguje na řadě současných operačních systémů (Windows, MacOS, Linux). Umožňuje vyhodnocení záznamů rentgenového, synchrotronového, neutronového a elektronového záření. Je vhodný na kvantitativní analýzu, mikrostrukturuální analýzu, zjištění textury nebo reziduálního napětí v materiálu.

Program se snaží pro Rietveldovskou analýzu minimalizovat reziduální funkci za použití algoritmu nejmenších čtverců (non-linear least squares) [6]:

$$WSS = \sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2, \quad (38)$$

kde  $WSS$  je vážená suma čtverců rozdílů intenzit naměřených  $I_i^{exp}$  a vypočítaných  $I_i^{calc}$ . Sumační index  $i$  popisuje jednotlivé úhly  $2\theta_i$ . Každý čtverec je počítán s váhou  $w_i$ :

$$w_i = \frac{1}{I_i^{exp}}. \quad (39)$$

Program MAUD umožňuje provádět sekvenční analýzu pro efektivní vyhodnocení velkého počtu naměřených difrakčních záznamů (tzv. batch mode). Nejdříve vždy bylo provedeno „manuální“ vyhodnocení jednoho zvoleného difrakčního záznamu. Analýza dalších záznamů pak mohla být provedena automaticky, přičemž pro vyhodnocení následujícího záznamu byly jako počáteční hodnoty fitovaných parametrů použity výsledné hodnoty z analýzy předešlého záznamu. Tímto způsobem mohla být rychleji naitována data z celého teplotního měření. Jediný problém představovala data, při nichž se začíná objevovat další fáze nebo zaniká předešlá. Tudíž bylo potřeba analyzovat data po dílčích blocích podle toho, jaké fáze se v nich vyskytují.

Při analýze difrakčního záznamu byla do programu MAUD nahrána data z měření ve formátu .xy (dvousloupcový ASCII formát s hodnotami  $2\theta_i$  a  $I_i$ ). Z difraktogramu byla stanovena oblast, ve které se nacházejí difrakční peaky a ve které bude probíhat Rietveldova analýza. Následně byly do programu nahrány soubory .cif pro příslušné fáze. Dalším krokem bylo samotné fitování. Na začátku není vhodné fitovat všechny parametry současně (viz tabulka 4), ale postupně je uvolňovat v několika krocích. Prvním z nich bylo pozadí, které bylo popsáno podle potřeby polynomem až 6. stupně. Následující skupinou parametrů, které byly uvolněny k fitaci jsou škálovací parametry (fázové zastoupení, intenzita). Ty ovlivní hlavně výšky peaků jednotlivých fází. Po provedení několika cyklů fitace byly uvolněny další parametry popisující hlavně pozici difrakčních peaků. Jedná se o mřížové parametry a výšku vzorku. Poté mohl být fitován i teplotní faktor  $B$ , ale zatím

**Tabulka 4** | Použité parametry fitování v softwaru MAUD.

parametr	popis	ovlivňuje
$z_{dis}$	parametr určující výšku vzorku	polohu dif. peaků
$bkg_i$	polynom popisující pozadí	rozlišení peaků od pozadí
$I$	intenzita svazku	výšku peaků
$f_j$	zastoupení fází	výšku peaků fáze
$a, b, c$	rozměry krystalové mřížky	pozice peaků
$\alpha, \beta, \gamma$	úhly krystalové mřížky	pozice peaků
$D$	velikost krystalitů ve vzorku	šířka peaků
$e_{micro}$	mikronapětí ve vzorku	šířka peaků
$B_i$	teplotní faktor	výšky peaků

stejný pro všechny atomy v dané fázi. Nakonec byly dofitovány šířky peaků pomocí parametrů velikosti krystalitů a mikronapětí ve vzorku a jednotlivé atomární teplotní faktory  $B_i$ .

Funkce WSS je používána pro minimalizační proces. Pro určení míry kvality fitování dat je možné využít  $R$ -faktorů, které lze určit z naměřených a vypočítaných dat [4]:

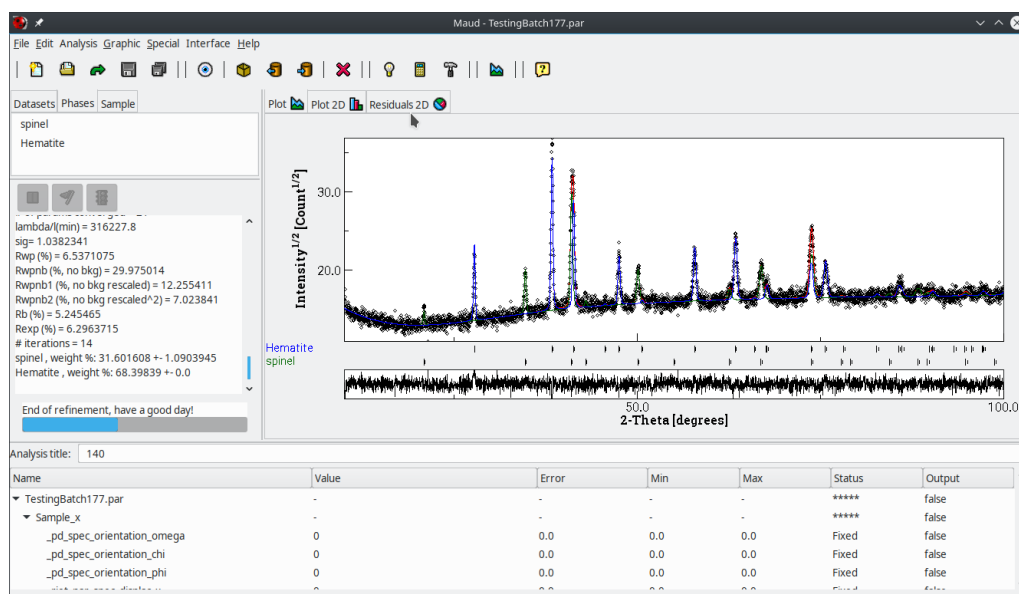
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N I_i^{exp} [(I_i^{exp} - I_i^{calc})]^2}{\sum_{i=1}^N I_i^{exp}}}, \quad (40)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_{i=1}^N I_i^{exp}}}, \quad (41)$$

$$\sigma = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (42)$$

Nejčastěji používaný je faktor  $R_{wp}$ . Jeho nevýhodou je relativně výrazná závislost na pozadí. Pro měření s vysokým pozadím se používá faktor  $R_{wp}$  s odebraným pozadím. Analýzu je možné považovat za dobrou, pokud jeho hodnota nepřesáhne 0,1.

Dalším parametrem je  $R_{exp}$ , který odpovídá minimální hodnotě  $R_{wp}$ , kterou je možné dosáhnout s určitým počtem fitovaných parametrů. Dalším faktorem, podle kterého se můžeme orientovat je  $\sigma$ , který je definován jako poměr  $R_{wp}$  a  $R_{exp}$ . Ideální hodnotou, ke které se snažíme přiblížit, je 1. Měření je ale možné považovat za dobré, když je jeho hodnota menší než 2.



**Obrázek 18** | Grafické prostředí softwaru MAUD.

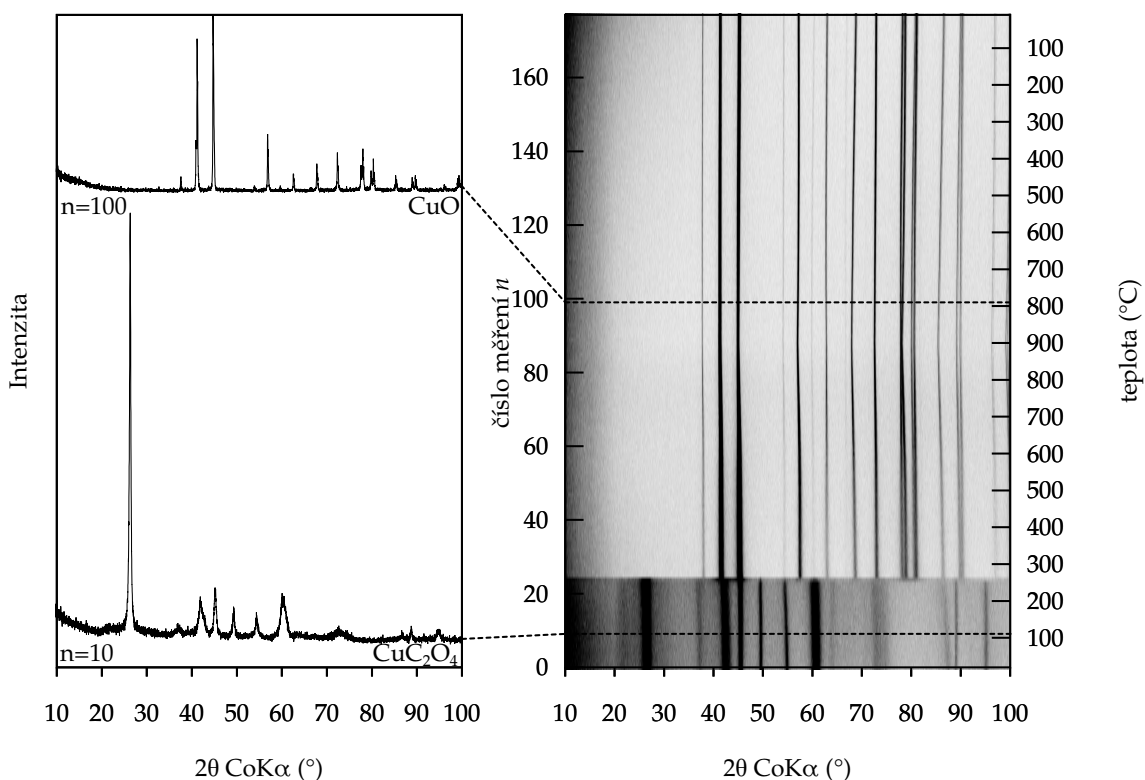
## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Transformace šťavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ na vzduchu

#### 4.1.1. Difrakční záznamy

Experimentální data z měření rentgenové práškové difrakce vzorku  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  na vzduchu jsou uvedeny v grafu 1. V levé části jsou zobrazeny vybrané difrakční záznamy, které charakterizují jednotlivé oblasti měření, ve kterých se vyskytují dané fáze. V pravé části je zobrazena celková „teplotní mapa“, kde horizontální osa zobrazuje difrakční úhly  $2\theta$  a vertikální osa zobrazuje jak pořadí jednotlivých záznamů v průběhu měření (osa vlevo), tak příslušné teploty, při kterých bylo měření prováděno (osa vpravo). Intenzita detekovaného záření je zobrazena pomocí stupňů šedi.

Fáze šťavelanu se v difraktogramech vyskytuje do teploty 260 °C. Nová fáze vyskytující se nad touto teplotou byla pomocí programu DIFFRAC.EVA identifikována jako fáze tenoritu CuO. Ta se v difraktogramech objevuje jasně od teploty 270 °C. Je vidět, že transformace probíhá velmi rychle v úzkém teplotním rozsahu mezi 250 °C a 270 °C. Fáze tenoritu zůstává v difraktogramech až do vychladnutí vzorku.



**Graf 1**

Tepelná transformace šťavelanu  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  na vzduchu.

Vlevo: záznamy rentgenové práškové difrakce naměřené při teplotách:

120 °C (n=10) a 780 °C (n=100).

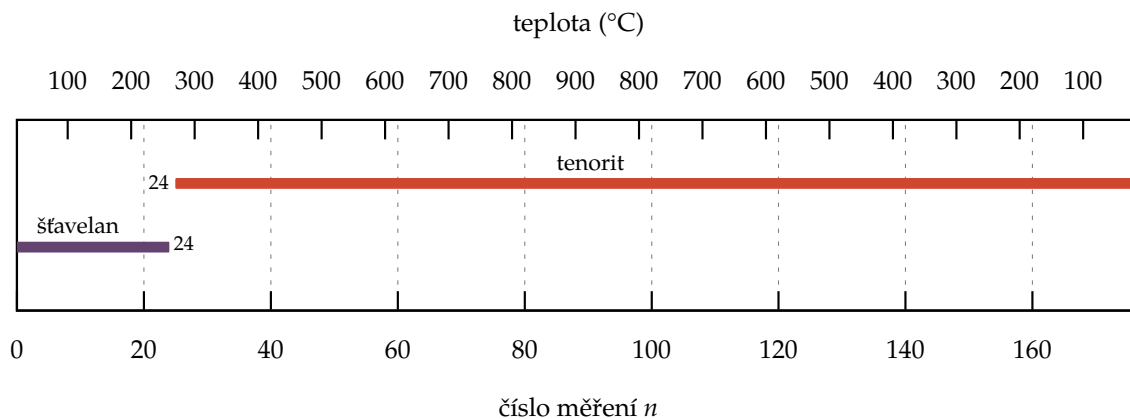
Vpravo: teplotní mapa in-situ měření rentgenové práškové difrakce.

#### 4.1.2. Model fitace dat

Obrázek 19 ukazuje schématické znázornění použitého modelu fitace dat. Difrakční čáry šťavelanu byly fitovány do teploty 260 °C a následně od teploty 260 °C byla fitována i vznikající fáze tenoritu.

Pro Rietveldovu analýzu šťavelanu měďnatého byly použity krystalografické informace z článku<sup>2</sup> [10]. Malou modifikací bylo to, že okupance (zastoupení) všech atomů byla změněna na 0,5 kvůli

<sup>2</sup>Správné nabitování difrakčních záznamů šťavelanových struktur je velmi složité a v literatuře se Rietveldova analýza těchto struktur vyskytuje velmi ojediněle [10]. Diplomová práce je zaměřena na analýzu následných transformací šťavelanů při zvýšené teplotě. Přesto byly za použití dostupných modelů nabitovány difrakční záznamy obsahující signál šťavelanu měďnatého, za účelem získání kvantitativní informace o přeměně na další měď obsahující fáze. Nicméně, problematika krystalových struktur šťavelanů z pohledu XRD přesahuje rámec této diplomové práce.



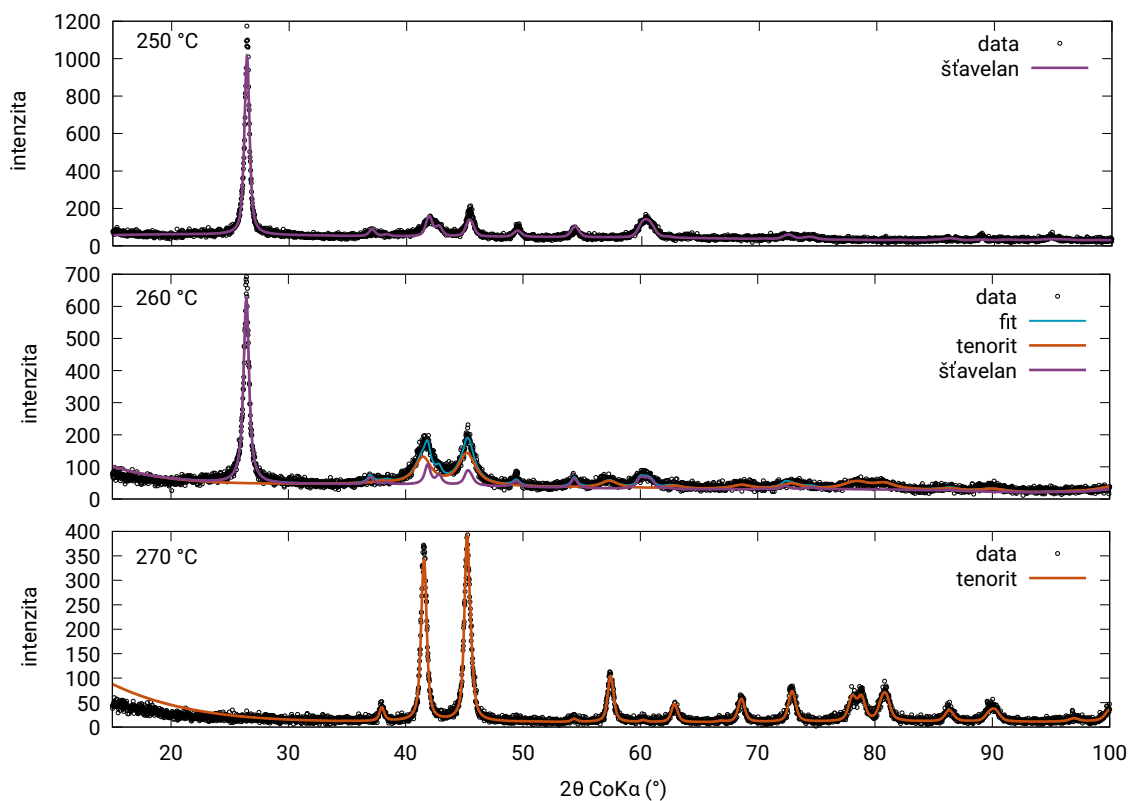
**Obrázek 19** | Model fitace tepelné transformace šfavelanu mědnatého na vzduchu pro Rietveldovu analýzu pomocí programu MAUD.

problému skládání dvou podmříží šfavelanu. Tímto způsobem se podařilo přesněji nafitovat některé difrakční čáry, a docílit tak, poklesu faktoru  $R_{wp}$ .

Pro vyhodnocení pomocí Rietveldovy analýzy byly uvolněny téměř všechny parametry (viz tabulka 4), s výjimkou intervalu dat 84-109 v oblasti vysokých teplot, kdy byl zafixován parametr mikronapětí, jehož nejistoty výrazně převyšovaly fitované hodnoty.

#### 4.1.3. Vyhodnocení

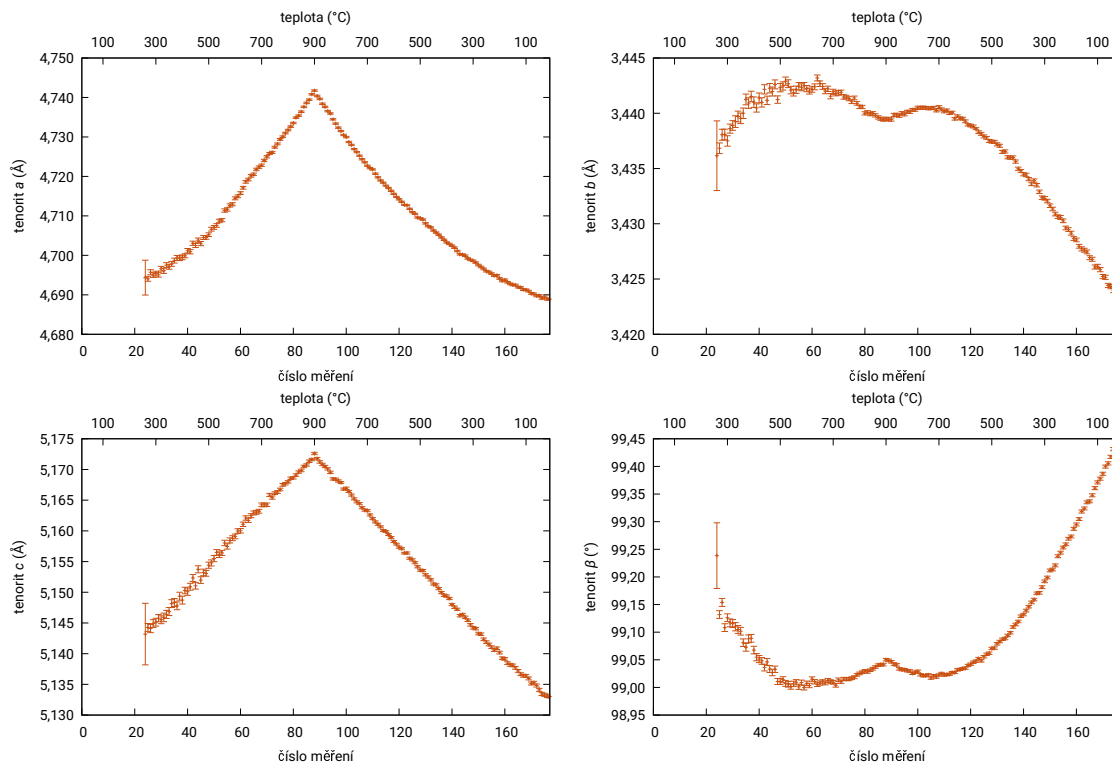
Fázová transformace proběhla v rozmezí teplot (250-270) °C, kdy při teplotě 250 °C je zastoupen čistě šfavelan, při teplotě 260 °C je fáze oxidu mědnatého zastoupena z (24±2) % a šfavelanu z (76±2) %, a následně při teplotě 270 °C je již zastoupen čistě oxid mědnatý (viz graf 2).



**Graf 2** | Difraktogramy popisující tepelnou transformaci šfavelanu mědnatého na vzduchu při teplotě 250-270 °C.

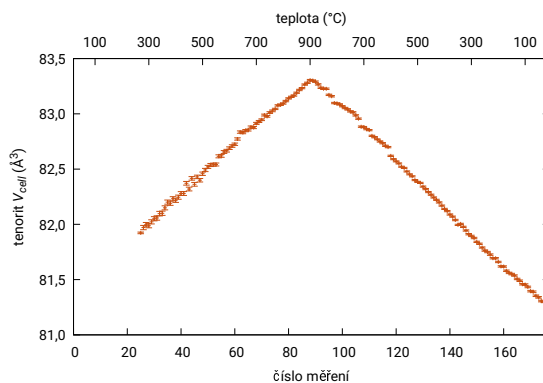
Při tepelné transformaci šťavelanu dochází k oxidaci za vzniku oxidu měďnatého, jak popisují i další odborné články [16][17]. V našem případě se šťavelan začal rozpadat při teplotě 260 °C v porovnání s teplotou 250 °C pozorovanou pomocí TGA analýzy [17].

Z naměřených dat je patrná teplotní závislost všech mřížových parametrů oxidu měďnatého (graf 3). Mřížové parametry  $a$  a  $c$  v průběhu měření monotónně rostly při zahřívání do teploty 900 °C a následně začaly monotónně klesat. Naopak parametry  $b$  a  $\beta$  se oproti parametrům  $a$  a  $c$  chovají rozdílně.



**Graf 3** | Teplotní závislost mřížových parametrů ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ) tenoritu vzniklého tepelnou transformací šťavelanu měďnatého na vzduchu.

Je pozorována odchylka od monotónní závislosti parametrů na teplotě, jak v oblasti ohřevu, tak v oblasti ochlazování vzorku. Změna chování mřížových parametrů  $b$  a  $\beta$  neodpovídá korelaci mřížových parametrů, jelikož každý z nich popisuje polohu rozdílných peaků v difraktogramu. Pro kontrolu chování mřížových parametrů tenoritu byl posuzován další parametr: objem základní buňky  $V_{cell}$ . Tato veličina se chová již podle předpokladů (přibližně lineárně rostoucí nebo klesající závislost s maximem při teplotě 900 °C). Teplotního chování objemu základní buňky je vidět na grafu 4. Závislosti dalších fitovaných parametrů jsou uvedeny v příloze v grafu 17.

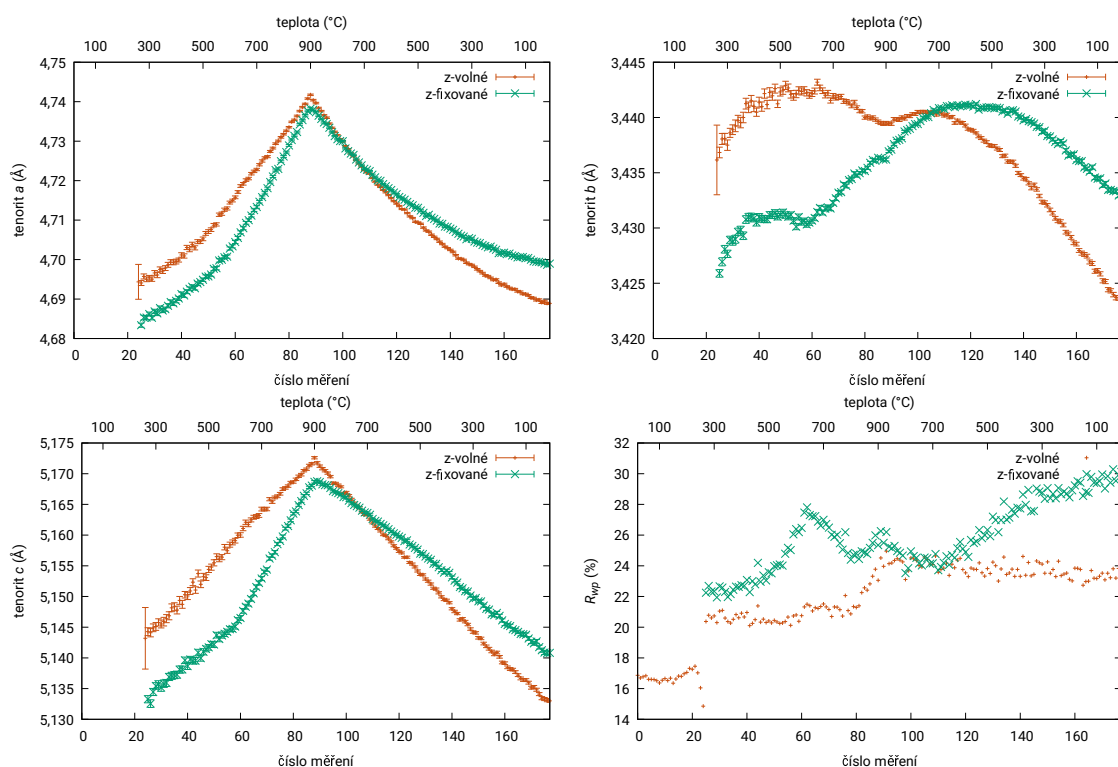


**Graf 4** | Teplotní závislost objemu základní buňky  $V_{cell}$  tenoritu vzniklého tepelnou transformací šťavelanu měďnatého na vzduchu.

#### 4.1.4. Vliv proměnné výšky povrchu vzorku

Hodnoty výšky povrchu vzorku  $z_{dis}$  (odchylka vertikální polohy povrchu práškového vzorku od referenční hladiny) ovlivňují pozici difrakčních čar a mohou být korelovány s mřížovými parametry. V případě tepelných transformací přitom může docházet v průběhu fázových a strukturálních transformací ke změnám objemu a povrchové morfologie vzorku v reakční komoře.

Nutnost vyhodnocovat v rámci Rietveldovy analýzy současně parametr  $z_{dis}$  byla kontrolována jak vizuálně, tak prostřednictvím srovnání fitovacích modelů. Vzorek v reakční komoře nelze v průběhu měření pozorovat. Vizuální kontrola tak spočívala v pozvolném zahřátí a následném ochlazení stejného vzorku v laboratorní pídce a pravidelné vizuální kontrole. Byl pozorován počáteční vzrůst výšky povrchu vzorku v oblasti zahřívání vzorku a následný pokles v oblasti vysokých teplot a při následném ochlazení. Změna výšky přitom dosahovala řádově až 1 mm. Graf 5 ukazuje srovnání výsledků Rietveldovy analýzy pro uvolněný parametr  $z_{dis}$  a pro parametr  $z_{dis}$  zafixovaný na hodnotě<sup>3</sup> 0. Zafixování parametru výrazně zhoršuje kvalitu fitu (viz parametr  $R_{wp}$ ) a vede ke změně teplotních závislostí mřížových parametrů.



**Graf 5** Teplotní závislost mřížových parametrů ( $a, b, c$ ) tenoritu a parametru  $R_{wp}$  pro různé modely fitace (uvolněný nebo zafixovaný parametr výšky povrchu vzorku  $z_{dis}$ ).

Další testování modelů fitů poukazuje na možné korelace mezi parametrem  $z_{dis}$ , mřížovými parametry přítomných fází a Caglioti parametry, jenž ovlivňují tvar difrakčních čar. Podrobnosti jsou uvedeny v kapitole 4.2.4.

<sup>3</sup>Parametr  $z_{dis}$  je dán v jednotkách a.u. využívaných v programu MAUD. Závislost pozic difrakčních čar na výšce povrchu vzorku v programu MAUD není dána konvenčním lineárním vztahem  $\delta 2\theta = (2z_{dis}/R) \cos \theta$  [38]. Pro hodnoty prezentované v této práci platí přibližný přepočít 1 mm  $\approx$  2,4 a.u.

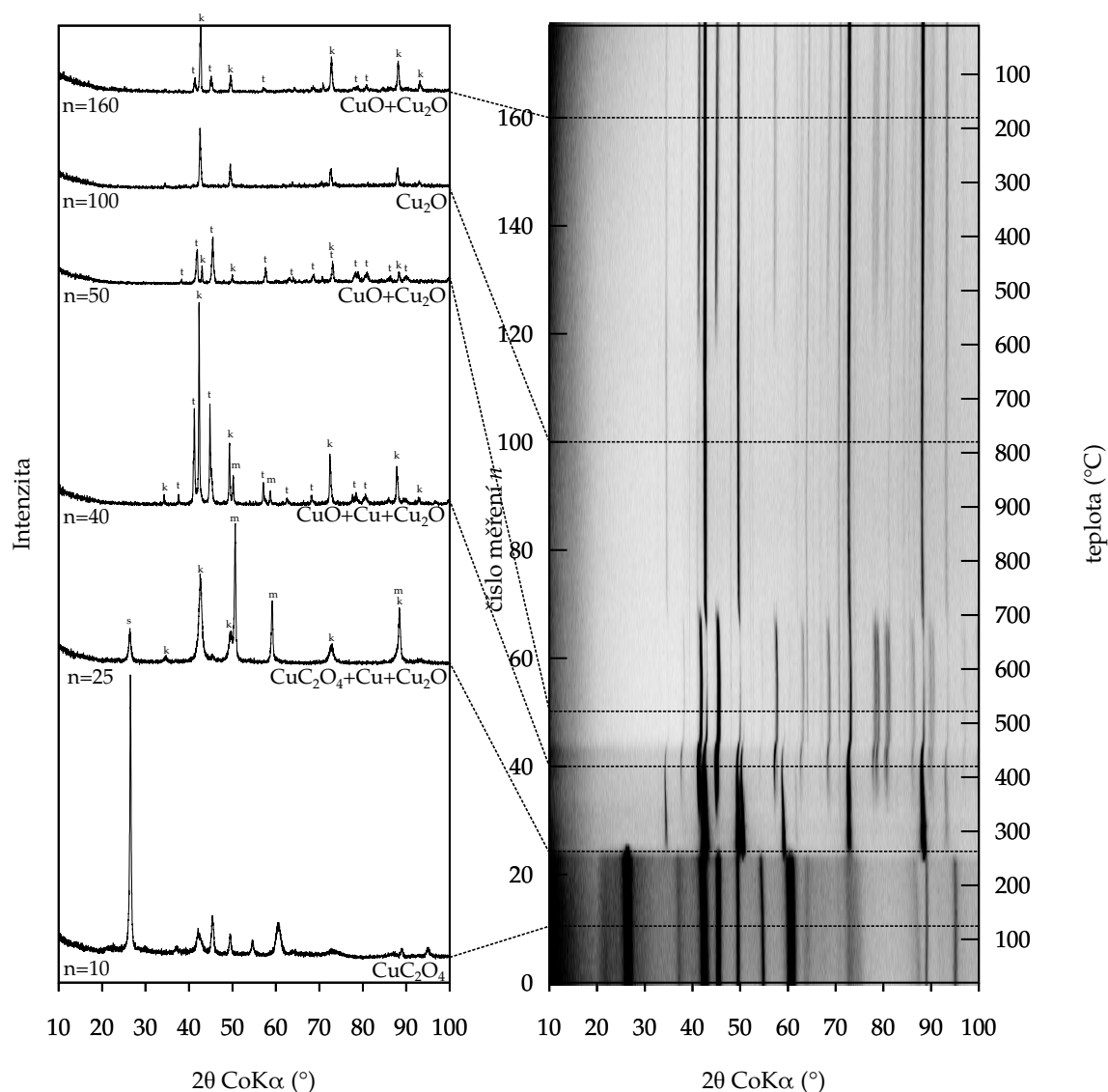
## 4.2. Transformace šfavelanu měďnatého $\text{CuC}_2\text{O}_4$ v atmosféře dusíku

### 4.2.1. Difrakční záznamy

V grafu 6 lze vidět teplotní mapu a vybrané difraktogramy z měření vzorku  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  v atmosféře dusíku. Oproti měření na vzduchu můžeme pozorovat výrazně složitější teplotní vývoj fázového složení vzorku.

Fáze šfavelanu  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  se vyskytuje v záznamech do teploty 270 °C. Od teploty 250 °C je nahrazována vznikajícími produkty rozkladu šfavelanu, fází mědi Cu a kupritu  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O něco později, při teplotě 320 °C, se objevuje fáze tenoritu CuO. Difrakční čáry mědi postupně slábnou a při teplotě 500 °C fáze úplně mizí. Zastoupení kupritu se také postupně snižuje a při teplotě 600 °C jsou příslušné difrakční čáry jen minimálně viditelné, ale stále v difraktogramech zůstávají. Od teploty 660 °C začíná signál kupritu znovu narůstat. Při teplotě 740 °C vzorek obsahuje jen kuprit.

Následuje ochlazování vzorku a při teplotě 610 °C se znovu začíná objevovat fáze tenoritu a její zastoupení se následně zvětšuje. Na vychlazeném vzorku je vidět, že obsahuje tenorit a kuprit.



**Graf 6**

Tepelná transformace šfavelanu  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  v atmosféře dusíku.

Vlevo záznamy rentgenové práškové difrakce naměřené při teplotách:

120 °C (n=10), 270 °C (n=25), 420 °C (n=40), 520 °C (n=50), 780 °C (n=100) a 180 °C (n=160).

t - tenorit ( $\text{CuO}$ ), s - šfavelan měďnatý, m - měď ( $\text{Cu}$ ) a k - kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

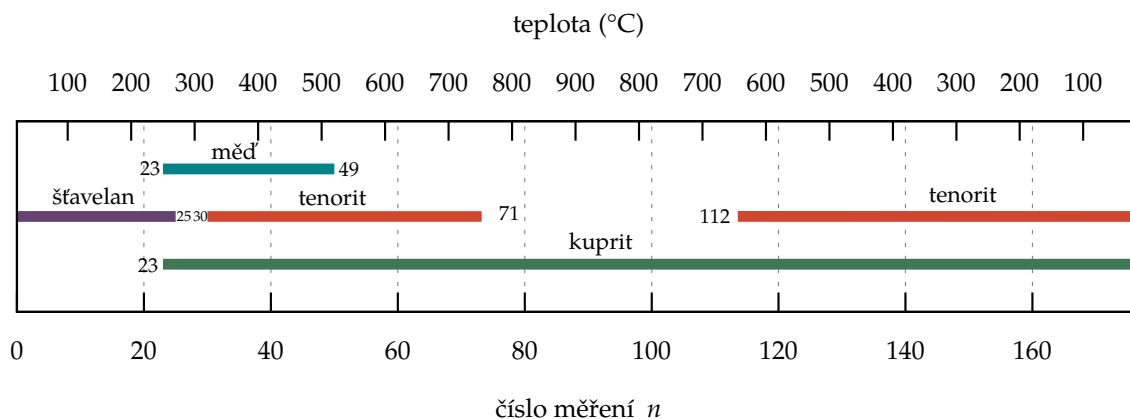
Vpravo teplotní mapa in-situ měření rentgenové práškové difrakce.

#### 4.2.2. Model fitace dat

Schématické znázornění fitovacího modelu pro danou teplotní závislost je uvedeno na obrázku 20. Difrakční čáry šfavelanu byly fitovány do teploty 270 °C. Od teploty 250 °C se začaly fitovat i vznikající fáze mědi a kupritu. Od teploty 320 °C byla zohledněna i fáze tenoritu. Od teploty 740 °C v oblasti zahřívání až po teplotu 660 °C v oblasti chládnutí byla fitována pouze fáze kupritu. Po zbytek chládnutí pak již byly zohledněny obě fáze oxidu, kuprit i tenorit.

Vlivem většího počtu vyskytujících se fází nebylo možné fitovat všechny parametry. Zejména v oblastech s nízkým zastoupením vybraných fází docházelo k nestabilitě fitovací procedury či k výsledkům s nefyzikálními hodnotami příslušných parametrů. V průběhu celého měření tedy byla zafixována hodnota mikronapětí  $e_{micro}$  na původní hodnotě  $6 \times 10^{-4}$ . Dalším parametrem, který byl omezen, byl teplotní faktor  $B$ , který byl fitován nezávisle pro každou fázi, ale pouze jedním parametrem společným pro všechny atomy základní buňky dané fáze.

V difrakčních záznamech po rozpadu šfavelanu se vyskytlo několik nízkých difrakčních peaků (největší v okolí úhlů 64° a 71°) vyznačených modrým pruhem v grafu 8, které nebyly fitovány. Vlivem jejich malé amplitudy byla identifikace pomocí rozpoznávacího programu DIFFRAC.EVA velmi komplikovaná a vyžadovala by podrobnější analýzu.



**Obrázek 20** | Model fitace dat tepelné transformace šfavelanu měďnatého v atmosféře dusíku pro Rietveldovu analýzu pomocí programu MAUD.

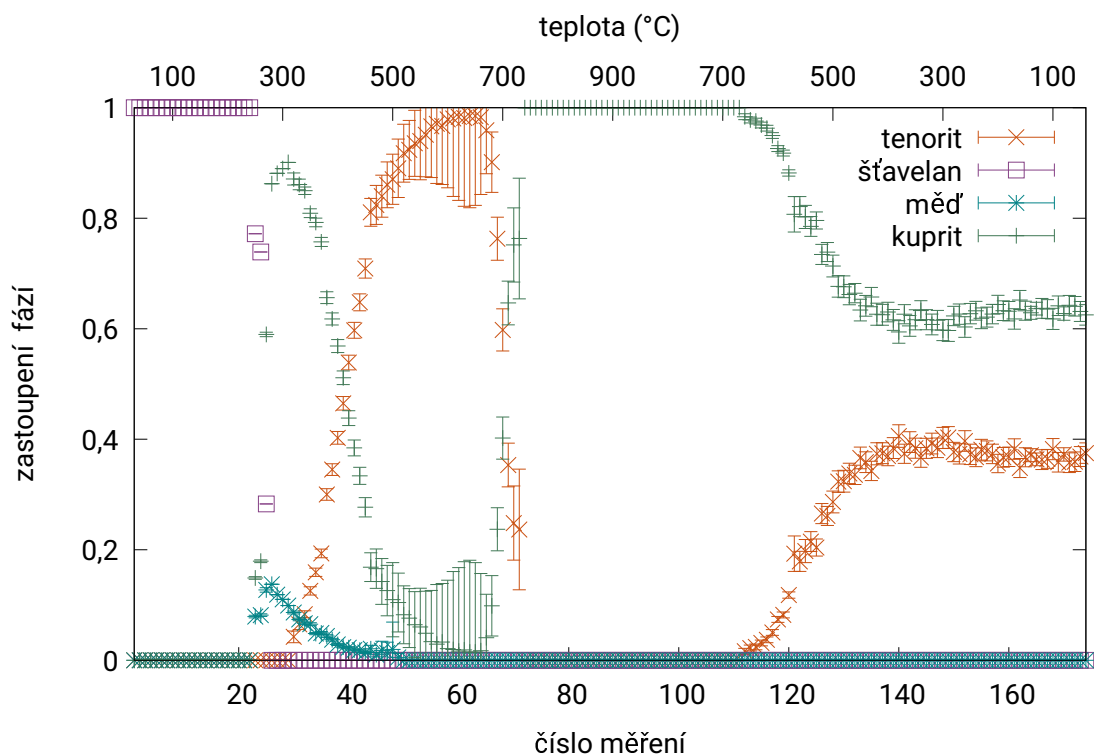
#### 4.2.3. Vyhodnocení

Zastoupení jednotlivých fází v průběhu tepelné transformace je možné vidět v grafu 7. Fáze šfavelanu se postupně od teploty 250 °C rozpadá za vzniku mědi a kupritu. Maximální množství mědi je pozorováno v oblasti teplot okolo 280 °C se zastoupením okolo  $(14 \pm 3)$  %. Difraktogram z této teploty je v grafu 8. Od této teploty fáze mědi postupně mizí ve prospěch oxidů. Naopak kuprit dominuje v okolí 310 °C s  $(90 \pm 3)$  % zastoupením. Od této teploty dochází k transformaci na tenorit, který se stává hlavní fází v rozsahu teplot (430-700) °C. S rostoucí teplotou dochází k další fázové transformaci, kdy se z tenoritu stává zpět kuprit. Ten se vyskytuje hlavně v oblasti vysokých teplot (700-900-700) °C. Při chládnutí dochází k částečné transformaci kupritu na tenorit, kdy po vychladnutí se ustálí jejich rovnováha kupritu na  $(62 \pm 2)$  % a tenoritu na  $(38 \pm 2)$  %.

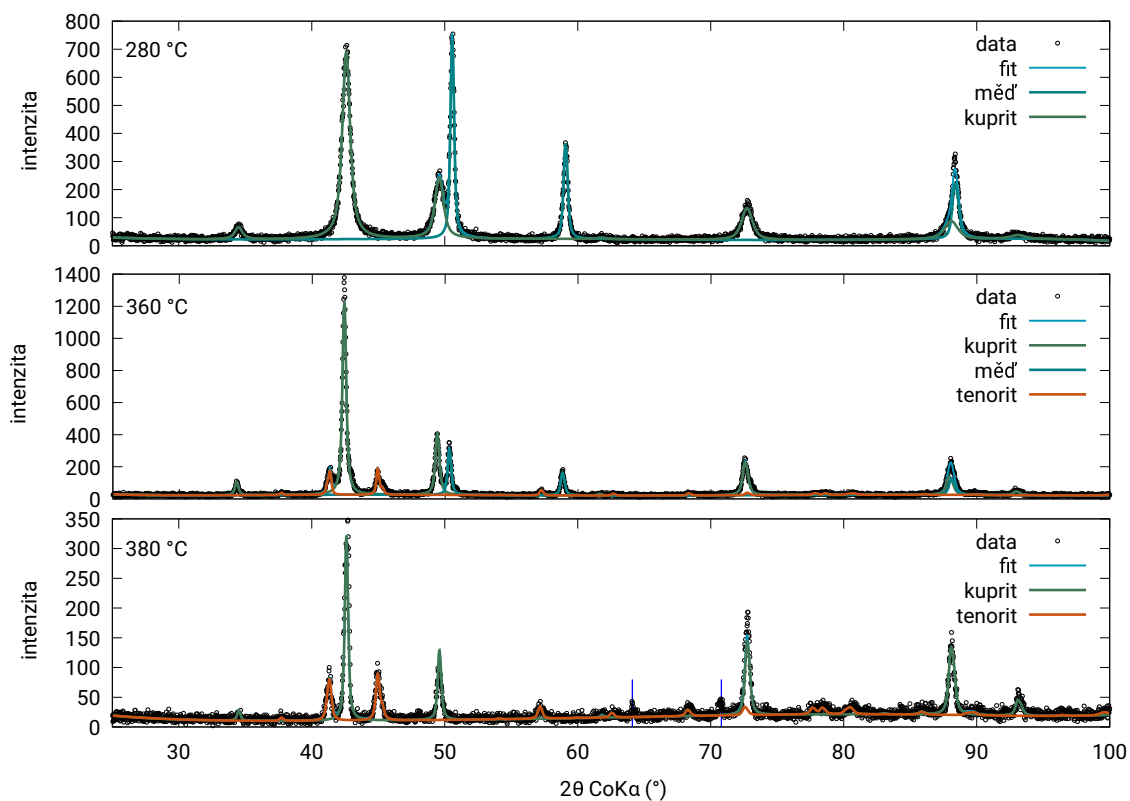
Z odborných článků je patrné, že při zahřátí měďnatého šfavelanu dochází k rozpadu za vzniku mědi a oxidu uhličitého [13]. V našem případě je vznik mědi doprovázen i vznikem oxidu měďnatého (kupritu), který vzniká s velkou pravděpodobností oxidací vzniklé mědi vlivem přítomnosti vzduchu v reakční komoře. Oxidace zřejmě pokračuje dále a vzniká oxid měďnatý (tenorit). Podobný průběh byl pozorován i ve studii [15]. Následnou transformaci tenoritu na kuprit je možné vysvětlit tím, že dusíková atmosféra má za vysokých teplot redukční vlastnosti. Při snížení teploty vzniká znovu fáze tenoritu, která je zastoupena ve vzorku z  $(38 \pm 2)$  %. Mřížové parametry jednotlivých fází je možné vidět v příloze v grafu 18. Fázi kupritu bylo možné sledovat v průběhu téměř celého měření. Je vidět, že jeho jediný mřížový parametr  $a$  roste s teplotou podle očekávání a po vychladnutí nabývá hodnoty<sup>4</sup>  $(4,2675 \pm 0,0003)$  Å. Fázi mědi je možné vidět jen v úzkém rozsahu teplot, ale je patrný nárůst mřížového parametru  $a$  s teplotou. Fáze tenoritu se v

<sup>4</sup>Nejistoty fitovaných parametrů, uvedené v textu, jsou převzaty z výstupu fitovací procedury v programu MAUD. Případná rozšíření nejistot při zohlednění srovnání různých modelů fitů jsou diskutovány v příslušných kapitolách.





**Graf 7** | Objemové zastoupení jednotlivých fází v průběhu tepelné transformace šťavelanu měďnatého v atmosféře dusíku.

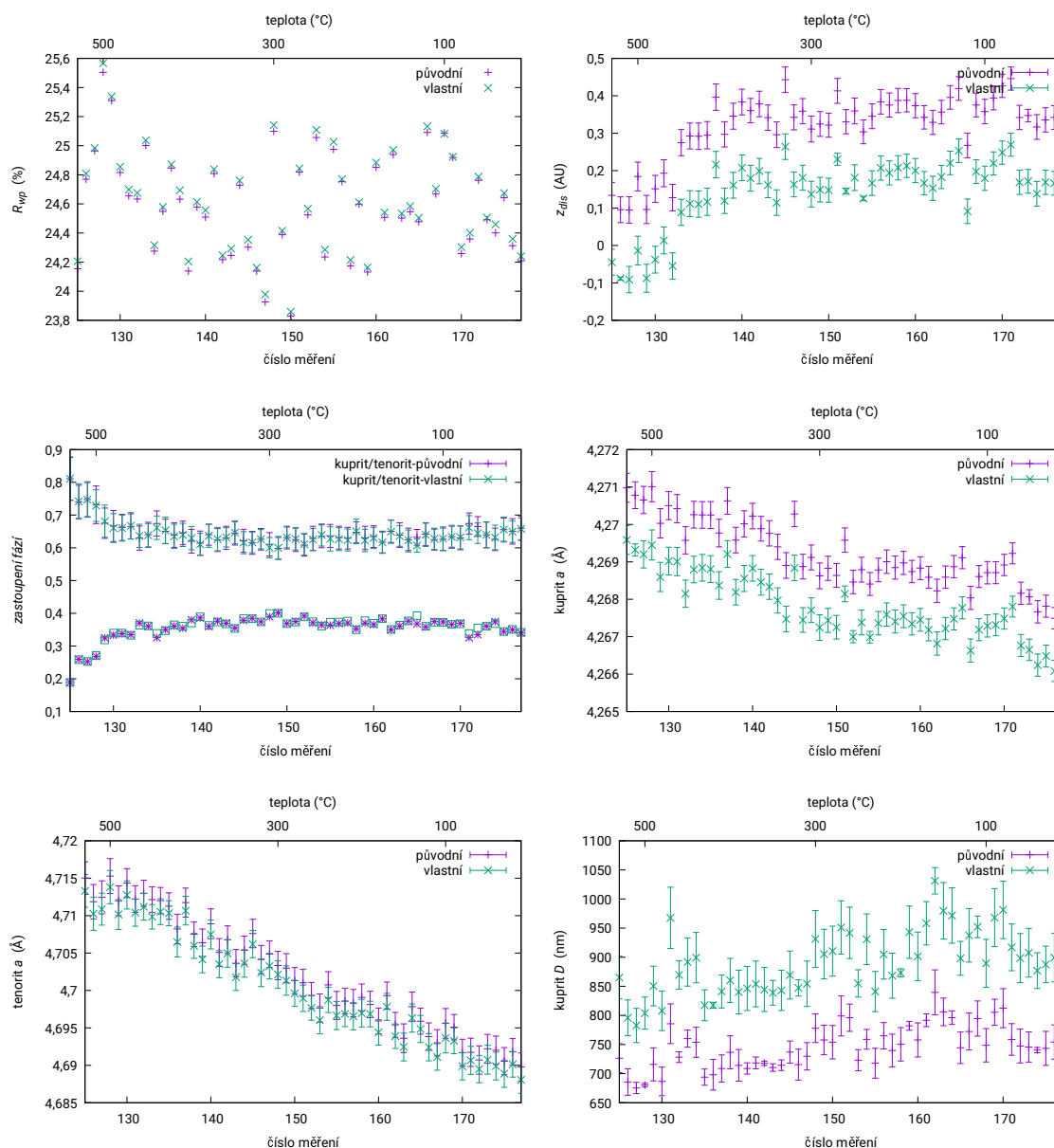


**Graf 8** | Difraktogramy popisující tepelnou transformaci šťavelanu měďnatého v atmosféře dusíku při rostoucí teplotě 280 °C (n=26) a 360 °C (n=34) a při klesající teplotě 380 °C (n=140).

difraktogramech nevyskytuje za vysokých teplot, ale je patrná změna mřížových parametrů s teplotou podle očekávání v oblastech jeho výskytu. Větší nepřesnosti za vysokých teplot jsou způsobeny nízkým zastoupením fáze. Po vychladnutí jsou mřížové parametry  $a = (4,692 \pm 0,021) \text{ \AA}$ ,  $b = (3,4335 \pm 0,0009) \text{ \AA}$ ,  $c = (5,145 \pm 0,001) \text{ \AA}$  a  $\beta = (99,40 \pm 0,02)^\circ$ .

#### 4.2.4. Vliv parametrů instrumentu

Při interpretaci výsledků je potřeba ověřit také případný vliv parametrů měřicího přístroje (Caglioti parametry), které mohou ovlivnit některé další parametry. Pro ověření byly použity dvě sady těchto parametrů, původní parametry použité v doposud prezentované analýze a parametry získané z dat na vzorku hematitu získaného tepelnou transformací šfavelanu železnatého na vzduchu při pokojové teplotě (vykazovaly nejmenší šířku difrakčních čar), které byly vytvořeny pomocí procedury v programu MAUD [36]. Dále prezentované výsledky srovnávají výsledky za použití těchto dvou modelů v rozsahu měření 125-177, resp. teplot od 530 °C do 25 °C v oblasti ochlazování vzorku. Jak je vidět v grafu 9, neměla volba modelu (Caglioti parametrů) významný



**Graf 9**

Porovnání dvou modelů různých Caglioti parametrů a jejich vliv na kvalitu fitu, posun výšky, fázové zastoupení, mřížové parametry a velikost krystalitu.

vliv na kvalitu fitu, resp. parametr  $R_{wp}$ . Caglioti parametry neměly vliv ani na zastoupení fází ve vzorku. Viditelné ovlivnění velikosti krystalitů  $D$  je způsobeno změnou příspěvku rozšíření difrakčních čar vlivem instrumentu (Caglioti koeficienty (27)), které tudíž musí být vykompenzováno příslušnou změnou materiálového rozšíření. Na tento poznatek musí být brán ohled při přesném určování velikosti krystalitů a mikronapětí ve vzorcích.

Volba modelu měla významný vliv na vybrané parametry popisující pozice difrakčních čar, vlivem toho, že každý model popisuje tvar peaku odlišně. Většina mřížových parametrů se od sebe příliš neliší (graf 9), hodnoty jsou vzájemně v rozsahu nejistot. Výjimkou je kubický krystal kupritu, jehož mřížové parametry jsou od sebe vzdáleny o několik chybových odchylek. Výsledky tedy ukazují, že nejistota v určení reálného vlivu instrumentu na rozšíření a tvar difrakčních čar může způsobit vyšší nejistoty mřížových parametrů (až o jeden řád).

Na grafu 9 lze dále pozorovat změnu hodnot parametru  $z_{dis}$ , který byl detailněji diskutován v kapitole 4.1.4. Parametr výšky vzorku  $z_{dis}$  v celém rozsahu, uvedený v grafu 18, má obecně komplikovanější průběh než při transformaci na vzduchu. Vliv hraje střídání různých fází v průběhu transformace. Je viditelný prvotní pokles a následný růst výšky při zahřívání a následný pokles při chladnutí. Obecně může tento parametr do svého průběhu zakomponovat jiné nedostatky modelu fitace, hlavně v případě střídání fází ve vzorku. Významný posun difrakčních čar v průběhu měření, který byl pozorován, je každopádně společný pro difrakční čáry všech přítomných fází a není jej tedy možné postihnout pouze vyhodnocením mřížových parametrů jednotlivých fází.

#### 4.2.5. Vliv teplotních faktorů

Dalšími parametry, které je potřeba uvážit při Rietveldově analýze, jsou teplotní faktory  $B$ . Ty ovlivňují amplitudy difrakčních čar a tedy mohou mít vliv i na fázové zastoupení. Tento jev byl prozkoumán za pokojové teploty na vzorku tenoritu a kupritu vzniklého tepelnou transformací šťavelanu mědnatého v atmosféře dusíku. Pokud zůstaly parametry zafixovány na nule (model 1), výsledné zastoupení kupritu ve vzorku bylo  $(67,8 \pm 1,2)$  %. V případě uvolněného parametru stejného pro všechny fáze (model 2) vyšlo zastoupení  $(66 \pm 1)$  %, v případě uvolněných parametrů jednotlivých fází ale stejných pro všechny atomy fáze (model 3) vyšlo zastoupení  $(64,8 \pm 2)$  % a v případě všech volných parametrů (model 4) je zastoupení  $(64 \pm 2)$  %. Bylo pozorováno, že uvolňováním parametrů teplotního faktoru klesá parametr kvality fitu  $R_{wp}$ , ale při větším množství fitovaných parametrů roste nejistota zastoupení fáze.

Obdobné výsledky jsou shrnuty v tabulce 5 z analýzy na měření  $n=70$  při teplotě  $720$  °C. V této teplotní oblasti dochází k fázovým transformacím a fáze tenoritu je málo zastoupena. Ukazuje se, že o to větší vliv mají teplotní faktory na zastoupení fází. Je znovu pozorován výrazný vliv modelů na fázové zastoupení a příslušnou nejistotu, na hodnoty teplotních faktorů ale i parametr  $R_{wp}$ . Modely 2 a 3 jsou lépe použitelné při fázových transformacích, kdy má fáze malou intenzitu, a model 4 je vhodný v případě fáze s vysokým zastoupením.

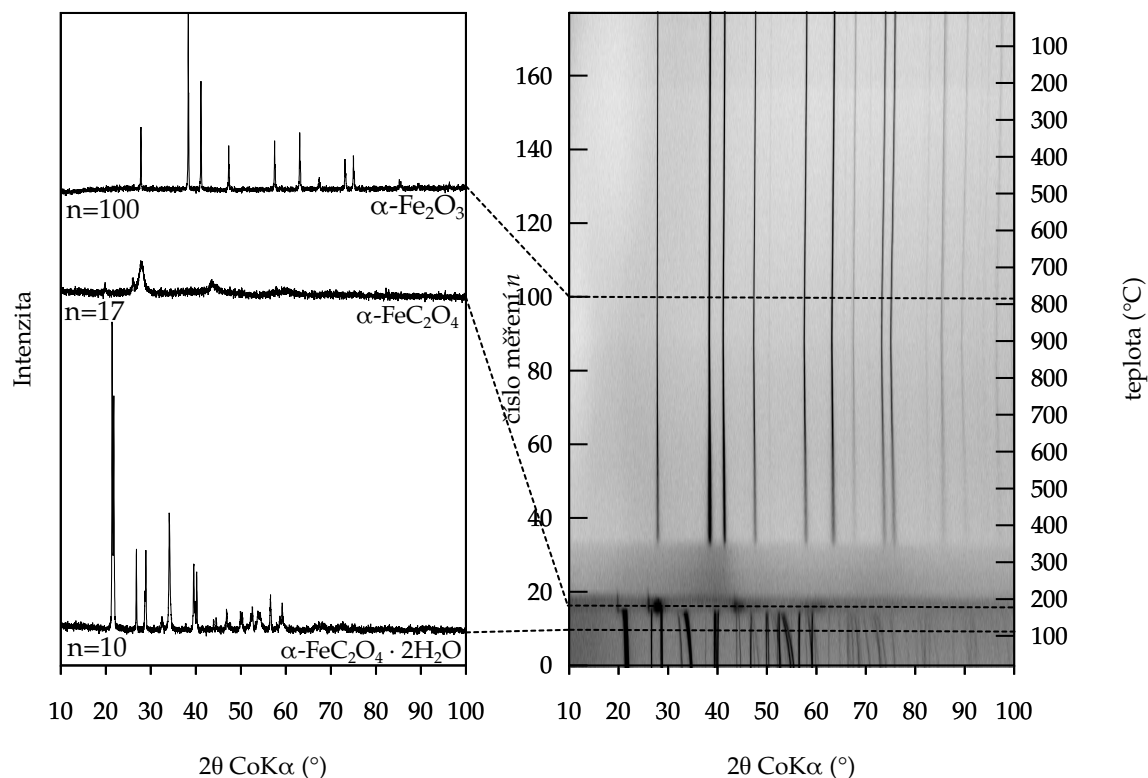
**Tabulka 5** | Vliv teplotních faktorů na zastoupení fází tenoritu a kupritu ( $720$  °C,  $n=70$ ).

	model 1	model 2	model 3	model 4
$R_{wp}$ (%)	26,23	26,22	26,18	26,16
kuprit (%)	$83,81 \pm 1,44$	$83,81 \pm 1,15$	$72,85 \pm 7$	$74,5 \pm 8$
$B_O$ (Å <sup>2</sup> )	0	0,14	0,1	0,07
$B_{Fe}$ (Å <sup>2</sup> )	0	0,14	0,1	1,79
tenorit (%)	$16,18 \pm 1,44$	$16,18 \pm 1,15$	$27,15 \pm 7$	$25,5 \pm 8$
$B_O$ (Å <sup>2</sup> )	0	0,14	7,2	7
$B_{Fe}$ (Å <sup>2</sup> )	0	0,14	7,2	17,6

### 4.3. Transformace šfavelanu železnatého $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu

#### 4.3.1. Difrakční záznamy

Fáze šfavelanu  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se vyskytuje v záznamech do teploty 180 °C jak je popsáno v grafu 10. Je viditelná rychlá transformace pravděpodobně související s dehydratací, která začíná při teplotě 170 °C a končí při 180 °C. Dehydratovaný šfavelan se postupně přeměňuje na amorfni fázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a od teploty 210 °C je přítomna již pouze amorfni fáze (v záznamech se nevyskytují žádné difrakční čáry). Ta se postupně uskupuje do fáze hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , která je v difraktogramech viditelná od teploty 340 °C. Od teploty 370 °C fáze hematitu jasně dominuje v naměřených záznamech.



**Graf 10** | Tepelná transformace šfavelanu  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na vzduchu. Vlevo záznamy rentgenové práškové difrakce naměřené při teplotách: 120 °C ( $n=10$ ), 190 °C ( $n=17$ ) a 780 °C ( $n=100$ ). Vpravo teplotní mapa in-situ měření rentgenové práškové difrakce.

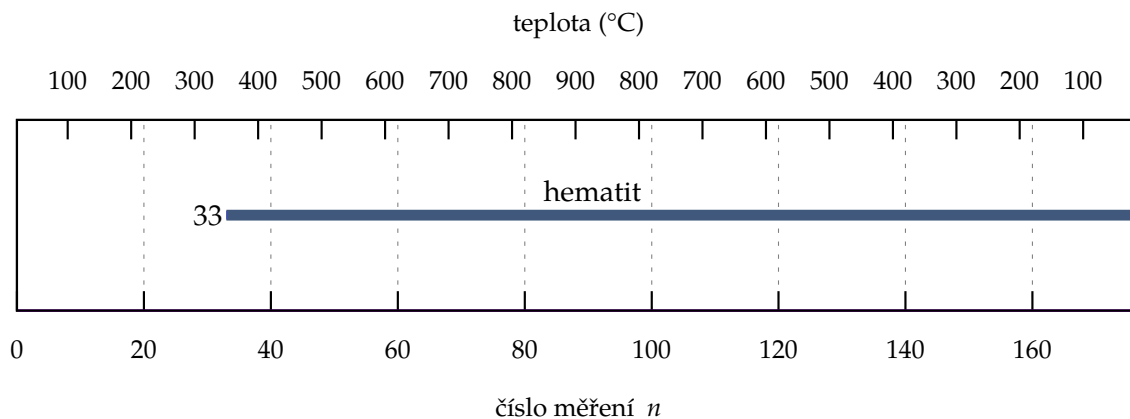
#### 4.3.2. Model fitace dat

Popis krystalové struktury šfavelanů je obecně velmi komplikovaný a šfavelan železnatý není výjimkou. Vlivem toho nebyla tato fáze při Rietveldově analýze fitována. Následuje oblast amorfniho oxidu bez zřetelných difrakčních čar, a tak proces Rietveldovy analýzy mohl proběhnout až od teploty 350 °C. Vlivem nízké intenzity a vysokého pozadí od amorfni fáze byla fitace při 350 °C omezena jen na základní parametry ( $z_{dis}$ ,  $bk g_i$ ,  $I$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $B$ ). Následující difrakční záznamy (teploty) již obsahovaly vyšší zastoupení hematitu a mohly být fitovány všechny parametry z tabulky 4.

Naměřená data z hematitu teplotně transformovaného ze šfavelanu železnatého byly použity pro stanovení Caglioti parametrů měřicího přístroje díky velkému rozsahu úzkých difrakčních peaků. Parametry byly získány pomocí procesu popsaného v článku [36] a byly použity a diskutovány v kapitole 4.2.4.

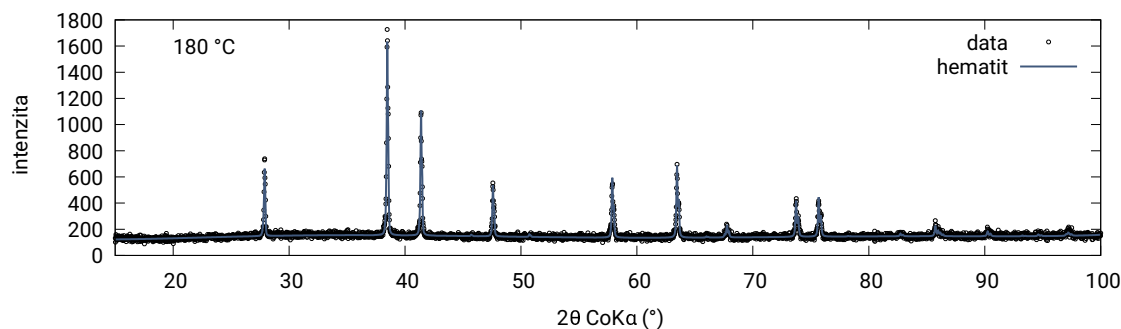
#### 4.3.3. Vyhodnocení

Nafitovaný difrakční záznam v grafu 11 zobrazuje úzké difrakční čáry hematitu již při chlazení při teplotě 180 °C.

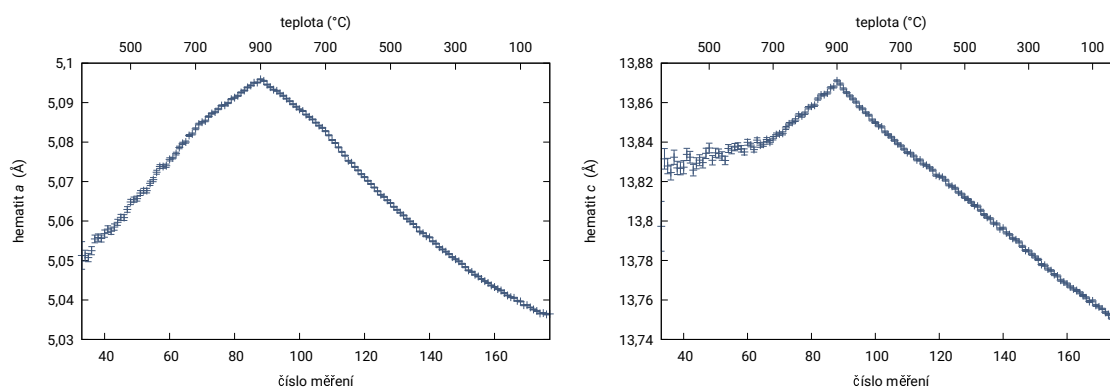


**Obrázek 21** | Model fitace dat tepelné transformace šřavelanu železnatého na vzduchu pro Rietveldovu analýzu pomocí programu MAUD.

Výsledky Rietveldovy analýzy je možné vidět v příloze v grafu 19. Výška povrchu vzorku  $z_{dis}$  vykazuje rostoucí závislost na teplotě, s tím, že při teplotě 900 °C dosahuje maxima. S klesající teplotou klesá výška až pod hodnotu počáteční výšky. Výsledný propad povrchu je možný vidět na obrázku 17. Na grafu 12 lze pozorovat počáteční teplotní růst mřížových parametrů  $a$  a  $c$  s maximem při nejvyšší teplotě 900 °C a následný lineární pokles. Velikost krystalitu se od teploty 600 °C velmi rychle zvětšuje. Kvůli úzkým difrakčním peakům a malé citlivosti na vyšší hodnoty velikosti krystalitů dosahují výsledné hodnoty limitu možného rozlišení v rámci použité experimentální metody.



**Graf 11** | Difraktogram popisující hematit po tepelném rozkladu šřavelanu železnatého na vzduchu při klesající teplotě 180 °C.



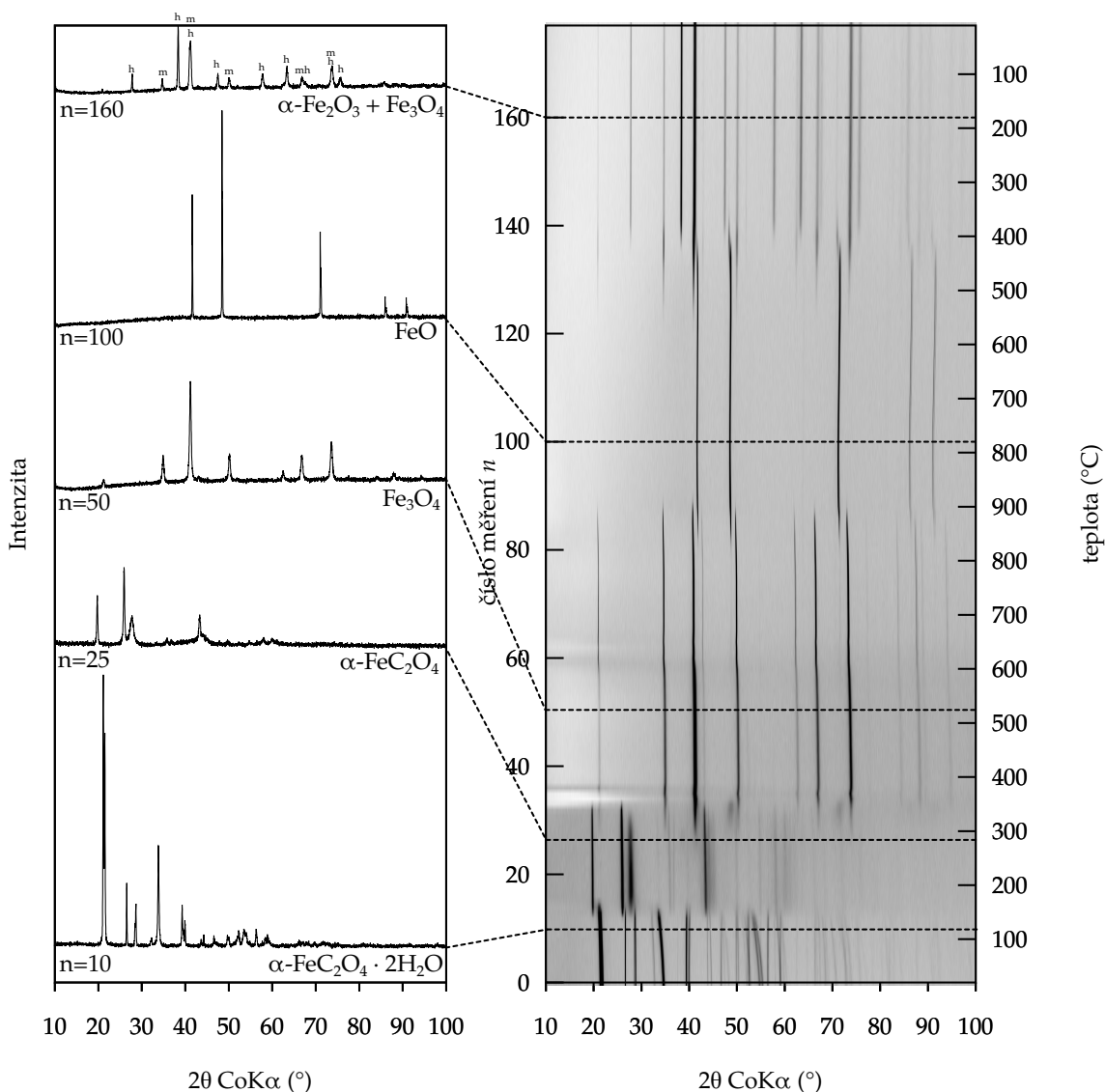
**Graf 12** | Teplotní závislost mřížových parametrů hematitu vzniklého tepelnou transformací šřavelanu železnatého na vzduchu.

## 4.4. Transformace šfavelanu železnatého $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v atmosféře dusíku

### 4.4.1. Difrakční záznamy

Tepelná transformace dihydrátu šfavelanu železnatého  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v atmosféře dusíku má dosti složitý průběh, jak je vidět v grafu 13. Při teplotě (150-170) °C dochází postupně k dehydrataci šfavelanu. Dehydratovaná fáze šfavelanu se při teplotě (300-360) °C rozpadá a v difraktogramu jsou pozorovány fáze wüstitu a magnetitu. Přestože je wüstit hlavním produktem rozkladu šfavelanu, vyskytuje se v difraktogramu jen při teplotě (310-360) °C. Důvodem je, že při této teplotě je nestabilní a přeměňuje se na magnetit, který je možné vidět od teploty 300 °C.

K další transformaci dochází až při vysokých teplotách (830-900) °C. Magnetit se přeměňuje zpět na wüstit. Vzorek následně kontrolovaně chladne a s klesající teplotou nastává další transformace. Při teplotě (540-360) °C se pozvolně transformuje zpět na magnetit. Další fází, která vzniká při chladnutí vzorku je hematit. Je možné ho pozorovat od teploty 420 °C společně s magnetitem při chladnutí až do pokojové teploty.



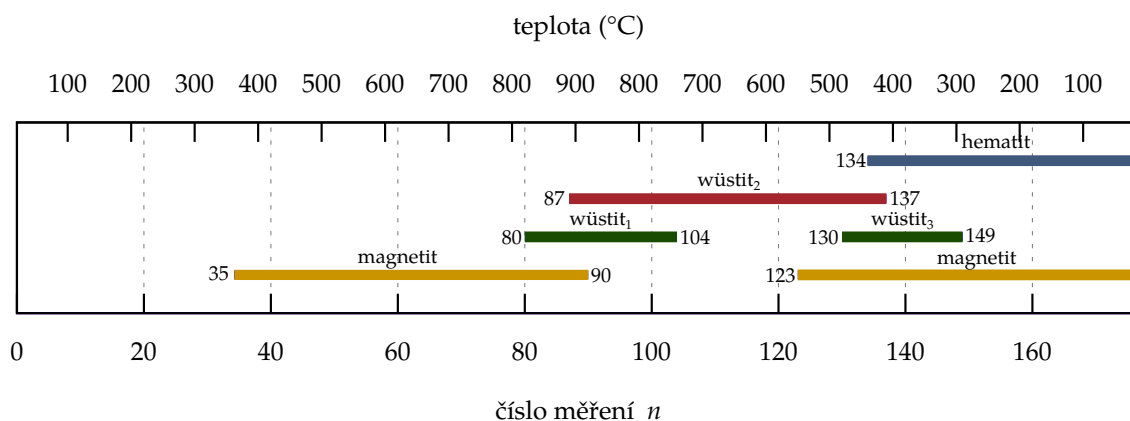
**Graf 13**

Tepelná transformace šfavelanu  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v atmosféře dusíku. Vlevo záznamy rentgenové práškové difrakce naměřené při teplotách: 120 °C (n=10), 270 °C (n=25), 520 °C (n=50), 780 °C (n=100) a 180 °C (n=160). m-magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a h-hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
Vpravo teplotní mapa in-situ měření rentgenové práškové difrakce.

#### 4.4.2. Model fitace dat

Počáteční fáze dihydrátu štavelanu železnatého a dehydratovaná forma nebyly fitovány během Rietveldovy analýzy z již dříve zmíněných důvodů (viz kapitola 4.3.2). První měření, které bylo analyzováno, odpovídá teplotě 370 °C, od které byla fitována fáze vznikající spinelové struktury magnetitu. Jak je vidět na schématu modelu fitace produktů štavelanu železnatého v atmosféře dusíku (obrázek 22), byla za vysokých teplot fitována znovu se vyskytuje fáze wüstitu od teploty 820 °C a při teplotě 880 °C vystřídala fázi magnetitu. Následně bylo potřeba dodat do modelu fitace i druhou fázi wüstitu s větším mřížovým parametrem (změna stechiometrie). Při chlazení se wüstit od teploty 550 °C přeměňuje zpět na fázi magnetitu a od teploty 480 °C v další fázi wüstitu s větším mřížovým parametrem. Od teploty 440 °C se začala fitovat fáze hematitu, která se od teploty 280 °C v difrakčních záznamech fitovala společně s magnetitem.

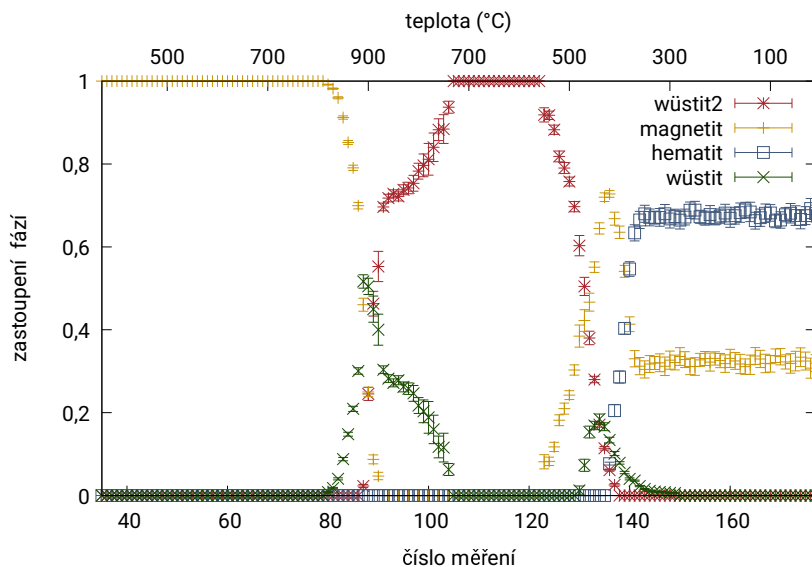
Během analýzy byly fitovány všechny parametry z tabulky 4. Jen v oblastech fázových transformací, kdy měly fáze nízké zastoupení byly podle potřeby zafixovány parametry ( $D$ ,  $e_{micro}$ ,  $B$ ). Navíc v případě fáze wüstitu byly v celém měření zafixovány parametry ( $D$ ,  $e_{micro}$ ).



**Obrázek 22** | Model fitace dat tepelné transformace štavelanu železnatého v atmosféře dusíku pro Rietveldovu analýzu pomocí programu MAUD.

#### 4.4.3. Vyhodnocení

Výsledné fázové zastoupení produktů tepelného rozkladu štavelanu železnatého je možné vidět v grafu 14. I přes pozorovanou vznikající fázi wüstitu a magnetitu od teploty 300 °C, fázové



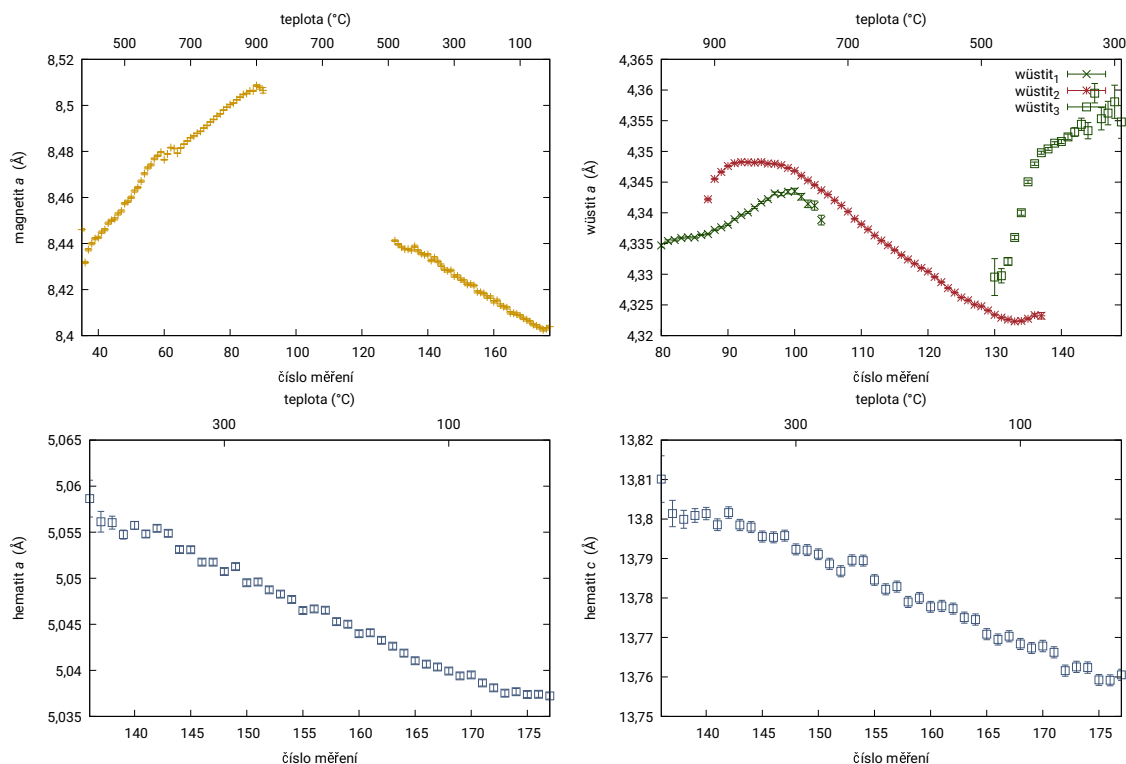
**Graf 14** | Objemové zastoupení jednotlivých fází v průběhu tepelné transformace štavelanu měďnatého v atmosféře dusíku.

zastoupení mohlo být určováno až od teploty 370 °C, kdy se v záznamech již nevyskytuje fáze šťavelanu.

Fáze dehydratovaného šťavelanu se podle předpokladů rozpadá při teplotě 300 °C na wüstit [18][20], který je pod 570 °C nestabilní [21] a ihned se rozpadá na fázi magnetitu [18][20]. V záznamech bylo pozorováno vždy jen malé množství wüstitu, nasvědčující jeho rychlý rozpad.

Od teploty 370 °C je v záznamech pozorována jen fáze magnetitu. Při teplotě 800 °C začíná probíhat transformace na již teplotně stabilní wüstit. Průběh transformace je možné pozorovat v grafu 14. Od teploty 900 °C byl pozorován vznik další sady difrakčních peaků odpovídající struktuře wüstitu větším mřížovým parametrem (viz graf 16), což odpovídá vzniku této fáze s vyšší stechiometrií, která se pak stává dominantní v průběhu chladnutí.

Od teploty 570 °C, pod kterou je wüstit nestabilní, dochází k opětovné transformaci na magnetit. Současně se však objevuje další fáze wüstitu s rozdílným mřížovým parametrem (jinou stechiometrií). Od teploty 420 °C se velká část magnetitu přeměňuje na hematit. Při dalším chladnutí se ustálí rovnováha mezi fázemi hematitu (68±2) % a magnetitu (32±2) %.



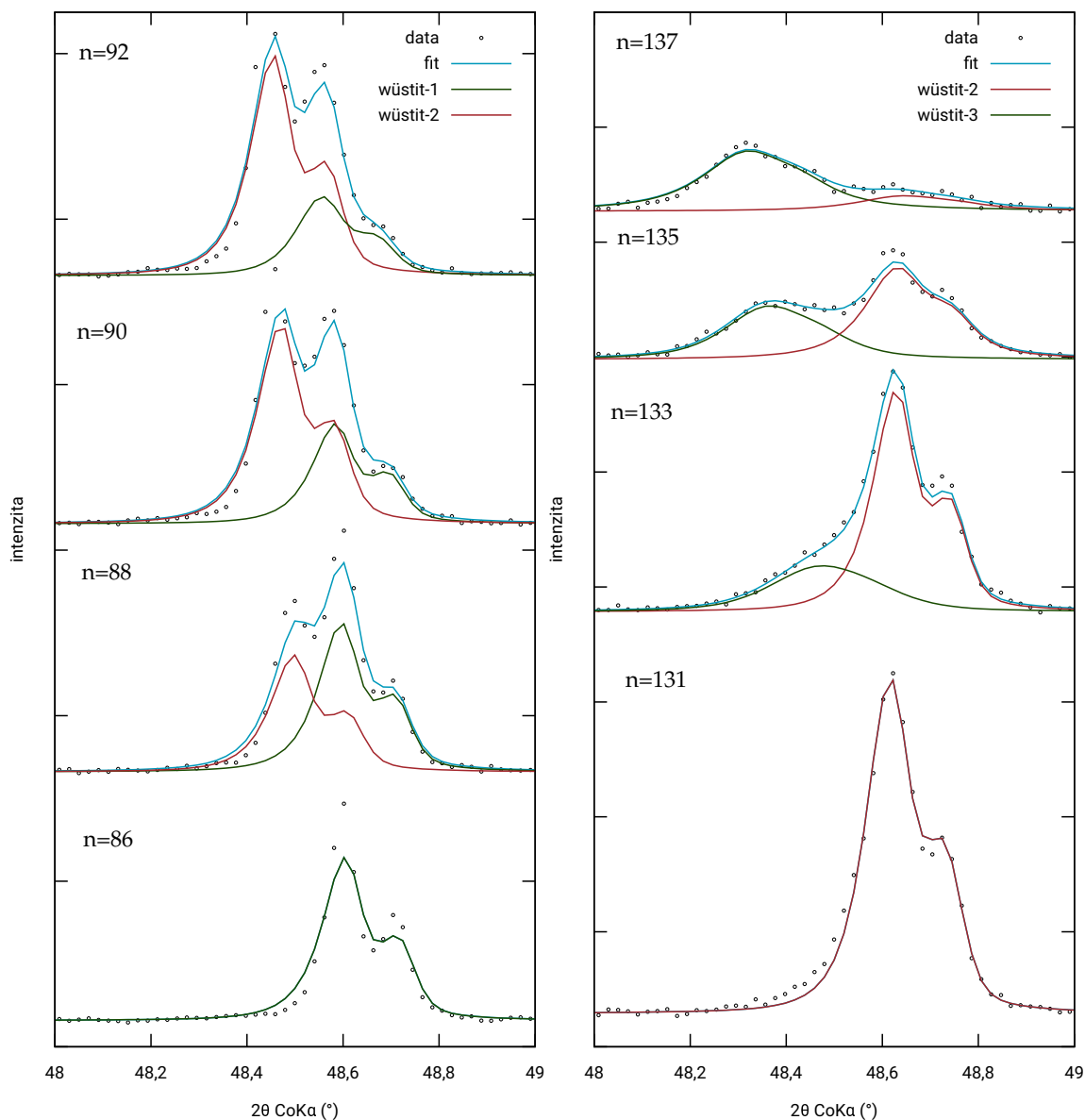
**Graf 15** | Mřížové parametry vzniklých fází při tepelné transformaci šťavelanu železnatého v atmosféře dusíku.

V grafu 15 je možné vidět teplotní vývoj mřížových parametrů jednotlivých fází v průběhu tepelné transformace. Fáze magnetitu se v záznamech vyskytuje v širokém teplotním rozsahu a mřížový parametr  $a$  tak lze sledovat jak v oblasti teplotního růstu (nárůst mřížového parametru s maximem při 900 °C), tak v oblasti chladnutí až na pokojovou teplotu, kdy má mřížový parametr konečnou hodnotu  $a = (8,404 \pm 0,006)$  Å, odpovídající fázi magnetitu [24].

V průběhu měření byly pozorovány změny tvarů difrakčních čar wüstitu (viz graf 16). Vlivem toho byly v některých záznamech fitovány současně dvě fáze wüstitu s rozdílnými mřížovými parametry. Vznikající druhá fáze wüstitu má větší mřížový parametr  $a$  jak je vidět v grafu 15. Vzniklá fáze by měla být více stechiometrická [28]. Při postupném chladnutí je okolo teploty 500 °C pozorována znovu změna tvaru difrakčních čar wüstitu, související se vznikem další fáze wüstitu s větším mřížovým parametrem  $a$ . Nárůst hodnoty mřížového parametru při klesající teplotě je možné vysvětlit opět změnou stechiometrie wüstitu [37].

V grafu 15 lze též vidět mřížové parametry  $a$  a  $c$  hematitu vznikajícího při chladnutí materiálu. Ty vykazují lineární závislost na teplotě podobně jak tomu bylo při tepelné transformaci šťavelanu železnatého na vzduchu. Po vychladnutí byly mřížové parametry  $a = (5,037 \pm 0,003)$  Å a  $c = (13,760 \pm 0,001)$  Å.





**Graf 16** | XRD záznamy transformace fází wüstitu při chladnutí materiálu.

#### 4.4.4. Vliv reakční atmosféry

Z naměřených difrakčních záznamů v atmosféře dusíku je patrné, že docházelo v průběhu teplotního měření k oxidaci materiálu. To by bylo možné vysvětlit například zbytkem vzduchu v komoře. V tomto případě by docházelo k oxidaci hlavně při počátku měření, které je pozorováno hlavně při oxidaci mědi v případě rozkladu štavelanu mědnatého. Reakce by také mohly ovlivňovat vznikající konverzní plyny jako je CO nebo CO<sub>2</sub>. Obě tyto možnosti však nedokáží vysvětlit oxidaci magnetitu na hematit, která probíhala ke konci měření. Tato pozorování by mohla být vysvětlena neustálým pomalým vnikáním vzduchu do reakční komory. Podpořeno je to tím, že pozorované oxidace probíhají velmi pomalu a ve větším rozsahu teplot. Pro budoucí měření transformací materiálů by tedy bylo vhodné ověřit inertnost reakční atmosféry při in-situ experimentech.

## Závěr

Diplomová práce je zaměřena na Rietveldovu analýzu in-situ difrakčních záznamů tepelných transformací šťavelanů a jejich produktů v závislosti na reakční atmosféře. Měřicí metoda rentgenové práškové difrakce (XRD) umožňuje popsat kvantitativně fázové transformace a krystalové parametry při ohřevu i následném chladnutí vzorku. Byly vyhodnoceny in-situ XRD experimenty na vzorcích  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  a  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v reakčních atmosférách vzduchu a dusíku.

Výsledky experimentů prokazují, že metoda in-situ XRD je schopna poskytnout detailní informace o průběhu a mechanismu fázových přeměn v pevné fázi a vývoji vlastností přítomných krystalových struktur. Pozorované tepelné transformace se lišily v závislosti na reakční atmosféře, kdy reakce na vzduchy probíhaly v úzkém teplotním rozsahu za vzniku jedné či dvou fází. V případě šťavelanu měďnatého došlo ke vzniku tenoritu a u šťavelanu železnatého vznikla amorfní fáze oxidu, která později přešla v hematit. Transformace v atmosféře dusíku byly obecně složitější a vznikala řada fází oxidů. V případě šťavelanu měďnatého vznikaly fáze mědi a kupritu, které následně přešly ve fázi tenoritu. Následně docházelo k přeměnám mezi tenoritem a kupritem, v závislosti na teplotě vzorku. V případě vzorku šťavelanu železnatého patřily mezi pozorované fáze v průběhu transformace magnetit, vzájemně neekvivalentní fáze wüstitu (lišící se svými mřížovými parametry) a hematit. Při měření provedených v atmosféře dusíku byly pozorovány pozvolné oxidace, které byly pravděpodobně způsobeny vnikáním malého množství vzduchu do reakční komory.

Pro detailní pozorování transformací je v průběhu XRD in-situ experimentů měřeno velké množství difraktogramů v relativně krátkých časových intervalech. Jedním z důsledků je potřeba analyzovat velké množství difraktogramů. V rámci diplomové práce byla pro vyhodnocení jako primární varianta zvolena procedura sekvenčního fitování implementovaná v programu MAUD. Přestože tento postup snížil čas, potřebný pro vyhodnocení, v důsledku častých změn zastoupení a vlastností vybraných fází bylo často potřeba manuální zásahu do fitovacích modelů a provedení kontroly výsledků fitů. Dalším důsledkem rychlých in-situ měření je relativně nízká intenzita detekovaného záření. V kombinaci s vysokým počtem fitovaných parametrů, vykazujících často výraznou teplotní závislost, se tím vyhodnocení experimentálních dat stává výrazně komplikovaným procesem.

V rámci testování různých modelů při vyhodnocování byly zohledněny parametry (výška povrchu  $z_{dis}$ , Caglioti parametry a teplotní faktory  $B$ ), které měly vliv na fázové zastoupení nebo mřížové parametry. Testování těchto modelů bylo provedeno kvůli komplexnosti a časové náročnosti na význačných oblastech naměřených dat. Tyto oblasti byly zvoleny tak, aby výsledné poznatky co nejlépe vystihovaly chování na celém teplotním záznamu, ale i mezi jednotlivými provedenými experimenty. Například výška vzorku (popisující pozici difrakčních čar) ovlivňuje zejména mřížové parametry příslušných krystalických fází. Roli hrají také parametry měřicího přístroje (Caglioti parametry), které ovlivňují tvar modelovaných peaků a tudíž mohou ovlivnit mřížové parametry nebo velikost krystalitu. Dalším parametrem je teplotní faktor ovlivňující výšku fitovaných peaků a tedy i výsledné zastoupení fází ve vzorku.

V případě fázových transformací je třeba zohlednit proměnnou výšku povrchu vzorku  $z_{dis}$ . Současně je potřeba sledovat chování tohoto parametru a ověřit možné korelace s mřížovými parametry fází vzorku. Teplotní faktory  $B$  hrají při fázové analýze velkou roli, hlavně pro in-situ měření tepelných transformací. Je potřeba při jejich zohlednění v modelu fitu zvolit vhodný způsob a počet fitovaných parametrů  $B$ , zejména ve fázích s nízkým zastoupením. Jak bylo zjištěno, parametry měřicího přístroje (Caglioti parametry) mohou ovlivnit mřížové parametry měřených fází a také velikosti krystalitů. Tyto vlivy mohou vést k rozšíření nejistot daných parametrů.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] VALVODA, Václav a Milena POLCAROVÁ. Základy strukturní analýzy. Editor Pavel LUKÁČ. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-200-0280-4.
- [2] MAREK, Jaromír a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Monokrystalová rentgenová strukturní analýza. Olomouc: Univerzita Palackého, 2002. ISBN 80-244-0551-2.
- [3] SOUBUSTA, Jan. Fyzika pevných látek SLO/PL. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9.
- [4] WILL, Georg. Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Berlin, Germany: Springer, 2006. ISBN 3-540-27986-7
- [5] Luca LUTTEROTTI, Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 268, Issues 3–4, 2010, Pages 334-340, ISSN 0168-583X, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>.
- [6] ClassicalRietveldAnalysis2017. Radiographema.com [online]. [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <http://www.radiographema.com/static/schools/PhD/ClassicalRietveldAnalysis2017.pdf>
- [7] GRAŽULIS, S., DAŠKEVIČ, A., MERKYS, A., CHATEIGNER, D., LUTTEROTTI, L., QUIRÓS, M., SEREBRYANAYA, N. R., MOECK, P., DOWNS, R. T. & LeBAIL, A. (2012) "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for worldwide collaboration". Nucleic Acids Research 40, D420-D427.
- [8] LISNÍKOVÁ, Soňa. Koprecipitace bimetalových šťavelanů. Olomouc, 2020. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [9] Enrique J. BARAN, Natural iron oxalates and their analogous synthetic counterparts: A review, Geochemistry, Volume 76, Issue 3, 2016, Pages 449-460, ISSN 0009-2819, <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2016.06.005>.
- [10] CHRISTENSEN, Axel Nørlund, Bente LEBECH, Niels Hessel ANDERSEN a Jean-Claude GRIVEL. The crystal structure of paramagnetic copper( ii ) oxalate (CuC 2 O 4 ): formation and thermal decomposition of randomly stacked anisotropic nano-sized crystallites. Dalton Trans [online]. 2014, 43(44), 16754-16768 [cit. 2021-5-17]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: [doi:10.1039/C4DT01689K](https://doi.org/10.1039/C4DT01689K)
- [11] ANGERMANN, A., TÖPFER, J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. J Mater Sci 43, 5123–5130 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2738-3>
- [12] TOMINAKA, S. a A. K. CHEETHAM. Intrinsic and extrinsic proton conductivity in metal-organic frameworks. RSC Adv [online]. 2014, 4(97), 54382-54387 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: [doi:10.1039/C4RA11473F](https://doi.org/10.1039/C4RA11473F)
- [13] NAGASE, Kenzo, Katsuya SATO a Nobuyuki TANAKA. Thermal Dehydration and Decomposition Reactions of Bivalent Metal Oxalates in the Solid State. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1975, 48(2), 439-442.
- [14] DONKOVA, Borjana & MEHANDJIEV, D.. (2005). Thermal-magnetic investigation of the decomposition of copper oxalate - A precursor for catalysts. Journal of Materials Science. 40. 3881-3886. [10.1007/s10853-005-0487-0](https://doi.org/10.1007/s10853-005-0487-0).
- [15] Mohamed A. MOHAMED, Andrew K. GALWEY, Samih A. HALAWY, A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres, Thermochemica Acta, Volume 429, Issue 1, 2005, Pages 57-72, ISSN 0040-6031, [doi:10.1016/j.tca.2004.08.021](https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.08.021).
- [16] DOLLIMORE, D., D. L. GRIFFITHS a D. NICHOLSON. 488. The thermal decomposition of oxalates. Part II. Thermogravimetric analysis of various oxalates in air and in nitrogen. Journal of the Chemical Society (Resumed) [online]. 1963 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0368-1769. Dostupné z: [doi:10.1039/jr9630002617](https://doi.org/10.1039/jr9630002617)

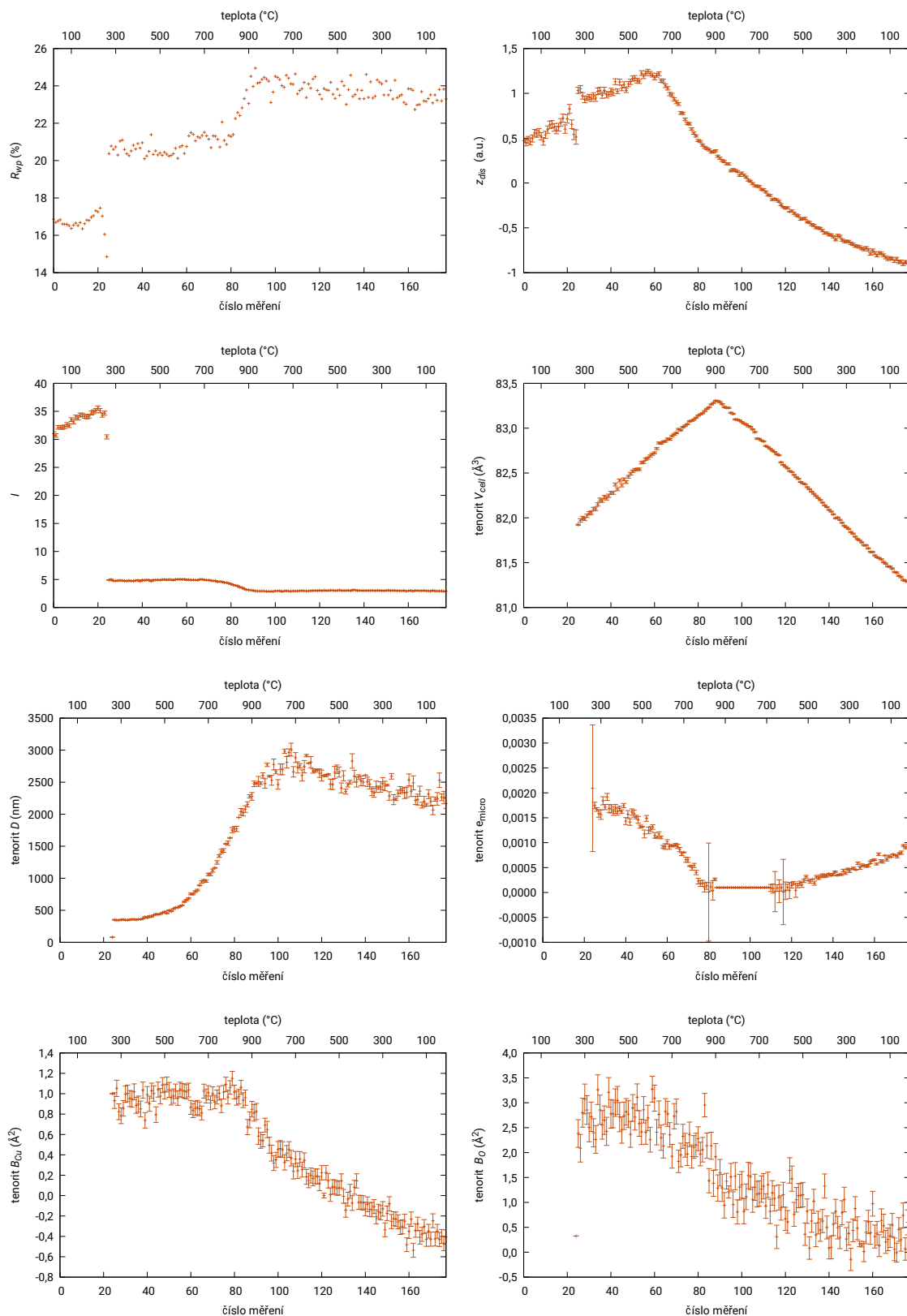
- [17] LAMPRECHT, Emmanuel, Gareth M. WATKINS a Michael E. BROWN. The thermal decomposition of copper(II) oxalate revisited. *Thermochimica Acta* [online]. 2006, 446(1-2), 91-100 [cit. 2021-5-24]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2006.03.008
- [18] MACKLEN. INFLUENCE OF ATMOSPHERE ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF FERROUS OXALATE DIHYDRATE. *J. inorg. nucl. Chem. Northern Ireland: Pergamon Press*, 1967, 29, 1229-1234.
- [19] R. A. BROWN a S. C. BEVAN. THE THERMAL DECOMPOSITION OF FERROUS OXALATE DIHYDRATE. *J. Inorg. Nucl. Chem. Northern Ireland: Pergamon Press*, 1966, 28, 387-391.
- [20] BROADBENT, D., D. DOLLIMORE a J. DOLLIMORE. The thermal decomposition of oxalates. Part IX. The thermal decomposition of the oxalate complexes of iron. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* [online]. 1967 [cit. 2021-5-19]. ISSN 0022-4944. Dostupné z: doi:10.1039/j19670000451
- [21] HERMANKOVA, Pavla, Martin HERMANEK a Radek ZBORIL. Thermal Decomposition of Ferric Oxalate Tetrahydrate in Oxidative and Inert Atmospheres: The Role of Ferrous Oxalate as an Intermediate. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2010, 2010(7), 1110-1118 [cit. 2021-5-20]. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.200900835
- [22] GREGOR, Čeněk. Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti oxidů železa, připravených reakcí v pevné fázi. Olomouc, 2012. Disertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [23] Blaney, LEE, "Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications"(2007). Volume 15 - 2007. Paper 5. <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>
- [24] KAŠLÍK, Josef. Teplotně indukované strukturní změny v systému magnetit - maghemit [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2021-7-28]. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [25] Jean-Raymond GAVARRI, Claude CAREL, The complex nonstoichiometry of wüstite Fe<sub>1-x</sub>O: Review and comments, *Progress in Solid State Chemistry*, 2019, Pages 27-49, ISSN 0079-6786 <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.10.001>.
- [26] HAZEN, Robert and JEANLOZ, Raymond. (1984). Wüstite (Fe<sub>1-x</sub>O): A review of its defect structure and physical properties. *Reviews of Geophysics*. 22. 10.1029/RG022i001p00037.
- [27] J. BERTHON, A. REVCOLEVSCHI, H. MORIKAWA, B. TOUZELIN, Growth of wüstite (Fe<sub>1-x</sub>O) crystals of various stoichiometries, *Journal of Crystal Growth*, Volume 47, Issues 5-6, 1979, Pages 736-738, ISSN 0022-0248, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90020-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90020-4).
- [28] STØLEN, Svein, Ronny GLÖCKNER a Fredrik GRØNVOLD. Nearly stoichiometric iron monoxide formed as a metastable intermediate in a two-stage disproportionation of quenched wüstite. *Thermodynamic and kinetic aspects. Thermochimica Acta*. 1995, (256), 91-106.
- [29] D8 Series : User manual. Bruker AXS GmbH, Germany, 2018.
- [30] Bruker D8 Advance. Bruker [online]. Germany [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://www.bruker.com>
- [31] R.D. DESLATTES, E.G. KESSLER Jr., P. INDELICATO, L. de BILLY, E. LINDROTH, J. ANTON, J.S. COURSEY, D.J. SCHWAB, C. CHANG, R. SUKUMAR, K. OLSEN, and R.A. DRAGOSET (2005), X-ray Transition Energies (version 1.2). [Online] Available: <http://physics.nist.gov/XrayTrans> [cit. 2021-4-30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [32] XRK 900 [online]. [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/detaily/reaktorova-komurka-xrk-900/>
- [33] Instruction manual and safety information XRK 900. Anton Paar GmbH, Austria, 2018.
- [34] DIFRAC.EVA [online]. [cit. 2021-4-30]. Dostupné z: <https://www.bruker.com>
- [35] MAUD [online]. Trento, Italy [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <http://maud.radiographema.eu/>

- [36] MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination. MAUD: Material Analysis Using Diffraction [online]. Trento, Italy: Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento, 2006 [cit. 2021-7-31]. Dostupné z: <http://maud.radiographema.eu/>
- [37] HENTSCHEL, Bernhard. Stoichiometric FeO as Metastable Intermediate of the Decomposition of Wustite at 225 °C. *Z. Naturforsch.* 1970, 1970(25a), 1996-1997.
- [38] O'Connor, Brian & Li, Deyu & Hunter, B. (2001). The importance of the specimen displacement correction in Rietveld pattern fitting with symmetric reflection-optics diffraction data.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

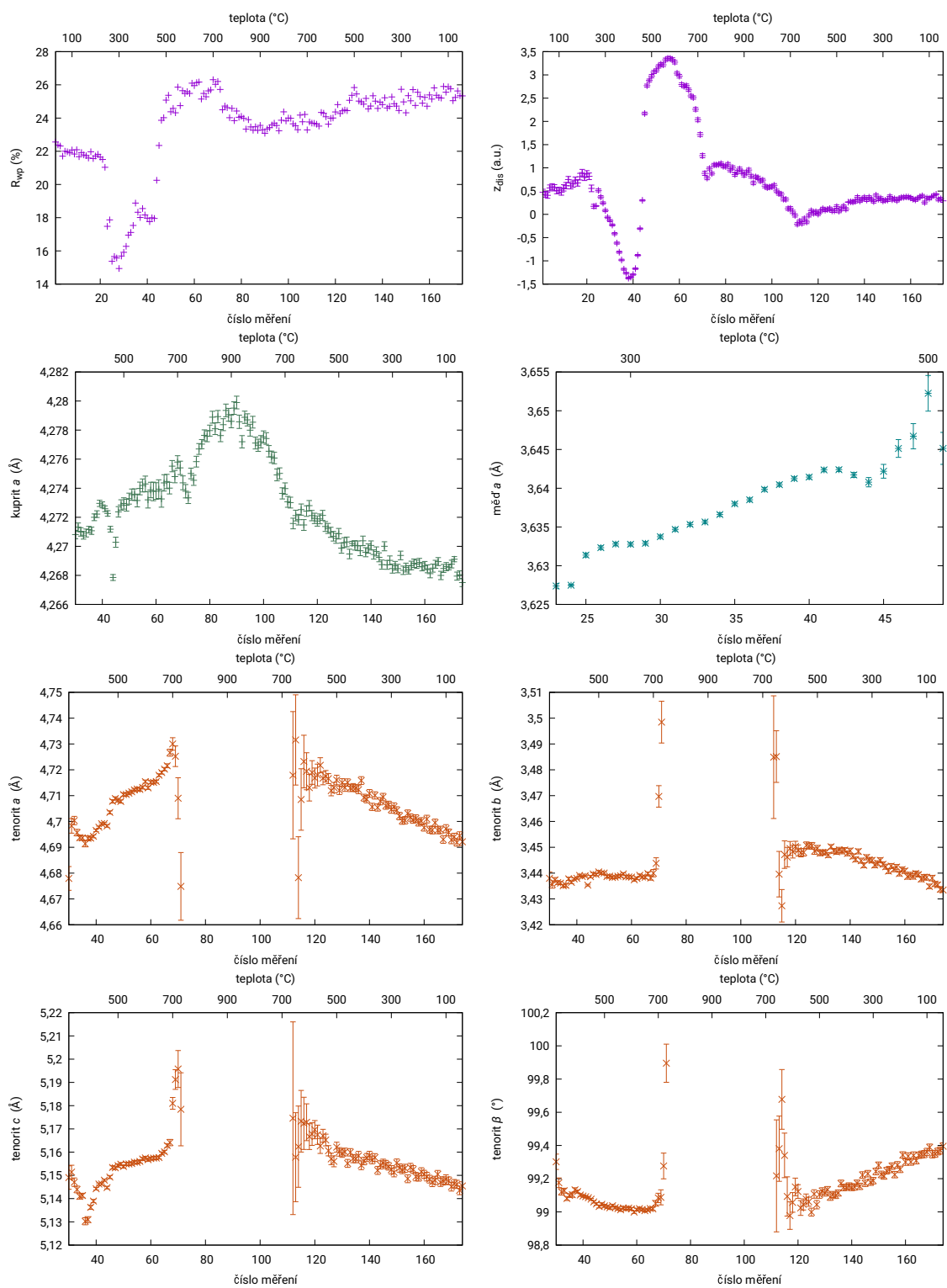
MAUD	Material Analysis Using Diffraction - software k provedení Rietveldovy analýzy
COD	Crystallography Open Database - databáze krystalografických struktur
DIFFRAC.EVA	software společnosti Bruker ke kvalitativní analýze difrakčních záznamů
XRD	rentgenová prášková difrakce
TGA	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
EGA	analýza uvolněných plynů
$h$	Planckova konstanta
$c$	rychlost světla
$e$	náboj elektronu
$m_e$	hmotnost elektronu
$\epsilon_0$	permitivita vakua
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	translační vektory definující krystalovou mříž
$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$	základní vektory reciproké mříže
$a, b, c$	rozměry základní buňky krystalu
$\alpha, \beta, \gamma$	velikost úhlů v základní buňce krystalu
$x_n, y_n, z_n$	pozice atomů v základní buňce
$V_{cell}$	objem základní buňky
$(hkl)$	osnova mřížových rovin popsána Millerovými indexy
$\{hkl\}$	skupina symetricky ekvivalentních mřížových rovin
$d_{hkl}$	mezirovinná vzdálenost
$p_{hkl}$	faktor četnosti osnov rovin
$\vec{G}_{hkl}$	difrakční vektor
$\vec{s}_0, \vec{s}$	vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného záření
$\lambda$	vlnová délka záření
$\omega$	úhlová frekvence elektromagnetického záření
$\theta, 2\theta$	úhly dopadu rentgenového svazku
$E_0$	amplituda dopadajícího elektromagnetického záření
$E_e$	amplituda elektromagnetického pole generovaného kmitajícím dipólem
$E_a$	amplituda elektromagnetického pole rozptýleného atomem
$\rho_A, \rho_{At}$	funkce elektronové hustoty
$f$	atomový rozptylový faktor
$f_t$	atomový rozptylový faktor při uvážení teplotních kmitů
$F(\vec{G}), F_{hkl}$	strukturní faktor, strukturní faktor difrakce na osnově rovin $(hkl)$
$q(r^*)$	Debye-Wallerův faktor
$B$	atomový teplotní faktor
$I_{hkl}$	intenzita reflexí na osnově rovin $(hkl)$
$M$	Počet základních buňek v krystalu
$2w, FWHM$	šířka difrakční čáry v polovině výšky
$D$	velikost krystalitu
$l$	šířka štěrbin
$R$	vzdálenost zdroje rentgenového záření od vzorku
$P'$	výkon difraktovaného záření
$bk_g$	pozadí popsané polynomem
$f_j$	zastoupení fáze
$L_k$	Lorentzův-polarizační faktor
$PV$	pseudo-Voigtova funkce
$\eta$	faktor gaussianity
$U, V, W$	Caglioti parametry
$WSS$	algoritmus nejmenších čtverců
$I_i^{exp}, I_i^{calc}$	intenzita naměřeného a vypočítaného signálu
$z_{dis}$	výška povrchu vzorku
$e_{micro}$	mikronapětí ve vzorku
$R_{wp}, R_{exp}, \sigma$	faktory určující míru kvality fitace

## Příloha 1. Další fitované parametry Rietveldovy analýzy



Graf 17

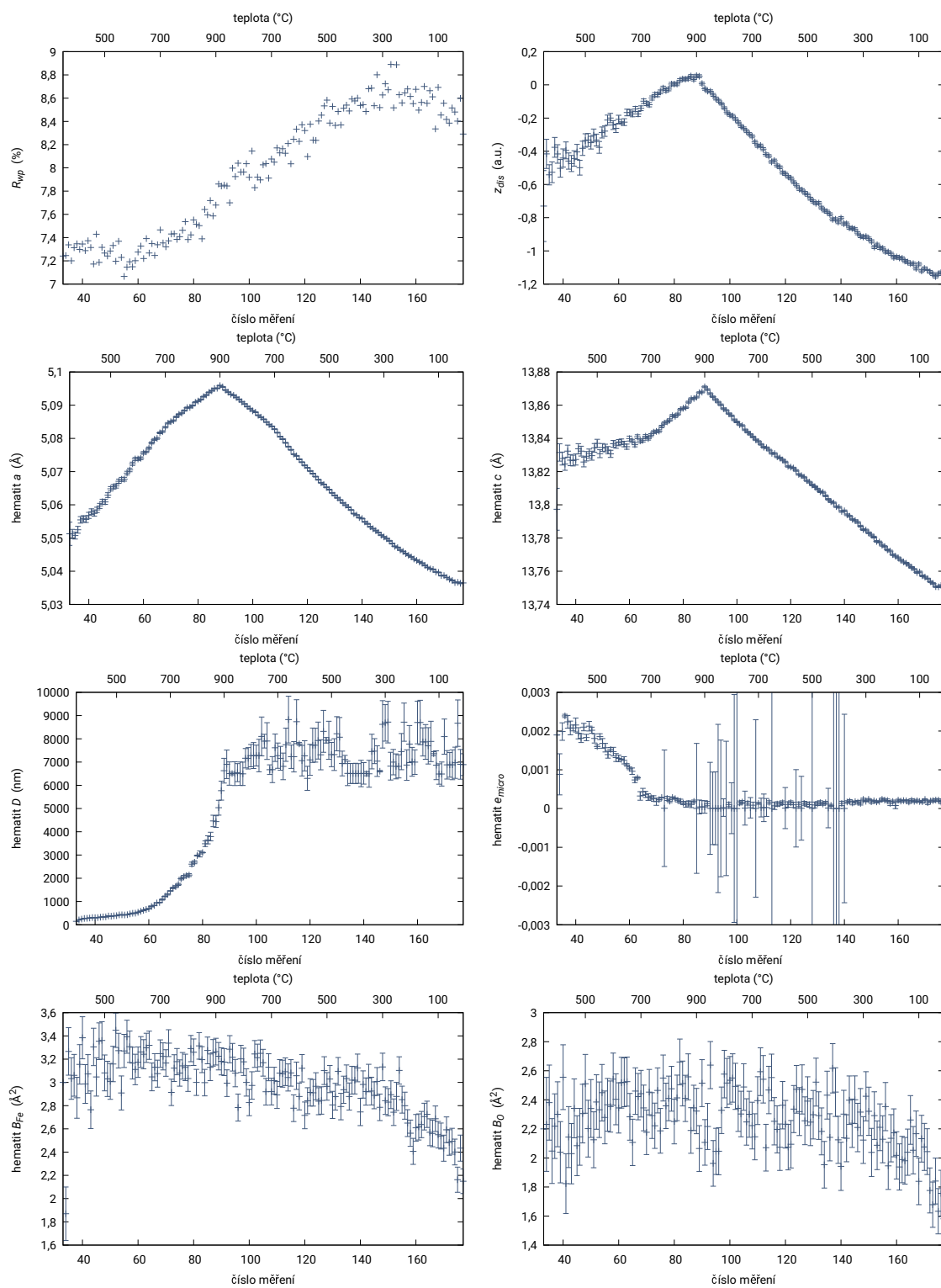
— Další fitované parametry při tepelné transformaci štavelanu měďnatého na vzduchu pomocí programu MAUD.



**Graf 18**

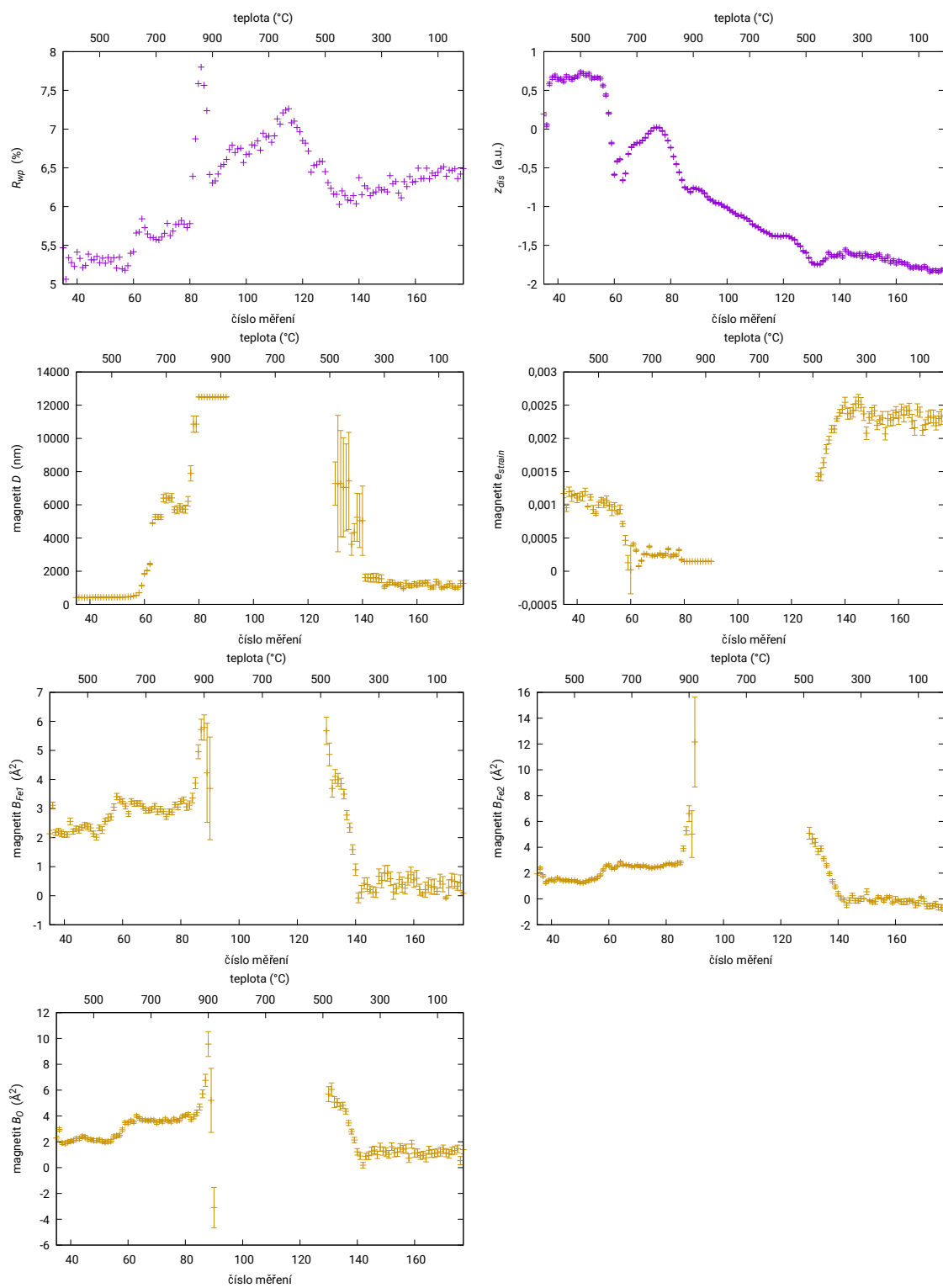
Další fitované parametry při tepelné transformaci šavelanu měďnatého v atmosféře dusíku pomocí programu MAUD.





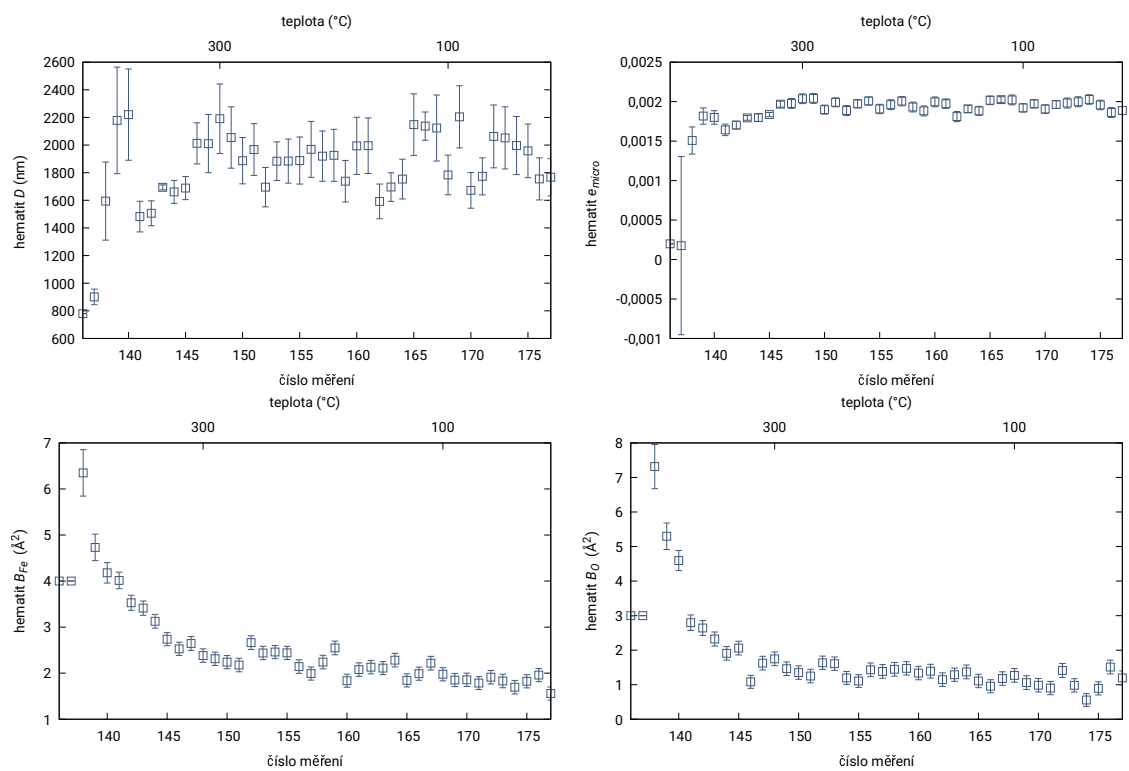
**Graf 19**

Další fitované parametry při tepelné transformaci šavelanu železnatého na vzduchu pomocí programu MAUD.



**Graf 20**

Další fitované parametry při tepelné transformaci šavelanu železnatého v atmosféře dusíku pomocí programu MAUD.



**Graf 21** | Další fitované parametry při tepelné transformaci šfavelanu železnatého v atmosféře dusíku pomocí programu MAUD.