



## RENTGENODIFRAKTOMETRICKÉ HODNOCENÍ DOKONALOSTI SUPRAVODIVÉ KERAMIKY

## RÖNTGENODIFRACTOMETRIC ESTIMATION OF SUPERCONDUCTING CERAMIC PERFECTION

Lubomír SODOMKA

TUL Liberec, ADHESIV Liberec 14 Czech Republik,  
[lubomir.sodomka@volny.cz](mailto:lubomir.sodomka@volny.cz)

### Abstrakt

*V příspěvku je řešena problematika nedestructivního testování zrn vzorku supravodivé keramiky připravených metodou ekologicky a energeticky výhodnou vysokoteplotní samošifící se syntézou, (SVS, SHS) objevenou A.G.Meržanovem a I.P. Borovinskou v roce 1989. Metodou lze připravit jakoukoliv vysokoteplotní keramiku, využívanou zvláště na ochranu družic a přístávacích modulů, případně raketoplánů. Metodou lze vyrábět s velkými úsporami energie proti stávajícím metodám vysokoteplotní keramiku jako jsou karbidy, nitridy, boridy, silicidy, hydridy, chalkogenidy, intermetalidy a oxidy. Poněvadž jejich vlastnosti závisí na dokonalosti krystalových zrn, vzniká otázka, jak jsou zrna dokonalá a jak jednoduše dokonalost popsat. Je navržena jednoduchá metoda hodnocení dokonalosti zrn keramiky rentgenovou difrakcí a určena dokonalost supravodivé keramiky oxidu yttriumbariummďdnatého ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ).*

### Abstract

*In the contribution the problematic of nondestructive testing of the ceramic grains is being solved, prepared in using the new energetic and ecological advantageous self-propagated high temperature synthesis (SHS). This technology is capable to produce high temperature ceramics as carbides, nitrides, borides, oxides and others are. The new diagnostic nondestructive röntgenodiffractometric simple method has been proposed to the estimation of the superconducting ceramics grain using the diffraction of X-rays of the yttriumbariumcopperoxide ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ).*

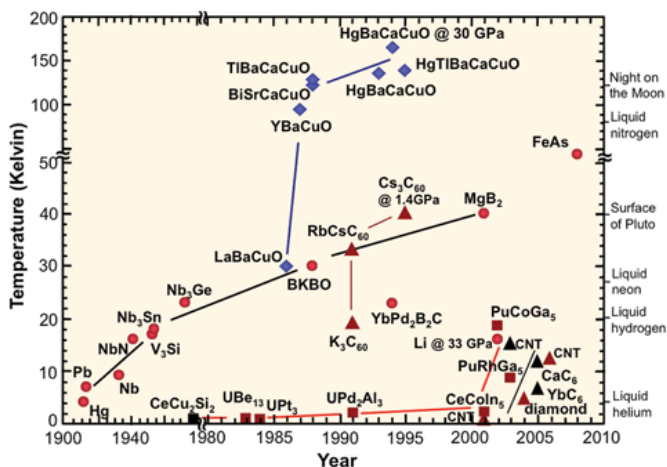
### 1. Úvod

Supravodivost je jev v pevných látkách, při kterém pevná látka ztrácí elektrický odpor při teplotě vyšší než je absolutní nula. Byl objevený v roce 1911 H.Kammerligh-Onnnesem v roce 1911. Objev byl tak významný, že byl ohodnocený Nobelovou cenou za fyziku (NCF) v roce 1913. Chyběla však teorie, kterou navrhli v roce Bardeen, Cooper, Shiefer, za kterou získali NCF v roce 1972. Nevýhodou pro aplikace supravodivosti dosavadních supravodičů (Hg, Pb, Sn, Nb) byly nízké kritické teploty pod 4,2K, při kterých klesla jejich vodivost prudce na absolutní nulu. Zajímavé je, že typické vodivé kovy jako zlato, stříbro a měď supravodivost nejeví. Byly hledané materiály s vyšší kritickou teplotou alespoň nad 70K. V roce 1986 získali J.D.Bednorz a K.A.Müller supravodiče s kritickou teplotou 35K na perovskitové keramice. Tuto teplotu překonal krátce nato Ching-Wu Chu na 92K s keramikou  $YBaCuO$  (YBCO). Situace dosahování kritické teploty až po tzv. vysokoteplotní keramiku do současnosti je uvedena na obr.1. Z tabulky je patrné, že jedním z vysokoteplotních supravodivých materiálů je oxid yttriumbariummďdnatý ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ), zkráceně YBCO.

Kromě toho byly hledané technologie výroby tohoto materiálu pro masové využití. Jednou z metod, kterou pro tuto výrobu zajistily, a to velmi energeticky a ekologicky výhodnou technologií v roce 1989 A.G.Meržanov a I.P.Borovinská v Ústavu molekulárních struktur v Moskvě. Nazvali ji Vysokoteplotní samošifřící se syntéza., VSS, (SHS selfpropagating high temperature synthesis).

## 2. Vysokoteplotní samošifřící se syntéza

Po objevu vysokoteplotní samošifřící se syntézy (VSS) se VSS ukázala jako vhodná pro přípravu vysokoteplotní keramiky jako je SiC, BN, TiC a dalších. Využila se také tato technologie k přípravě supravodivé keramiky YBCO. Do reaktoru byla připravená vsázka v stechiometrickém poměru k reakci do reaktoru. Povrch byl zahřátý na zápalnou teplotu reakce laserem (obr.2). Reakce na povrchu předává energii spodním vrstvám a materiálem se šíří v úzké zóně slučovací reakce (obr.2) a vytváří se sloučenina YBCO. Poněvadž supravodivost keramických materiálů závisí jak na struktuře vytvořeného supravodivče tak i na jeho poruchách je třeba provést nedestruktivní zhodnocení struktury vytvořené touto technologií. Pro takovou zkoušku se jeví jako vhodná metoda rentgenová difraktografie. Poněvadž technologie VSS může připravit materiály jak jako monokrystaly, tak i jako prášky, byl pro další studium zvolený práškový materiál.

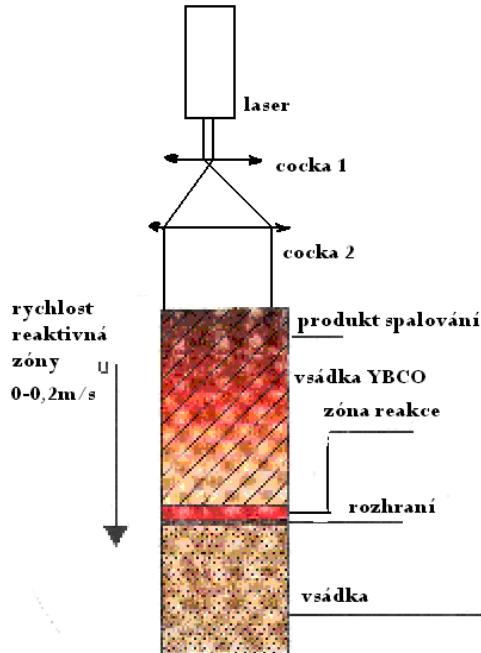


Obr. 1 Stav kritických teplot supravodičů do roku 2010

## 3. Rentgenová difraktografie materiálu YBCO

Rentgenová difrakční měření byla prováděná na rentgenové difrakční aparatuře rentgenovém difraktometru a spektrometru fy Siemens za využití měděné rentgenky a její vlnové délky CuK $\alpha$ . Práškový materiál YBCO byl slisovaný do tabletek průměru 30mm a umístěný do pracovní polohy difraktometru za použití Debye-Scherrerova-Hullový práškové difraktografie [2] [3] [4]. Pro určení strukturních údajů byl proměřený celkový difrakční diagram, tj. pro difrakční Braggův úhel 2 $\theta$  až 90°. Výsledný difrakční záznam pořízený práškovou metodou je na obr.3. Sledovaná supravodivá keramika je typu perovskitu s tetragonální mřížkou s úzkými difrakčními maximy, které se dokonale shodují s teoretickými ideálními difrakčními čarami ve spodní části obrázku, což svědčí v prvním

kvalitativním přiblížení o dokonalosti struktury měřených zrn YBCO. Nyní budeme výsledky měření na obr.3 kvantifikovat.



Obr.2 Podstata metody VSS

Z obr.3 je patrné, že difrakční maxima vycházejí s poměrně vysoké hladiny záření rozptýleného po celém spektru difrakčního záznamu. K hodnocení dokonalosti krystalových zrn prášku YBCO je nutné vzít v úvahu difrakční maxima i vzniklé pozadí záznamu, které od sebe oddělíme. Nejprve využijeme difrakční čárové spektrum. Difrakční maxima budeme měřit od pozadí a omezíme se na nejsilnější difrakční maximum. Krystalovou dokonalost popíšeme poměrem

$$D = v/p \quad (1)$$

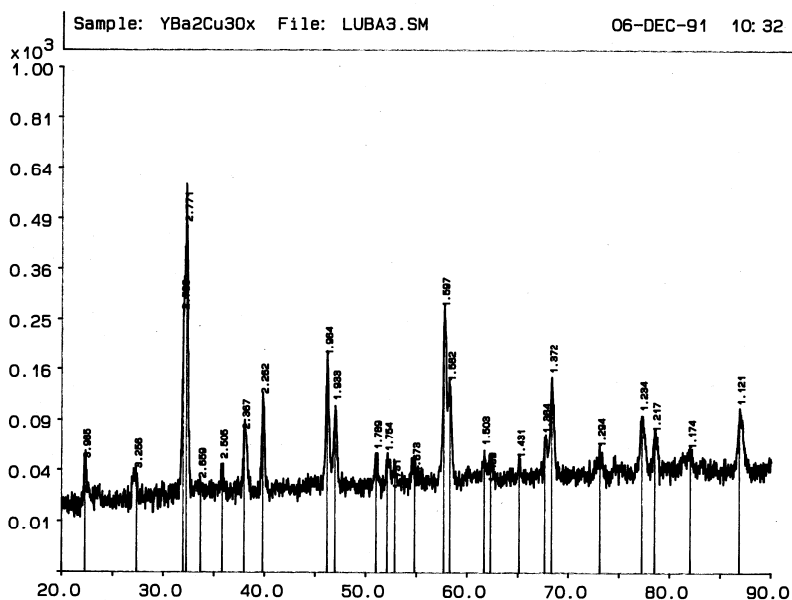
v němž  $v$  je výška největšího maxima v libovolných jednotkách a  $p$  je šířka v poloviční výšce, což pro největší maximum dává  $D=114$ , což svědčí o dokonalosti zrn YBCO. V ideálním případě je  $D=\delta(\theta)$  je  $D$  rovné delta funkci  $\delta(\theta)$ . Nyní obrátíme pozornost na výšku pozadí, které je v celém difrakčním intervalu téměř konstantní, což může být způsobené v podobě nanočástic nezreagované části vzorku a vznikem nanočástic sloučenin základních složek v nanorozměrech. Tuto část odhadneme z difrakčních záznamů. Práškové vzorky budeme považovat za dvojsložkové, a to krystalové části prášku a zbytkové která způsobuje vznik pozadí. Podle zákonů kvantitativní rentgenodifrakční analýzy, je intenzita difrakčního maxima složky

$$I(hkl)=Kx(hkl), \quad (2)$$

kde  $x$  je hmotnostní podíl krystalové složky,  $K$  je konstanta nezávislá na  $x$  ([2] str.149).  
Na základě této úvahy odhadneme část vzorku vytvářející pozadí z poměru výšky difrakčního maxima měřeného od osy diagramu

$$U= V(hkl)/P(hkl)=6, \quad (3)$$

což se v našem případě rovná 6 a „nekrystalická část“ tvoří jednu šestinu tj. 16 hmotnostních procent vzorku.



Obr.3 Difrakční záznam YBCO

Tím lze vyložit i značnou velikou hodnotu difraktovaného záření v pozadí, což je pro metodu VSS neobvyklé.

#### 4. Literatura

- [1] Sodomka, L., Fiala, J. Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi 1,2. Adhesiv Liberec 2003,2004 , kap.28
- [2] Sodomka,L.: Rentgenová difraktografie pevných látek. SNTL Praha 1960
- [3] Valvoda,V., Polcarová,M., Lukáč,P.: Základy strukturní analýzy Praha 1992
- [4] Prosser, V., et al.: Experimentální metody biofyziky. Academia Praha 1989