

6. Využití výsledků výzkumu v průmyslové praxi

Spolupráce laboratoře s průmyslem byla zaměřena zejména na problematiku textur. Nejrozsáhlejší výzkum se týkal neutronografického studia přednostních orientací transformátorových plechů (určení vztahu jednotlivých technologických operací na výslednou texturu) vyráběných ve Frýdku-Místku. V konečném výsledku byly činěny závěry ve směru snížení magnetických ztrát v produkovaných orientovaných ocelích. Obdobná metodika byla využita i pro výzkum textur materiálů na bázi zirkonia. Výsledky strukturální analýzy zeolitů typu X a Y s chemisorbovanými metylovými grupami našly uplatnění v chemickém průmyslu, kde jsou využívány jako katalyzátory nebo molekulární síta.

7. Závěr

Laboratoř neutronové difrakce je pracoviště vybaveným pro oblast základního i aplikovaného výzkumu pomocí metodik difrakce tepelných neutronů. Její nedílnou součástí je i pedagogické působení v rámci studijních programů katedry inženýrství pevných látek FJFI ČVUT v inženýrském i doktorském studiu.

*Katedra inženýrství pevných látek FJFI ČVUT,
181 00 Praha 8, V Holešovičkách 2,
Tel. (02) 2191 2381, fax (02) 2191 2407,
E-mail: Kraus@troja.fjfi.cvut.cz,
Vratisla@troja.fjfi.cvut.cz*

DIFRAKČNÉ METÓDY ŠTÚDIA ŠTRUKTÚRY LÁTKO NA ÚEF SAV

Viktor Kavečanský

Ústav experimentálnej fyziky SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovenská republika

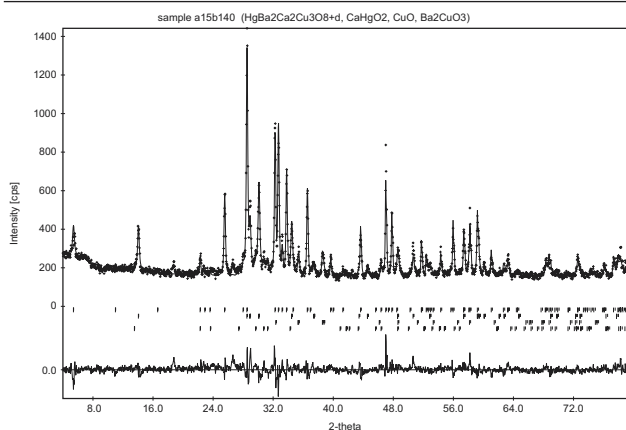
Jednou z oblastí fyziky, ktorej je v podmienkach Ústavu experimentálnej fyziky SAV v Košiciach venovaná značná vedecká kapacita je popri subjadrovej, kozmickej fyzike a biofyzike aj fyzika tuhých látok. Historicky, tak ako sa Ústav postupne vyvíjal to bolo predovšetkým štúdiom magnetických vlastností látok. S rozvojom experimentálnej základne sa vyvíjalo štúdiom fyzikálnych vlastností látok v oblasti veľmi nízkych teplôt a neskôr, po vzniku samostatného oddelenia fyziky kovov, aj výskum fyzikálnych vlastností kovových materiálov. Poznanie štruktúry študovaných látok má pre interpretáciu fyzikálnych procesov a javov v látkach prebiehajúcich kľúčový význam. Aj z tohoto dôvodu bola na našom pracovisku vždy snaha súbežne s rozvojom experimentálnych možností v oblasti štúdia fyzikálnych vlastností látok rozvíjať aj metodiky zaoberajúce sa sledovaním ich štruktúry. Boli to jednak laboratória umožňujúce zviditeľniť štruktúru látok mikroskopickými metódami - ako napr. svetelná mikroskopia, metalografia, elektronová mikroskopia, rovnako ako rozvíjanie rôznych spektroskopických metód a termickej analýzy. Nezastupiteľnú úlohu v tejto oblasti fyziky majú tiež difrakčné metódy štúdia štruktúry. Z hľadiska dostupnosti experimentálneho zariadenia to bola predovšetkým prášková rentgenografická difraktografia, ale v poslednej dobe je to tiež vďaka širokým možnostiam spolupráce s inými laborátormi aj využitie difrakcie neutronov.

V období začiatkov budovania nášho rtg. pracoviska bola komunikácia medzi jednotlivými laborátormi technicky obmedzená prakticky len na osobné kontakty. V tom čase zohrala veľmi významnú úlohu Odborná skupina *Štúdiom štruktúry materiálov ionizačným žiarením*, neskôr Kryštalografická spoločnosť, ktorá svojimi aktivitami takéto osobné kontakty pomáhala vytvárať. Boli to jednak pravidelné tematicky zamerané týždenné kolokviá, ale aj kratšie - jednodňové semináre - *Rozhovory o aktuálnych otázkach rentgenovej a neutronovej štruktúrnej analýzy*. Základy týchto stretnutí položila Prof. Kochanovská a tohto roku sme sa zišli už na jubilejných 250. takýchto

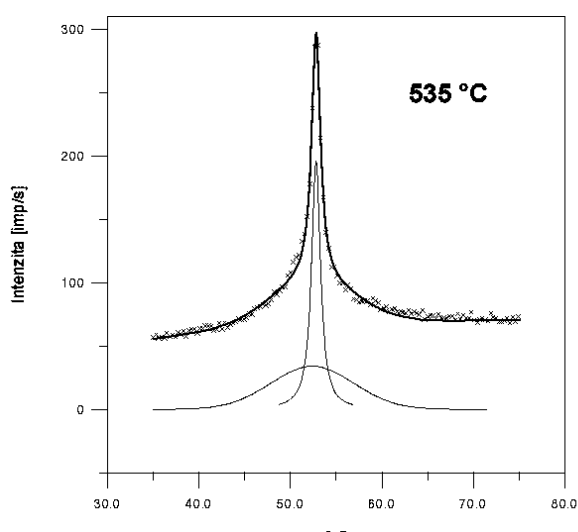
Rozhovoroch. Z tohoto plodného prostredia vzišla aj tradícia každoročného usporiadania stretnutí venovaných predovšetkým problematike využitia práškovej metódy pri štúdiu štruktúry polykryštalických látok - Regionálnej konferencie o práškovej difrakcii - RPDK, ktorej prvý ročník sa uskutočnil v roku 1992 ako 211. Rozhovory v Liptovskom Mikuláši. Toho roku to bude teda tiež jubilejný - desiaty ročník.

Odborné zameranie nášho rtg. pracoviska bolo a je určované vedecko - výskumným programom ústavu, štruktúrou poskytnutých grantov a tiež samozrejme experimentálnymi a metodickými možnosťami laboratória. V počia točnom období to bolo napr. riešenie niektorých problémov súvisiacich so štruktúrou permanentných magnetov typu SmCo_5 a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [1]. Rentgenograficky bola študovaná tiež prednostná orientácia kryštálov Harrisovou metódou ako tenkých vrstiev [2, 3], tak aj masívnych materiálov. U tenkých vrstiev TiN a Dy bola študovaná korelácia medzi textúrou vrstvy a podmienkami jej prípravy. V prípade masívnych vzoriek to bolo predovšetkým určovanie parametrov prednostnej orientácie plechov pre elektrotechnický priemysel. Rentgenografickými metódami boli študované štruktúrne vlastnosti ďalších typov materiálov so zaujímavými fyzikálnymi vlastnosťami - amorfné materiály, rýchlochladené metastabilné systémy, kvazikryštály Al - 4 at. % Mn, intermetalické zlúčeniny $(\text{U,Ce})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ a niektoré iné [4 - 6].

Významným obdobím rtg. laboratória bol koniec osemdesiatych rokov - nástup a prudký rozvoj počítačovej techniky na báze osobných počítačov - jednak z hľadiska výrazného rozšírenia možností spracovania nameraných dát a získania širšieho spektra kvantitatívnych parametrov charakterizujúcich kryštalovú štruktúru vzoriek, ale tiež aj v oblasti komunikácie a využitia počítačových sietí. V oblasti spracovania experimentálnych dát to bolo predovšetkým implementovanie Rietveldovej metódy spresňovania štruktúrneho modelu, čo umožnilo získať informácie o kryštalovej štruktúre študovaných látok na



Obr. 1. Nízkoúhlová časť rgt. difraktogramu vysokoteplotného supravodiča dokumentujúca spresnenie štruktúry viacfázovej vzorky Rietveldovou metódou (štvorfázový model). Spojitá krivka predstavuje počítanú uhlovú závislosť difraktovanej intenzity, experimentálne merané intenzity sú označené symbolmi "+". Polohy braggovských maxím pre jednotlivé fázy sú znázornené krátkymi vertikálnymi čiarami. Spodná krivka predstavuje rozdiel medzi experimentálne meranou a teoreticky počítanou intenzitou.

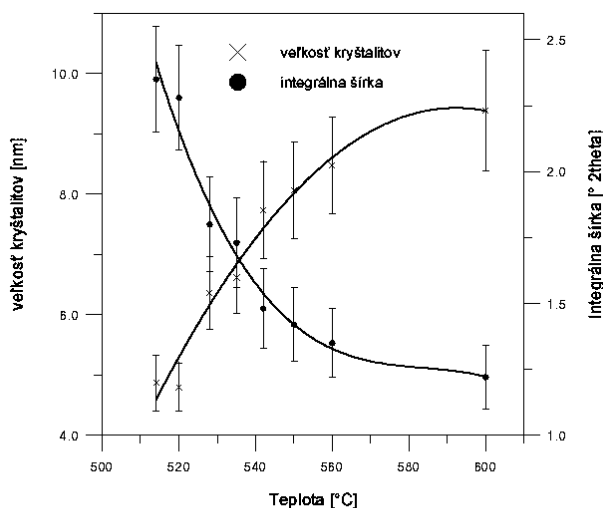


Obr. 2. Dekompozícia difrakčného profilu (110) $\text{Fe}_n(\text{Si})$ fázy na príspevky nanokryštalickej a amorfnej zložky

atomárnej úrovni. Matematická analýza profilu difrakčných maxím umožnila rozvoj štúdia reálnej štruktúry vyšetovaných látok.

V tom čase bolo výskumné zameranie laboratória zamerané na štúdium vysokoteplotnej supravodivosti predovšetkým v systéme YBaCuO . Rietveldova metóda sa začala využívať predovšetkým v oblasti určovania fázového zloženia pripravených vzoriek (obr. 1) - problematika minoritných fáz, kvalitatívna fázová analýza viacfázových vrstevnatých supravodivých systémov, transformácia symetrie O-T v YBaCuO až po využitie tejto metódy pri štúdiu detailov štruktúry pri čiastočnej substitúcii vybraných atómov [7 - 10].

V ďalšom období bola značná pozornosť venovaná štúdiu kinematiky vzniku a štruktúry nanokryštalických



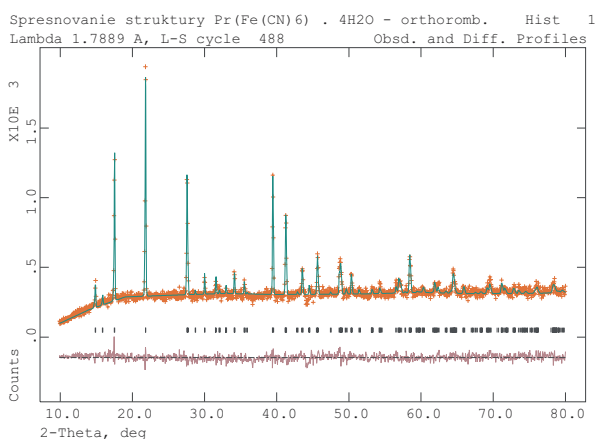
Obr. 3. Hodnoty strednej veľkosti kryštálikov v závislosti od teploty tepelného zpracovania nanokryštalickej vzorky

materiálov, predovšetkým na báze finemetov. Tento typ materiálov, charakteristický strednou veľkosťou koherenčných oblastí v rozsahu rádovo jednotiek až desiatok nanometrov, sa vyznačuje fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré sú zaujímavé nielen z hľadiska základného výskumu, ale tiež aj z hľadiska ich možných aplikácií v technickej praxi [11, 12]. Pri štúdiu reálnej štruktúry takýchto materiálov sa okrem Rietveldovej metódy využívala predovšetkým profilová analýza (obr. 2).

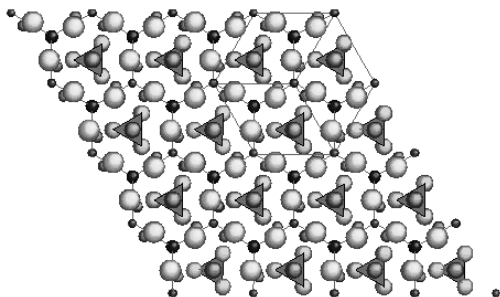
Analýzou profilov difrakčných maxím boli získané kvantitatívne dáta charakterizujúce reálnu štruktúru študovaných vzoriek (obr. 3).

Zaujímavé výsledky boli dosiahnuté tiež pri štúdiu vplyvu dlhodobého mletia na štruktúru a fyzikálne vlastnosti takýchto typov materiálov. Tieto práce sa realizujú v spolupráci s Katedrou experimentálnej fyziky PF UPJŠ v Košiciach [13].

V poslednom období sa venujeme predovšetkým štúdiu vzťahu štruktúry a magnetických vlastností ferrikyánidov vzácnych zemín typu $\text{RE}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde RE = Pr, Sm, Gd, Dy, a Ho [14].



Obr. 4. Výsledok rietveldovského spresnenia štruktúry vzorky $\text{PrFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Obr. 5. Projekcia štruktúry $\text{PrFe(CN)}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v smere [001]. Znáznomené sú len atómy s $l \ \varepsilon (0, 1/2)$

Kryštálová štruktúra týchto materiálov bola spresňovaná na základe ich rtg. difrakčných spektier Rietveldovou metódou (obr. 4).

Pomocou takto získaných kvantitatívnych hodnôt štruktúrnych parametrov je možné ďalej simulovať štruktúru (obr. 5), čo môže vo významnej miere pomôcť pri interpretácii meraných fyzikálnych vlastností vyšetrených vzoriek.

Cieľom tohoto krátkeho príspevku bolo jednak poukázať na vybrané tématické oblasti, ktoré dokumentujú vývoj nášho rtg. laboratória, ale súčasne zdôrazniť aj značný význam spolupráce medzi partnerskými pracoviskami. Stretnutia v rámci Rozhovorov, kolokvií a RPKD k takejto spolupráci prispeli rozhodujúcim spôsobom.

Literatúra

1. Kavečanský, V., Diko, P., Miškuf, J., Karel, V., Jahn, L.: Influence of Zr and Mn on the magnetic properties of the intermetallic $\text{Sm}_2(\text{M}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$, *Acta phys. slov.* **31**, No 5, (1981), 327-328
2. Dudáš, J., Feher, A., Kavečanský, V.: Structural dependence of the spin-disorder resistivity of thin dysprosium films, *Physics Letters A*, **109**, (1985), 113-116
3. Dudáš, J., Feher, A., Gošciaňska, I., Rarajczak, H., Kavečanský, V.: Relationship between electrical resistivity and crystal structure of thulium thin films, 9th Czech and Slovak conference on Magnetism, 28-30, August 1995, Košice, Slovakia, *Acta physica slovacica*, **46**, 1996, p. 179-182
4. Zentko, A., Duhaj, P., Timko, M., Kavečanský, V.: The effect of neutron irradiation on the electrical resistivity of amorphous $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{25}\text{B}_{18}\text{Si}_{10}$ alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **93**, (1986), 685-693.
5. Macko, D., Hajko, V., Jr., Billy, J., Makroczy, P., Kavečanský, V., Hudák, O.: Structural and electrical properties of quasicrystalline Al-14 at. % Mn alloy, *Czechoslovak Journal of Physics*, **B38**, (1988), 1383-1386
6. Maťaš, S., Mihalik, M., Kováč, J., Kavečanský, V.: Structure, magnetic and electronic properties of $(\text{U,Ce})\text{Ru}_2\text{Si}_2$, *Acta Physica Slovaca*, **46**, No 2, (1996), 197-201
7. Diko, P., Reiffers, M., Baňko, I., Csach, K., Hudák, O., Kavečanský, V., Miškuf, J., Timko, M., Zentko, A.: High T_c Superconductivity in Sm-Ba-Cu-O system, *Czechoslovak Journal of Physics B*, **37**, (1987), 1085-1088
8. Diko, P., žežula, I., Baňko, I., Kavečanský, V., Csach, K., Miškuf, J.: Influence of sintering condition on the resistance and structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics prepared by sol-gel process, *Journal of Materials Science Letters*, **8**, (1989), 979-980
9. Reiffers, M., Samuely, P., Kupka, M., Hudák, O., Diko, P., Csach, K., Miškuf, J., Kavečanský, V., Ponomarenko, N. M.: Point contact properties of YBaCuO and SmBaCuO , *Physica C*, **153-155** (1988), 1387-1388
10. Diko, P., žežula, I., Baňko, I., Kavečanský, V., Csach, K., Miškuf, J.: The influence of the sintering temperature on the resistance and the structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics prepared by sol-gel process, *Acta Physica Slovaca* **40**, No 4, (1990), p.227-231
11. Kavečanský, V.: X-ray Studies of Nanocrystalline Materials, *Materials Structure*, Vol **4**, No.1, (1997), 6
12. Škorvánek, I., Duhaj, P., Kováč, J., Kavečanský, V., Gerling, R.: Influence of the Microstructure on the Magnetic and Mechanical Behaviour in Amorphous and Nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_{4.5}\text{Cr}_5\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ Alloy, *Materials Science & Engineering A* **226-228**, (1997), 218-222
13. Kollár, P., Fečková, E., Füzér, J., Zeleňáková, A., Kavečanský, V., Kováč, J., Konč, M.: The magnetic properties of compacted $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy in amorphous and nanocrystalline state, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vol.**10** (2001) pp.559-564
14. Göbl, R., Zentková, M., Kavečanský, V., Kováč, J., Zentko, A.: Magnetic properties of thorium ferricyanide, *Acta Physica Polonica*, Vol. **97**, number 5, May, (2000), 835-838