

## STRUKTURNÍ ANALÝZA MĚŘENÍM DIFUSE

J. Fiala

*Nové technologie-Výzkumné centrum, Západočeská universita, Universitní 22, 30614 Plzeň*

Na počátku vědeckého bádání o difuzi byly středem jeho zájmu časoprostorové aspekty šíření (přemisování atomů) hmoty, zatímco prostředí, v němž se difundující atomy šíří, bylo čímsi v pozadí, co vstupovalo do rovnic jenom jako fyzikálně nezajímavá konstanta – koeficient difuze. S postupujícím poznáním se však stávalo zřejmé, že analýsami difuze atomů v matrixi můžeme o struktuře materiálu který ji tvoří získat mnoho cenných informací a do středu zájmu bádání o difuzi se dostaly její materiálové (chemické, strukturní) aspekty. Markantním projevem citlivosti difuze je velký rozdíl v rychlosti difuze intersticiální a substituční, jakož i ve změně koeficientu difuze, ke které dochází při roztavení látek, v nichž příslušná komponenta difunduje intersticiálně a substitučně. To pokud se týká konfigurace. S hlediska energetického je na první pohled zřejmá strukturní citlivost koeficientu difuze z jeho silné korelace s bodem tání. Detailní kvantitativní poznatky o struktuře látek přináší porovnání difuze v jejich různých polymorfních modifikacích, a to zejména ve vztahu k rozdílné rozpustnosti difundující komponenty v těchto modifikacích. Měření prokázala, že teplotní závislost koeficientu difuze je arrheniovská, z čehož vyplynulo, že na difuzi lze aplikovat poznatky z kinetiky, a že tedy hodnoty difusního koeficientu je možno interpretovat v termínech počtu a světlosti difusních kanálů charakterizujících strukturu konfiguracně (entropický předexponenciální člen) i energeticky (aktivační entalpie v exponenciálním členu). Snad nejdůležitějším poznatkem měření difuze bylo zjištění, že hodnoty difusního koeficientu (jakož i jeho teplotní závislost) jsou velmi citlivé na reálnou strukturu materiálu, tedy na to, co je v názvu knížky [1] označeno jako „defekty (ideální krystalové struktury) a mikrostruktura“. A v tom spočívá těžiště a význam využití difuze ve strukturní analýze. Rtg difrakce totiž na reálné struktuře závisí málo – jedná se o efekty druhého řádu (difusní rozptyl, nepatrné posuny a rozšíření difrakčních linií a jejich zeslabení pseudoteplotním faktorem) a také studium reálné struktury různými mikroskopickými technikami má dvě zásadní slabiny: čím větší je laterální rozlišení, tím menší je statistická signifikantnost toho co na mikrofotografii pozorujeme a fyzikální interpretace toho co na snímku vidíme silně závisí na povaze použitého kontrastu. Přitom reálná struktura má velký vliv na technologické charakteristiky a exploatační parametry materiálu (dislokační mechanismus plastické deformace, tvárění a rekristalísace kovů, význam šroubových dislokací při tvorbě a růstu krystalisačních zárodků atd.) Studium koncentrační závislosti difusního koeficientu prokázalo, že difusní tok se realizuje nejen proti gradientu koncentrace, ale někdy naopak po gradientu koncentrace a že v řadě případů k difuzi vůbec nedochází ani při velkých

gradientech koncentrace. To posléze vedlo k vyvození konsekvatní teorie vysvětlující souvislost hodnoty difusního koeficientu s termodynamickými potenciály, jeho vazby na výsledky kalorimetrických měření a (v kategoriích statistické fyziky) na partiční (stavovou) funkci, což umožňuje dedukovat na základě výsledků difusních měření závěry o energetické struktuře pevných látek. Spinodální rozpad tuhých roztoků vyjevil periodický aspekt difuze (jíž k takovému rozpadu může dojít) obdobně jako Gibbsův fenomen vyjevil periodický aspekt procesu šíření tepla, které se řídí podle formálně stejné diferenciální rovnice jako hmota při difuzi. (Experimentální) pozorování Gibbsova jevu vedlo Fouriera (77 let před Gibbsovým článkem na základě něhož posléze vzniklo jeho dnes používané jméno) ke koncepci toho, čemu dnes říkáme Fourierova analýza, totiž k náhledu, že jakoukoli distribuci můžeme vyjádřit superposicí sínů a kosinů [2]. Zatímco u tepla se periodicitu projevuje jenom jako přechodový jev, spinodální rozpad dokazuje, že při difuzi se periodicitu může stát atributem rovnovážným. Z toho plyne, že Fickova rovnice není (zcela) adekvátním matematickým modelem difuze. Proto byla odvozena korektnější (obecněji platná) rovnice pro difuzi. V ní se vyskytují parametry respektující lokální změny chemického potenciálu způsobené velkými koncentračními gradienty v okolí jednotlivých atomů a vliv, který má na difuzi elastická deformace vyvolaná fluktuacemi mřížkových parametrů. V důsledku těchto efektů, podmíněných specifíkou mechanismu difuze a jeho odlišností od mechanismu šíření tepla, je zobecněná Fickova rovnice v polohové proměnné nikoli druhého, ale čtvrtého řádu. To pak umožňuje analýsami výsledků difusních měření určit jemnější charakteristiky struktury a adekvátněji ji popsat než když se do dělá jenom na základě kanonické Fickovy rovnice. Další informace o reálné struktuře materiálu lze pak zjistit monitorováním difuze vodíku. Vodík se zachycuje na různých strukturních poruchách a analýsami permeační křivky o nich můžeme získat mnoho poznatků. Tato technika má tu velkou výhodu, že atom vodíku (vlastně proton) je malý a proto je rychlost jeho difuze velká. Čímž se anulují největší slabost měření difuze, totiž že je pomalá.

- 1 R.L.Snyder, J.Fiala H. J.Bunge: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, New York 1999. Oxford University Press.
- 2 J. B. J. baron de Fourier: Théorie analytique de la chaleur. Paris 1822. Didot.



L25

## STUDY OF HYDROGEN-DEFECT INTERACTION IN SOLIDS USING POSITRON ANNIHILATION

J. Čížek<sup>1</sup>, I. Procházka<sup>1</sup>, G. Brauer<sup>2</sup>, W. Anwand<sup>2</sup>, A. Mücklich<sup>2</sup>, R. Kirchheim<sup>3</sup>, A. Pundt<sup>3</sup>, C. Bätz<sup>4</sup>, M. Knapp<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, CZ-18000 V Holešovičkách 2, Praha 8, Czech Republic

<sup>2</sup>Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Forschungszentrum Rossendorf, Postfach 510119, D-01314 Dresden, Germany

<sup>3</sup>Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, D-37073 Tammannstr. 1, Göttingen, Germany

<sup>4</sup>Institute of Materials Science, Darmstadt University of Technology, D-64287 Petersenstr. 23, Darmstadt, Germany

Nanocrystalline thin Nb films loaded with hydrogen were studied in the present work. Thin Nb films were prepared on (100) Si substrate at room temperature by cathode beam sputtering. Microstructure observation by transmission electron microscopy (TEM) revealed that the films exhibit elongated column-like grains. Width of the columns is smaller than 100 nm. Two “generations” of grains can be distinguished in the columns: (i) “first generation” grains attached directly on the Si substrate and (ii) “second generation” grains which grow on the top of the “first generation” grains. X-ray diffraction (XRD) studies revealed that the Nb films are characterized by a strong (110) texture. However lateral orientation of grains (i.e. in the plane of the substrate) is random. Defect studies were performed by slow positron implantation spectroscopy (SPIS) with measurement of Doppler broadening of the annihilation line. Shape of the annihilation line was characterized by the S parameter which represents a fraction of positrons annihilating with the low-momentum delocalized electrons. It was found that the virgin Nb films (i.e. free of hydrogen) contain a high density of defects. Nanocrystalline grain size leads to a significant volume fraction of grain boundaries containing open volume vacancy-like defects. Thus, most of positrons annihilate from trapped state in the open volume defects at grain boundaries.

Subsequently, the films were step-by-step electrochemically charged with hydrogen and evolution of microstructure with increasing hydrogen concentration

was monitored. Hydrogen loading leads to a significant lattice expansion which was measured by XRD. Contrary to free standing bulk metals, the lattice expansion is highly anisotropic in thin films. The in-plane expansion is prevented because the films are clamped to an elastically hard substrate. On the other hand, the out-of-plane expansion is substantially higher than in the bulk samples. Moreover, we have found an enhanced hydrogen solubility in the  $\beta$ -phase in the nanocrystalline Nb films. Formation of the  $\beta$ -phase (NbH) starts at hydrogen concentration  $x_H = 0.25$  [H/Nb atomic ratio], i.e. it is 4 times higher than in bulk Nb. Using SPIS it was found that hydrogen is trapped in the vacancy-like defects at grain boundaries. Hydrogen trapping leads to a local increase of electron density in these defects and is reflected by a pronounced decrease of the S parameter in the hydrogen-loaded samples. Subsequently, when hydrogen concentration exceeds  $x_H = 0.02$  [H/Nb], all available traps at grain boundaries are already filled with hydrogen and the S parameter does not change anymore. Formation of the  $\beta$ -phase particles leads to introduction of new defects, which is reflected by an increase of the S parameter at  $x_H > 0.25$  [H/Nb].

*This work was financially supported by The Czech Science Foundation (contract 202/05/0074) and The Ministry of Education, Youth and Sports of The Czech Republic (project No. 1K03025).*

L26

See page 82

L27

**POUŽITÍ RENTGENOVÉ DIFRAKCE VE FORENZNÍ OBLASTI (FORENSIC SCIENCE)****M. Kotrlý***Kriminalistický ústav Praha, p.schr. 62/KUP, Strojnická 27, 170 89 Praha 7*

Většina expertiz v kriminalistice se zabývá určováním, popisem a komparacemi prakticky libovolných látek, které mohou přijít do styku s osobami či předměty. V obecném případě se ve forenzní laboratoři lze setkat s materiály jak přírodního původu, tak i libovolnými hmotami vzniklými činností člověka (myšleno opravdu v tak širokém pojetí, jak se nabízí). Do kriminalistické laboratoře může přijít prakticky cokoliv (od fragmentu pravěké nádoby, přes datové záznamy, dokumenty, až po high-tech polopropustné polovodičové vrstvy) a laboratoř by měla být schopná alespoň částečně fázi určit. Světová forenzní pracoviště proto jsou vybavena špičkovými analytickými přístroji, které jsou schopné analyzovat větší část přestavitelných materiálů a hmot.

Rentgenová difrakce (prášková, nebo monokrystalová) přináší ve forenzní oblasti řadu výhod a analytických možností, které lze jen velmi obtížně nahradit jinou instrumentací. Samozřejmě ale ani XRD metody nejsou samospasitelné a jsou obvykle používány v kombinacích s dalšími metodami (zejména SEM-EDS/WDS, optickou mikroskopií, XRF, FTIR apod.) [1, 2].

Aktuálně je nejčastěji je XRD analýza používána na Kriminalistickém ústavu Praha v 7 hlavních oblastech:

**Komplexní analýzy a komparace zemin a dalších nerostných materiálů** - jiné dostupné analytické metody (EDS/WDS, XRF, FTIR, apod.) nejsou schopné provést přesné určení fázi, zejména alumosilikátů. Relativně často bývá také ztotožňován horninový materiál soch, plastik apod. [3]

**Určování výbušnin a povýbuchových zplodin** - provádí se přímé určování anorganických i organických

fází výbušnin a povýbuchových zplodin. Povýbuchová scéna obvykle představuje obtížně rozebíratelnou směs destruovaných a promíšených látek ze všech materiálů postižených explozí, ve kterých jsou relikty povýbuchových zplodin rozptýleny často pod mezí detekce. Vlastní analýze proto předchází, po ovzorkování povýbuchové scény, oddělení fází. Separacní postupy, které jsou schopny snížit obsahy kontaminantů, jsou neustále vyvíjeny a pro vyhodnocování jejich účinnosti jsou také používány XRD metody (semikvantitativní fázová analýza) [4].

**Analýzy pigmentů a laků** - XRD metody jsou používány v komplexní expertize při určování fází pigmentů uměleckých předmětů (obrazů, soch, plastik apod.), automobilových laků (analýzy otěrů a fragmentů po dopravních nehodách), analýza a komparace nátěrových systémů náradí a nástrojů, nátěrové systémy používané ve stavebnictví a některé analýzy polygrafických barev a laků [5].

**Určování druhu a původu zboží** - celní a finanční podvody, falšování originálních značkových produktů, "praní špinavých peněz". Metody XRD jsou používány jako jedna z komplexu metod při určování přesného druhu zboží, nebo materiálu (např. materiály pro polovodičové komponenty, hnojiva a pesticidy, speciální žárovzdorné materiály, drahé kameny, atd.).

**Určování neznámých a toxických látek, kontaminantů apod.** - tyto analýzy jsou vyžadovány při komplexních rozborech látek potencionálně poškozujících.

*Full paper submitted for publication in next issue.*

L28

**LOD METHOD FOR DETECTION OF LOW AMOUNT OF ONE POLYMORPH IN ANOTHER ONE****Hana Petříčková***Zentiva a.s. R & D Laboratories of Solid Phase Analysis, U kabelovny 130, 102 37 Prague 10*

Modern pharmaceutical R&D analytical department is toothless without solid state characterization techniques. XRPD plays at this field essential role.

Crystallization is one of the most important processes during the production of pharmaceuticals. Polymorphic behaviour of pharmaceutical substances is common as well as the diffraction pattern of such polymorphs are different.

Control of polymorphic purity may be crucial from many points of view such as stability, dissolution or patent infringement. Also LOD (limit of detection) determination is part of validation method of the identification test specifications.

To detect low amounts of unwanted polymorph, which can be present in large scale produced polymorph, the powder X-ray diffraction method was developed. Results of two case studies will be presented. LOD determination of crystalline polymorph II in polymorph I. and LOD determination of crystalline polymorph I. in amorphous material will be presented. Produced polymorphic form I is more stable and better soluble comparing to form II., presence of form II is undesirable. XRPD is also used as a negative evidence of amorphous form, no sharp peaks are satisfactory. Corresponding diffractometer setting and key parameter will also be discussed.

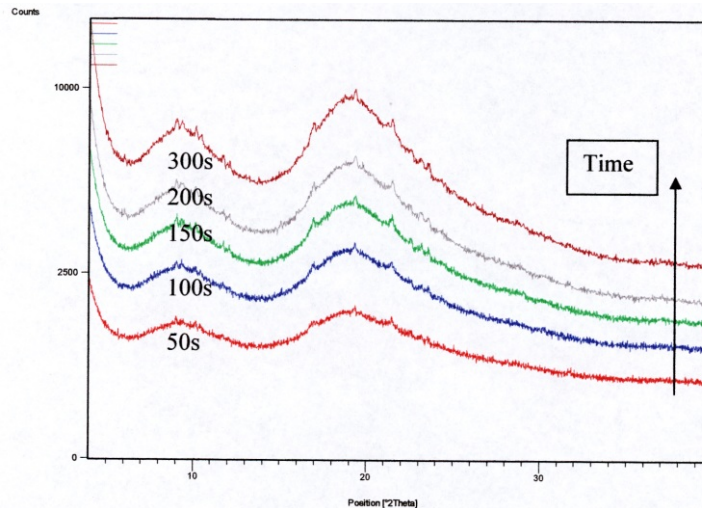


Fig. 1. (for abstract by Petrickova, L29)

L30

## STANOVENÍ DISTRIBUCE VELIKOSTI KRYSTALITŮ DIAMANTU V OBORU 40 – 400 nm

J. Vavrda

Myslechovice 70, 783 21 Chudobín

Pro velikost interferenční skvrny od difrakce na jednom krystalitu ve válcové komoře byl na základě trigonometrických úvah odvozen vztah [1, 2]:

$$V = \left( \frac{R}{2} \right) \cot \frac{a}{2}$$

v němž  $V$  je velikost interferenční skvrny ve vertikálním směru,  $a$  je lineární rozměr krystalitu,  $R$  je poloměr komory,  $\theta$  je radiální divergence primárního svazku, zahrnuje chromatickou a difrakční komponentu divergence, přičemž platnost vztahu je omezena na oblast kolem rovniku filmu.

Rozdělení velikosti interferenčních skvrn v této oblasti bylo měřeno při zvětšení 21x na mikroskopu a laterálně pohyblivým stolem a kalibrovanou stupnicí v rovině okuláru. Gaussovská distribuce velikosti krystalitů diaprachů získaných drcením a klasifikací z Kongo boartu je rtg difrakcí ve válcové komoře transformována do asymetrické distribuce velikosti interferenčních skvrn. Obě distribuce byly kvantifikovány pomocí centrálních momentů 1. až 4. stupně a z nich odvozených veličin – střední hodnoty, směrodatné odchylky, šikmosti a špičatosti, přičemž statisticky významné korelace byly zjištěny jen mezi středními hodnotami a směrodatnými

odchylkami. To umožňuje stanovení distribuce velikosti diaprachů stejné kvalitativní třídy, z níž byly kvantitativní korelace odvozeny.

Průmyslové diamanty přírodní pro brusné účely jsou charakterizovány mozaikovitou substrukturou krystalitů, zatímco diamanty syntetické mají substrukturu asterickou, což se projevuje v difrakčním experimentu. Za tyto rozdíly je zodpovědná rozdílná krystalizační geneze v přírodních trubkách a vysokotlakých zařízeních [3, 4].

Vzhledem k těmto okolnostem byl navržen nový difrakční postup s desintegrujícími prvky umožňující sledovat i subkrystalické parametry mřížky. Tento postup vyžadující komoru nového typu [5] dosud nebyl realizován.

- [1] J. Vavrda: Studium morfologie diamantů rentgenovou difrakcí. Zkušební zpráva RTG 36/67, VÚPM Šumperk.
- [2] J. Vavrda: *Siemens Review* **36** (1969), 3rd special issue: X-ray and Electron Microscopy News, 58-63.
- [3] J. Vavrda, *Pokroky práškové metalurgie* (1969), č.3, 3-32.
- [4] J. Vavrda, *Sklář a keramik*, **54** (2000), 55-57.
- [5] J. Vavrda, dosud neuplatněná PV z roku 1967.

L31

see page 93