

ISBN 978-80-01-05092-7

**Všem sponzorům
2. studentské vědecké konference fyziky pevných látek
děkujeme!**

Studentský grantový systém ČVUT v Praze



storaenso

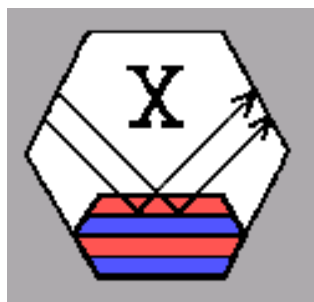
MANEKO



Fisher Scientific



PANalytical



Vážení přátelé fyziky pevných látek, kolegové ☺

Rok se s rokem sešel a je tu sborník z v pořadí druhé **Studentské vědecké konference fyziky pevných látek (SVK FPL 2)**. Po všestranně příznivých zkušenostech z loňského roku jsme i letos zachovali termín na přelomu června a července (29.6. – 3.7. 2012) a ke konání naší konference využili mimořádně pohostinného prostředí Tetřevích Bud v Krkonoších.

Konference byla pořádána, stejně jako v roce předešlém, Katedrou inženýrství pevných látek (KIPL) Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské (FJFI) Českého vysokého učení technického (ČVUT) v Praze s laskavou podporou grantu Studentského grantového systému (SGS) ČVUT v Praze a s přispěním řady dalších sponzorských institucí. Je naší milou povinností vyjádřit touto cestou za uvedenou grantovou podporu a sponzorské příspěvky velký dík.

Počet konferenčních příspěvků zaznamenal oproti loňskému roku mírný nárůst. V rámci letošního ročníku bylo presentováno celkem 19 orálních studentských příspěvků (v roce 2011 to bylo 15 příspěvků) a současně byla zorganizována „minisekce“ posterových prezentací (celkem 3 příspěvky). Problemy a výsledky diskutované v rámci jednotlivých vystoupení demonstrovaly tématickou šíři oboru Fyzikální inženýrství na FJFI ČVUT v Praze a zahrnovaly výsledky difrakčních studií rozmanitých polykrystalických materiálů, přípravu a charakterizaci komplikovaných polovodičových a metalických (nano)struktur pro účely elektroniky, optoelektroniky a spinotroniky, vývoj optických senzorických systémů a počítačové simulace struktury a vlastností molekulárních a polymerních materiálů. S potěšením konstatujeme, že úroveň laťky kvality nasazená prvním ročníkem konference byla letos nejen zachována, ale opět mírně navýšena. To se týká nejen věcné stránky příspěvků, ale i grafické a výtvarné formy podkladů a rétorického vystupování přednášejících. Všem proto děkujeme za invenci, píli a pečlivost, se kterou své příspěvky připravili!

Velké poděkování patří za jejich příspěvky také všem lektorům, kteří se konference zúčastnili jako

hosté. Spolu s příspěvky studentskými se tak podařilo vytvořit velmi pestré a chutné „menu“, jehož kvalita se projevila v intenzitě a hloubce diskuzí následujících po každém příspěvku. Otevřenost těchto diskuzí považujeme za jeden z velmi důležitých kladů naší konference a tvoří, spolu s tématickou pestrostí a vědeckou kvalitou prezentovaného výzkumu, pilíře, na kterých bychom chtěli dále stavět při organizování dalších ročníků.

V souvislosti s věcnou aktuálností a vysokou kvalitou příspěvků je třeba zmínit a ocenit významný vliv spolupráce naší školy, fakulty a katedry s pracovišti Akademie věd ČR (AV ČR). Také tento trend bychom rádi, formou účasti našich studentů na výzkumu v AV ČR, v budoucnu dále podporovali a prohlubovali, ke společnému prospěchu všech zúčastněných stran.

Na úspěšný průběh úvodního ročníku konference navázal velmi zdařile ročník druhý. Pevně doufáme v zachování tohoto trendu a srdečně proto již nyní zveme všechny zájemce k účasti na ročníku třetím!

S přáním hezkého léta a příjemného prožití zbývající části roku 2012,

kolektiv organizátorů

Využití Harrisovy metody při studiu textur zirkonia

Monika Kučeráková¹, Stanislav Vratislav¹, Zuzanka Trojanová²

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Trojanova 13, 120 00, Praha, ČR

²Katedra fyziky kovů, Matematicko – fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 5, 121 16, Praha, ČR

Abstrakt

Textura pěti zirkoniových vzorků označených jako ZZ byla vyšetřována pomocí inverzních pólových obrazců užitím Harris – Muellerovy metody. Vzorky byly namáhány jednoosým tahem na trhačce ISTRON 5882. Texturní měření probíhala na difraktometru KSN2 v Řeži u Prahy. Naměřená data byla zpracována pomocí programu GSAS. Vlnová délka tepených neutronů byla 0.1362 nm. Bylo zjištěno, že (100) a (110) roviny jsou orientovány kolmo ke směru válcování, zatímco bazální roviny preferují orientaci kolmo ke směru normály. Úroveň výsledné textury se výrazně nemění s deformací.

Klíčová slova: difrakce, textura, zirkonium, Harrisova metoda

Úvod

Analýza textur pomocí neutronové difrakce je široce využívána ve výzkumu preferované orientace zirkonia [1]. Byly provedeny texturní měření pěti zirkoniových vzorků označených jako ZZ. Experimenty probíhaly na difraktometru KSN2 v Laboratoři neutronové difrakce Katedry inženýrství pevných látek FJFI ČVUT v Praze [2]. Byly užity monochromatizované neutrony s vlnovou délkou 0.1362 nm, přičemž jako monochromátor byl použit monokrystal Cu(200). Difraktometr KSN-2 poskytuje dobrou intenzitu a rozlišovací schopnost zařízení je $\delta d/d = 0.007$ v oblasti $d \sim 1.0 \div 0.1$ nm (d je mezivzrostná vzdálenost). Výsledek texturních měření je reprezentován pomocí inverzních pólových obrazců užitím jednoduché Harris – Muellerovy metody [2].

Harris - Muellerova metoda

Inverzní pólový obrazec (IPO) vznikne ze standardní projekce monokrystalu (stereografické projekce pólů rovin $(hkl)_i$ monokrystalu do některé z krystalografických rovin o nízkých indexech) daného materiálu tak, že k průmětům pólů přiřadíme hodnoty p_i udávající kolikrát je počet rovin $(hkl)_i$ rovnoběžných s rovinou standardní projekce větší nebo menší než u netexturovaného stavu [2].

Inverzní pólové obrazce nabízí vhodnou metodu pro zobrazení poměrů složek materiálu s různými orientacemi vztahujícími se k význačné ose vzorku. Metoda se nyní nevyužívá pouze při určování vláknitých textur, ale také při popisu textur v plechu (význačná osa je obvykle rovna směru normály – ND). Harrisova metoda určení IPO umožňuje napsat užitečné závěry týkající se vlivu texturních složek na mechanické vlastnosti materiálu.

Intenzita I_{hkl} reflexe hkl v ma případě texturovaného vzorku tvar:

$$I_{hkl} = CI_0AL |F_{hkl}|^2 N_{hkl}p_{hkl}, \quad (1)$$

kde C je konstanta pro daný vzorek, I_0 představuje intenzitu dopadajícího svazku, A absorpční faktor, L má význam Lorentzova polarizačního faktoru, F_{hkl} je strukturální faktor pro reflexi hkl , N_{hkl} vyjadřuje faktor četnosti a p_{hkl} značí zlomky krystalu v polykrystalickém agregátu, které mají určitou rovinu hkl rovnoběžnou s povrchem. Odpovídající rovnice pro vzorek s náhodně orientovanými zrny je:

$$I_{R,hkl} = C_R I_0 A_R L |F_{hkl}|^2 N_{hkl} p_R, \quad (2)$$

kde dolní indexy R udávají faktory odlišné pro náhodný vzorek, jehož hustota je obecně různá od hustoty texturovaného vzorku. Poměr intenzit je dán vztahem:

$$\frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}} = \frac{C}{C_R} \frac{A}{A_R} \frac{p_{hkl}}{p_R}. \quad (3)$$

Sumací přes všechny měřené reflexe vyloučíme konstanty:

$$\sum \frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}} = \frac{C}{C_R} \frac{A}{A_R} \frac{1}{p_R} \sum p_{hkl} \quad (4)$$

Z rovnic (3) a (4) plyne pro obecné vyjádření poměru intenzit:

$$p_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}}}{\sum \frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}}} \sum p_{hkl} \quad (5)$$

Jediná neznámá v rovnici (5) je $\sum p_{hkl}$. Aby mohla být vyčíslena, je nutné zavést normalizační proceduru užitím Muellerovy metody [1]. Pro velký počet reflexí n je průměrná hodnota p definovaná vztahem (6) rovna jedné:

$$p = \frac{\sum p_{hkl}}{n} = 1. \quad (6)$$

Pro poměr intenzit poté platí:

$$p_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{R,hkl}}}. \quad (7)$$

Vzorky

Byla změřena série vzorků označených jako ZZ. Jedná se o čisté Zr alfa. Výchozí materiál z čistého Zr byl přetaven a potom kován a válcován za tepla na pásy tloušťky 3.3mm. Vzorky ve tvaru pásků s rozšířenými konci o rozměrech aktivní části 3.3x7x50 mm byly vyrobeny tak, aby osa tahového napětí byla rovnoběžná s osou válcování. Dále byly vzorky žíhány při teplotě 937K po dobu 14 ks v evakuovaných křemenných ampulích, ty pak byly ze žíhací teploty ochlazené v peci. Chemická analýza použitého Zr alfa ukázala složení zobrazené v tabulce 1

Tabulka 1: Množství příměsí ZZ vzorků

Prvek	Hf	Ca	Mg	O	H
at. %	0.41×10^{-2}	4.4×10^{-2}	9.6×10^{-2}	$(5.5 - 8.5) \times 10^{-3}$	$(1.1 - 1.5) \times 10^{-3}$

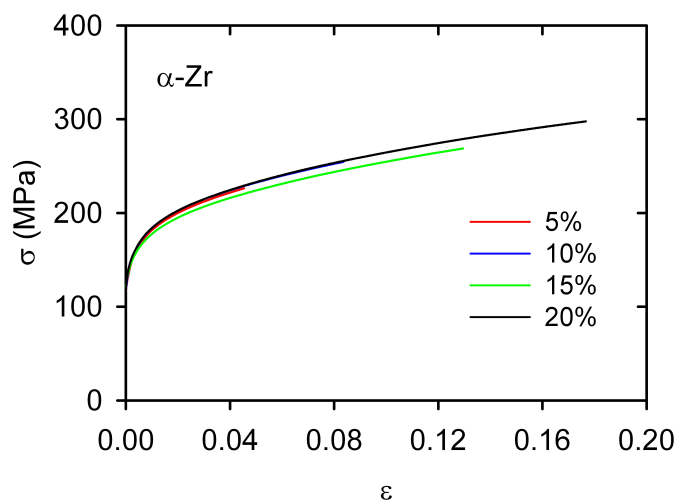
Z tabulky 1 je vidět, že Zr obsahovalo poměrně značné množství Hf. Prvky tvoří souvislou řadu substitučních tuhých roztoků, proto nebyl předpokládán nějaký velký vliv Hf na mechanické vlastnosti materiálu.

Jednoosý tah

Vzorky ZZ14, ZZ16, ZZ17 a ZZ19 byly deformovány jednoosým tahem na trhačce ISTRON 5882 při pokojové teplotě. Parametry experimentu zobrazuje tabulka 2. Výsledné tahové diagramy jsou na obrázku 1.

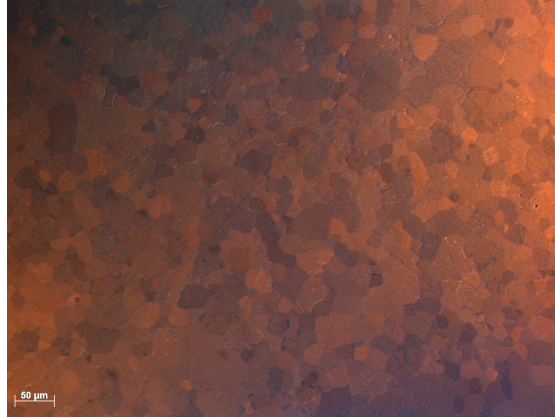
Tabulka 2: Parametry tahového experimentu

Vzorek	Deformace ε [%]	Mez kluzu σ_K [MPa]
ZZ14	5	121
ZZ19	10	124
ZZ16	15	134
ZZ17	20	146



Obrázek 1: Tahové diagramy vzorků ZZ

Jako výchozí (nedeformovaný) vzorek byl použit ZZ13. Na optickém mikroskopu Zeiss Axio Imager ZM1 byla zjištěna velikost zrna cca $20\mu m$ (viz obrázek 2).



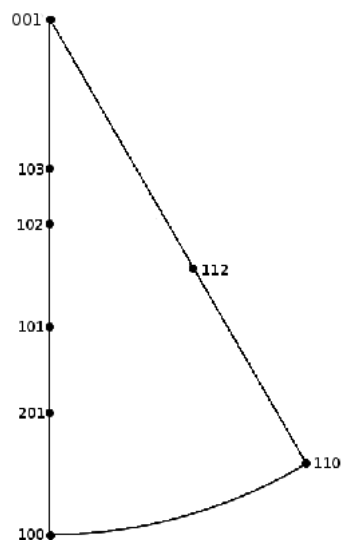
Obrázek 2: Velikost zrna vzorku ZZ13

Použité metody

Texturní charakteristiky byly určeny pomocí inverzních pólových obrazců užitím jednoduché Harrisovy metody. Hodnoty pólových hustot byly získány užitím vztahu (7):

$$p_{hkl,q} = \frac{\frac{I_{hkl,q}}{I_{R,hkl}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl,q}}{I_{R,hkl}}}, \quad (8)$$

kde $p_{hkl,q}$ značí pólovou hustotu roviny (hkl) pro daný směr q (TD, ND, RD), $I_{hkl,q}$ představuje intenzitu roviny (hkl) pro daný směr q (TD, ND, RD), $I_{R,hkl}$ značí intenzitu roviny (hkl) pro beztexturní vzorek a n je počet reflexí (v našem případě $n = 8$, přičemž uvažovanými reflexemi hkl byly 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 a 201). Obrázek 3 zobrazuje rozložení pólů $p_{hkl,q}$ v inverzním pólovém obrazci.



Obrázek 3: Rozložení pólů v IPO

Výsledky

Získané IPO pro jednotlivé stupně deformace zobrazují tabulky 3, 4 a 5. Červeně jsou označeny význačné směry a roviny vzorků.

Tabulka 3: Srovnání IPO vzorků ZZ13, ZZ14, ZZ19, ZZ16 a ZZ17 pro směr ND

hkl	$p_{hkl,ND}$ ZZ13 $\varepsilon = 0\%$	$p_{hkl,ND}$ ZZ14 $\varepsilon = 5\%$	$p_{hkl,ND}$ ZZ19 $\varepsilon = 10\%$	$p_{hkl,ND}$ ZZ16 $\varepsilon = 15\%$	$p_{hkl,ND}$ ZZ17 $\varepsilon = 20\%$
100	0.37	0.47	0.35	0.46	0.39
002	2.78	2.66	2.62	2.77	3.10
101	0.68	0.87	0.81	0.86	0.77
102	1.74	1.59	1.64	1.35	1.31
110	0.21	0.30	0.24	0.36	0.37
103	1.63	1.39	1.54	1.33	1.28
112	0.33	0.46	0.55	0.56	0.55
201	0.24	0.26	0.26	0.32	0.23

Tabulka 4: Srovnání IPO vzorků ZZ13, ZZ14, ZZ19, ZZ16 a ZZ17 pro směr RD

hkl	$p_{hkl,RD}$	$p_{hkl,RD}$	$p_{hkl,RD}$	$p_{hkl,RD}$	$p_{hkl,RD}$
	ZZ13	ZZ14	ZZ19	ZZ16	ZZ17
	$\varepsilon = 0\%$	$\varepsilon = 5\%$	$\varepsilon = 10\%$	$\varepsilon = 15\%$	$\varepsilon = 20\%$
100	2.60	3.18	4.33	3.84	4.01
002	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04
101	0.63	0.61	0.52	0.45	0.51
102	0.20	0.09	0.06	0.09	0.07
110	3.12	2.61	2.80	2.19	1.87
103	0.05	0.05	0.01	0.08	0.05
112	0.37	0.26	0.02	0.21	1.15
201	0.98	1.13	0.19	1.09	1.29

Tabulka 5: Srovnání IPO vzorků ZZ13, ZZ14, ZZ19, ZZ16 a ZZ17 pro směr TD

hkl	$p_{hkl,ND}$	$p_{hkl,ND}$	$p_{hkl,ND}$	$p_{hkl,ND}$	$p_{hkl,ND}$
	ZZ13	ZZ14	ZZ19	ZZ16	ZZ17
	$\varepsilon = 0\%$	$\varepsilon = 5\%$	$\varepsilon = 10\%$	$\varepsilon = 15\%$	$\varepsilon = 20\%$
100	0.98	0.72	0.52	0.60	0.53
002	1.32	1.88	1.79	2.08	2.34
101	1.56	1.17	1.26	1.03	0.93
102	1.29	1.34	1.41	1.42	1.13
110	0.77	0.77	0.70	0.72	0.91
103	0.68	0.90	0.87	0.93	0.97
112	0.73	0.73	0.89	0.81	0.82
201	0.67	0.49	0.55	0.39	0.37

Diskuze a závěr

Vzorky ZZ vykazují orientaci rovin (002) kolmo ke směru normály (tabulka 3). Roviny (100) jsou orientovány kolmo ke směru válcování (tabulka 4). Analogická situace nastává také v případě rovin (110). Hodnota pólové hustoty $p_{002,ND}$ se význačně nemění během deformace. Mírně roste hodnota pólové hustoty $p_{110,RD}$ (z hodnoty 3.1 na hodnotu 1.9, viz tabulka 4). Nejvýznamější nárůst pólové hustoty nastává pro $p_{100,RD}$ (z hodnoty 2.6 na hodnotu 4.0, viz Tab. 4). Získané výsledky korespondují s výsledky jiných autorů [3].

Reference

- [1] Horta, R.M.S.B., Roberts, W.T., Wilson, D.V.: Texture representation by inverse pole figures, Technical report, TMS-AIME, 1969.

- [2] Krůželová, M.: Studium vlastností slitin na bázi zirkonia metodou neutronové difrakce, České vysoké učení technické v Praze, 2012.
- [3] Nikulina, A.V.: Zirconium alloys in nuclear power engineering, Metal Science and Heat Treatment, 2004.

Poděkování

Projekt byl podporován z grantu Ministerstva průmyslu a obchodu MPO FR TI1 - 378.

VÝZKUM CREEPOVÝCH TEXTUR ZIRKONIOVÉ SLITINY Zr1Nb V OBALOVÝCH TRUBKÁCH PRO PALIVO LEHKOVODNÍCH ENERGETICKÝCH JADERNÝCH REAKTORŮ METODOU NEUTRONOVÉ DIFRAKCE DOPLNĚNÝ METALOGRAFICKÝM VÝZKUMEM HYDRIDŮ

Ivan Větvička

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

Změny textury způsobené creepem obalových trubek ze slitiny Zr1Nb používaných ve vodo-vodních energetických jaderných reaktorech ruské výroby (VVER) byly zkoumány neutronovou difrakcí. Orientace hydridů byla měřena na nábrusech pozorovaných v metalografickém mikroskopu. Trubky byly vystaveny teplotám 350 – 850 °C a konstantnímu tahovému napětí v osovém směru 5 – 200 MPa. Tyto podmínky vyvolávají ve slitině tečení, jehož následkem přibývá krystalitů zirkonia, které natáčí báze kolmo k tangenciálnímu směru, což vytváří příhodné podmínky pro precipitaci hydridů v radiálním směru. Snižuje se tak odolnost stěny trubky a roste riziko jejího protržení. Jedná se však o problém, který se objevil při experimentálním uspořádání, kde se pracuje s otevřenými trubkami. Za skutečného provozu VVER se na deformaci podílí také přetlak plynů uzavřených v palivovém prutu. Pokusy je třeba zopakovat s uzavřenými trubkami natlakovanými plynem.

Klíčová slova: zirkoniová slitina; tečení; textura; VVER; neutronová difrakce; hydrid

Úvod

Všichni uchazeči o dostavbu jaderné elektrárny Temelín navrhují zapouzdřit jaderné palivo do trubek ze zirkoniových slitin legovaných niobem. Při zvýšené teplotě za provozu reaktoru zirkoniová slitina pomalu teče a mění svoji texturu, což může způsobit i změnu orientace hydridů ve slitině. Při výzkumu vzorků obalových trubek ze slitiny Zr1Nb deformovaných tečením byl spojen neutronografický texturní výzkum vzorků se studiem hydridů. Takto koncipovaný výzkum dosud nebyl v České republice (ani v Československu) proveden. I ve světové veřejně přístupné literatuře bývá tato problematika řešena odděleně.

Při provozu jaderného reaktoru proniká do zirkoniové slitiny obalových trubek vodík, který se uvolňuje při korozi trubky. Na povrchu trubky se rozkládá voda, kyslík reaguje se zirkoniem a vzniká oxid, uvolněný vodík proniká do slitiny. Vodík se do určité koncentrace v zirkoniové slitině rozpouští, po jejím překročení začne tvořit se zirkoniem hydridy. Dochází tak ke snížení mechanické odolnosti trubky, protože je-li trubka vystavena napětí, vznikají v hydridech praskliny mnohem snadněji než v kovu. Tyto praskliny se nejprve šíří krystaly hydridu, mohou však proniknout i do okolní slitiny [1]. Obalové trubky mají velmi tenké stěny a jsou v reaktoru vystaveny velkým gradientům teploty i napětí. Proto je vylučování hydridů velmi nežádoucí jev, který může vést až k porušení stěny trubky. Výrobci se však daří vhodnými úpravami složení slitiny a textury trubky toto riziko omezit.

Vzniku hydridů lze účinně bránit legurami, které zvyšují rozpustnost vodíku ve slitině. Rozpustnost vodíku roste také s teplotou, například slitina Zircaloy-2 pohltí při 300 °C 0,015 % H₂ a po zvýšení teploty o 50 °C rozpustnost H₂ vzroste na 0,02 % [1].

Pokud by se hydridy ve stěnnách obalových trubek vylučovaly rovnoměrně a nahodile, nepůsobily by při koncentraci dosahované v jaderných reaktorech závažnou degradaci mechanických vlastností. Jenomže orientace hydridů nebývá náhodná. Největší zhoršení plasticity trubky způsobují hydridy uspořádané

v radiálním směru, zatímco pokud se jejich shluky orientují rovnoběžně s obvodem trubky, je jejich nežádoucí účinek minimální.

Experiment

Slitinu zkoumaných trubek Zr1Nb označovanou také jako E 110 tvoří Zr a 1 % Nb, obsahuje také 400 ppm O₂ a 10 až 50 ppm H₂. Trubky dodal UJP Praha a měly vnější průměr 9,16 mm a sílu stěny 0,70 mm. Článek přináší výsledky texturního a metalografického výzkumu provedeného na pilotních vzorcích obalových trubek ze slitiny Zr1Nb, značené též E110 deformovaných při zkouškách tečením v tahu při konstantním napětí σ , konstantní zvýšené teplotě t a prodloužení vzorku ε . Následuje výčet vzorků (značeny velkými písmeny), experimentálních podmínek a výsledného prodloužení. C: srovnávací vzorek trubky ve výrobním stavu, D: $t=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma=200\text{ MPa}$ $\varepsilon=36\%$, z této trubky byly analyzovány tři vzorky, které se liší deformací. D1: velmi malá redukce; D2 o 7 % výraznější redukce průměru, než síly stěny; D3: o 20 % větší redukce průměru, než síly stěny; E: $t=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma=60\text{ MPa}$, $\varepsilon=45\%$, o 10 % výraznější redukce tloušťky stěny, než velikosti průměru; F: $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma=40\text{ MPa}$, $\varepsilon=36\%$, o 20 % výraznější redukce tloušťky stěny, než velikosti průměru; G: $t=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma=10\text{ MPa}$, $\varepsilon=45\%$, zeslabení stěny při konstantním průměru; H: $t=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma=5\text{ MPa}$, $\varepsilon=48\%$, srovnatelná redukce stěny i průměru. Pokus byl proveden v ÚFM AV ČR [2] a výslednou deformaci vzorků popsal Větvíčka [3].

Při zkouškách byl jako ochranná atmosféra použit technický argon znečištěný zbytky vzdušné vlhkosti, případně se nepodařilo zabránit pronikání vzduchu do komory, což způsobilo korozi a hydridaci slitiny. Před neutronografickým měřením byly trubky podélně rozřezány na dílky, které byly vyrovnány do dvou řad pro posílení difrakčních linií. Neutronová spektra byla měřena v laboratoři neutronové difrakce FJFI ČVUT v Řeži u Prahy na dvouosém krystalovém neutronovém spektrometru KSN-2. Neutrony produkoval výzkumný lehkovodní reaktor LVR-15. Monochromátor Cu (200) vybral z polychromatického svazku neutrony o vlnové délce $\lambda=0,1362\text{ nm}$. Byl použit detektor NWI-26. Difraktometr měl rozlišovací schopnost $\Delta d/d = 0,0045$; d je mezivrstevná vzdálenost. Textura byla analyzována v rozsahu úhlů 2θ až 68° . Pólové hustoty p_{hkl} ve význačných směrech AD (axiální), RD (radiální) a TD (tangenciální) byly vypočítány s chybou 8 % podle vzorce [4]:

$$p_{hkl} = \frac{\sum_{hkl} (I_{hkl} / I_{r,hkl})}{\sum_{hkl} (A_{hkl} I_{hkl} / I_{r,hkl})},$$

kde $I_{r,hkl}$ je intenzita difrakce vzorku bez textury, I_{hkl} je intenzita difrakce vzorku s texturou, A_{hkl} značí Morrisův váhový faktor stanovený pro 8 sledovaných reflexí, hkl jsou Millerovy indexy. Čím vyšší je hodnota pólové hustoty krystalografické roviny, tím více krystalitů se natáčí touto rovinou kolmo k danému směru.

Orientace a plocha hydridů byla měřena na metalografických nábrusech zhotovených kolmo na AD, RD a TD, které byly následně byly vyfotografovány v metalografickém mikroskopu Nikon EPIPHOT 300 kamerou Basler A 101. Snímky byly vyhodnoceny v programu Hydridy 006. Obsah vodíku ve slitině byl stanoven vysokoteplotní vakuovou extrakcí na přístroji EXHALOGRAPH EA1 od firmy Balzers, vzorky byly zahřáty na $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu tří minut, chyba měření byla 2 %. Výzkum hydridů a stanovení obsahu vodíku bylo provedeno v UJP Praha [5].

Výsledky

Textury

U nedeformovaného srovnávacího vzorku obalové trubky ve výrobním stavu ze slitiny Zr1Nb byla neutronovou difrakcí nalezena typická válcovací textura, kde se kolmo k osovému směru (AD) nejčastěji stavějí prizmata $10\bar{1}0$ ($p = 4,3$) následovaná druhořadým prizmatem $10\bar{2}0$ ($p = 3,6$) Hojný výskyt druhořadých prizmat v této poloze svědčí o rekrystalizaci žíháním. Báze 0001 se nejčastěji natáčeji kolmo k RD ($p = 4,5$); ani báze kolmé k TD nejsou vzácné ($p = 1,7$) a lze předpokládat i jejich obecnou orientaci.

Se zvětšující se deformací se textura vzorků mění: Roste p prizmat $10\bar{1}0$ natočených kolmo k AD až k $p = 9,4$; zatímco pólová hustota druhořadého prizmatu $10\bar{2}0$ klesá až k $p = 0,8$. Žíhací textura se stírá.

Na různé podmínky deformace nejcitlivěji reaguje báze změnou orientace k RD. Naproti tomu v TD se změny tak jednoznačně neprojevují.

Lze to dobře sledovat na vzorku D, u něhož mohl být analyzován i jeden konec vyztužený ocelovým dříkem, který nedovolil zužovat průměr trubky (D1). Ve střední, nevyztužené části trubky (D2), došlo k větší procentuální redukci průměru, než zeslabení stěny, a na druhém konci se vytvořil krček a došlo k přetržení vzorku (D3).

Při zeslabení stěny trubky za současného zachování jejího průměru ve vyztužené části pólová hustota báze v RD vzrostla ($p = 5,2$). Ve střední části trubky, kde nastala větší redukce průměru než síly stěny, hustota báze v RD klesla, či oproti výchozímu stavu stagnovala ($p = 4,5$). Tento trend se však neprojevil v krčku v blízkosti místa přetržení, ač by měl být ještě výraznější. Naopak, hustota báze v RD výrazně vzrostla ($p = 5,8$), což je v rozporu se závěry [6]. Deformace pravděpodobně překročila Tenckhoffem [6] uvažované meze, protože byla dovedena až do přetržení vzorku.

U silně deformovaného vzorku E se vytvořil výrazný krček. Báze se tu v rovině určené RD a TD orientují chaoticky, nevybočují však do směru blízkého AD, proto je jejich pólová hustota v RD ($p = 2,8$) a TD ($p = 2,4$) zvýšená oproti beztexturnímu stavu.

Přednostní orientace prizmatu $10\bar{1}0$ je ve všech vzorcích provázána s pólovou hustotou pyramid $10\bar{1}2$ či $10\bar{1}1$. Způsobují to dvojčata podle $\{11\bar{2}1\}$ vzniklá během výroby. Během pokusů nová dvojčata vznikla jenom u trubek vystavených teplotě $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, které prodělaly reverzibilní fázový přechod $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$. Výrobní a nová dvojčata se liší pyramidami. Na výrobních dvojčatech se vyvinuly pyramidy $10\bar{1}2$, na nových $10\bar{1}1$.

Zatímco textura vzorků vystavených teplotám $350 - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a konstantnímu napětí 200 až 40 MPa (D,E,F) utvářela deformace tahem, u vzorků, u nichž byla experimentální teplota nastavena na 700 a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (G, H) se k ovlivňujícím faktorům připojily i fázové přechody $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr} \rightarrow \alpha\text{-Zr}$, což u vzorku vystaveného teplotě $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a konstantnímu napětí v tahu 10 MPa vedlo ke vzniku nové textury, kterou neformoval jenom tah, ale také rekrytalizace: Pouze v tomto případě se kolmo k AD nejčastěji staví druhořadé prizma $11\bar{2}0$ ($p = 3,9$), výrazné charakteristické rysy nové textury se projevují v TD: Zatímco pólová hustota báze je v tomto směru ve vzorku ve výrobním stavu i v deformovaných trubkách přibližně dvojnásobná oproti beztexturnímu stavu, došlo při vzniku nové textury k jejímu poklesu na hodnotu 0,8; bázi kolmo k TD se v tomto případě natáčí méně krystalitů než v beztexturním stavu. Zároveň se v TD oproti beztexturnímu stavu téměř zdvojnásobila pólová hustota prvořadého prizmatu $10\bar{1}0$ ($p = 1,7$), což je mezi zkoumanými vzorky ojedinělé. U trubky ve výrobním stavu i u málo deformovaných vzorků pólová hustota prvořadého prizmatu kolísá blízko jedné, tedy hodnoty pro beztexturní stav. U výrazně deformovaných vzorků pólová hustota prvořadého prizmatu klesá až k hodnotě 0,6. Pouze u vzorků, u nichž došlo k fázovým přechodům, dosahuje ze všech ploch v TD nejvyšší hodnoty pólové hustoty pyramida $10\bar{1}1$ (G: $p = 1,9$; H: $p = 1,7$). Vysoká pólová hustota této pyramidy a prvořadého prizmatu jsou projevem dvojčatení na rovinách $\{11\bar{2}1\}$, protože jediné takové dvojče může vůči TD kolmo nastavit uvedené plochy současně.

Vzorek H značně „odhojil“ válcovací texturu, nová deformační textura je však slabší, než u trubky G, i když při $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ také došlo k rekrytalizaci a dvojčatení stejného typu, jako u vzorku G, avšak v menší míře. Způsobil to nedostatek času na fázový přechod $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$, k prodloužení vzorku stačil o jeden až dva řády kratší čas (2,63 h), než u ostatních trubek.

Hydridy

Zkoumané vzorky obsahovaly 37 až 190 ppm vodíku, nebyla překročena mez rozpustnosti vodíku ve slitině 300 ppm. Během creepových zkoušek se proto u všech vzorků všechny hydridy rozpustily a ani rostoucí obsah vodíku ve slitině během doby pokusu, po kterou byla udržována stabilní zvýšená teplota, nevedl ke vzniku hydridů. Ty začaly krystalizovat až během chladnutí vzorků. Jejich tvar a orientaci tedy

ovlivnila až creepová textura vzorků a případné vnitřní pnutí (neměřeno), avšak nikoli konstantní tah působící během pokusu a jím vyvolané pohyby při tečení.

Orientace hydridů byla zdokumentována v RD, u silně deformované trubky E s nejostřejší texturou ze zkoumaných vzorků také v AD a TD. Byla nalezena závislost mezi změnou textury a změnou orientace hydridových vyrostlic. K nápadnému usměrnění orientace hydridů, jejichž agregáty se svým nejdelším rozměrem natočily souhlasně se směrem tečení kovu, došlo u nejsilněji deformovaných vzorků E a D3, kde zároveň vznikla nejvýraznější textura. U vzorku E byl v AD pozorován výskyt velkých hydridů v nebezpečné orientaci v RD.

Diskuze

Textury

Během creepových zkoušek se vzorky prodloužily o 36 až 48 %. To je dostatečně velká deformace na to, aby vyvolala texturní změny, například u slitiny zircaloy-4 dochází k texturním změnám při creepovém prodloužení větším než 10 % [7].

Neutronovou difrakcí byly měřeny textury osmi vzorků obalových trubek ze slitiny Zr1Nb, což je počet srovnatelný s počty vzorků ve světové literatuře, obvykle je analyzováno do deseti kusů, neutronová difrakce bývá použita pouze vzácně na jeden až pět vzorků.

Hindle a Slattery [8] ve slitině Zircaloy-2 našli texturu s převahou krystalitů, jež se natočily prizmaty kolmo k AD. Báze se však stavěly přednostně kolmo k TD, zatímco natočení bází kolmo k RD autoři označili za minoritní. Většina ze vzorků, které zkoumali, pocházela z různých fází nedokončené výroby trubky. Autoři konstatovali, že poloha krystalitů s bází natočenou kolmo k TD a prizmatem $10\bar{1}0$ kolmým na AD je velmi stálá a zůstává zachována při různých technologiích tváření výrobku. Teprve trubky, které prošly závěrečnými stadii výrobního procesu, měly maxima pólové hustoty rozptýlená od TD o $45 - 60^\circ$. Snaha výrobce odchýlit báze ze směru kolmého k TD má opodstatnění (viz dále). Je pochopitelné, že v trubkách vyrobených o dvacet let později, z nichž pocházejí vzorky zkoumané v předložené disertaci, byla, s ohledem na poznatky nashromážděné v předchozích dekádách, vytvořena modifikovaná textura s maximem bazálních pólů v okolí RD.

Velká stabilita krystalitů natočených bází kolmo k TD byla zjištěna i v této práci – pólová hustota báze se v TD příliš nemění bez ohledu na prodělanou deformaci tečením. Naopak pólová hustota báze v RD reaguje na creepovou deformaci mimořádně citlivě. To může být důvod, proč výrobci provádějí úpravy vedoucí k žádoucímu natočení krystalitů až v posledních fázích výroby (spolu se skutečností, že na textuře zirkoniových trubek se nejnápadněji projevuje obvykle poslední prodělaná deformace [8].

Také ve výrobě obalových trubek ze slitiny Zircaloy-4 došlo k vývoji. Při měřeních provedených na těchto vzorcích na difraktometru KSN-2 v laboratoři neutronové difrakce FJFI ČVUT [9] bylo zjištěno, že i v nedeformovaných obalových trubkách ze slitiny Zircaloy-4 jsou báze natočeny především kolmo k RD, další maxima byla zjištěna ve směrech odchýlených o $\pm 20^\circ$ od tangenciálního směru. Prvořadé prizmata $10\bar{1}0$ se i v těchto případech stavějí kolmo k AD – hodnota jejich pólové hustoty v AD dosahuje šestinásobku beztexturního stavu, což je více, než bylo naměřeno v této práci u nedeformované srovnávací trubky ze slitiny Zr1Nb (4,3). Protože Dlouhá a kol. [9] zároveň naměřila nižší pólové hustoty druhořadého prizmatu $10\bar{2}0$ (hodnoty blízké 2), než jaké byly zjištěny v této práci (3,6), je pravděpodobné, že se na vzniku rozdílu podílela nižší teplota žíhání trubek ze slitiny Zircaloy-4 (550°C) na konci výroby, než jaká byla použita u trubek ze slitiny Zr1Nb (580°C). Srovnání uvedených výsledků je o to cennější, že měření bylo provedeno na stejné aparatuře jako v této práci. Po ukončení creepových zkoušek pec samovolně chladla a na vzorky již nepůsobil tah. Lze je tedy pokládat za znovu vyžíhané. Mohla mít tato fáze pokusu vliv na texturu? Tenckhoff [10] konstatuje, že žíhání při teplotách 400 až 800°C , které je obecně považováno za rekrystalizační, nezpůsobuje změnu orientace bází, ale rostoucí teplota a doba žíhání způsobuje pokles pólové hustoty prvořadého prizmatu $10\bar{1}0$ ve prospěch druhořadého prizmatu $10\bar{2}0$. Tento jev se výrazně uplatnil u vzorku G, kde jako v jediném případě v AD výrazně převládá pólová hustota druhořadého prizmatu ($p = 3,9$) nad prvořadým ($p = 1,9$), což je důsledek dlouhého trvání pokusu (184 h) při teplotě 700°C . Velká pólová hustota druhořadého prizmatu

byla naměřena také u nedeformovaného srovnávacího vzorku C, což je důsledek dvouhodinového žíhání při 580 °C v poslední fázi výroby.

Hydridy

Bylo zjištěno, že v obalových trubkách ze slitiny Zr1Nb podrobených konstantnímu tahu za zvýšené teploty během creepové zkoušky vyrůstají během chladnutí vzorků po skončení pokusu hydridy, které se orientují rovnoběžně se směrem tečení kovu, což je ve shodě se závěry [11] pro slitinu Zircaloy-2 (citovaní autoři se však nevěnovali creepovým zkouškám, ale zkoumali precipitaci hydridů ve vzorcích standardně vyrobených trubek).

Pro slitinu Zr1Nb byla potvrzena v literatuře [1, 12] popsaná vazba orientace hydridů na orientaci báze 0001. Nově bylo zjištěno, že tato vazba zůstává zachována i při creepových zkouškách za zvýšené teploty a konstantního tahu. Tečením usměrněná textura se projeví nápadným usměrněním hydridů až při vysoké hodnotě pólové hustoty prizmatu $10\bar{1}0$ v AD. Nápadně usměrněné hydridy se objevily při $p = 8,6$ a vyšší, zatímco při hodnotě p blízké 7,0 převládala chaotická orientace hydridů. Tento poznatek nebyl v literatuře dosud publikován.

Ve vzorcích D3 a E byla neutronovou difrakcí naměřena extrémní p prizmatu $10\bar{1}0$ v AD (8,6 pro D3 a 9,4 pro E), z čehož plyne, že báze musejí být orientovány souhlasně s AD a stejnou orientací by měly mít i hydridy, což se potvrdilo.

U vzorku E zároveň došlo k poklesu pólových hustot báze v RD, což způsobilo precipitaci hydridů i v nežádoucím radiálním směru.

Ve vzorku D3 je p báze v RD nejvyšší ze všech vzorků ($p = 5,8$) a proto by měl být výskyt hydridů protažených do radiálního směru ze všech vzorků nejmenší. Zároveň však vzrostla i p báze v TD na hodnotu 2,4. Nábrus, na němž by bylo možné posoudit účinky těchto texturních změn na orientaci hydridů zatím nebyl zhotoven, protože by se tím poškodila cenná část vzorku nejbližší místu přetržení.

Ve vzorku E bylo mezi hydridy většími než 35 μm nalezeno 32 % vyrostlic, které byly alespoň svojí částí orientované souhlasně s RD; zcela rovnoběžně s RD (+-10°) vyrostlo 13 % velkých hydridů. Nabízí se srovnání s prací Hsua a Tsaye [13], kteří zkoumali vliv precipitace hydridů v RD a TD na mechanické vlastnosti obalových trubek ze slitiny Zircaloy-4 s obsahem 300 ppm vodíku. Byly porovnány vzorky, v nichž bylo 24 až 52 % hydridů orientovaných radiálně, s trubkami, kde se vyskytovaly pouze hydridy s tangenciální orientací. Při teplotě 25 °C byly trubky s radiálními hydridy výrazně křehčí než trubky, kde byly hydridy orientovány pouze tangenciálně. Rozdíly v podílu radiálních hydridů (v intervalu 24 až 52 %) se na degradaci mechanických vlastností výrazně nepromítly. Proto lze i u vzorku E zkoumaného v předkládané disertaci očekávat výrazné zkřehnutí stěny trubky.

Křehnutí zirkoniových obalových trubek účinkem precipitace hydridů v radiálním směru popsali již Hindle a Slattery [8]. Upozornili také, že kromě orientace hydridů záleží i na jejich velikosti – velké hydridy narostlé souhlasně s RD způsobují výraznější zkřehnutí než drobné hydridy.

Je také podstatné, že tento děj byl zaznamenán při teplotě 350 °C, tedy blízko provozní teploty reaktoru (která například v temelínských jaderných reaktorech VVER 1000 dosahuje 320 °C).

Rozdíly ve vlivu tečení na texturu trubek namáhaných v osovém směru jsou pravděpodobně způsobeny výraznou anizotropií rekrystalizačně žíhaných trubek ze slitiny Zr1Nb, zatímco trubky ze slitiny Zircaloy-4 jsou během výroby žíhány na odstranění pnutí a chovají se jako izotropní materiál [14]. Citovaní autoři nezkoumali texturu, ale měřili deformaci obalových trubek ze slitin Zr1Nb a Zircaloy-4 způsobenou vnitřním přetlakem a zjistili, že trubky ze slitiny Zr1Nb se začnou zkracovat již na počátku creepové zkoušky, kdežto u slitiny Zircaloy-4 se měřitelné zkrácení vzorků objevilo až po dosažení alespoň pětiprocentní obvodové deformace. Svůj závěr autoři potvrzují tím, že při zkušebních teplotách 500 a 530 °C již byly pozorovány výrazně menší rozdíly ve zkracování vzorků v osovém směru, protože za uvedených teplot slitina Zircaloy-4 značně rekrystalizuje.

Pro technickou praxi je nejdůležitější zodpovědět otázku, zda situace, jaká byla zkoumána při creepových zkouškách, může nastat při provozu energetického jaderného reaktoru. Na stěnu obalové trubky palivového prutu v aktivní zóně nepůsobí jenom tah v osovém směru, ale také tlak plynů uzavřených v trubce, za normálního stavu kompenzovaný tlakem vody v reaktoru. Pokud vnější tlak klesne,

způsobuje vnitřní přetlak zvětšování průměru a zkracování délky trubky, jak popisuje [14]. Hmotnost palivového prutu působí tahem, jenž vede k prodloužení délky a zúžení průměru trubky. Který z uvedených mechanismů převládá? Deformaci palivových prutů zapouzdřených v obalových trubkách ze slitiny Zr1Nb vznikající za standardního provozu lehkovodních jaderných energetických reaktorů VVER-440 a VVER-1000 zkoumali Rogozyanov a kol. [15], kteří proměřili palivové pruty z osmi palivových článků z reaktoru VVER-440 a šestnácti palivových článků z reaktoru VVER-1000. Citovaní autoři zjistili, že s rostoucím stupněm vyhoření paliva dochází k mírnému prodlužování prutu a zužování jeho vnějšího průměru (VVER-440: prodloužení do 0,50 %, zúžení až o 0,075 mm; VVER 1000: prodloužení do 0,43 %, zúžení až o 0,072 mm). Zužování obalové trubky se výrazně zpomalí v okamžiku, kdy dojde ke kontaktu stěny trubky s palivem, následně se začne vnější průměr trubky zvětšovat, přírůstek průměru je však řádově menší, než předchozí zúžení.

Při běžném provozu reaktorů VVER-440 a VVER-1000 tedy mezi účinky na obalové trubky mírně převládá tah nad vnitřním přetlakem plynů. Situace se mění za havarijního stavu (LOCA), kdy převládají účinky vnitřního tlaku – takovou situaci simulovali např. [14].

V této práci bylo zjištěno, že ve stěnách obalových trubek ze slitiny Zr1Nb vystavených tahu v osové směru se zirkoniové krystality (mimo jiné) natáčejí bázemi kolmo k tangenciálnímu směru, což vede k precipitaci hydridů v nežádoucím radiálním směru. Takto orientované hydridy byly nalezeny ve vzorku E. Stejná texturní změna (nárůst pólové hustoty báze 0001 v TD) byla zaznamenána i u vzorku D3 deformovaného za teploty 350 °C, tedy při teplotě blízké provozním podmínkám reaktoru VVER-1000: 320 °C, teplota hlouběji ve stěně trubky může být až o 70 °C vyšší [16].

Za provozu reaktorů VVER-440 a VVER-1000 lze očekávat texturní změny, které vedou k precipitaci hydridů v radiálním směru, avšak míra těchto změn není dostatečná pro to, aby došlo k tvorbě hydridů v radiálním směru v míře, která by představovala technologický problém a bezpečnostní riziko. V této práci bylo zjištěno, že změna orientace hydridů nastala až při takovém stupni deformace, který za běžného provozu VVER nenastává.

Závěr

Za provozní teploty lehkovodního jaderného reaktoru, či vyšší, vyvolá konstantní tah působící v osové směru na obalovou trubku ze slitiny Zr1Nb tečení slitiny, jehož následkem přibývá krystalitů zirkonia, které natáčejí báze kolmo k TD. Jedná se o nebezpečný jev, protože vytváří příhodné podmínky pro precipitaci hydridů v RD. Snižuje se tak odolnost stěny trubky a roste riziko jejího protržení. Jedná se však o problém, který se objevil při experimentálním uspořádání, kde se pracuje se vzorky otevřených trubek. Za skutečného provozu VVER se na deformaci obalové trubky podílí také přetlak plynů uzavřených v hermeticky utěsněném palivovém prutu. Pro získání výsledků použitelných v technické praxi je třeba pokusy zopakovat s uzavřenými trubkami natlakovanými plynem.

Reference:

[1] ZAJMOVSKIJ A. S., NIKULINA A. V., REŠETNIKOV N. G. (1981): *Cirkonievýje splavy v atomnoj energetike.*, Moskva 1981, 232 s.

[2] SKLENIČKA V., KUCHAROVÁ K., Příprava realizace programu creepových zkoušek povlakové trubky paliva pro lehkovodní reaktory. Technická zpráva ÚFM AV ČR, č. 704309, Brno 2009, 10 s.

[3] VĚTVIČKA I., Vyhodnocení deformace obalových trubek ze slitiny Zr1Nb pro vzorky vystavené nestejným podmínkám. In: *První studentská vědecká konference fyziky pevných látek*, ČVUT v Praze, Praha 2011, s. 12–17

[4] DLOUHÁ M., GANEV N., GOSMANOVÁ G., KALVODA L., KRAUS I., VRATISLAV S., Rentgenografie a neutronografie zirkoniových slitin na FJFI ČVUT. *Bezpečnost jaderné energie 13*, 2005, č. 9/10, s. 273–286

- [5] VĚTVIČKA I., Výzkum creepových textur zirkoniové slitiny Zr1Nb v obalových trubkách pro palivo lehkodvodních energetických jaderných reaktorů metodou neutronové difrakce doplněný metalografickým výzkumem hydridů. disertační práce, FJFI ČVUT v Praze 2012, 170 s.
- [6] TENCKHOFF E., *Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and zircaloy*. Philadelphia 1988, 77 s., ISBN 0-8031-0958-X
- [7] HYUN GIL KIM, BYOUNG KWON CHOI, YONG HWAN JEONG, Evaluation of the thermal creep behaviors and microstructure of Zircaloy-4 strip. *Nuclear Engineering and Design* 238, 2008, s. 3331–3335
- [8] HINDLE E. D., SLATTERY G. F., The influence of processing variables on the grain structure and hydride orientation in Zircaloy-2 Tubing. *Journal of the Institute of Metals* 94, 1966, s. 245–249
- [9] DLOUHÁ M., GANEV N., GOSMANOVÁ G., KALVODA L., KRAUS I., VRATISLAV S., Rentgenografie a neutronografie zirkoniových slitin na FJFI ČVUT. *Bezpečnost jaderné energie* 13, 2005, č. 9/10, s. 273–286
- [10] TENCKHOFF E., RITTENHOUSE P. L., Annealing textures in zircaloy tubing. *Journal of Nuclear Materials* 35, 1970, s. 14–23
- [11] LOUTHAN M. R., MARSHALL R. P., Control of hydride orientation in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials* 9, 1962, č. 2, s. 170–184
- [12] KEARNS J. J., WOODS C. R., Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate. *Journal of Nuclear Materials* 20, 1966, s. 241–261
- [13] HSIAO-HUNG HSU, LEU-WEN TSAY, Effect of hydride orientation on fracture toughness of Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials* 408, 2011, s. 67–72
- [14] VESELÝ J., HAMOUZ V., RANSDORFOVÁ B., *Chování vyhořelého paliva z reaktorů VVER-440 v abnormálních podmínkách suchého skladování*. Zpráva ÚJP 857, Praha 1998, 61 s.
- [15] ROGOZYANOV A. Ya., SMIRNOV A. V., KANASHOV B. A., POLENOK V. S., NUZHDOV A. A., Use of the Irradiation-Thermal Creep Model of Zr-1% Nb Alloy Cladding Tubes to Describe Dimensional Changes of VVER Fuel Rods. *Journal of ASTM International* 2, 2005, č. 3, s. 651–665
- [16] VRTÍLKOVÁ V., ústní sdělení, Praha 2012

Poděkování

Děkuji paní ing. Věře Vrtílkové za konzultace a za zapůjčení veřejně přístupné, leč obtížně dostupné literatury, paní ing. Květě Kuchařové děkuji za poskytnuté vzorky k výzkumu, a svým školitelům, pánům prof. RNDr. Ivo Krausovi, DrSc. a prof. ing. Stanislavu Vratislavovi, CSc. děkuji za školení a toleranci.

Přímá radiální a fotochemická příprava ZnO

Zuzana Dočekalová

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

ZnO jako polovodič s širokým přímým zakázaným pásem má široké pole využití. Jeho vlastnosti jsou řízeny zvláště velikostí částic a kvalitou struktury. Běžnými metodami přípravy z roztoků solí se však krystalický ZnO získává až následkem tepelného zpracování. Této potřebě se lze vyhnout použitím ionizujícího i neionizujícího záření k provokaci tvorby ZnO. V tomto článku je shrnut vliv monochromatického laserového, širokospektrálního UV a γ ozařování roztoků Zn^{2+} solí v přítomnosti detergentu CTAB na strukturu pevné fáze z roztoků vyloučené.

Klíčová slova: ZnO; polykrystaly; radiolýza; fotolýza; rentgenová difrakční analýza

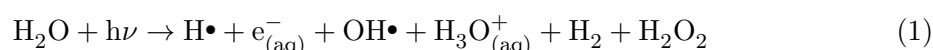
Úvod

Vzhledem k velkému potenciálu oxidu zinečnatého a širokému poli možností jeho využití zaměřuje problematika jeho přípravy vědce již řadu let. ZnO se pro technologické užití připravuje ve formě tenkých vrstev, nanočástic nebo amorfních či polykrystalických prášků. Mezi nejčastější metody přípravy krystalické formy ZnO patří například vysokoteplotní napařování nebo metodika sol-gel, jejichž společnou nevýhodou je nejen nutnost práce při velmi vysokých teplotách, ale také nezbytnost přítomnosti katalyzátorů, které kýžený produkt znečišťují.

Přípravou ZnO z roztoků Zn^{2+} solí metodou sol-gel a následnou sintrací se zabývají publikace [1], [2]. Gely byly sušeny a spékány při teplotách 200 až 800 °C za vzniku monokrystalů ZnO o velikosti 50 až 80 nm, přičemž rozměr rostl s teplotou sintrace. Fotochemická příprava nanočástic ZnO je náplní prací [3], [4]. Roztoky zde byly ozařovány za vzniku krystalků o rozměrech řádově jednotek nm za běžných podmínek a po vyžhání při teplotách do 200 °C se transformovaly v kulové částice o rozměrech několika set nm. Příprava monokrystalů ZnO za běžných podmínek (normálního tlaku a teploty) je popsána v práci [5]. Roztok zde byl vystaven dávce 100 kGy záření ^{60}Co . Bez jakéhokoliv tepelného zpracování byly připraveny tyčinkovité hexagonální monokrystaly čistého ZnO s obvodem 0,23 μm a délkou 8,5 μm .

Teorie/experiment

Průchodem vysoce energetického ionizujícího záření vodným roztokem dochází k ději zvanému radiolýza vody. Záření je vodou pohlcováno a jeho energie je využita k excitaci molekul či jejich rozbití na fragmenty. Sumárně lze radiolýzu vody zapsat rovnicí (1).



Primárně lze radiolýzu vody rozložit na dva konkurenční procesy: ionizaci (2) a homolytické štěpení (3). Při prvně jmenovaném ději vzniká volný elektron, proton a hydroxylový radikál.

Naproti tomu při homolytickém štěpení se molekuly vody rozkládají na dvě částice, mající každá po jednom nepárovém elektronu, zvané radikály.



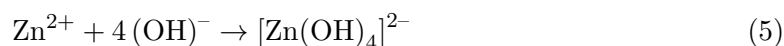
V době přibližně 10 ps se vzniklý elektron termalizuje, získává potřebnou energii k úniku z coulombovského pole H_2O^+ . Tento volný elektron se v čase asi 100 ns hydratuje a tím pádem stabilizuje. Vodíkové radikály jsou v silně zásaditém prostředí spotřebovávány za vzniku hydratovaných elektronů dle (4). Zásadité pH roztoku tedy podporuje reduktivní vlastnosti prostředí.



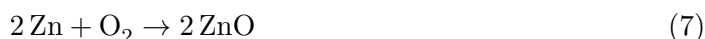
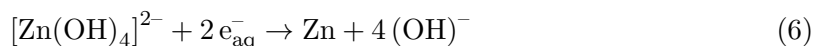
Stejně jako se rozkladné procesy probíhající následkem ozáření látky vysokoenergetickým ionizujícím zářením označují jako radiolýza, méně energetické UV záření vyvolává v ozařovaném prostředí děj zvaný fotolýza. Jak při radiolýze, tak při fotolýze vznikají stejná individua, ovšem zásadním rozdílem je jejich množství, přesněji řečeno jejich kvantový výtěžek; právě tento faktor hraje hlavní roli v odchylkách výstupů radiochemických a fotochemických experimentů.

V průběhu radiolýzy či fotolýzy vodných roztoků vzniká velké množství pro další procesy více či méně žádoucích individuí. Pro zajištění redukcujících podmínek je třeba odstraňovat z roztoku oxidační činidla, z nichž nejsilnější je $\text{OH}\bullet$. Z těchto důvodů se do roztoků přidávají tzv. vychytávače (scavengery). Z nejběžnějších vychytávačů $\text{OH}\bullet$ můžeme jmenovat např. isopropanol, tercbutanol, či mravenčany.

Předpokládá se, že ZnO vzniká z vodných roztoků Zn^{2+} solí následujícím mechanismem [3], [5]. Zinečnaté ionty se v bazickém prostředí srážejí za vzniku bílého $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Ten se v nadbytku $(\text{OH})^-$ rozpouští a vzniká jeho bezbarvý hydroxokomplex (rovnice 5).



V této formě jsou Zn^{2+} ionty redukovány (6) hydratovanými elektrony vzniklými dle (4) z radiolýzy, resp. fotolýzy vody. Vyredukované Zn atomy jsou velmi reaktivní, ihned reagují s kyslíkem (7), který je v roztoku rozpuštěn nebo vzniká disociací dalšího produktu rozkladu vody, peroxidu vodíku.

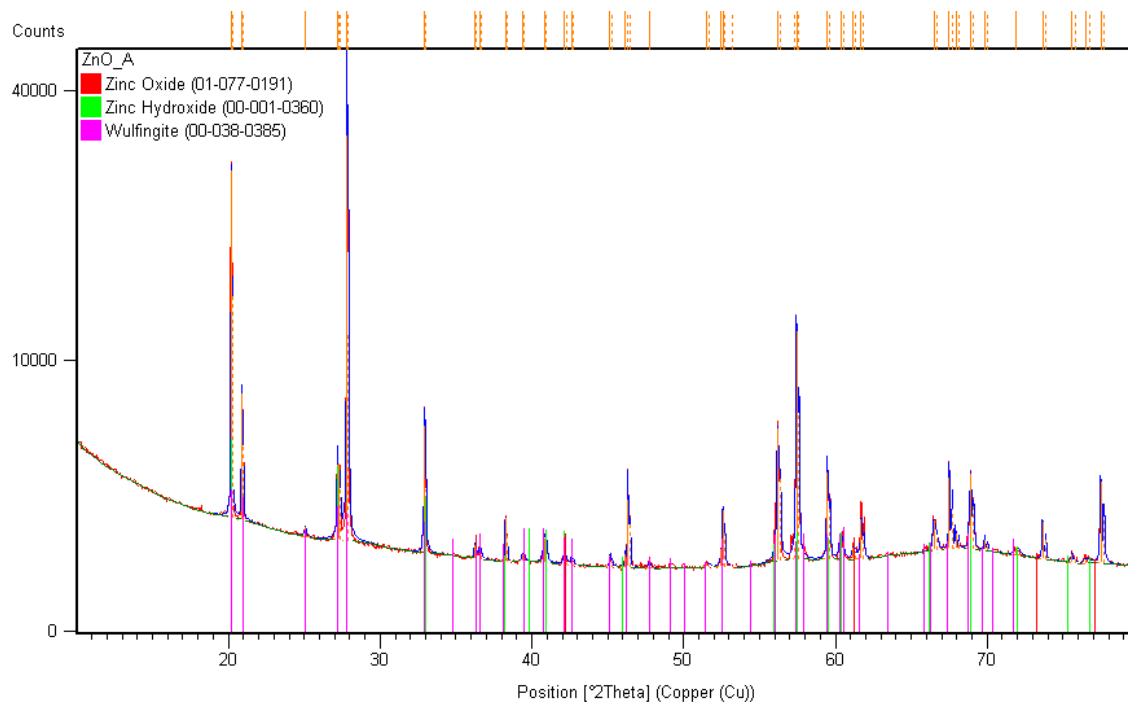


Na strukturu vzniklé pevné fáze má vliv přítomnost detergentů v roztoku. Efekt činidla cetyl-trimethyl-amonium bromid (CTAB) na strukturu připraveného ZnO byl zkoumán v pracích [5], [6]. Bylo zjištěno, že v přítomnosti CTAB mají krystaly pravidelnější strukturu a jsou větší. V jeho nepřítomnosti vznikaly za jinak stejných podmínek krystaly menší a o nižší kvalitě, nebo pouze kulové agregáty.

Příprava roztoků k ozařování: Nejprve bylo v 50 ml destilované vody rozpuštěno 0,72 g analyticky čistého $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Postupně bylo přidáno 10 ml čerstvě připraveného 5M NaOH a 0,8 g hexadecyl-trimethyl-amonium bromidu (CTAB). Roztok byl následně intenzivně míchán na magnetické míchačce po dobu asi 30 minut. Přibližně po deseti minutách od začátku míchání bylo do systému přidáno 15 ml isopropanolu (IPA). Připravené roztoky byly poté vystaveny záření, UV nebo gama dle prováděného pokusu. Vzniklá tuhá fáze byla odseparována na mikrofiltrační aparatuře a po promytí ethanolem sušena na vzduchu v laboratoři nebo v sušárně při teplotě maximálně 60 °C.

Výsledky/diskuze

První roztok byl ozařován laserem Nd:AYAG Brilliant při vlnové délce 266 nm po dobu 4 hodin. Pevná fáze byla po několika dnech stání v klidu separována. Jednalo se o okem viditelné lesklé těžké krystalky. Po jejich rozdrčení byla provedena XRPD analýza, její výsledky jsou na obrázku 1.

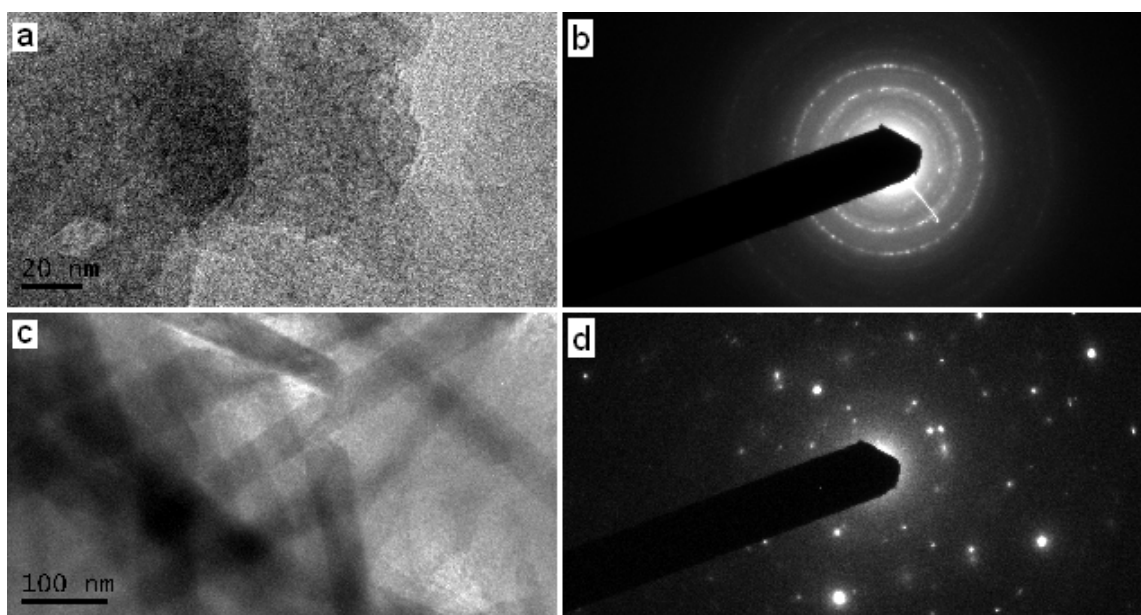


Obrázek 1: Difraktogram vzorku ozářeného laserem.

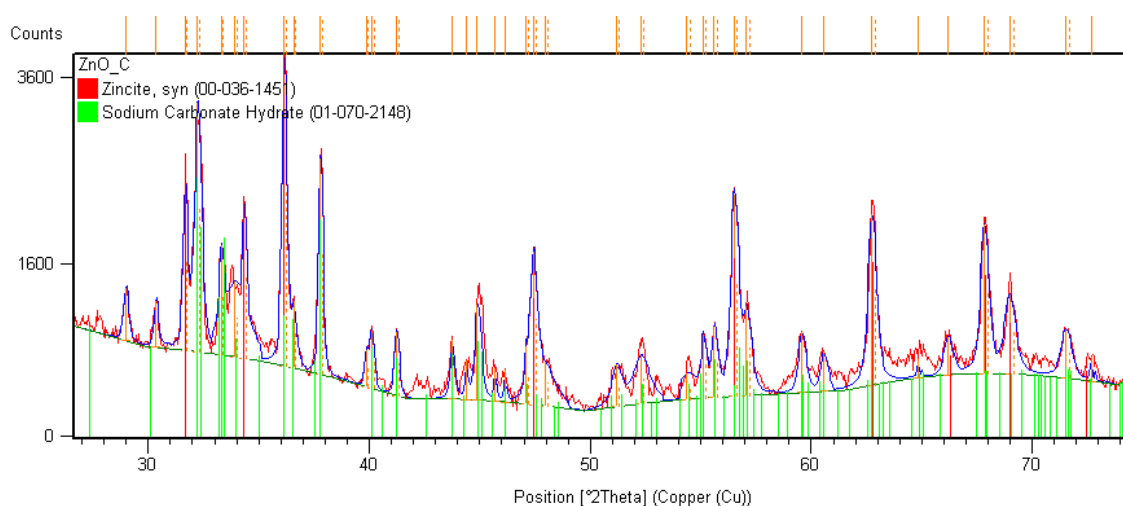
Ozařovaný roztok obsahoval zinečnaté kationty ve velmi bazickém prostředí, lze tedy předpokládat tvorbu hydroxidu $\text{Zn}(\text{OH})_2$, který se nejčastěji vyskytuje jako kosočtverečný wulfingit. Výsledkem rentgenové difrakční analýzy je fakt, že vzorek vzniklý laserovým ozařováním obsahuje především 3 fáze. Dle předpokladu o vzniku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ v daném prostředí je přítomen krystalický hydroxid zinečnatý hned ve dvou kosočtverečných krystalických fázích. Třetí, málo zastoupenou, avšak nepochybně přítomnou, fází je kubický ZnO.

Druhý roztok byl ozařován pomocí střednětlaké rtuťové výbojky UVH1016-16 (UV-technik Meyer) po dobu 6 hodin. Pevná fáze vzniklá z tohoto roztoku byla z důvodu malého množství separována odsátím většiny matečného roztoku a odpařením jeho zbytku. Z fotografií, které tvoří obrázek 2 lze usoudit, že vzorek je tvořen složitou směsí hrubozrného polykrystalického materiálu a amorfni fáze. To potvrzuje také difraktogram vzorku (obr.3). Odpařením matečného roztoku byl vzorek znečištěn, z čehož plyne velmi členitý difrakční profil. Rozbor vzorku ukázal, že kromě hexagonálního ZnO obsahuje také thermonatrit, monohydrát uhličitanu sodného prostorové grupy $Pca2_1$ (č. 29) kosočtverečné soustavy, který byl do vzorku zanesen patrně spolu s NaOH a nebyl odstraněn vzhledem k absenci promývání vodou při separaci.

Pro ozařování γ zářením ^{60}Co byly zvoleny dva systémy, z nichž jeden se od výše pop-



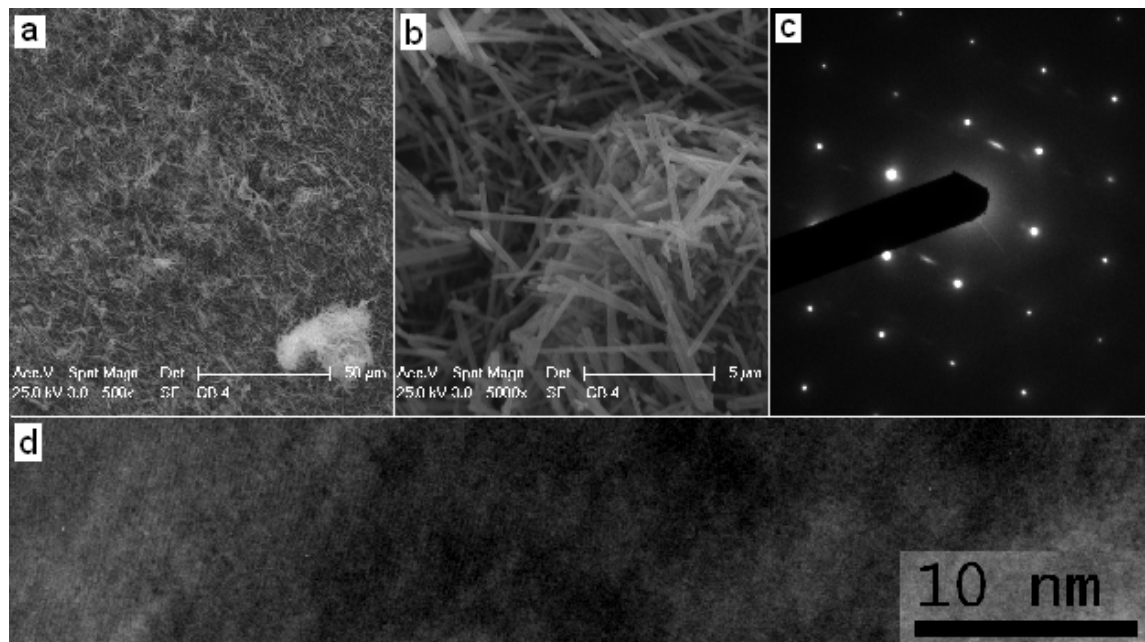
Obrázek 2: HRTEM snímky pevné fáze po ozařování UV lampou.



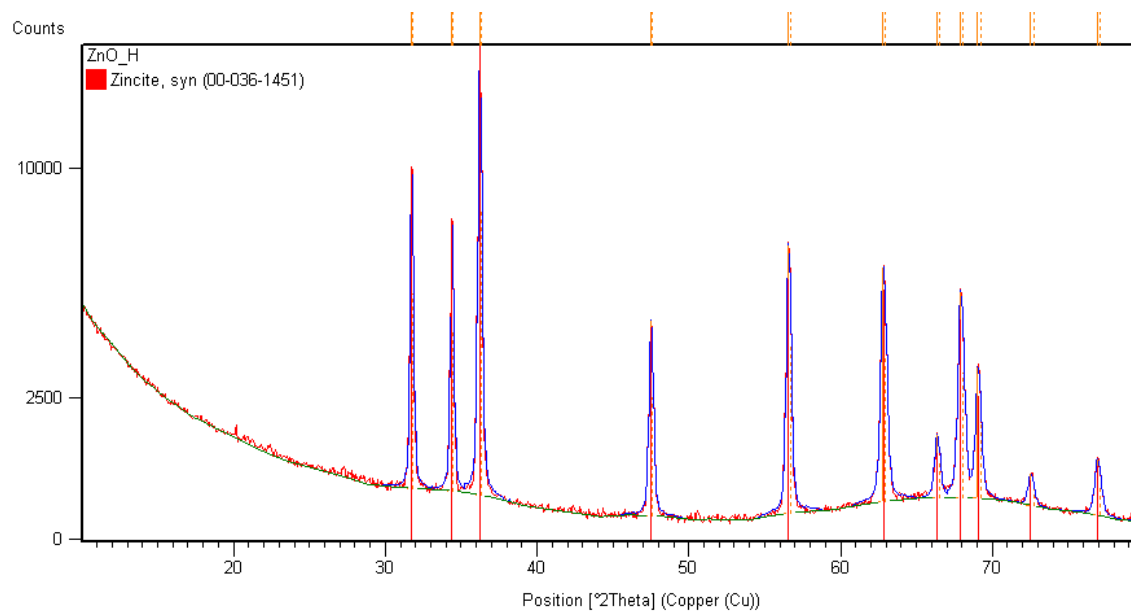
Obrázek 3: Difraktogram vzorku ozářeného UV lampou.

saného lišil nepřítomností činidla CTAB a druhý se s předchozími shodoval. Oba vzorky byly ozařovány po dobu zhruba 500 hodin, což odpovídá absorbované dávce 35 kGy. Vyloučená pevná fáze obou vzorků byla od pohledu vzájemně si velmi podobná a zrovň velmi odlišná od předchozích. V obou případech se jednalo o jehličkovité krystalky (obr.4a, b). Porovnáním snímků SEM bylo zjištěno, že krystalky vzniklé z roztoku obsahujícího CTAB jsou delší, užší a neshlukují se tak, jako krystalky pocházející z roztoku bez CTABu. Jednotlivé tyčinky vzorku obsahujícího CTAB jsou monokrystaly velmi dobré kvality, jak je vidět z obrázků 4c, d. Na posledně jmenovaném obrázku lze vidět širokou oblast dokonale

uspořádaných krystalových rovin. Z difraktogramů těchto dvou vzorků bylo zjištěno, že zatímco vzorek neobsahující CTAB byl jemně znečištěn wülfingitem, vzorek, který CTAB obsahoval, byl zcela čistý hexagonální ZnO (obr.5).



Obrázek 4: Krystalická fáze vzniklá z roztoku obsahujícího CTAB ozařováním v gamacelu – snímky SEM (a,b) a HRTEM (c, d).



Obrázek 5: Difraktogram krystalů vzniklých γ ozařováním roztoku obsahujícího CTAB.

Závěr

Krystalický produkt, který se vyloučil z roztoku ozářeného laserem byl tvořen převážně kosočtverečným $\text{Zn}(\text{OH})_2$, nicméně byl v něm potvrzen i kubický oxid zinečnatý. Fakt, že oxid zinečnatý byl v bazickém roztoku nalezen v množství na hranici detekce, souhlasí s předpoklady. Záření o vlnové délce větší než 250 nm nemá dostatečnou energii k přímé ionizaci vody, redukující species, i přes bazické prostředí, vznikají s velmi malými výtěžky.

V případě roztoku ozářeného na UV lampě vznikla složitá polykrystalická směs produktů, jejíž XRPD spektrum zahrnovalo též linie hexagonálního ZnO. Tato pozorování jsou opět vysvětlena vlastnostmi fotolýzy vody. Velká část výkonu střednětlaké Hg-výbojky náleží vlnovým délkám pod 250 nm, které s dostatečnou účinností vodu rozkládají, a v silně bazickém prostředí, jako bylo ve zkoumaném roztoku, vzniká redukující hydratovaný elektron s postačujícím výtěžkem. Vzniklý oxid zinečnatý je spolehlivě detekovatelný, avšak velmi znečištěný.

Pevná krystalická fáze, vznikající z obou roztoků ozářených zářením γ , je prakticky zcela čistý tyčinkovitý ZnO. Navíc se podařilo prokázat, že jehličky vzniklé z roztoku obsahujícího CTAB jsou monokrystaly s dokonale pravidelnou strukturou. Při radiolýze vody při velmi vysokém pH vzniká hydratovaný elektron s vysokým výtěžkem a v přítomnosti vychytávače je tvorba produktů, jež by znečišťovaly vznikající ZnO, potlačena. Výhodou radiolýzy je jednak nízká vlnová délka použitých fotonů, vysoká energie deponovaná v roztoku a také kontinuální, nikoliv pulzní režim ozařování jako v případě fotolytických experimentů. Není bez zajímavosti, že nanotyčinky ZnO vznikaly také v systému, v němž se CTAB nenacházel. Tyto krystaly však neměly pravidelný tvar, každý byl jinak široký a obecně se lišily od uniformních dlouhých tenkých tyčinek vyloučených z roztoku CTAB obsahujícího.

Reference

- [1] M. Sun, W. Hao, C. Wang, T. Wang, A simple and green approach for preparation of ZnO_2 and ZnO under sunlight irradiation, *Chemical Phys. Letters* 443, 2007, 342 – 346
- [2] D. Sebök, T. Szabó, I. Dékány, Optical properties of zinc peroxide and zinc oxide multilayer nanohybrid films, *Applied Surface Science* 255, 2009, 6953 – 6962
- [3] V. Čuba, T. Gbur, V. Múčka, M. Nikl, R. Kučerková, M. Pospíšil, I. Jakubec, Properties of ZnO nanocrystals prepared by radiation method, *Radiation Physics and Chemistry* 79, 2010, 27 – 32
- [4] M. C. Rath, Y. Sunitha, H. N. Ghosh, S. K. Sarkar, T. Mukherjee, Investigation of the dynamics of radiolytic formation of ZnO nanostructured materials by pulse radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry* 78, 2009, 77 – 80
- [5] Y. Hu, J. Chen, X. Xue, T. Li, Y. Xie, Room-temperature irradiation route to synthesize a large-scale single-crystalline ZnO hexagonal prism, *Inorganic Chemistry* 44, 2005, 7280 – 7282
- [6] U. N. Maiti, S. Nandy, S. Karan, B. Mallik, K. K. Chattopadhyay, Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted grown ZnO nanorods, *Applied Surface Science* 254, 2008, 7266 – 7271

Simulace difuze plynu v polymerní matrici

Jaroslava Fojtíková

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

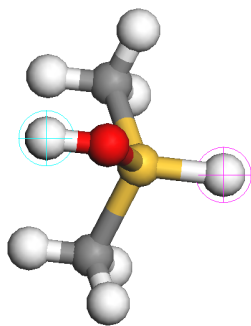
Abstrakt

V tomto článku je diskutován postup výpočtu difuzních koeficientů malých plynných molekul (O_2 , NH_3 , CH_4 , atd.) v polymerní matrici pomocí simulací molekulární dynamiky. Dále jsou popsány kontrolní mechanismy, tj. závislosti některých fyzikálních veličin (hustoty polymeru na délce lineárního řetězce), jejichž vývoj lze během simulací sledovat a usuzovat na správnost výpočtu. Simulace byly provedeny pro matrici nezesíťovaného polydimethylsiloxanu při teplotě 298 K a odhadnuté hustotě 0,98 g/cc.

Klíčová slova: molekulární dynamika; PDMS; difuzní koeficient; hustota

Úvod

Simulace pomocí molekulární dynamiky umožňují velmi přesně odhadovat difuzní koeficienty plynů v modelovaném polymerním materiálu (popř. určovat i jiné vlastnosti strukturního, statistického nebo dynamického charakteru), což je v dnešní době jedna z hodnotných informací hlavně pro vývoj nových polymerních obalových materiálů a separabilních membrán.



Obr. 1: Monomerní jednotka PDMS

Motivací pro vytváření simulací difuze různých druhů plynu v polydimethylsiloxanu (PDMS) je použití tohoto typu polymeru jako primárního obalu optických vláknových senzorů právě pro detekci plynů.

Výhodou molekulární dynamiky při řešení tohoto fyzikálního problému je její relativní jednoduchost výpočtu. Principem je totiž řešení „pouze“ vzájemných interakcí molekul a atomů a výpočet energetických příspěvků těchto interakcí. Do výpočtu se na základě Born-Oppenheimerovy aproximace nezahrnují interakce elektronů. Neřeší se tedy vlnové funkce elektronů nebo elektronové hustoty jako u *ab initio* metod, což nám výpočet zjednodušuje, ale zároveň nás omezuje jen na

určování takových vlastností materiálu, které s elektrony nijak nesouvisí.

Díky těmto aproximacím dostáváme menší počet rovnic a neznámých. Výpočet je tedy mnohem rychlejší a můžeme ho aplikovat i na víceatomární systémy, jakými jsou třeba polymery.

Mohlo by se zdát, že celá molekulární dynamika je založena pouze na principech klasické fyziky a nemá nic společného s kvantovou mechanikou. Nicméně důsledky kvantové mechanické výpočtů zde můžeme nalézt v podobě silových konstant nebo jiných hodnot, které se do výpočtu předem vkládají a dále se iterují na základě simulovaného vývoje modelu.

Polydimethylsiloxan (PDMS) patří mezi polymery s relativně nízkou teplotou přechodu do skelného stavu $T_g = 148 \text{ K}$ [1] a úspěšně se používá v mechanických a chemických senzorech a separabilních membránách. Jeho monomerní jednotka se skládá z jednoho atomu Si a O, na které jsou připojeny methylové skupiny (viz Obr.1).

Hustota polymeru obecně je závislá na průměrném počtu monomerních jednotek, popř. míře zesíťování polymeru. V těchto výpočtech vycházíme z hustoty $0,98 \text{ g/cc}$, která byla naměřena pro vysoce zesíťovaný polymer.[2]

Teorie

Obecně je difuze popsána pomocí Fickova zákona a řídicí silou tohoto fyzikálního procesu je koncentrační gradient plynu v polymeru. Výpočetní model však vychází z procesu tzv. self-difuze, kde jsou difuzní koeficienty počítány na základě pohyblivosti jednotlivých molekul plynu v polymerní matici.

V literatuře byl popsán princip difuze plyných molekul v polymeru pomocí přeskokového mechanismu. Jednou z hlavních vlastností polymerních materiálů je vytváření mikrodutinek (mikrokavit), ve kterých se nachází naabsorbovaný plyn. Čas od času se mezi mikrokavitami vytvoří malý kanálek, díky kterému dojde k přesunutí molekuly plynu. Ve chvíli, kdy se díky fyzikálnímu vývoji polymeru kanálek uzavře a molekula plynu se nemůže dostat do své původní polohy, je přeskok molekuly dokončen. Množství mikrokavit a mikrokanálek souhrně nazýváme volný objem polymeru (V_f). Jedná se o charakterizující veličinu typickou pro každý polymer, která je stejně jako difuzní koeficient závislá na teplotě.

Pokud se polymer nachází v okolí teploty T_g , vytváření kanálku klesne na minimum a k difuzi skoro nedochází. Naopak při vysoké teplotě může docházet i k několika přeskokům zároveň, mluvíme tedy o pohybu na velkou vzdálenost a takový difuzní pohyb v polymeru můžeme přirovnat k pohybu v kapalině.

Hlavní faktory, které proces simulace difuze ovlivňují, můžeme rozdělit do dvou skupin. První skupina se týká parametrů výpočtu, tedy podmínek, za kterých simulaci vytváříme. Nejdůležitější z nich je volba *force fieldu*. To je skupina semiempirických potenciálových funkcí, které umožňují počítat interakce mezi atomy a molekulami v modelu. V našem výpočtu používáme *force field* COMPASS, což je jeden z nejnovějších a nejpoužívanějších *force fieldů*.

Dále bychom před spouštěním simulace měli promyslet volbu délky simulace atomárního systému a také zvolenou velikost modelu. Oba tyto aspekty mají silný vliv na délku výpočetního času.

Fyzikální parametry ovlivňující difuzi a tedy hodnotu difuzních parametrů jsou: volný objem polymeru, jeho distribuce, hustota polymeru, okolní tlak a teplota, krystalinita polymeru, průměrná délka polymerních řetězců a jejich pohyblivost, míra zesíťování polymeru a také velikost penetrantů.

Všechny tyto parametry nám vytváření modelu zesložitějí. Nicméně pokud známe jejich průběh (např. z experimentálních dat) můžeme je využít jako kontrolu, zda při výpočtu postupujeme správně.

Jedním z kontrolních mechanismů je řešení závislosti hustoty lineárního polymeru na převrácené hodnotě počtu monomerních jednotek.

Jak bylo výše zmíněno, self-difuzní koeficienty jsou počítány na základě pohyblivosti

plynných molekul v polymeru a lze je vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (1)$$

kde N_α značí počet molekul plynu a $r_i(t)$ jsou polohy těchto molekul v čase. Prakticky to znamená vyvést hodnoty $\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$ do grafu v závislosti na čase, proložit je lineární funkcí a určit její směrnici. Tuto analýzu smíme provést pouze v případě, že stejný postup provedeme pro hodnoty v logaritmickém grafu a hodnota směrnice lineární funkce je přibližně jedna.[3]

Výsledky a diskuze

V prvním kroku jsme se v této simulaci zaměřili na kontrolování závislosti hustoty lineárního polymeru na převrácené hodnotě počtu monomerních jednotek. Z literatury víme, že funkce má lineární charakter a její extrapolací můžeme získat hustotu PDMS pro nekonečně dlouhý řetězec.

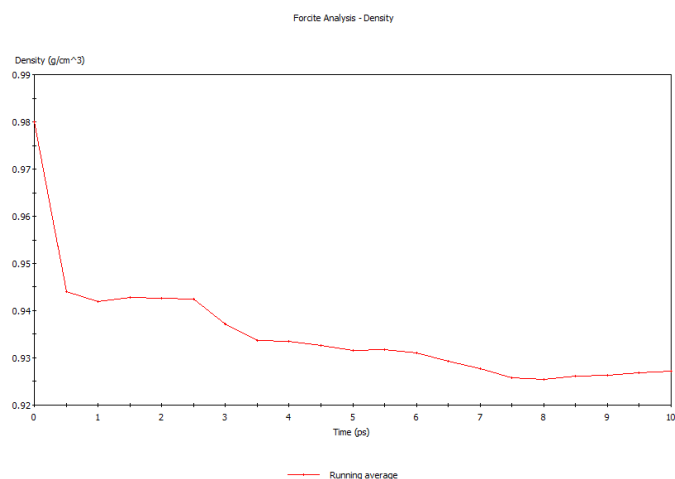
Nejprve jsme tedy pomocí modulu *Amorphous Cell* v programovém balíku *Material Studio* vytvořili polymerní matrice s deseti PDMS řetězci o různých délkách (4,6,8,20,50 monomerních jednotek) při hustotě 0,98 g/cc a teplotě 298 K. Model se vytváří na principu náhodné procházky a používá periodických okrajových podmínek, nebereme tedy v úvahu povrchové efekty.

Pro každou polymerní matici jsme pak sestavily postup výpočtu, který se skládal z několika kroků odrelaxování a konečného řešení dynamiky. Celý tento dynamický vývoj modelů byl prováděn pomocí modulu *Forcite Plus*. Odrelaxování jednotlivých polymerních matic se skládalo z geometrické optimalizace, relaxace pomocí algoritmu *Annealing* a spustění krátké dynamiky NVT (tj. fyzikální vývoj systému v čase za kontroly konstantního počtu částic N, konstantního objemu matrice V a konstantní teploty T, kontrolované Noseho termostatem).

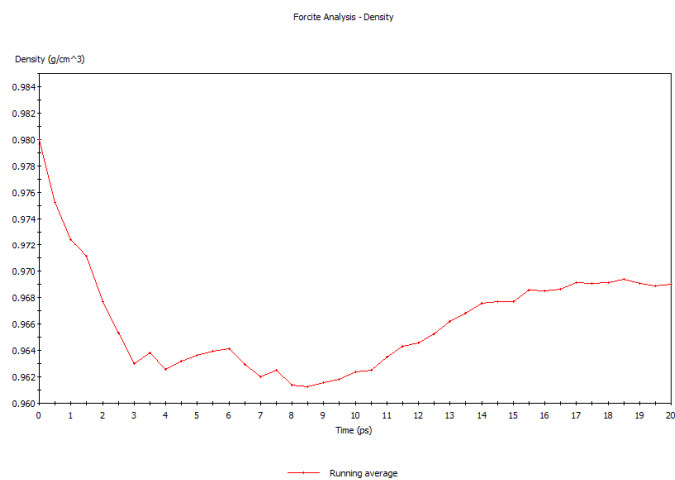
Nakonec byla u každé matrice provedena NPT dynamika při teplotě 298 K a tlaku 0,0001 GPa. Analýzou tohoto dynamického procesu pro každý polymer (rozděleno podle délky řetězce) jsme získali průběhy hustoty a také konečnou charakteristickou hodnotu, která je vázána na délku řetězce.

Jak je vidět na Obr. 2 a 3, pro krátké polymerní řetězce stačil pro ustálení hustoty polymeru mnohem menší reálný čas než u polymeru s 20 monomerními jednotkami.

Konečné hodnoty hustot bychom teď mohli vynést do výše zmiňovaného grafu, ověřit lineární závislost a extrapolací určit hustotu polymeru pro nekonečně dlouhý řetězec. Nicméně pro případ 50-merního řetězce je vývoj hustoty v čase zcela odlišný i pro volbu delšího reálného času. Takový vývoj nás vede k přehodnocení postupu výpočtu a porovnání závislosti hustoty PDMS na počtu monomerních jednotek s experimentálními hodnotami.



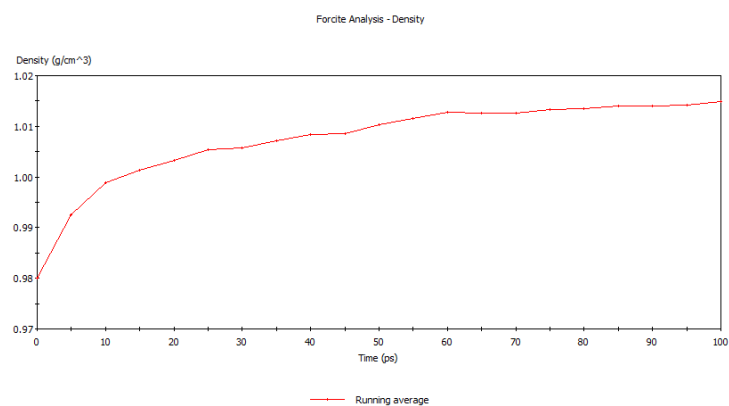
Obr. 2: Vypočítaný průběh hustoty PDMS pro 8-merní řetězce.



Obr. 3: Vypočítaný průběh hustoty PDMS pro 20-merní řetězce

Závěr

Při simulaci molekulární dynamiky pro výpočet difuzních koeficientů je důležité zvolit správný postup výpočtu. Nejprve je třeba mít celý systém dobře odrelaxovaný a vybrat vhodnou dynamiku (NVT, NPT, NVE, atd.) tak, aby nám případné kontrolní algoritmy (termostat, barostat, atd.) neovlivňovaly výslednou hodnotu. V tomto případě jsme zvolený postup výpočtu nejprve překontrolovaly na řešení závislosti hustoty polymeru na délce řetězce. U matrice složené z 50-merních řetězců jsme zjistili jiný průběh hustoty než u ostatních modelů. Konečná hodnota hustoty PDMS při vývoji ve 100 ps se ustálila na hodnotě vyšší, než je hustota vysoce zesíťovaného polymeru. V dalším kroku bychom měli porovnat tyto hodnoty s experimentálními daty, popřípadě přehodnotit postup výpočtu a volby výchozích parametrů (např. počáteční hustoty PMDS).



Obr. 4: Vypočítaný průběh hustoty PDMS pro 50-merní řetězce.

Reference

- [1] Löttersy, J.C., Olthuis, W., Veltink, P.H. and Bergveld, P. : „The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications“, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 7, (1997) 145–147.
- [2] Buenche, A.M. : „Interaction of Polydimethylsiloxanes with Swelling Agents“, *Journal of Polymer Science*, Vol. 15, (1955), 97-103.
- [3] Meunier, M. : „Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1,4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations“, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, (2005), 134906, 1-7.

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli doc. Ing. Ladislavu Kalvodovi CSc. za vedení mé práce a spoustu zajímavých připomínek k tomuto tématu.

SIMULATION OF CHEMICAL STABILITY OF UAM-069 AND ITS FRAGMENTS

Tomáš Koubský

Department of Solid State Engineering
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering
Czech Technical University in Prague

Abstract

The molecule UAM-069 and two of its degradation products were simulated by the DFT based computational method using DMol³ code as implemented in the Accelrys Materials Studio and the chemical stability of the ether oxygen atom was tested. The UAM-069 compound is used in the chemical treatment of high level nuclear waste. Mainly the stability against an electrophilic attack was tested. One of the simulated reagents shows promising properties for the future application. The simulation results were correlated with the known experimental results. The correlation was made mainly on the base of localization of the HOMO orbital.

Keywords: diglycolamides; extractant; chemical stability; ab-initio molecular simulation; density functional theory; electronic structure; DMol³

Introduction

After the long term gaining the nuclear energy only small amount of produced waste was recycled or reprocessed. Together with the effort to purify the principal fuel elements it is also possible to utilize the elements arisen as the waste from the standard thermal reactors. One of the strategies used for spent nuclear fuel management is the hydrometallurgical treatment of the high level liquid waste (HLLW) coming from PUREX process (recovery and purification of Pu from irradiated U and of ²³³U from irradiated Th) [10]. The first step consists of trivalent actinides [An(III)] and trivalent lanthanides [Ln(III)] co-extraction by DIAMEX process (DIAMide EXtraction), which removes most of the fission products. The second step, called SANEX process (Selective ActiNide EXtraction), is for the An/Ln group separation. The An and Ln are still able to be used as nuclear fuel, for example in the breeder reactors. In the DIAMEX process organic compounds (diglycolamides among others) are used as cation extractants in apolar solvents for their ability to create a complex with the An or Ln ions. The advantages of the diglycolamide (DGA) compounds are for example easy gasification by combustion, easy synthesis or strong extraction ability with An from HNO₃.

The DIAMEX process takes place in the solution of HNO₃ and an apolar solvent and the environment is exposed to high radiation field. The hydrolytic degradation of the reagents leads clearly to undesirable effects caused by decrease of concentration of the original extractant. Thus there is a need to develop versatile reagents capable of partitioning An and Ln under the hard conditions of HLLW.

The performance of the DIAMEX process includes the possible usage of the compound **1**¹ (*m*-xylylene-bis-diglycolamide, referred also as UAM-069²; for the chemical formula see the figure 1) [5]. This compound is interesting for its high distribution coefficients

¹The notation of the molecules is adopted from [5].

²Denotation used in the European Project ACSEPT.

for Eu and Am ($D_{Am} = 600$, $D_{Eu} > 1000$). For this reason it could be used as an extractant in the mentioned process. Unfortunately the main problem is its vulnerability to high radiation field and acidic environment.

The extraction process takes place in an acidic surrounding, which means high concentration of H^+ ions. Since the concentration of **1** is much lower than the concentration of HNO_3 , the main effect of the radiation is dissociation of the HNO_3 molecules and thus it leads again to higher concentration of H^+ . Therefore the main part of degradation is caused by an electrophilic (acidic) attack of hydrogen cations.

The degradation fragment **3** (see the figure 1) does not degrade with increasing the irradiation dose. Showing still high distribution coefficients ($D_{Am} = 313$, $D_{Eu} = 433$) in addition to being stable to radiation, this compound can be considered as a new efficient stable extractant. For the comparison of the chemical stability indicators we have chosen to simulate also the fragment **10** (see the figure 1) for its structural similarity to the **3**. Unlike the **3** its stability is lower. The experimental data (stability, distribution coefficients) were taken from [5].

The purpose of the simulations was to find such chemical stability descriptors that in some way explain and are conformal with the experimentally discovered information. The simulation of the selected compounds should be helpful to understand the reasons of the stability difference between the **1** and the **3**.

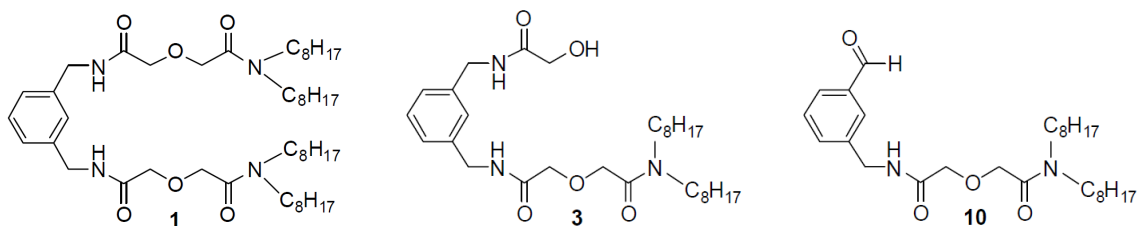


Figure 1: Chemical formulae of UAM-069 – *m*-xylylene-bis-diglycolamide (**1**), the prevailing degradation product (**3**) and the reference molecule (**10**)

Theory

The density functional theory (DFT) stands on the theorems of Hohenberg and Kohn (1965) – they tell us about determining some properties of a system of electrons uniquely by the ground state electron density and about possibility to define the system quantities as functionals of the density. The further Kohn-Sham ansatz (1965) provides the possibility to replace the difficult many-body system by an auxiliary independent non-interacting particle system in an external ‘effective’ potential and suggests the form of the energy functional. The inter-electronic interaction is included in the so-called exchange-correlation term. The desired ground state density is then calculated by an iterative process of solving the Kohn-Sham equations – the corresponding representation of Schrödinger equations for the system. The functional form is

$$E_{KS} = T[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{ll} + E_{xc}[\rho],$$

$T[\rho]$ is the kinetic energy of noninteracting electrons, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is the external potential due to the nuclei, $E_{\text{Hartree}}[\rho]$ is the electron repulsive energy and E_{ll} is the nuclei repulsive energy.

The last term, $E_{xc}[\rho]$, is the crucial exchange-correlation energy. [11]

Due to the presence of the electrophilic decomposition, we are going to investigate the regioselectivity of the decay by using the regioselective indicators referring to the loss of an electron. These are the electrophilic Fukui function, the negative extremes of the electrostatic potential (ESP), the local atomic charges, the chemical hardness and the density and localization of the highest occupied molecular orbital (HOMO).

The Fukui function was defined by Yang and Parr (1984) as the first derivative of the electronic density $\rho(\mathbf{r})$ by the number of the particles N (electrons). Since the N is an integer, the function is ill-defined and we obtain two one-side derivatives. The electrophilic Fukui function $f^-(\mathbf{r})$ is defined as the left derivative:

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{V(\mathbf{r})}^- = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}),$$

where the second identity results from the Maxwell relations and the potential $V(\mathbf{r})$ is constant. [4]

According to Yang and Parr [14], at the point of the highest $f^-(\mathbf{r})$, the molecule is most likely to lose an electron and therefore it describes the susceptibility to an electrophilic attack.

The volumetric ESP data are calculated in a standard way from the electron density:

$$\Phi(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}.$$

The Z_i and the \mathbf{r}_i are the charges and locations of the effective nuclei.

In the frontier molecular theory [8] it is expected that in a chemical reaction, high activity occurs between the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the one and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the other molecule. Consequently the presence of HOMO means the possibility of electron loss and thus the reactivity. The HOMO-density $\rho_N^{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$ is related to the $f^-(\mathbf{r})$ in the ‘frozen orbital approximation’ by the identity $f^-(\mathbf{r}) = \rho_N^{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$. [2]

The chemical hardness η was defined in 1983 by Pearson and expresses ‘the stability of electron distribution against the polarization’. [14] Within the limitations of Koopman’s theorem and in the finite difference approximation, we can set it to be proportional to the HOMO-LUMO gap ($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) [12]. The important sense of chemical hardness for us is that it acts as an identifier of the indicators’ priority. According to [4], in the ‘charge-controlled’ reactions (reactions of hard acids and hard basis), the ESP acts as a primary indicator of the chemical stability before the HOMO-density and $f^-(\mathbf{r})$.

Computational results

All calculations have been performed using DMol³ code [1] as implemented in Accelrys materials Studio v5.0.1 and v6.0.0. The generalized gradient approximation (GGA) with BLYP [9, 3], PBE [13] and RPBE [6] exchange-correlation functionals are selected in the DFT calculations. The convergence criteria for geometry optimization were 10^{-6} Ha, 10^{-5} Ha/Å, 10^{-4} Å and 10^{-5} Ha for the energy, force, displacement, and selfconsistent field (SCF) density, respectively. DMol³ utilizes a basis set of numeric atomic functions,

which are exact solutions to the Kohn-Sham equations for the atom. The basis set of double numerical plus polarization (DNP) was used throughout the study.

Relatively high HOMO-LUMO gap of all the three incorporated molecules (more than 0.1 Ha) chooses the ESP to be the primary stability descriptor. As we can see from the ESP isosurface of **1** (figure 2), the negative values are concentrated on the ether and the two carbonyl oxygen atoms. Then the electrophilic reaction is most likely to take place at the area of the three oxygen atoms or somewhere in the band between them. The results are consistent for the three incorporated XC-functionals.

The quantitative results can be obtained from the local values of atomic charges. These are computed by the Mulliken population analysis (MPA). Here, all the oxygen atoms still carry the high negative charge compared to the neighbouring atoms. The extreme charges are located on the ether atoms (table 3). We can conclude that the ESP as the primary indicator of chemical stability, with the support of MPA atomic charges, points at the ether oxygen to react with the attacking electrophile.

Unfortunately, the ESP isosurface of the relevant area of **3** and **10** together with the MPA atomic charges of the relevant oxygen atoms shows no significant differences from the results of **1**. Therefore we proceed to the ‘second approximation’ and analyse the secondary descriptors.

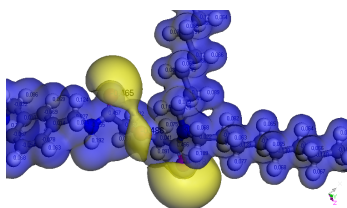


Figure 2: ESP isosurface of **1** (isovalue = 0.03 Ha electron⁻¹, positive values by blue, negative by yellow color, BLYP)

Figure 3: The MPA atomic charges (e) for BLYP for the **1**, **3** and **10**

	1	3	10
carbonyl ₁	-0.473	-0.488	-0.49
ether	-0.516	-0.545	-0.556
carbonyl ₃	-0.490	-0.483	-0.483

Briefly summarizing the results of the electrophilic Fukui function as a secondary descriptor, we can say that altogether the results of **1** correspond well to the results of ESP with the very slight differences between the functionals. Unfortunately, due to the very similar results for the **3** and **10** it cannot be connected to the experimentally observed reality either.

The results of HOMO appear to be more interesting. The HOMO of **1** is localized in the area of ether, carbonyl and amide (figure 4). This does not exclude the reactivity of the ether atom. Overall it agrees with the conclusion about the presence of a reactive band carbonyl–ether–carbonyl. The qualitative outcome was consistent for the three functionals.

In the case of **3**, it is not so clear. The results are different for the particular XC-functionals. The common phenomenon of all of them is the tendency to delocalization. (See the results for BLYP in the figure 5.) The effect of delocalization, common for all of the functionals, can be surely interpreted according to frontier molecular theory as the decreasing of the reactivity. The reactivity decreases in the area mentioned in connection with the **1**.

For the reference molecule **10** the results are again consistent for the employed XC-functionals, as for **1**. The HOMO is localized in the relevant region. The results of BLYP (figure 6) are completely identical with the results for **1** with no differences for the other

functionals. It follows that the reactivity indicated by the HOMO density should be analogous to **1** – which agrees with the experiment. Therefore, in comparison with the reference molecule, we can support the distinction (and higher stability) of **3**.

Generally speaking, the simulation of **1** supports the experimental results mainly in the sense of the electrostatic potential and the Mulliken population analysis of atomic charges with agreement of the HOMO localization.

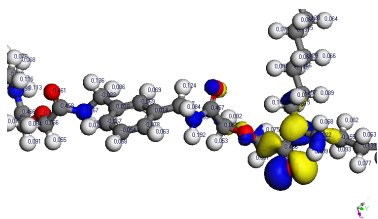


Figure 4: HOMO isosurface of **1** at the isovalue $0.03 e\text{\AA}^{-3}$, BLYP

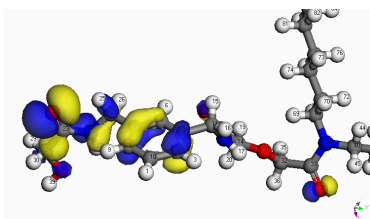


Figure 5: HOMO isosurface of **3** at the isovalue $0.03 e\text{\AA}^{-3}$, BLYP

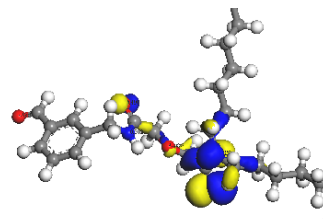


Figure 6: HOMO isosurface at the isovalue $0.03 e\text{\AA}^{-3}$ for the compound **10**, BLYP

Conclusion

For the UAM-069 compound (**1**) and the fragments **3** and **10**, various chemical and electrostatic properties were investigated. According to the experiment, the local stability of the ether oxygen atom in the compounds **1** and **3** is different. Behavior of the ether group in the mentioned compounds was simulated by the computational DFT methods.

The electrostatic potential supports the observed properties of **1** but brings no significant changes for stability of **3** against **1** and consequently does not agree with the reality. The MPA gives affirmative results.

In contrary to **1**, the HOMO results showed the orbital charge density scattered across the molecule **3**. This corresponds with the lower preferences of the reactivity at the location of the ether oxygen. Unfortunately, the calculated results were not the same for all the three tested functionals. These results were supported by the reference fragment **10**.

The fragment **3**, being more stable against radiolysis than **1** but still keeping relatively high values of the distribution coefficients could be further investigated as a future effective extractant in the DIAMEX process, as was proposed.

It is apparent that in case of the compound **1** the situation is clearer and the calculated results can be relatively well correlated to the experimental observations. A more complex set of calculated results is found in case of **3**. The MPA and ESP indicators (that have been found as promising tools in case of **1**) fail and the spatial distribution of HOMO only seems to support the experimental findings. It is rather likely that a sequence of transient states (of which we only observe the final structures) must be considered and evaluated in calculations to get estimate of realistic decomposition pathways of the compound **1** and balance of the end products.

The further research effort will be primarily aimed to support the results by using other computational methods, such as the hybrid exchange-correlation functionals (B3LYP) or Gaussian basis orbitals (Gaussian Software). In addition, the molecular dynamics simulation using force-field methods can be used to reveal additional geometry conformation of involved molecules.

References

- [1] Accelrys Software inc., 2009, *Materials Studio online help, Release 5.0.1: DMol3*, Accelrys Software Inc., San Diego.
- [2] Anderson, J. S. M., Melin, J., Ayers, P. W., 2007, Conceptual Density-Functional Theory for General Chemical Reactions, Including Those That Are Neither Charge- nor Frontier-Orbital-Controlled. 1. Theory and Derivation of a General-Purpose Reactivity Indicator, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(2), 358-374.
- [3] Becke, A. D., 1988, A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 88(4), 2547.
- [4] Chattaraj, P. K., 2009, *Chemical Reactivity Theory: a density functional view*, CRC Press, Boca Raton.
- [5] Galán, H., Murillo, M. T., Sedano, R., Núñez, A., de Mendoza, J., González-Espartero, A., Prados, P. 2011, Hydrolysis and Radiation Stability of m-Xylylene Bis-diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC-APCI⁺. *European Journal of Organic Chemistry*.
- [6] Hammer, B., Hansen, L., Nørskov, J., 1999, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B*, 59(11), 7413-7421.
- [7] Koubský T., 2011, *Simulation of chemical stability of organic molecules*, FNSPE Czech Technical University in Prague, Prague (bachelor's thesis).
- [8] Leach, A. R., 2001, *Molecular modelling: principles and applications* (Vol. 2), Prentice Hall, Harlow.
- [9] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron, *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
- [10] Manchanda, V. K., Pathak, P. N., Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview, *Separation and Purification Technology*, 35(2), 85-103.
- [11] Martin, R. M., 2004, *Electronic Structure: basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, New York.
- [12] Pearson, R. G., 2005, Chemical hardness and density functional theory, *Journal Of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [13] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
- [14] Yang, W., Parr, R. G., 1985, Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82(20), 6723-6.

Acknowledgement

I am very thankful to the supervisor of my Research Project Doc. Ladislav Kalvoda.

The work was performed within the European Projec ACSEPT.

Computational results obtained using software programs from Accelrys Software Inc. Ab-initio calculations performed with the DMol³ code within the Accelrys Materials Studio software using BLYP, PBE and RPBE exchange-correlation functionals.

Využití reflektanční anizotropické spektroskopie pro studium růstu kvantových teček metodou MOVPE

Markéta Zíková^{1,2}, Alice Hospodková², Jiří Pangrác², Jan Vyskočil²

¹ *Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 110 00, Praha 1*

² *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, Cukrovarnická 10, 162 00, Praha 6*

Abstrakt

Článek je zaměřen na popis metody reflektanční anizotropické spektroskopie, která je velmi užitečným nástrojem pro in-situ sledování přípravy kvantových teček metodou epitaxe z organokovových molekul z důvodu absence požadavků na vakuum v reakční komoře aparatury. Pomocí této metody je možné sledovat formování kvantových teček, optimalizovat růstové parametry jako množství deponovaného InAs a čekací dobu potřebnou k tvorbě kvantových teček nebo přímo sledovat zabudování jednotlivých prvků do vrstev, například In do InAs nebo Sb do GaAsSb. Metoda nabízí měření ve třech různých módech, které se využívají podle požadavku na časové rozlišení spektra.

Klíčová slova: kvantová tečka; reflektanční anizotropická spektroskopie; MOVPE

Úvod

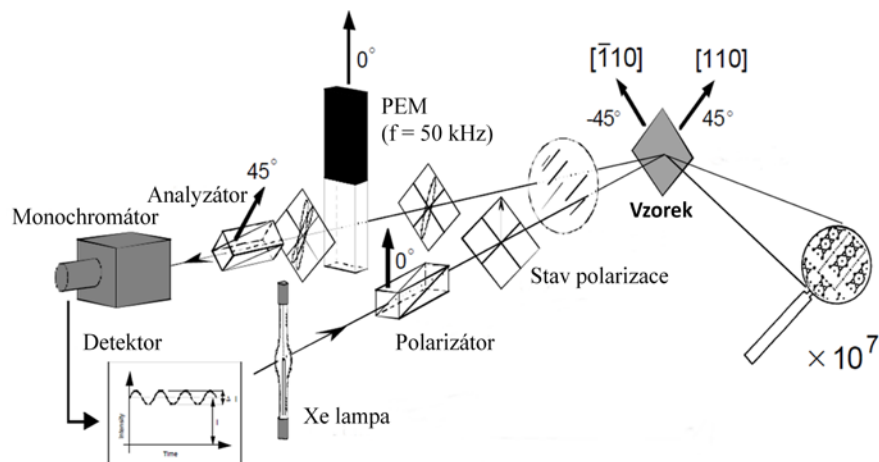
Studium růstu kvantových teček (Quantum Dot, QD) je velmi důležité pro pochopení procesů, které probíhají během jejich epitaxní přípravy. Metoda reflektanční anizotropické spektroskopie (Reflection Anisotropy Spectroscopy, RAS) je jedním z mála in-situ nástrojů pro sledování růstu epitaxních vrstev připravených metodou epitaxe z organokovových molekul (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, MOVPE). Její největší výhoda spočívá v tom, že při měření nevyžaduje v reakční komoře vakuum, jak je tomu u většiny měřicích technik (např. různé typy difrakce apod.). Tato vlastnost vyplývá z fyzikální podstaty metody měření rozdílu reflektancí ve dvou navzájem kolmých směrech. Tímto způsobem lze pozorovat děje na povrchu připravovaného vzorku, například tvorbu kvantových teček, přítomnost india nebo antimonu a dokonce i kvalitu připravených vrstev.

Teorie/experiment

Metoda RAS je založena na měření rozdílu reflektancí v krystalografických směrech [-110] a [110], díky jehož oscilacím můžeme s dobrou přesností určovat rychlost růstu, tloušťku - citlivost dokonce menší než jedna monovrstva (Monolayer, ML) i složení vrstev ze sledování povrchu vzorku a elektrických polí vzniklých dopováním. Základní princip metody popisuje vzorec

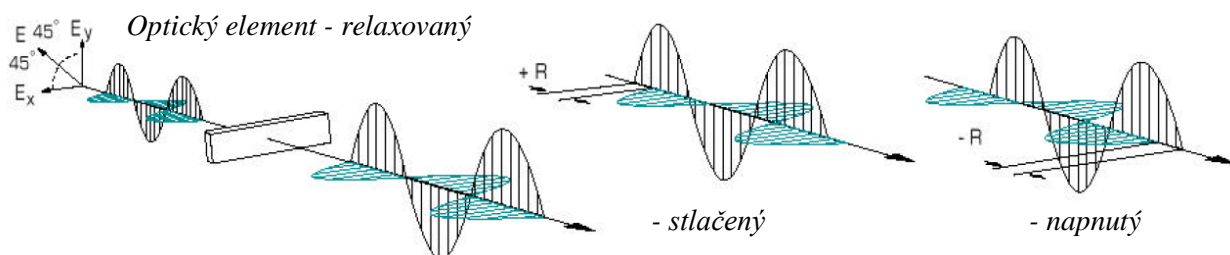
$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_{[-110]} - r_{[110]}}{r_{[-110]} + r_{[110]}} , \quad (1)$$

kde r s příslušným indexem značí reflektanci v daném krystalografickém směru. Schéma experimentálního uspořádání je znázorněno na obr. 1.



Obr. 1: Experimentální uspořádání RAS aparatury [1]

Světlo nejprve prochází polarizátorem, kde se lineárně polarizuje s úhly $\pm 45^\circ$ vzhledem ke krystalografickým osám vzorku $[-110]$ a $[110]$. Pokud se pro tyto dvě osy reflektance liší, vznikne po odražení od povrchu obecně elipticky polarizované světlo, které charakterizujeme pomocí fotoelastického modulátoru (Photoelastic Modulator, PEM) a analyzátoru. V PEM vzniká fázový rozdíl mezi dvěma složkami procházejícího paprsku v závislosti na jejich poloze k hlavní ose PEM – kolmá složka prochází beze změny, rovnoběžná složka je zpožděna a vzniká fázový rozdíl. Dvojlom je způsobený pnutím při piezoelektrickém efektu, de facto se tedy jedná o fotoelastický jev. Vznik fázového zpoždění je znázorněn na obr. 2.



Obr. 2: Vznik fázového zpoždění v PEM [1]

Hlavní osa PEM je paralelní ke směru lineární polarizace vstupujícího svazku, osa analyzátoru je natočena o 45° vzhledem k hlavní ose PEM. Po průchodu všemi komponentami schématu je světlo spektroskopicky detekováno a je měřena jeho intenzita. Touto metodou pozorujeme pouze povrch, který je anizotropní - vliv izotropního objemu se v konečném signálu vyruší.

Měření může probíhat v několika různých módech: časově rozlišený (měření na jedné určité energii, časové rozlišení 1 s - vhodné pro pozorování formování QD), spektroskopický (měření v širokém intervalu energií, časové rozlišení 30 - 60 s - vhodné pro komplexní pozorování přípravy vzorku) a tzv. colorplot (prakticky se jedná o spektroskopický mód, kdy jsou jednotlivá spektra spojena do celkové mapy růstu).

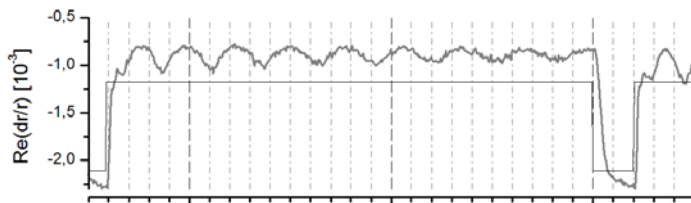
Všechna in-situ měření probíhala na MOVPE aparatuře Aixtron 200 ve FZÚ AV ČR, v.v.i.

Výsledky/diskuze

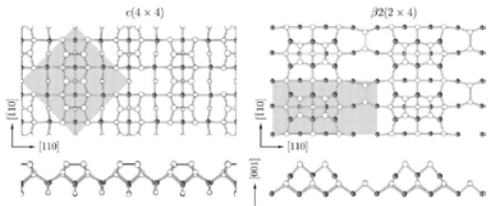
Metodou RAS je možné sledovat několik různých mechanismů a dějů, které se promítají do finální kvality připraveného vzorku. Využití metody je opravdu široké, proto budou níže popsána ta nejdůležitější měření, která RAS umožňuje a která jsou využívána v naší laboratoři.

a) Sledování monovrstevných oscilací GaAs

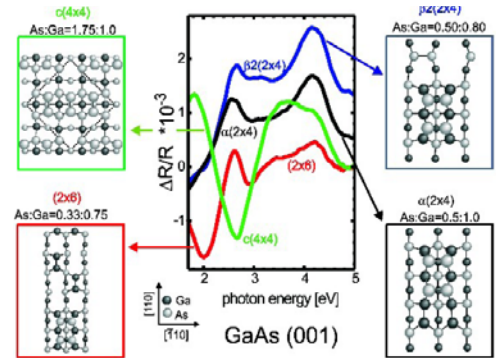
Při ostrůvkovém módu růstu dochází během zarovnávání jedné ML GaAs k oscilacím signálu RAS na energii 2,65 eV. To je způsobeno odlišnými povrchovými rekonstrukcemi, které se během růstu střídají. Při vzniku ostrůvků dochází k desorpci arsenu na hranách - povrchová rekonstrukce se blíží k $\beta 2(2 \times 4)$. Při zarovnání vrstvy se arsen více zabuduje a vrstva změní svou povrchovou rekonstrukci blíže k $c(4 \times 4)$. Obě rekonstrukce jsou znázorněny na obr. 3. Původ oscilací je pak jasně patrný z obr. 4, kdy na měřicí energii fotonu 2,65 eV má RAS signál rekonstrukce $c(4 \times 4)$ minimum a $\beta 2(2 \times 4)$ nabývá vysoké hodnoty, což je způsobeno různou orientací arsenových dimerů - střídání rekonstrukcí během růstu způsobuje oscilace a jejich počet odpovídá počtu připravených ML, viz obr. 5.



Obr. 5: Monovrstevné oscilace růstu GaAs



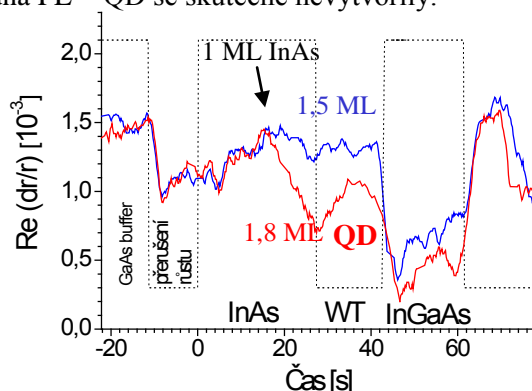
Obr. 3: Povrchové rekonstrukce GaAs [2]



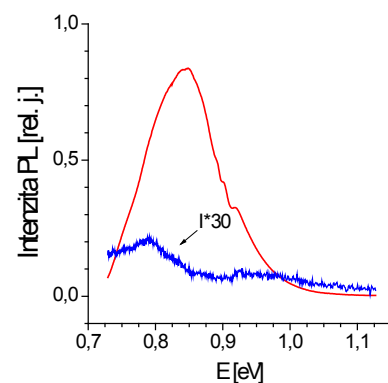
Obr. 4: RAS spektra jednotlivých povrchových rekonstrukcí GaAs [3]

b) Optimální množství InAs pro tvorbu QD

Růst QD je nejvýhodnější pozorovat v časově rozlišeném módu měření, protože se jejich tvorba při samouspořádání pohybuje řádově v jednotkách vteřin, což by v ostatních módech nebylo rozlišitelné. V tomto případě byla pro měření zvolena energie 4,2 eV. Ze změřeného signálu lze velmi dobře odhadnout tloušťku InAs vrstvy, ze které se QD formují. Pro 1 ML dosáhne signál maxima a ze znalosti doby deponování materiálu již není problém odečíst tloušťku vrstvy - pro modrou křivku přibližně 1,5 ML, pro červenou 1,8 ML. Pro formování QD je typický nárůst a poté pokles signálu během čekací doby (Waiting Time, WT), ke kterému v případě modré křivky nedochází, protože 1,5 ML není dostačující množství InAs. Pro 1,8 ML InAs se QD vytvoří, jak je možné vidět z typického průběhu signálu. Správnost úvah lze lehce ověřit pomocí fotoluminiscenčních (Photoluminescence, PL) spekter - pro červenou křivku (vytvořené QD) je dosažena energie 0,85 eV, pro modrou křivku není pozorována žádná PL - QD se skutečně nevytvořily.



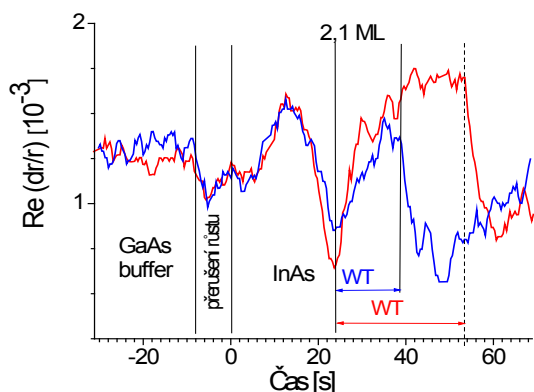
Obr. 6: Záznam RAS spektra pro optimalizaci tloušťky InAs vrstvy



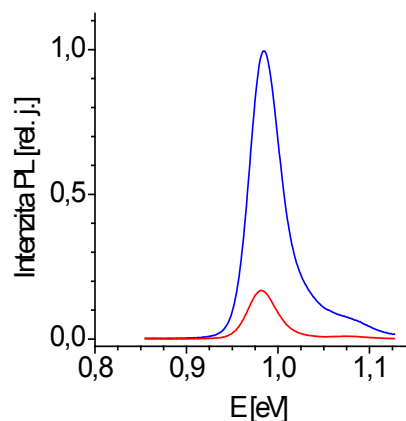
Obr. 7: PL spektra vzorků s odlišným množstvím InAs

c) Optimalizace čekací doby potřebné k tvorbě QD

Pro růst QD je optimální množství deponovaného InAs v intervalu 1,8 ML - 2,1 ML. Dalším faktorem ovlivňujícím vlastnosti QD je WT. Záznam signálu v časově rozlišeném módu (energie 4,2 eV) je na obr. 8. Rozdíl mezi vzorky spočívá v různých délkách WT - 14 s pro modrou křivku, 30 s pro červenou křivku. Z průběhu signálu je zřejmé, že pro 14 s došlo k vytvoření QD (charakteristický nárůst a pokles signálu), avšak 30 s je pro tvorbu QD příliš dlouhá doba a nastupuje efekt shlukování QD do větších objektů, které již nevykazují PL (proces ostwaldova zrání). Předpoklady z RAS se potvrdily při měření PL, kdy vzorek s kratší WT má mnohem intenzivnější PL než vzorek s dlouhou WT, jak je možné vidět na obr. 9.



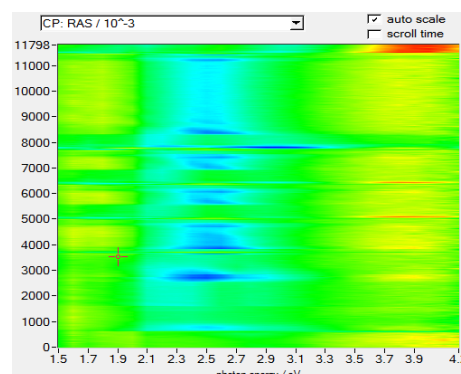
Obr. 8: Záznam RAS spektra pro optimalizaci WT



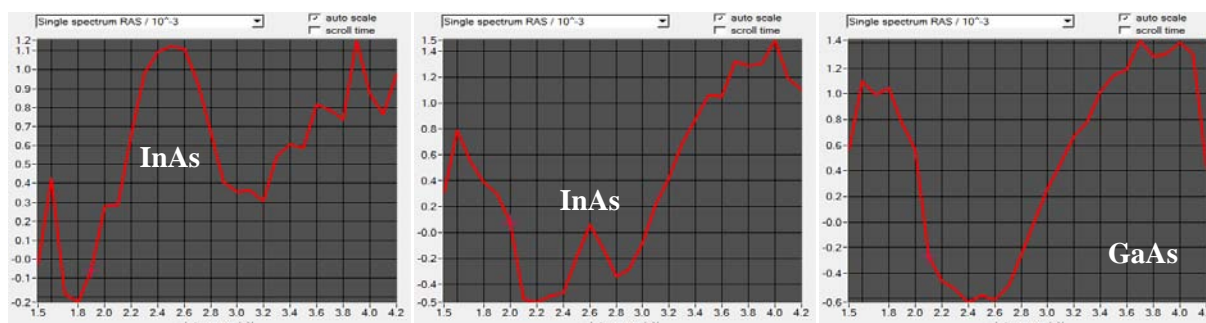
Obr. 9: PL spektra vzorků s odlišnými WT

d) Zabudování india

Pro sledování zabudování india do InAs je výhodné používat mód měření colorplot, ve kterém je zaznamenán celý vývoj přípravy vzorků na širokém rozsahu energií. Na druhou stranu nelze tímto způsobem přímo sledovat formování QD. Celkový záznam je na obr. 10. Program vyhodnocení umožňuje zobrazit jednotlivé řezy pro jednotlivé časy, ze kterých je poté zřetelně vidět, co se děje s indiem během růstu - přítomnost india vykazuje signál na přibližně 2,5 eV. Při vypouštění příslušných metalorganik RAS signál na této energii vzroste, což značí přítomnost In na povrchu vzorku.



Obr. 10: Celkový záznam RAS signálu (colorplot)

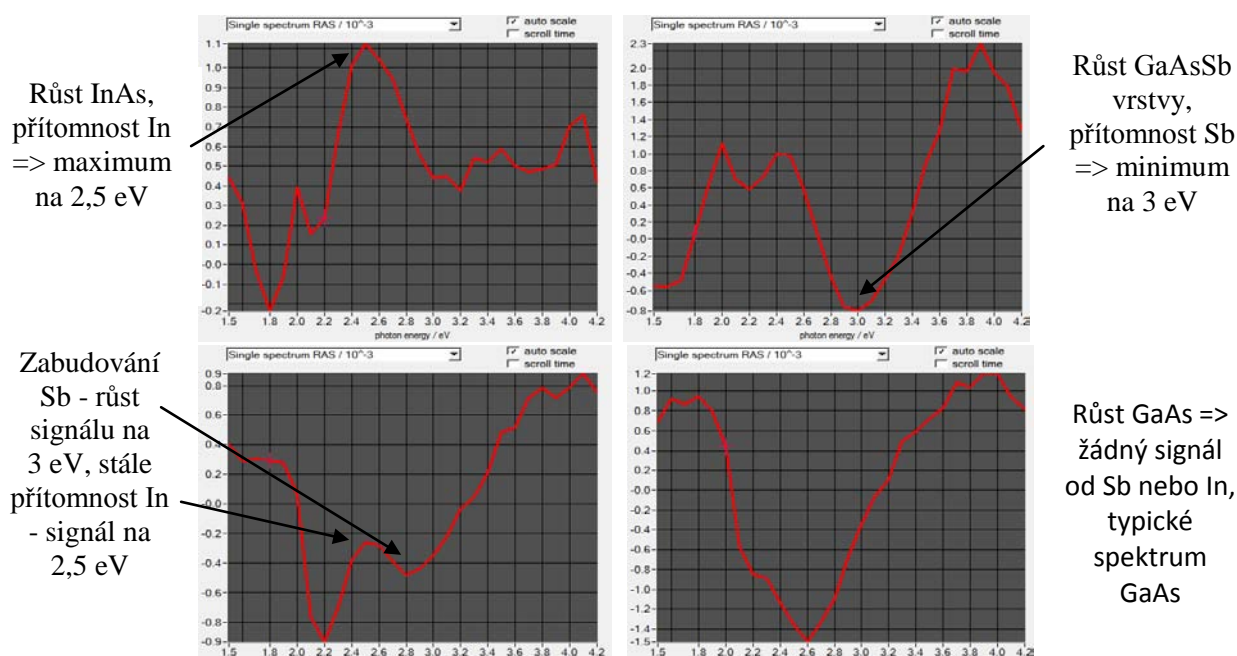


Obr. 11: Časový průběh zabudování In při růstu QD překrytých GaAs

Po deponování InAs vrstvy a uplynutí WT jsou InAs QD překryty GaAs, In je zabudováno do struktury a signál rychle klesá. Při úplném zakrytí InAs gallium arsenidem není na 2,5 eV žádný signál od In - veškeré je zabudováno ve struktuře. Tímto způsobem lze tedy přímo vyhodnotit, ve které fázi se indium zabuduje do struktury a nevyskytuje se na povrchu, viz série řezů na obr. 11.

e) Překryv QD pomocí GaAsSb

Stejně jako lze sledovat průběh zabudování india do struktury, je možné sledovat stejný proces pro antimon. Přítomnost Sb na povrchu vrstev lze rozeznat podle charakteristického minima na 3 eV. Celý průběh růstu GaAsSb vrstvy překrývající InAs QD je znázorněn na sérii na obr. 12. I v tomto případě je zajímavé sledovat vývoj přítomnosti india. Během překrývání QD GaAsSb vrstvou dochází k částečnému rozpouštění QD, což dokazuje přítomnost In na epitaxním povrchu. Přítomnost Sb však brání zabudování In do struktury, k zabudování In totiž dochází až při růstu GaAs (ne během růstu GaAsSb). Celkový colorplot je stejný jako v předchozím případě (viz obr. 10), neboť se jedná o tentýž vzorek, na kterém byly připraveny různé typy vrstev.



Obr. 12: Časový průběh růstu InAs QD překrytých GaAsSb a GaAs - zabudování In a Sb

Závěr

Metoda RAS se při MOVPE růstu QD osvědčila jako jedna z nejužitečnějších in-situ pozorovacích metod. Pomocí tohoto měření je možné pozorovat růst jednotlivých ML GaAs a následně odvodit rychlost růstu, určit optimální množství InAs a optimalizovat čekací dobu. Velkým přínosem je možnost sledování procesů zabudování jednotlivých prvků (In, Sb), což umožňuje vytvořit si představu o probíhajících mechanismech přípravy jednotlivých vrstev.

Reference:

- [1] Aspnes et al.: Application of reflectance difference spectroscopy to molecular-beam epitaxy growth of GaAs and AlAs, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 1988, 1327-1332
- [2] J. Vyskočil: Reflektanční anizotropická spektroskopie A^{III}B^V MOVPE struktur: disertační práce, Praha, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2009. 78 s.: il. Vedoucí práce Eduard Hulicius.
- [3] W. Richter: In-situ observation of MOVPE epitaxial growth, Appl. Phys. A 75, 2002, 129-140

Poděkování

Tato práce byla podpořena GAČR projektem P102/10/1201, výzkumným programem Fyzikálního ústavu AVOZ 10100521 a vědeckým programem MŠMT-LNSM pro podporu velkých infrastruktur VVI.

TYPE-II QUANTUM DOT HETEROSTRUCTURES

Jana Kubištová

Department of Solid State Engineering
Faculty of Nuclear Physics and Physical Engineering
Czech Technical University in Prague

Abstract

Covering the InAs/GaAs quantum dots (QDs) by a $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ strain reducing layer (SRL) changes the structure parameters in several ways. Generally, it conserves the size, shape, and aspect of QDs by reducing the strain, which enables to achieve higher emission wavelengths. In addition, the SRL modifies the electrons and holes wavefunction overlap; for $x > 0.15$, the holes are localized in the SRL (so called type-II confinement) [1], which improves the luminescence red shift.

We have studied the influence of the growth parameters (especially the gradient of Sb in GaAsSb SRL) on the type-II confinement and on the photoluminescence (PL) features of the QD samples. Decreasing or constant Sb rate during the QD overgrowth was found to be crucial for the successful type-II structure growth.

Key words: InAs; GaAs; GaAsSb; quantum dot; MOVPE

1 Introduction

Semiconductor quantum dot (QD) heterostructures offer a wide-spread usage for electronic and optoelectronic applications. Thanks to their discrete (atomic-like) energy level [1, 2, 3] and high electron-hole wavefunctions overlap, the evinced photoluminescence may be red-shifted up to 1300 and 1550 nm (O-band), which are the regions of lowest attenuation in silica fibres. Depending on the preparation and compositions, several advanced devices might be developed, operating in the O-band, such as laser diodes, detectors, amplifiers, solar cells, single-photon sources and quantum information procesors [4, 5]. The advantage of QD-based (opto)electronic devices compared to devices with quantum wells consists in smaller threshold currents (in order of magnitude) with small temperature dependence, possibility of high-frequencies modulation, high quantum efficiency and gain, narrow radiating characteristic, high time stability and high characteristic temperature [5].

To achieve the lowest attenuation wavelength, the self-organized InAs/GaAs QDs has to be covered by a GaAsSb strain reducing layer (SRL) that conserves their height and shape and avoids their melting in the GaAs capping layer. Depending on the Sb content, the band alignment between electrons and holes in the QD structure may be type-I or type-II (see chapter 3.2), which affects the luminescence features significantly.

2 Theoretical

2.1 Low-dimensional structures

If the movement of charge carriers in a bulk semiconductor is in one or more dimensions shrunked to the area corresponding to the carriers' de Broglie wavelength, the energy spectrum in that dimension gets discrete [6]. Binding the carriers is achieved by combining

semiconductor materials with several band gaps; the material with narrower band gap act as a quantum well for the charge carriers. The structures with all the three dimensions shrunk are called quantum dots. Compared to quantum wells (2D) and quantum wires (1D structures), only a finite number of electrons may be localized on the discrete energy levels in QDs - their density of states (density of possible quantum states that may be occupied by an electron of given energy) is a delta function, as for single atoms. Furthermore, the zero dimensional confinement gives rise to a strong Coulomb interaction between charge carriers [7].

With growing QD size and/or growing aspect, the energetic levels distance gets smaller and by reaching a big enough size (depending on the composition), the conduction band levels transitions may be realized by phonons, which destroys the 0D effect [5]. On the other hand, bigger QDs have lower energy of the ground state for electrons, which makes their localization easier.

3 Experimental

3.1 The structure preparation

The measured InAs/GaAs QDs were prepared using the Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) in Aixtron 200 on SI (100) GaAs substrates. First, the thin oxide layer was removed from the substrate by the AsH_3 flow over the GaAs surface at 700°C , and two GaAs buffer layers (at 650 and 510°C) were deposited to achieve an atomic flat surface¹ (see Figure 1a). While keeping the temperature 510°C , the InAs of thickness about 2 monolayers is deposited from trimethylindium and arsine/tertiarybutylarsine. The ideal amount of precursors, and formation and development of QDs are controlled by reflectance anisotropy spectroscopy in-situ measurements [3]. Because of different GaAs and InAs lattice constants (0,565 and 0,606 nm [8]), the deposited InAs layer is deformed by strain - one InAs monolayer copies the GaAs lattice constant parallel to the interface, which causes elongation of the perpendicular lattice constants. The resting In and As atoms are relaxed, which results into the InAs QDs creation - so called Stranski-Krastanov self-organized QD growth. The grown QDs have similar size² and aspect, no defects and are stable because of the balance established between the lowest system energy and lowest surface energy. This process occurs in a few tens of seconds (waiting time). The QD structure was determined from the AFM image, they have a semi-spherical shape, are about 8 nm high and 30 nm wide (Figure 1b).

After growth, the QDs are covered by GaAs, which may cause their melting (In atoms fluctuate from the QDs to the cover layer) and makes reaching the O-band wavelengths impossible. To conserve the height and shape of QDs during overgrowth, they are first covered by a strain reducing layer (SRL), which has many advantages: it relieves the strain inside QDs, decreases their dissolution during capping, decreases the barrier energy for electrons and holes, and increases the energy difference between the ground and excited electron states. These effects result in increasing the emission wavelength.

¹Trimethylgallium and arsine were used as precursors, used carrier gas is H_2 .

²One QD contains approximately 10^4 of atoms.

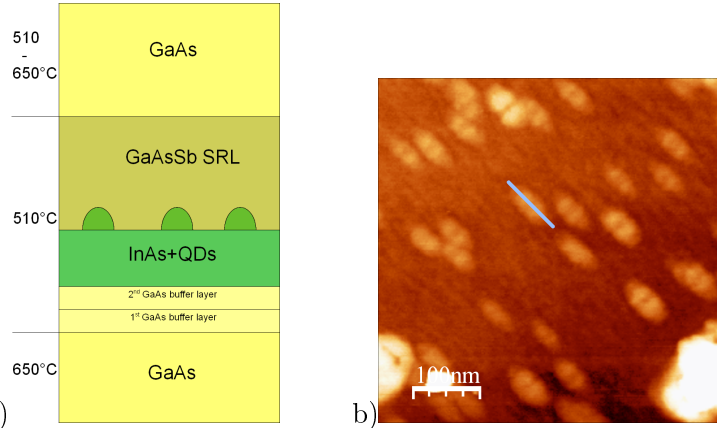


Figure 1: a) QD heterostructure composition (a) and AFM image of the sample with decreasing Sb rate (b).

3.2 Effect of the GaAsSb SRL

If the GaAsSb is used as SRL, additional qualities are reached: it modifies the electrons and holes confinement potential, Sb acts as surfactant, which helps to preserve the height and aspect of QDs more efficiently, and it represents similar energy barrier for electrons in QDs and GaAs. GaAsSb has the capacity to suppress the intermixing between In and Ga atoms, which enables observing of pronounced band narrowing with even for $y=0.01$ [2]. The most interesting phenomenon of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ SRL is the switching between electrons and holes band alignment by changing x .

For small Sb concentration (x smaller than about 0.15)³, electrons are localized in the QD and the probability of finding the hole inside the QD is larger than 80% [1], which is called **type-I band alignment**. The electron and hole wave function overlap is high, which accelerates the recombination and increases its rate. For x higher than 0.15, the formation of **type-II band alignment** was reported [1] with electrons in the QD and holes localized in the SRL (probability of finding the hole inside the QD is smaller than 20%), as a consequence of the strain distribution, which determines the holes' localization (see Figure 2). In that case, the electron and hole wave function overlap is reduced and the Coulomb energy of the electron-hole pair is decreased - hereby the distance between charge carriers and the tunneling energy can be tuned by the Sb content in SRL, as well as by the size of QDs. The holes occurrence probability density is not spherical symmetric, the effect of piezoelectric field causes its splitting into two segments [1].

The transition between these two confinement types is not abrupt, but accelerated in a range of $x=0.15$, both the types of band alignment might be achieved for the same Sb concentration just by tuning the growth temperature and GaAsSb SRL thickness. With growing x (0.1 to 0.22), the emission energy red shift and the emission intensity full width at half maximum decrease have been found, more pronounced in the type-II band alignment area.

This is caused not only by recombination of electrons with the holes in SRL (smaller energetic distance between the charge carriers), but also by lower energy level inside QDs as a consequence of lower strain, and forming bigger QDs, because the Sb prevents In atoms

³This value is ambiguous, slightly different numbers were reported by several groups [3, 1, 2].

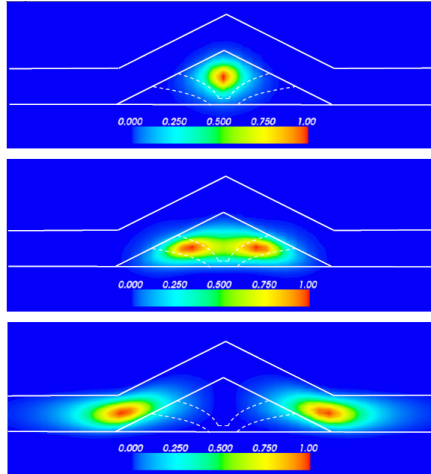


Figure 2:

The localization of holes for growing Sb content. In the upper figure, the Sb content is smaller than 10% and the probability density of finding the hole is localized inside the QD. For the concentration of Sb reaching 15%, the probability density is splitting (the middle figure) and for high enough Sb rate, the probability density maximum of the hole states shifts to the SRL completely.

from intermixing the capping layer. On the other hand, achieving long wavelengths using the type-II transition is restricted by the excitation energy; high excitation power decreases the emission wavelength significantly (tens of meV), which is attributed to the emission from biexcitons (the emission energy is larger for biexcitons than for excitons and this difference is increasing with x) [1]. Moreover, the small electron and hole ground state wave functions overlap in type-II confinement causes a low emission intensity and increases the probability of excited states emission.

4 Results

4.1 Achieving type-II transition using graded GaAsSb SRL

While applying the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ SRL, the rate of Sb may be constant, increasing or decreasing (Figure 3) with significant influence on the band structure and emission characteristics.

Constant Sb rate: In the type-II structures, the electrons in QDs recombine with holes, whose ground state is in the SRL and excited states are common for both the QD and SRL (Figure 4). The type-II transition was observed in structures with 110 ml/min TMIn flow through the reactor, and 5 nm thick $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ SRL with $x=0.3$ (rate of Sb in the mixing chamber, not inbuilt into the SRL!).

Graded Sb rate: Changing the rate of Sb during the SRL growth causes a slope in the GaAsSb band structure. For high Sb content in the beginning of the SRL growth (decreasing Sb rate), the energy of the SRL valence band maximum is higher than the QDs' valence band maximum, which enables the holes from small QDs to reach the ground state in the SRL. In the structures with decreasing Sb amount while growing the SRL, 110-115 ml/min TMIn flow through a heated pipe and 5 nm thick $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ SRL with applied $x=0.3$, the type-II transition occurs (Figure 5). The proposed explanation is the sufficient amount

of Sb to cover the QDs; small Sb content in the beginning of the SRL growth does not prevent the QD dissolution efficiently, even if it is later increased. For increasing Sb amount the type-II was not reached even while keeping the other parameters. Presence of the high Sb rate seems to be essential in the proximity of QDs.

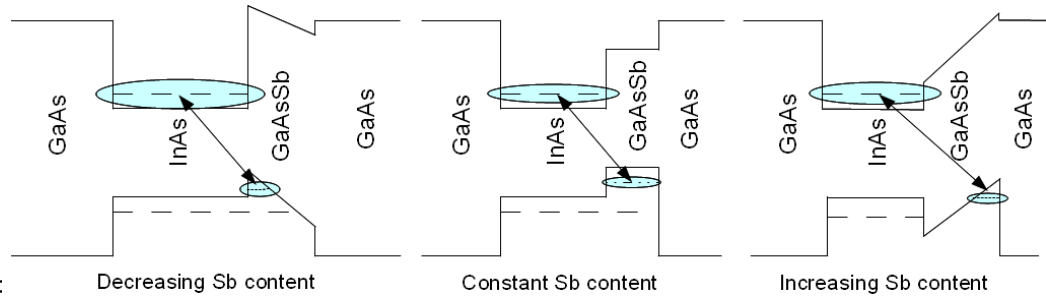


Figure 3: The course of band structure for decreasing, constant and increasing Sb content in the SRL. The exciton states consisting of an electron and a hole on lowest energy levels are marked with the arrays. The ground state of holes is in the SRL and the first excited state is common for the QD and SRL for all the Sb gradients.

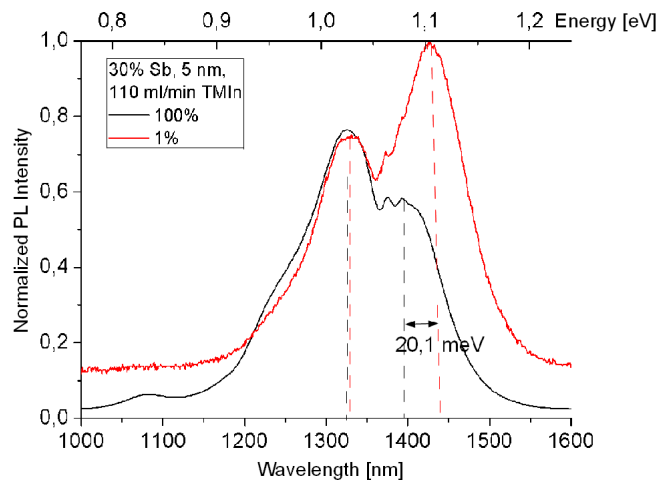


Figure 4: QD sample with constant x during the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ growth. Large emission energy red shift (20,1 meV) is observed for lowering of the excitation intensity to 1% of the former value, which is typical for the type-II structures. The first excited state energy does not shift remarkably in accordance with the same hole energy level of that state for both the QD and SRL.

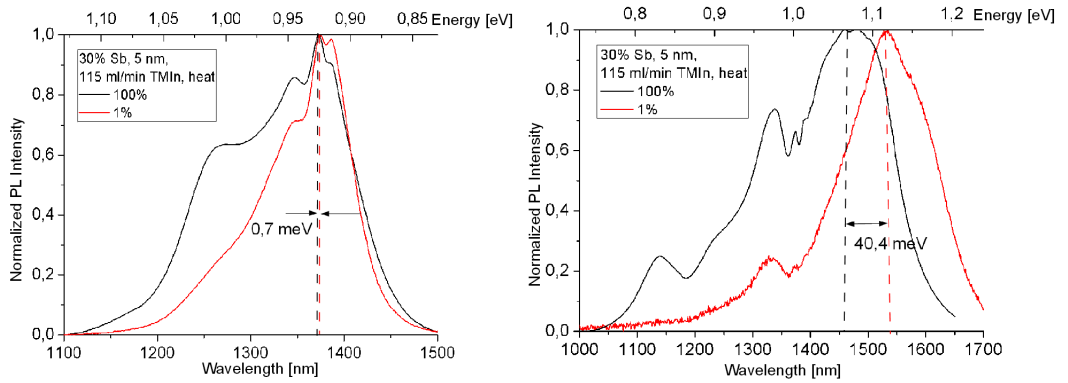


Figure 5:

Several QD samples with decreasing Sb rate in the SRL. Type-II band alignment is remarkable for all the samples, but the emission energy red shift with decreasing excitation energy is different.

5 Conclusion

Covering the QDs with the GaAsSb SRL red shifted the emission wavelength significantly. Structures with type-II band alignment were grown for constant and decreasing content of Sb in the GaAsSb, the ideal growth parameters seem to be similar for both the grading regimes. The success rate of type-II structures growth was found to be higher for decreasing Sb content, but on the other hand, the dispersion of growth parameters for reaching the type-II transition is broader for the constant Sb ratio. A big influence of the TMIn pipe heating on the type-II band alignment with decreasing Sb rate was detected. It causes the decomposition of TMIn before reaching the mixing chamber, which probably increases the effectivity of inbuilding In into the InAs structure. The ideal rate of Sb in the precursors flow was established to be 30%, roughly corresponding to 15% of Sb inbuilt into the GaAsSb SRL.

References

- [1] Klenovský P., Křápek V., Munzar D., and Humlíček J.: Electronic structure of InAs quantum dots with GaAsSb strain reducing layer: Localization of holes and its effect on the optical properties, *Applied Physics Letters* 97, 2010.
- [2] Huang C. Chen Y., and Lee S.: Improved photoresponse of InAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors by using GaAs_{1-x}Sb_x strain reducing layer, *Applied Physics Letters* 100, 2012.
- [3] Hospodková A., Pangrác J., Oswald J., Kuldová K., Vyskočil J., and Hulicius E.: GaAsSb strain reducing layers for InAs/GaAs quantum dot long wavelength and high efficiency emission, XIV European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy EW-MOVPE 2011, 2011.
- [4] Miyazawa T., Nakaoka T., Usuku T., Tatebayashi J., Arakawa Y., Hirose S., Takemoto K., Takatsu M., and Yokoyama N.: Electric field modulation of exciton recombination in InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3 μm , *Journal of Applied Physics* 104, 2008.

- [5] Starý J., and Hulicius E.: Polovodičové lasery s kvantovými tečkami, available from richardstary.wz.cz/fel/10/nse/lasers.pdf, published 2006, cite 28.5.2012.
- [6] Pelant I., and Valenta J.: Luminiscenční spektroskopie, II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise, Academia, Praha, 2010, pp 130-173.
- [7] Sanguinetti S., Henini M., Grassi Alessi M., Capizzi M., Frigeri P., and Franchi S.: Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots, Physical Review B 11, 1999.
- [8] Pankove J. I. et al.: Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.

Acknowledgement

Hereby I want to thank to my supervisor J. Oswald and to the colleagues from the Institute of Physics of the CAS - A. Hospodková, K. Kuldová, M. Zíková, J. Pangrác, E. Hulicius and O. Petříček.

Elektroluminiscenční struktury s InAs/GaAs kvantovými tečkami v aktivní oblasti

Pavel Krčil

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

The work deals with study of optic properties of electroluminescence structures with InAs/GaAs quantum dots in active layer. Their preparation methods and the use in optoelectronics.

The work is divided into two parts. Theoretical part introduces injection electroluminescence and properties of double-heterostructures. Farther properties and division of low-dimensional semiconductor structures are characterized as well as their preparation methods: molecular beam epitaxy (MBE) and metalorganic vapour phase epitaxy (MOVPE). Experimental part deals with optoelectronic characteristics and their dependence on the structure. In conclusion comparison of obtained results is stated.

Key words: semiconductors; quantum dots; electroluminescence; optoelectronics; InAs; GaAs; GaAsSb

Úvod

Dnešní vysoké nároky na přenos dat na dlouhou vzdálenost je možno uspokojit především pomocí technologie založené na vedení světelných signálů optickými kabely. Roku 1970 bylo, odstraněním nečistot, vyrobeno první nízkoztrátové optické vlákno, což s zároveň probíhajícím výzkumem polovodičových laserových diod a fotodetektorů může být bráno jako vznik optické telekomunikace.

V následné době byl výzkum zaměřen především na postupné snižování světelného útlumu v optických vláknech a regeneraci světelného signálu při přenosech na velkou vzdálenost. Polovodičové lasery jakožto nejvhodnější zdroje signálu v infračervených oblastech minim světelného útlumu křemenného vlákna ($1,3 \mu\text{m}$ a $1,55 \mu\text{m}$) byly dále vyvíjeny s cílem snížit jejich prahový proud a zlepšit tepelnou stabilitu a časové charakteristiky.

Nutnost snižování prahového proudu a zlepšení optoelektronických vlastností laserových diod vedla k využití polovodičových nanostruktur v aktivní oblasti laseru. Přidání nanostruktur, jako jsou kvantová jáma, kvantové dráty nebo kvantové tečky, do aktivní oblasti laseru vede kromě snížení prahového proudu i k lepší tepelné stabilitě a vyššímu výkonu.

Polovodičové nanostruktury jako útvary o velikostech srovnatelných s Bohrovým poloměrem excitonu v jednom, či více rozměrech mají velmi složitou technologii výroby a jejich výzkum a využití v poslední době je dán především novými technologiemi pomalého epitaxního růstu: epitaxí z molekulárních svazků (MBE) a plynou epitaxí organokovových sloučenin (MOVPE).

Současný výzkum laserových diod s InAs/GaAs kvantovými tečkami v aktivní oblasti je zaměřen na studium závislosti emisní vlnové délky na struktuře a především vlivu pnutí redukující vrstvy (SRL) z GaAsSb. Tato práce je součástí tohoto výzkumu.

Teorie

Struktura, kde je polovodič s užším zakázaným pásem obklopen polovodičem s větší šířkou zakázaného pásu, se nazývá dvojitá heterostruktura. V těchto strukturách jsou nosiče náboje lokalizovány v úzké aktivní oblasti polovodiče s menším zakázaným pásem. Šířka aktivní oblasti tedy není určena difuzní délkou nosičů, ale rozměry struktury. To vede k zvýšené účinnosti elektroluminiscence a společně s vlnovodným jevem v důsledku rozdílných indexů lomu u polovodičů s rozdílnou šířkou zakázaného pásu předurčuje dvojitě heterostruktury, jako technologický základ LED diod a polovodičových laserů [1].

Polovodičové laserové diody s kvantovými tečkami (KT) jsou heterostruktury složené ze střídajících se vrstev různých polovodičů s podobnou mřížkovou konstantou, aby nevznikaly poruchy.

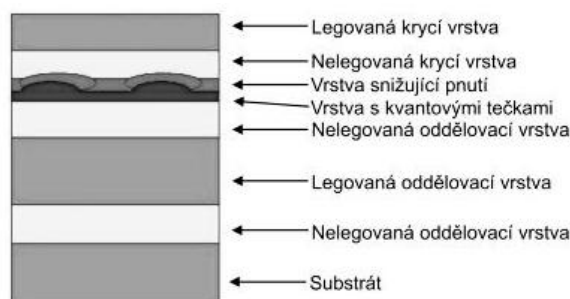
Struktura kvantových teček je v aktivní oblasti vypěstována metodou plynné epitaxe organokovových sloučenin (MOVPE). Na substrát GaAs je deponován InAs. Rozdíl mřížkových konstant způsobuje pnutí narůstající s každou další nanesenou monovrstvou. Po dosažení kritické hodnoty se vrstvy deponovaného polovodiče rozruší a napětí se minimalizuje vznikem teček. Tento způsob přípravy samoorganizovaných kvantových teček se nazývá Stranského-Krastanovův mód růstu.

Velikost samoorganizovaných KT připravených v Stranského-Krastanovově módu růstu a s ní spojená emisní vlnová délka je příliš malá. Telekomunikačních vlnových délek však může být dosaženo například využitím pnutí redukující vrstvy (SRL) z GaAsSb. Kvantové tečky jsou překryty vrstvou SRL, která snižuje pnutí ve struktuře, upravuje omezující potenciál a antimion obsažený ve vrstvě brání difuzi india z KT a jejich rozpouštění při dalším růstu struktury. Tyto efekty vedou ke zvyšování emisní vlnové délky InAs KT [2].

Experiment

Zkoumané vzorky mají v aktivní oblasti InAs kvantové tečky překryté pnutí redukující vrstvou GaAsSb. Jednotlivé vzorky se liší obsahem antimionu v SRL. Schéma uspořádání vzorků je znázorněno na obrázku 1., koncentrace antimionu v SRL jednotlivých vzorků uvádí tabulka 1.

Na vzorcích bylo provedeno měření volt-ampérových charakteristik pro ověření vytvoření p-n přechodu při výrobě. Elektroluminiscenční spektrum bylo měřeno při zapojení zobrazeném na obrázku 2. Luminiscence diody byla buzena stabilním stejnosměrným prou-



Obrázek 1: Schéma uspořádání vzorku

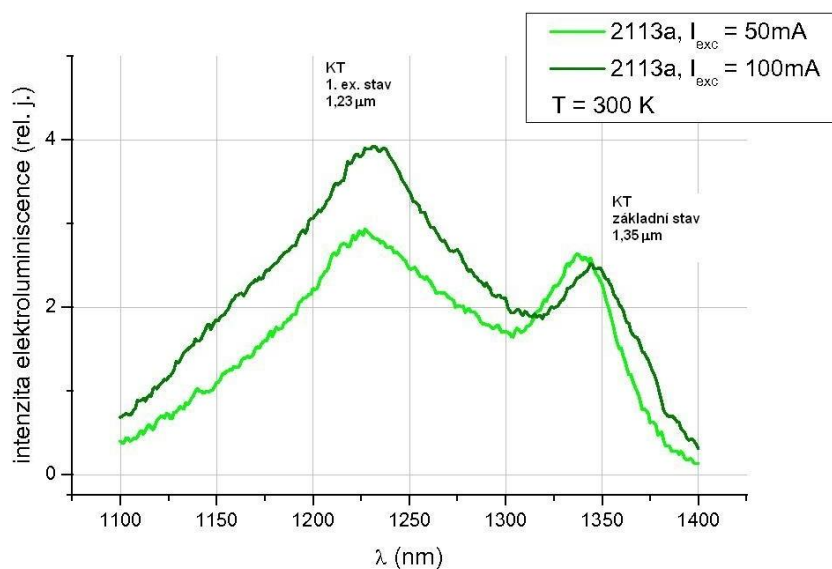
	SRL
vzorek	obsah Sb (%)
2113	30
2114	20
2115	40
2116	10

Tabulka 1: Přehled vybraných vzorků

dovým zdrojem. Emitované záření prošlé přerušovačem o frekvenci 30 Hz a monochromátorem bylo detekováno germaniovým detektorem a signál dále zpracován synchronním detektorem. Použitá mřížka v monochromátoru 600 vrypů/mm. Měření probíhala za pokojové teploty $T = 300$ K.

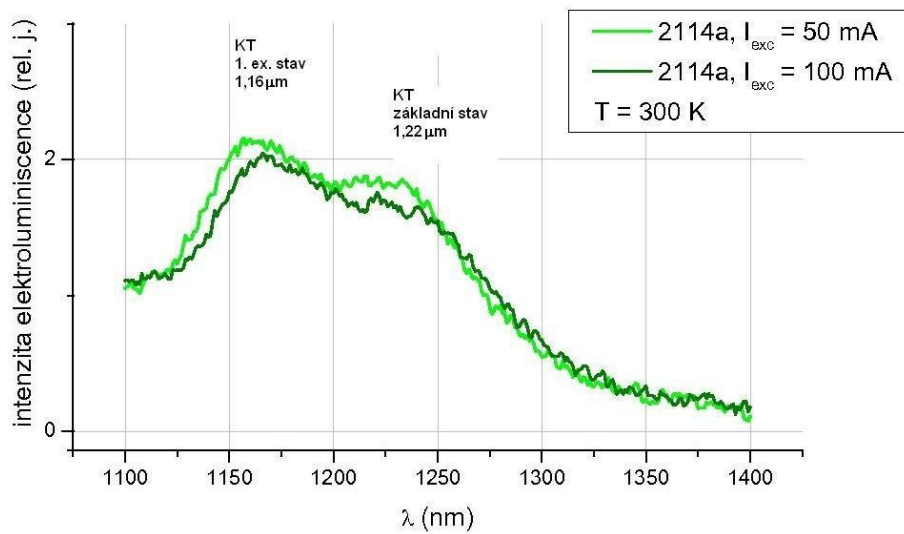
Jedním z cílů experimentu je snaha určit vliv obsahu antimonu v pnutí redukující vrstvě na optoelektronické vlastnosti polovodičových laserových diod s InAs kvantovými tečkami.

Výsledky/diskuze



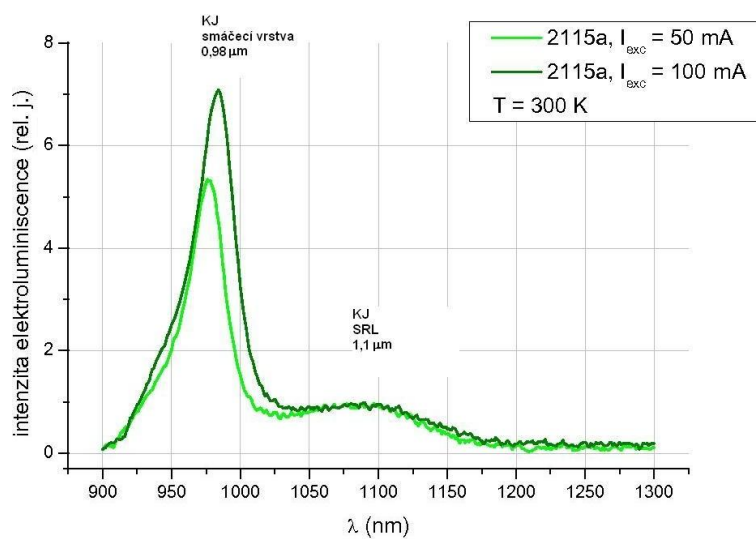
Obrázek 2: Měření elektroluminiscence vzorku 2113 v propustném směru v rozsahu vlnových délek 1100 - 1400 nm.

V elektroluminiscenčním spektru vzorku 2113 pozorujeme dvě maxima. První u vlnové délky 1350 nm odpovídá luminiscenci základního stavu teček a druhé maximum 1225 nm odpovídá luminiscenci prvního excitovaného stavu v kvantových tečkách. Základní stav je již při buzení 50 mA satureován a další zvýšení proudu nezpůsobuje nárůst intenzity luminiscence. Pozorované rozšíření profilu maxim při buzení 100 mA je způsobeno zahříváním struktury a zužováním zakázaného pásu [3].



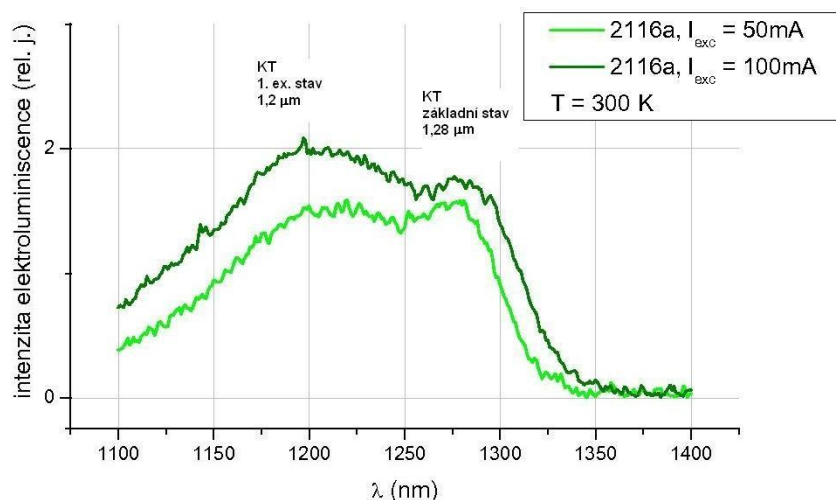
Obrázek 3: Měření elektroluminiscence vzorku 2114 v propustném směru v rozsahu vlnových délek 1100 - 1400 nm.

Maxima 1225 a 1175 nm elektroluminiscenčního spektra vzorku 2114 odpovídají elektroluminiscenci základního a prvního excitovaného stavu v kvantových tečkách [3]. Jsou však nejspíše kvůli nedokonalosti struktury a nehomogenitě posunuta k menším vlnovým délkám.



Obrázek 4: Měření elektroluminiscence vzorku 2115 v propustném směru v rozsahu vlnových délek 900 - 1300 nm.

Hlavní maximum spektra vzorku 2115 je způsobeno luminiscencí kvantové jámy InAs smáčecí vrstvy. Druhé maximum kolem vlnové délky 1100 nm odpovídá luminiscenci kvantové jámy vrstvy snižující pnutí [3].



Obrázek 5: Měření elektroluminiscence vzorku 2116 v propustném směru v rozsahu vlnových délek 1100 - 1400 nm.

V elektroluminiscenčním spektru vzorku 2116 pozorujeme maximum u vlnové délky 1275 nm luminiscence základního stavu teček a druhé maximum 1200 nm od prvního excitovaného stavu v kvantových tečkách. Rozšíření profilu maxim při vyšší hodnotě buzení je způsobené zahříváním struktury a zužováním zakázaného pásu [3].

Tabulka 2 uvádí shrnutí naměřených hodnot elektroluminiscence QD pro vybrané vzorky. Měření diody jsou uspořádány vzestupně podle obsahu antimonu v prnutí redukující vrstvě.

vzorek	SRL	luminiscence QD	
	obsah Sb (%)	zákl. stav (μm)	1. ex. stav (μm)
2116	10	1,28	1,2
2114	20	1,22	1,16
2113	30	1,35	1,23
2115	40	-	-

Tabulka 2: Přehled výsledků elektroluminiscence

Z naměřených dat můžeme pozorovat posun k vyšším emisním vlnovým délkám oproti luminiscenci QD připravených bez SRL ($1,25 \mu\text{m}$). Závislost luminiscence QD na obsahu antimonu v SRL není možno z provedených měření určit.

Závěr

Měření elektroluminiscence vybraných vzorků 2113, 2114, 2115 a 2116 ukázalo posuv luminiscence QD oproti strukturám bez SRL k vyšším vlnovým délkám. Pro vzorek 2115 s 40% obsahem antimonu v SRL již není struktura kvantových teček vytvořena a pozorujeme pouze luminiscenci kvantových jam.

Pro vzorek 2115 s 40 % obsahem antimonu v SRL již není struktura kvantových teček vytvořena a je pozorována pouze luminiscence kvantových jam.

Maximální emisní vlnovou délku elektroluminiscence měřených vzorků pozorujeme u diody 2113 (obr. 2). S emisní vlnovou délkou základního stavu kvantových teček $1,35 \mu\text{m}$ bylo dosaženo prvního telekomunikačního pásu.

Reference

- [1] PELANT, Ivan; VALENTA, Jan: Luminiscenční spektroskopie II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise, Academia, Praha 2010
- [2] Liu Yu-Min; Yu Zhong-Yuan; Ren Xiao-Min: *Influence of Strain-Reducing Layer on Strain Distribution of Self-Organized InAs/GaAs Quantum Dot and Redshift of Photoluminescence Wavelength*, Chinese Physics Letters 25 (2008), doi:10.1088/0256-307X/25/5/089
- [3] OSWALD, Jiří; HAZDRA, Pavel; KULDOVÁ, Karla; HOSPODKOVÁ, Alice; HULICIUS, Eduard; PANGRÁC, Jiří; VYSKOČIL, Jan: *Electro- and photoluminescence of InAs/GaAs quantum dot structures*, Journal of Physics: Conference Series 245 (2010) 012080, doi:10.1088/1742-6596/245/1/012080

Rád bych poděkoval svému školiteli Ing. Jiřímu Oswaldovi, CSc. za vedení mé práce, konzultace problematiky a zapůjčení cenné literatury.

Antiferromagnetic semiconductors LiMnAs and CuMnAs

Štěpán Svoboda^{1,2}, Vít Novák¹

[1] Department of Physical Electronics, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

[2] Institute of Physics, Academy of Sciences of Czech Republic

Abstract

Recently a new group of semiconductor materials has been proposed for realisation of spintronic room-temperature devices. Besides ferromagnetic materials antiferromagnets have been proposed. Antiferromagnetic semiconductors are promising new materials in a novel approach to spintronics. Combining high T_N , semiconductor behaviour, and compatibility with current semiconductor technology makes them ideal for various applications. In this article we attempt to introduce and describe two recently prepared antiferromagnetic semiconductors LiMnAs and CuMnAs.

Keywords: LiMnAs, CuMnAs, antiferromagnetic,

Introduction

Since the introduction of electronic memories in computing devices magnetism plays important role both in active or passive elements. Nowadays when miniaturization approaches its limits¹ it is important to look for new materials with better properties (leak currents, magnetic domain size, stability) or for new technologies (spintronics, photonics, etc.).

The key idea beyond spintronics is to be able to manipulate and use spin for information processing and storage while benefiting from the manipulation of charge. Several areas of spintronic research exist: metal spintronics, semiconductor magnetic spintronics, and semiconductor non-magnetic spintronics.

*Metal-based spintronics*² is limited on pure spin currents as the number of charge carriers is too large so there is no gating of charge currents possible. Moreover metal is hardly compatible with current MOS technology; there is no epitaxial growth, Schottky barrier may prevent successful spin injection and more. In non-magnetic metals spin lifetimes are generally below 1ns. (the higher charge density, the lower lifetimes). On the other hand room temperature operating devices are no exception.

*Non-magnetic semiconductor spintronics*³ is an alternative way to go. Using spin orbit coupling in quantum wells, spin polarizer as well as spin detection is realized within non-magnetic semiconductor and this structure can be gated using quantum point contacts. Several drawbacks are: need of ballistic transport (low temperature), quite a big structure ($\sim 1\mu m$).

*Magnetic semiconductor spintronics*⁴ has advantages of being fully compatible with current MOS technology, has quite a potential to work at room temperature, and has well developed background (semiconductor processing, lithography, theoretical description). Its only disadvantage is the lack of a suitable material.

If considering magnetic materials for spintronics *ferromagnets* are first choice. Ferromagnets are well understood, studied, and used in technology for several decades. Using ferromagnets in spintronics dates back to 1986 when GMR⁵ was designed to be used in HDD's read heads. (1997 first GMR hdd, 2007 Nobel price). Most of room temperature

ferromagnets are metals and only very few semiconductors.^{6,7} Moreover if spin transfer torque^{8,9} is not used to switch the state of magnetization high fields (currents) are needed to switch the magnetization.

Using *antiferromagnets* for spintronic device design in other than a passive role (like exchange-biasing a ferromagnet) is a very recent idea by Tomáš Jungwirth.¹⁰ As there exists an arrangement of the magnetic moments, spin orientation could be affected. Antiferromagnets with T_N superior to room temperature are quite frequent even amongst semiconductors.¹¹

Theoretical background

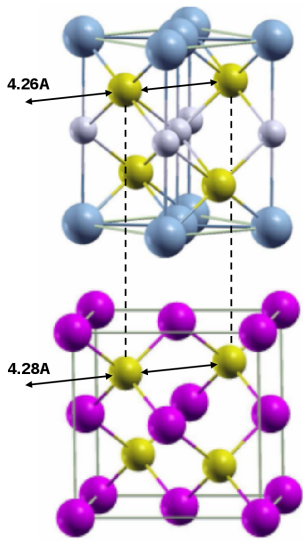


Figure 1: *Crystal structure of LiMnAs and its orientation to InAs substrate*

illustrated in Figure 1.

Besides LiMnAs other I-Mn-V materials might be of interest while searching for magnetic semiconductors. Group V elements are as usually As, P, Sb. As group I materials I.A elements like Li, K, Na or I.B elements like Ag, Cu¹⁶ can be used. But only very few has ever been synthesized.¹⁷

From all above possibilities CuMnAs is another suitable material for preparation in MBE. It posses orthorhombic structure (6.58x3.87x7.32 Å) depicted in Figure 2 and is antiferromagnetic. There is no obvious substrate for growing CuMnAs onto.

Theoretical calculations has been carried out in order to estimate wheather LiMnAs and CuMnAs are semiconductors.

According to "proton transfer" rule there is a strong chance of obtaining semiconductor if going from IV group to III-V and II-VI group semiconductors. The same principle can be further applied on III-V (or II-VI) semiconductors to obtain I-II-V semiconductors. And as III-(Mn)-V and II-(Mn)-VI diluted semiconductors don't show room temperature ferromagnetism⁷ there is hope that I-II-(Mn)-V semiconductors might show room temperature ferromagnetism. LiZnAs and its derivative diluted magnetic LiZn(Mn)As are promising candidates.^{12,13}

While substituting Zn in LiZnAs by isovalent Mn completely and therefore switching from diluted magnetic semiconductor to LiMnAs,^{14,15} new material is obtained. According to W. Bronger et al.¹⁵ it was known that such a material exists, is stable, has orthorhombic crystal structure, and antiferromagnetic ordering of Mn²⁺ atoms.¹⁶ (See Fig. 1) However, it was not clear whether it is semiconductor, whether it can be grown via MBE or MOVPE as a singlecrystal and whether it could be used for spintronics.

As a possible substrate to grow LiMnAs (tetragonal 4.26x6.27 Å), InAs has been chosen for similar lattice constant and nearly identical As sublattice. In this case LiMnAs is rotated by $\pi/4$ with respect to InAs orientation i.e. [110] LiMnAs crystallographic direction is oriented along [100] InAs orientation as

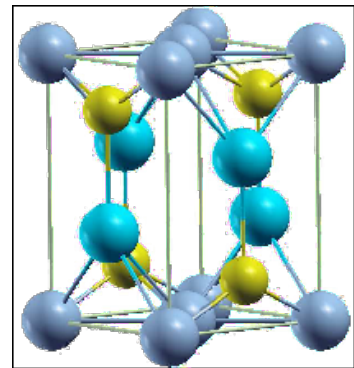


Figure 2: *Crystal structure of CuMnAs*

Results from LDA methods are presented in Figure 3 for both LiMnAs and CuMnAs. In case of LiMnAs direct and indirect band-gap are clearly identified whereas for CuMnAs no gap is present.

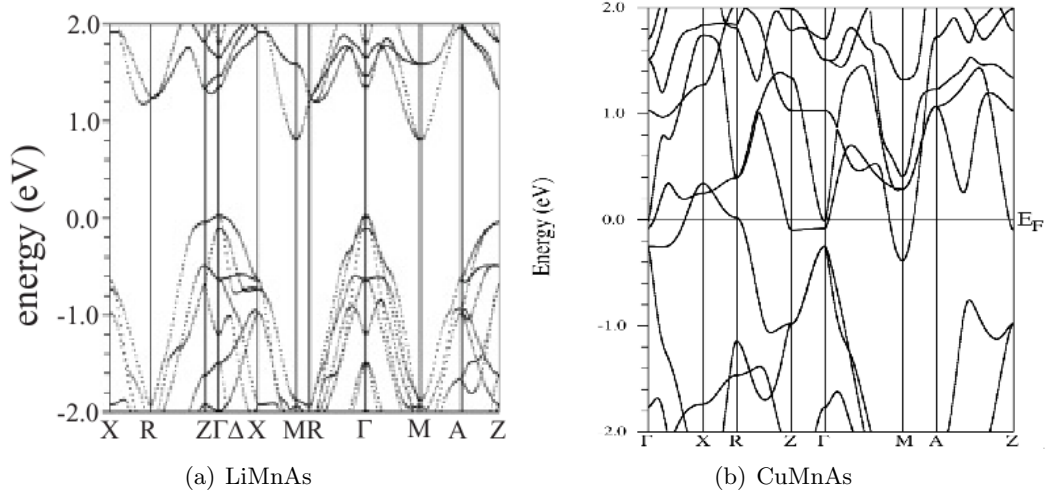


Figure 3: Band structure diagrams of LiMnAs and CuMnAs as predicted by ab-initio calculations.

Experimental results

LiMnAs

LiMnAs has been successfully grown on InAs in MBE KryovaK as confirmed by RHEED during growth and XRD afterwards. Growth on GaAs was not successfully accomplished. RHEED pattern typical for LiMnAs is presented in Fig. 4(a). Streaks and Kikuchi lines serves as indication of good 2D growth. XRD confirms expected crystal structure (Fig. 4(b)) and $\pi/4$ rotation of orientation as seen in the inset of Fig. 4(b).

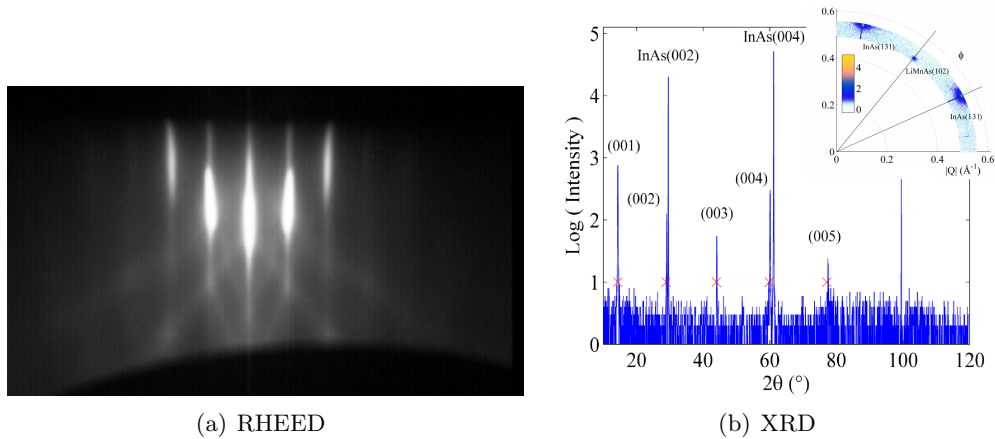


Figure 4: RHEED in $[110]$ direction and XRD confirming LiMnAs structure. Inset of 4(b) shows $\pi/4$ rotation.

Unfortunately, as reported even in original paper,¹⁴ LiMnAs is sensitive to air and moisture and stability/quality of the LiMnAs layer is quickly decaying upon leaving vacuum. To protect samples from degradation upon exposure to ambient air covering by As or InAs cap in MBE or capping with PMMA or OFPR-800 photoresist upon leaving vacuum has been tested; with no substantial increase in stability.

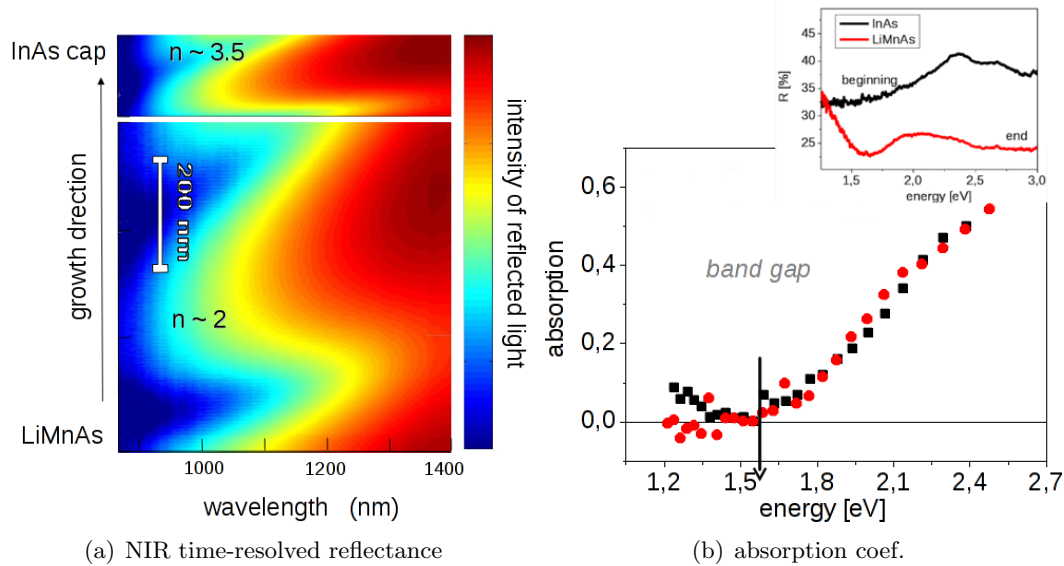


Figure 5: Time-resolved reflection spectroscopy showing oscillations with increasing thickness. Absorption coefficient at different wavelengths showing possible band-edge absorption.

Besides RHEED, in-situ time-resolved optical reflectance spectroscopy in NIR and VIS has been used to characterise the growing material. Obtained results are presented in Figures 5(a) and 5(b). Figure 5(a) presents NIR Fabry-Perot like oscillations in growing layer giving estimation of index of refraction in NIR about 2. Figure 5(b) presents in the inset the initial and final spectra in VIS. By fitting the obtained data, one can estimate onset of absorption (direct band-gap) at about 1.5eV.

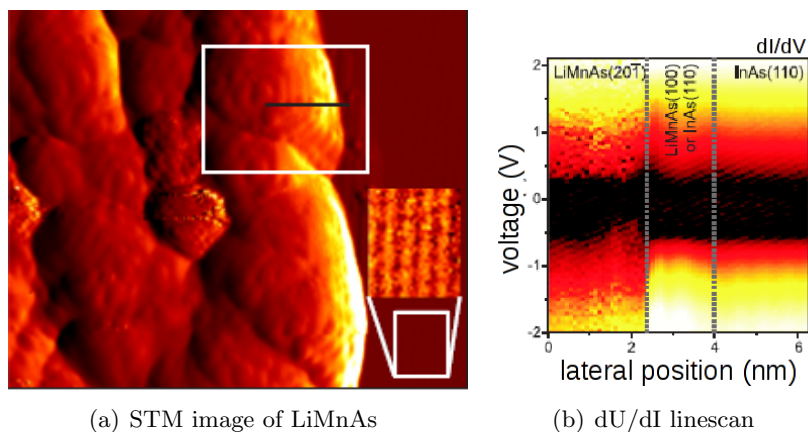


Figure 6: XSTM and dU/dI scan showing structure and (indirect) band-gap at 0.6eV

In order to investigate the electronic structure of LiMnAs XSTM measurement was

carried out. Results are depicted in Figure 6 where in 6(a) is shown topography of cleaved sample showing nice ordering in InAs and rather messy structure in LiMnAs. Figure 6(b) shows dU/dI scan revealing (indirect) band-gap about 0.6eV. Messy structure of LiMnAs may be due to oxidation or 45° cleavage angle.

All the transport measurements are difficult to evaluate because of predominance of low resistance InAs substrate doped with Li^+ atoms during the growth. Typically InAs substrate has carrier concentration 10^{16}cm^{-3} , after Li deposition it rises by two orders. As for the magnetic properties SQUID magnetometry and neutron diffraction have confirmed antiferromagnetic ordering of Mn atoms.

CuMnAs

CuMnAs has been also successfully grown via MBE method in Nottingham on GaAs and GaP substrates. Figure 7 shows RHEED pattern typical for CuMnAs growth. Again clear streaks are good indication of 2D growth. Figure 8 presents CuMnAs X-ray diffraction spectra which show good crystallinity; CuMnAs is fully strained on GaP.

Four-fold symmetry of RHEED images together with XRD analysis show that CuMnAs is tetragonal ($3.82 \times 6.31 \text{\AA}$) which is in contradiction to orthorhombic bulk structure measured earlier.¹⁸ As for the case of LiMnAs even CuMnAs in its tetragonal phase is rotated by $\pi/4$ with respect to the substrate. From the analysis it follows that as grown CuMnAs is fully strained in thicknesses 100nm.

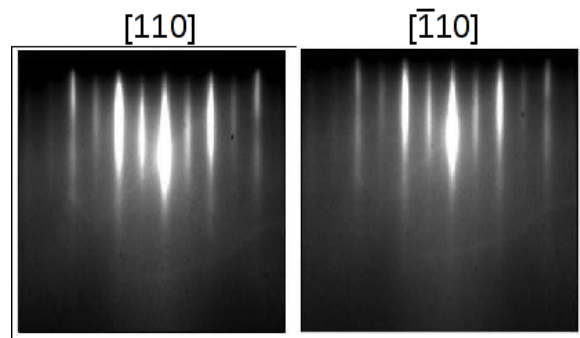


Figure 7: *CuMnAs RHEED pattern*

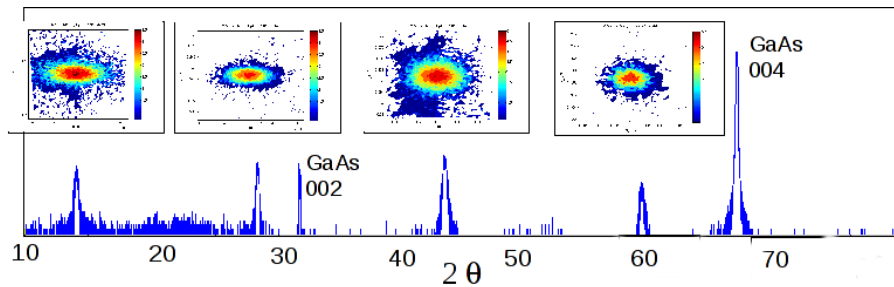


Figure 8: *XRD spectra of CuMnAs*

CuMnAs, as compared to LiMnAs, is stable on ambient air and during various physical and chemical conditions. As such it is ideal material for further investigation of transport properties and for device fabrication. Closer look at structure via SEM and TEM reveals several stacking faults and surface segmentation as depicted in Figures 9(a) and 9(b).

Even for CuMnAs SQUID magnetometry (not shown here) confirms antiferromagnetic behavior; exchange-biased samples with permalloy are under current investigation. Transport measurements confirm expectations of theory: CuMnAs seems to be semimetal rather

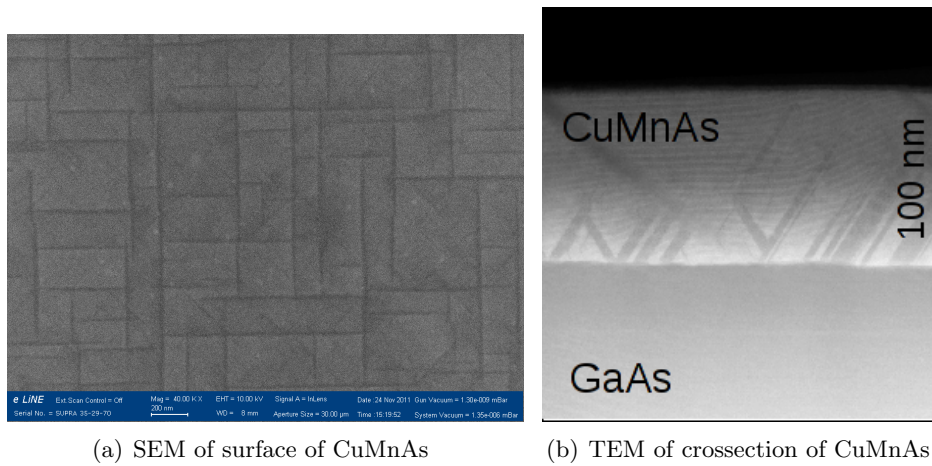


Figure 9: Detailed look at structure of CuMnAs.

than a semiconductor with contribution of both positive and negative carriers. Apparent hole density is depicted in Figure 10

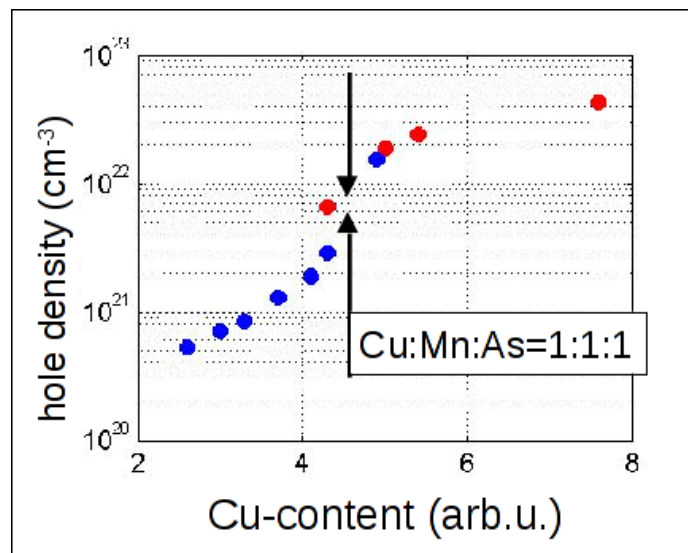


Figure 10: Sample series with varying stoichiometry-apparent carrier density composed of *p*- and *n*-like states

Conclusions

LiMnAs can be grown on InAs 100 rotated by $\pi/4$. This material has definitely antiferromagnetic order of Mn atoms at room temperature, seems to be a semiconductor with indirect band-gap, and can be grown epitaxially as single crystal. Growth parameters are not fully optimized yet and the material suffers from the structure instability; long-term stability is problematic as oxidation and/or aging are still quite important.

High solubility of Li in InAs causes problems while measuring transport and optical

properties. It has been suggested that excess of solved Li is even responsible for fast samples degradation for it is highly reactive.

CuMnAs can be grown on GaAs or GaP 100 rotated by $\pi/4$ as well. Rather than a semiconductor it seems to be semimetal with very high carrier concentration. SQUID measurements of the exchange-bias effect (not shown here) reveals antiferromagnetic ordering of magnetic moments but it is not clear, in the moment, how exactly they are oriented, namely at surface.

First steps towards new material and new antiferromagnetic spintronic devices has been made, but many remains.

References

- [1] Scott E. Thompson and Srivatsan Parthasarathy. Moore's law: the future of Si microelectronics. *Materials Today*, 9(6):20 – 25, 2006.
- [2] S. Blügel, D. Bürgler, M. Morgenstern, C.M. Schneider, and R. Waser. Spintronics - From GMR to Quantum Information, 2009. Lecture Notes of the 40th Spring School.
- [3] Jan Jacob, Guido Meier, Sebastian Peters, Toru Matsuyama, Ulrich Merkt, Aron W. Cummings, Richard Akis, and David K. Ferry. Generation of highly spin-polarized currents in cascaded InAs spin filters. *Journal of Applied Physics*, 105(9):093714, 2009.
- [4] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, Apr 2004.
- [5] L. L. Hinchey and D. L. Mills. Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials. *Phys. Rev. B*, 33:3329–3343, Mar 1986.
- [6] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoc. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. *Journ. of Mat. Science: Mat. in Electr.*, 16:555–597, 2005.
- [7] Koji Ando. Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors. *Science*, 312(5782):1883–1885, 2006.
- [8] M. D. Stiles and A. Zangwill. Anatomy of spin-transfer torque. *Phys. Rev. B*, 66:014407, Jun 2002.
- [9] T Kawahara, R Takemura, K Miura, J Hayakawa, S Ikeda, Young Min Lee Young Min Lee, R Sasaki, Y Goto, K Ito, T Meguro, and et al. 2 mb spram (Spin-Transfer Torque ram) with bit-by-bit bi-directional current write and parallelizing-direction current read. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, 43(1):109–120, 2008.
- [10] A.B. Shick, S. Khmelevskiy, O.N. Mryasov, J. Wunderlich, and T. Jungwirth. Spin-orbit coupling induced anisotropy effects in bimetallic antiferromagnets: A route towards antiferromagnetic spintronics. *Phys. rev. B*, 81, 2010.
- [11] T Jungwirth, V Novak, X Marti, M Cukr, F Maca, A B Shick, J Masek, P Horodyska, P Nemeč, V Holy, and et al. Antiferromagnetic I-Mn-V semiconductors. <http://arxiv.org/abs/1007.0177>, page 11, 2010.

- [12] J. Mašek, J. Kudrnovský, F. Máca, B. L. Gallagher, R. P. Campion, D. H. Gregory, and T. Jungwirth. Dilute moment n -type ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, 98:067202, Feb 2007.
- [13] Z. Deng and et al. Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor. *Nature Communications*, 2:422, 2011.
- [14] G. Achenbach and H.-U. Schuster. *Z. anorg. allg. Chem.*, 475:9, 1981.
- [15] W. Bronger et al. *Z. anorg. allg. Chem.*, 539:175, 1986.
- [16] T. Jungwirth and et al. Demonstration of molecular beam epitaxy and a semiconductor band structure for I-Mn-V compounds. *Phys. rev B*, 83:035321–1–6, 2011.
- [17] Müller P. Höppner R. Bronger, W. and H.-U. Schuster. Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs und KMnAs über neutronenbeugungsexperimente. *Z. anorg. allg. Chem.*, 539:175–182, 1986.
- [18] F. Máca, J. Mašek, O. Stelmakhovych, X. Martí, H. Reichlová, K. Uhlířová, P. Beran, P. Wadley, V. Novák, and T. Jungwirth. Room-temperature antiferromagnetism in CuMnAs. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(8):1606 – 1612, 2012.

Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors

Martin Koštejn

Department of Physical Electronics
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering
Czech Technical University in Prague

Abstract

The paper reports on the experiments of preparation Mn diluted in Silicon. Si:Mn can be a material with the potential of room temperature ferromagnetism. Si:Mn have been prepared by pulsed laser deposition of Mn target under 20 Pa of silane by ArF laser. We estimate initial temperature 1 mm above surface as 1.9 eV. The prepared supersaturated layers contain 11% of manganese atoms, and they are formed by small particles. Diffraction images show no crystallization of Mn or Si, but there are signs of formation of silicides. The prepared material is amorphous or it contains only nanosized crystals below our limit of detection. Electron paramagnetic spectra show unbounded electrons which are needed for ferromagnetic properties. By annealing to 1100°C changes in the crystallization and start of silicon and manganese separation were observed.

Klíčová slova: room temperature ferromagnetism; pulsed laser deposition; diluted magnetic semiconductors; silicides

Introduction

It is assumed that recent progress in electronics devices is nearly at its limit, and now it is important to find new principles which will lead to further miniaturization and further characteristic enhancements. One of the promising ideas is taking an advantage of a spin of an electron in addition to its charge. This field of research is called spin transport electronics or shortly spintronics.

Spintronics provides new opportunities how to improve electronic devices such as magnetic storage media, non-volatile memories, or sensors. Except high density magnetic storage media based on giant magnetoresistance, spintronics is still in its beginning mainly due to the absence of suitable materials for applied research.

Nowadays, the main research interest is focused on ferromagnetic semiconductors (FMS). These materials should combine the conducting properties of semiconductors with long-range ferromagnetic order. The major problem in this field is low Curie temperature (CT) of most such materials. CT is the temperature below which the ferromagnetic ordering arises, and it is possible to say that none of bulk FMS exhibits CT above room temperature. Therefore, it is very important to propose and fabricate a material with CT above room temperature in an applicable scale.

The origin of FMS lies in 1960's in the discovery of ferromagnetic ordering in CrBr₃ by Tsubokawa and in Eu chalcogenide which both are semiconductors. Magnetic properties of FMS emerged from partially filled shell of the metal ions. These materials have shown that a combination of ferromagnetism and semiconducting properties is possible. Their CT is very low, and their properties are still not compatible with those of the mainstream semiconductor device materials. In 1970 there were prepared materials based on II-IV and IV-VI semiconductors diluted with transition metal by Galazka. These materials are called diluted magnetic semiconductors (DMS). The magnetic properties arise from transition metal atoms incorporated in a host matrix which provides the semiconductor properties. The CT was still low, but, as revealed, the change of stoichiometric composition is a way to tune such properties as a bandgap, luminescence etc. DMS based on IV-VI semiconductors is much easier to dope through the control of defects, and, as a consequence, CTs around 100K were obtained in these materials.

Since 1970's, many electronic devices have been based on III-V semiconductors, e.g. GaAs and InAs. In 1989, spontaneous ferromagnetic ordering was discovered in In_{1-x}Mn_xAs and in 1996 in Ga_{1-x}Mn_xAs. In such materials, the CT can reach 160K with precise fabrication by molecular beam epitaxy technique

(MBE). Using metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE), the CT is reported to reach 333K in $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. The magnetic properties are highly dependent on concentration of the doping element. However, solubility of transition metals in III-V semiconductors is very low, so non-equilibrium fabrication methods are highly needed to prepare properly doped semiconductors. There was reported preparation of the material with (Ga,Mn)N composition, showing high CT above the room temperature. But, at the same time, this material lost conducting properties, so the high CT is not present in the same phase as the semiconducting one [1].

Very promising seem to be IV semiconductors, e.g. silicon and germanium. Si is the most widely used semiconductor, so magnetic materials based on Si will be compatible with recent electronics. Ge possesses high intrinsic hole mobility in comparison with GaAs or Si. Preparation of highly doped semiconductors of group IV is, therefore, a good idea, but there is also a problem with solubility of transition metals. The most promising seems doping with Mn.

In the last decade, several experiments were carried out with DMS based on Si or Ge doped with Mn. The maximum solubility of manganese at thermal equilibrium in Si is equal to concentration 10-4%. So the non-equilibrium method must be used to achieve higher concentration of Mn in matrix of the order of percent [2]. For preparation of thin layers of such materials the following techniques were successfully used: MBE, ion implantation, sputtering and thermal evaporation etc.

Qiao used magnetron sputtering to prepare Ge:Mn layers in a wide range of concentration from 5% to 29% in a form of small clusters [3]. The prepared layers show very weak ferromagnetic behavior up to room temperature. It was assumed that many phases of Ge:Mn were prepared on top of a substrate, and only some of them are magnetically active.

Using an ion implantation technique seems very interesting due to its ability to incorporate a large amount of Mn atoms into the host matrix. This method was used by Ko [4] to dope silicon. Concentration of Mn atoms was measured by SIMS, and although it was only 1.8% in the most doped sample, the results of measurement of magnetization temperature dependence show two drops in the magnetization at 640K and 820K. This indicates two different CTs and thus two different Si:Mn phases prepared by this technique. However, there is no direct evidence of the higher CT origin, and it could be explained by iron impurities detected by SIMS. The origin of CT at level 640K was assigned to Mn_4Si_7 precipitates.

With ion implantation there were prepared also Ge wafers doped with Mn by Ottaviano [5]. He reports Ge:Mn phase with CT almost 300K. There are also some reports with SiGe matrix e.g. Yu et al. [6]. In this case a combined matrix allows changing properties. The high CT about room temperature was reported for the different fractions of matrix.

Another method for preparation thin layers is pulsed laser deposition (PLD). With PLD there were prepared layers of Si or Ge doped with 15% of Mn atoms by Demidov [7,8]. For deposition Nd-YAG laser was used which sputter semiconductor or manganese target. The prepared layers show ferromagnetic properties up to 400K for both silicon and germanium.

The papers report successful growth of thin layer of silicon or germanium with magnetic properties induced by manganese atoms incorporated into the matrix; however, several different CTs were mentioned. The explanation of this contradiction lies in many possible outgoing compounds, because silicon and germanium likely forms many silicides and germanides. So, manganese atoms can be bound in three different positions. Due to their high diffusion in the silicon or germanium matrix, they can easily move together and separate themselves. The result is very inhomogeneous material with metallic precipitates. This material does not possess the desired properties, and it is desirable to avoid it. The next possible outcome is incorporation of manganese atoms into the unchanged matrix of semiconductor. This state is possible only for lower concentration of manganese, but still for a four order of magnitude higher than normal solubility. This outcome could be very homogeneous, and could possess magnetic properties, but the magnitude of these properties and CT are low. The last possibility is forming of stable phases of silicides or germanides. Present of these phases is usually report in form of small nanometric precipitates. The prepared material is less homogeneous due to the precipitates, but they are very small and may be well distributed among the layer, so it can still be considered homogeneous. Some precipitates could carry the spin ordering as dependent on the stoichiometric and crystallographic structure.

The main objectives of research of these materials are to reproducibly prepare layers with the magnetic properties up to room temperature, to analyze them, to determine phases, and to measure the conducting properties. It is welcome if the number of phases is small or even only one phase is present.

Experimental

For fabrication of thin layers we used laser based deposition which enables fast quenching of supersaturated solution of manganese and silicon. As a source, we used ArF excimer laser with wavelength 193nm. The laser is focused on the target made of polished manganese chip in a vacuum chamber. During laser ablation there is a small partial pressure of silane. After shot of the laser, the target receives high dose of energy and a local hot spot is made which can reach a temperature of several tens of thousands kelvin. Under these conditions some of the target material is ablated in the form of plasma plume. Highly ionized atoms in the plume interact with a silane molecule, destroy it and produce small particles of Si:Mn. These particles are deposited onto a substrate.

For insight into the processes in the plume optical spectroscopy could be used. Highly ionized atoms emit spectra from their electron transition between two energy levels. From the spectra primary conditions can be determined.

The big advantage of PLD is versatility of the substrates determined to deposition. As substrate could be used everything what withstood vacuum. This variability is good for preparing examples for different analytical methods, e.g. Fourier transform infrared (spectroscopy) FTIR, UV-VIS and Raman spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), and electron paramagnetic resonance (EPR).

FTIR, UV-VIS and Raman spectroscopies can identify some types of bonds and crystallization of the sample. EDX determines elementary composition on the surface of substrate. TEM provides us with information about the scratched off layer and besides an image it provides us with diffraction image of very small crystals. EPR is the method for measuring materials with one or more unpaired electrons which are essential to magnetic properties. The substrates can be thermally annealed to enhance crystallization.

Results and discussion

The first series of experiments leads to base research of resulting properties of deposit under 20Pa of silane.

At first optical spectra were measured and ionized states were identified. Sensor was set-up perpendicular to laser beam approximately 1 mm above target in order to minimize the spectra from heated surface of the target. In range 190-900 nm several emissions of Mn and Si ions were identified. Twice ionized atoms of Mn and Si were present at the plume. From peaks of twice ionized Mn (259.4, 293.9 and 344.2 nm) the temperature of the plume 1mm above the target was approximately determine equal to 1.9 eV. From ratio between twice ionized Mn peak at 259.4 nm and once ionized Mn peak at 279.4 nm an electron density $10 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ was estimated. These parameters were estimated based on Saha-LTE model generated by NIST database which was compared with measured spectra in range 250-370nm (Fig.1).

Under the same condition, the layers on Cu, quartz and glass substrates were prepared in order to measure FTIR, UV-VIS and Raman spectroscopy. FTIR is able to detect even small amount of Si-H bond in the layer. No sign of Si-H bond was detected, so we presume that during deposition all Si-H bond is destroyed, and pure Si:Mn was prepare. By Raman spectroscopy some other bonds can be measured, for example between Si atoms, but mainly if they are in crystal form. No sign of Si crystal phase was detected, so we presume that layer of silicides was prepared.

EDX is detector in scanning electron microscope (SEM) and it can determine ratio between Si and Mn atoms. In prepared layer, the amount of Mn atoms was determined as nine times smaller than Si atoms. So we presume that we prepared Si layer with 11% of Mn atoms. In EDX spectrum was present significant amount of oxygen.

The layer had not high adhesion to the used substrates and it was easy to scratch it off and imaged it by TEM (Fig.2). The layers are composite of the small particles. But there are no clear point diffraction images of these particles. By annealing to the high temperature 1100°C, higher adhesion and growing of the particles in the layer can be achieved. The diffraction images are also changed, but expected separation of phases is not so clear.

For measuring EPR spectra Si:Mn were deposited under set conditions onto an alumina powder. An EPR spectrum (Fig.3) has characteristic shape and we assume that spectrum around 3465 G is corresponding to unpaired Mn electrons. We determined splitting factor $g=2,05$.

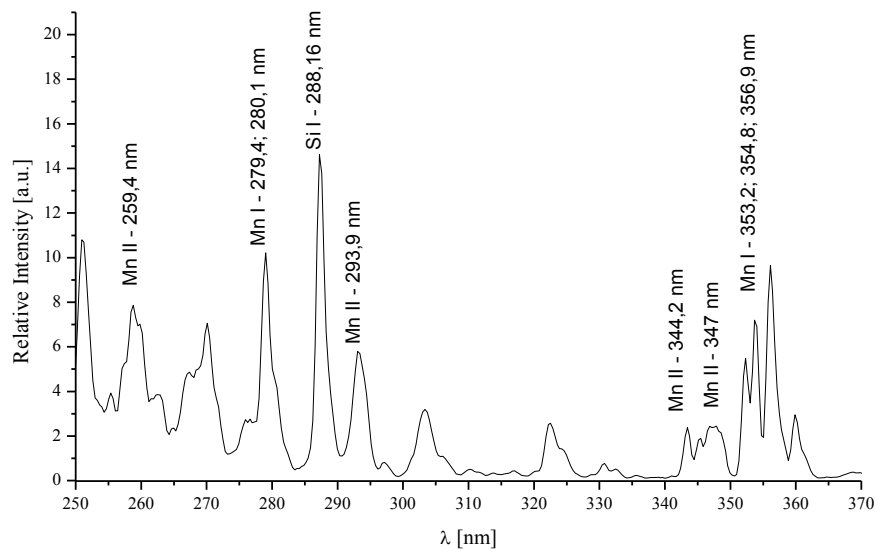


Fig.1: Part of optical spectra of the plasma plume 1 mm above Mn target in 20 Pa silane pressure.

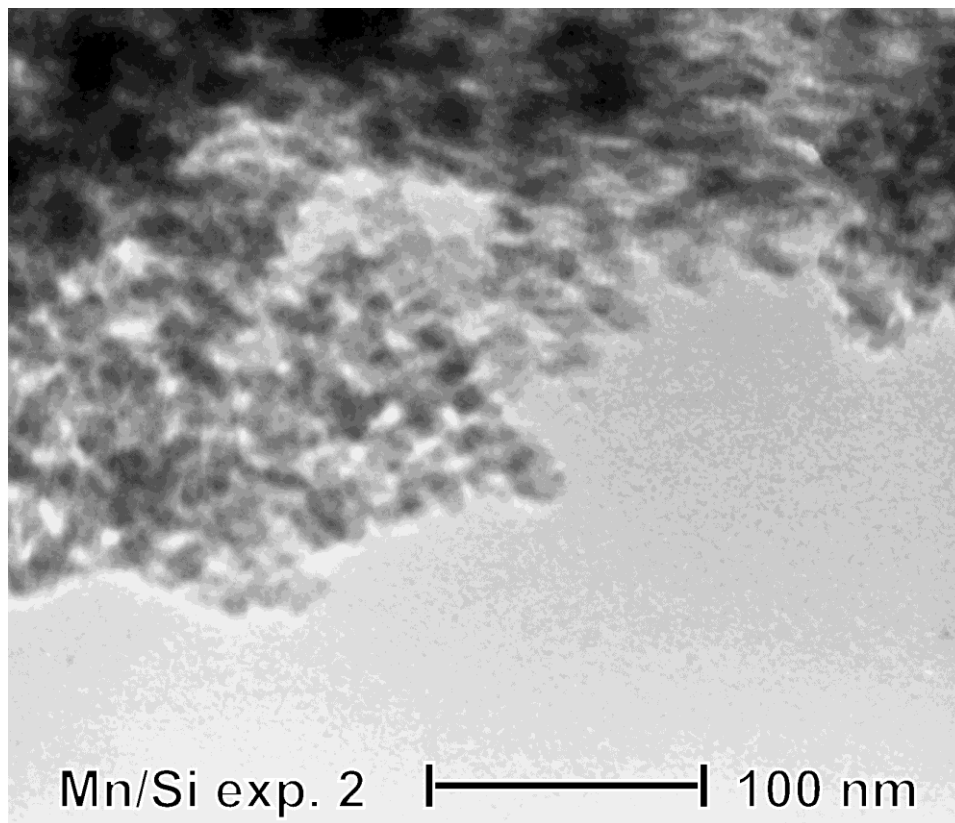


Fig.2: TEM image of prepared Si:Mn layer.

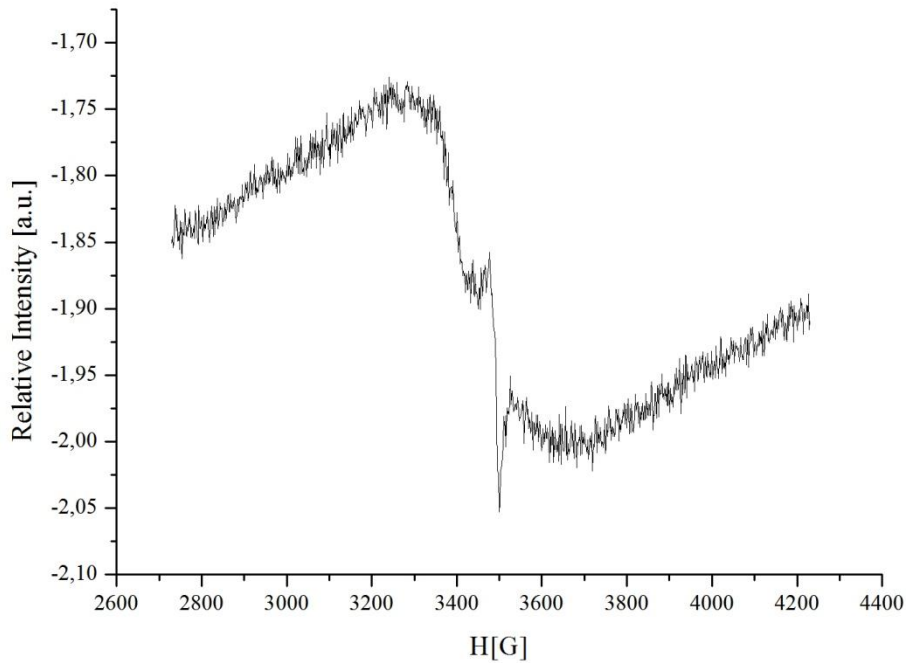


Fig.3: EPR spectrum of alumina powder after deposition of Si:Mn.

Conclusions

The prepared layers are amorphous or contain only very small crystallites below electron diffraction limit of detection (1nm). The layers are made of Si and Mn; no Si-H bonds were detected, so we assume that hydrogen is not present in the layers. Mn to Si ratio is up to 1:9 as revealed from the EDX analysis. The superficial layer of the deposit contains oxygen from surface oxidation which is evidenced by Si-O vibration observed in the FTIR spectrum. Following X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) study is necessary to confirm this result.

The layers made under these conditions have only weak adhesion to the glass substrate. Adhesion can be improved by annealing of the sample or by lower pressure of silane during ablation process. But both changes of parameters result in structure and elemental composition changes. The electron diffraction images are diffused which proves amorphous character of the sample. Annealing at 1100 °C leads to crystallization, as revealed by electron diffraction rings. EPR spectrum shows presence of unpaired electrons and thus possible magnetic properties of the sample. In addition presence of fine EPR band structure originating from manganese atoms present in the silicon matrix was observed.

Reference:

- [1] Tim, Carsten: Disorder Effect in Diluted Magnetic Semiconductors, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 2003, 1865-1896.
- [2] Nakayama, Hiroshi; Ohta, Hitoshi; Kulatov, Erkin: Growth and properties of super-doped Si:Mn for spin-photonics, *Physica B*, 2001, 419-424.
- [3] Qiao, S; Hou, D. et. al.: Structure, magnetic and transport properties of $MnxGe_{1-x}$ films, *Physica B* 403, 2008, 3916-3920.
- [4] Ko, V.; Teo, K.L. et al.: Origins of ferromagnetism in transition-metal doped Si, *J. of Applied Physics* 104, 2008.
- [5] Ottaviano, L.; Contineza, A. et al.: Room-temperature ferromagnetism in Mn-implanted amorphous Ge, *Physical review B* 83, 2011.
- [6] Yu, S.S.; Cho, Y.M. et al.: Magnetic and electrical properties of MBE-grown $(Ge_{1-x}Si_x)_{1-y}Mny$ thin films, *Current Applied Physics* 6, 2006, 478-481.
- [7] Demidov, E.S.; Danilov, Y.A. et al.: Ferromagnetism in Epitaxial Germanium and Silicon Layers Supersaturated with Manganese and Iron Impurities, *JETP Letters* 83, 2006, 568-571.
- [8] Demidov, E.S.; Aronzon, B.A. et al: High-temperature ferromagnetism in laser-deposited layers of silicon and germanium doped with manganese or iron impurities, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 2009, 690-694.

Vývoj absorpčního opticko-vláknového senzoru

Jan Aubrecht

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

Tento příspěvek se zabývá vývojem opticko-vláknového senzoru a jeho využitím pro detekci plyných chemických látek. Jednotlivé typy optických senzorů umožňují spolehlivou, rychlou a opakovanou registraci plyných či kapalných látek v životním prostředí. Činnost absorpčního senzoru na bázi optických vláken je založena na principu specifické absorpce evanescentní vlny vybraným organokovovým reagentem umístěným v polymerním obalu vlákna. Optická vlákna s imobilizovaným reagentem byla testována pro detekci plyného amoniaku ve směsi s dusíkem ve viditelné oblasti spektra. Experimentálně bylo zjištěno, že vhodně modifikované optické vláknové struktury jsou schopné detekovat plyný amoniak.

Klíčová slova: optické vlákno; evanescentní vlna; absorpce; amoniak, detekce

Úvod

V posledních letech došlo k velkému rozvoji optických vláken a s tím souvisí mnohé možnosti jejich využití. Kromě použití v telekomunikacích se výhod optických vláken, kterými jsou zejména dielektrický materiál, rychlý přenos informace na dlouhé vzdálenosti nebo nízký základní útlum, využívá v mnoha průmyslových aplikacích. Stále častější je jejich využití v lékařských a biomedicínských systémech [1].

Optická vlákna se dělí do několika skupin. Kromě jednomódových křemenných vláken, kterými se šíří pouze základní vid, existují též mnohomódová PCS (polymer clad silica) vlákna, která se vyznačují velkými průměry jádra v řádech desítek až stovek μm a obrovským množstvím přenášených vidů. Pro potřeby optických senzorů založených na optických vláknech se v závislosti na jejich využití mohou používat jak oba výše zmíněné typy vláken, tak např. vlákna speciální či mikrostrukturní. Společnou vlastností všech vláknových optických senzorů je interakce světla procházejícího jádrem vlákna pomocí totálních odrazů s okolním analytem a specifická a opakovaná reakce na změny koncentrace zvolené detekované látky. Rozdíly výstupních signálů, jako reakce na změny koncentrace nebo typu analytu, mohou být způsobeny několika faktory. Nejčastěji se využívá refraktometrický, fluorescenční nebo absorpční princip.

Hlavními výhodami opticko-vláknových senzorů je jejich vysoká citlivost pro širokou skupinu látek a možnost využití v mnoha prostředích, ve kterých je aplikaci jiných systémů problematická či zcela vyloučená [2].

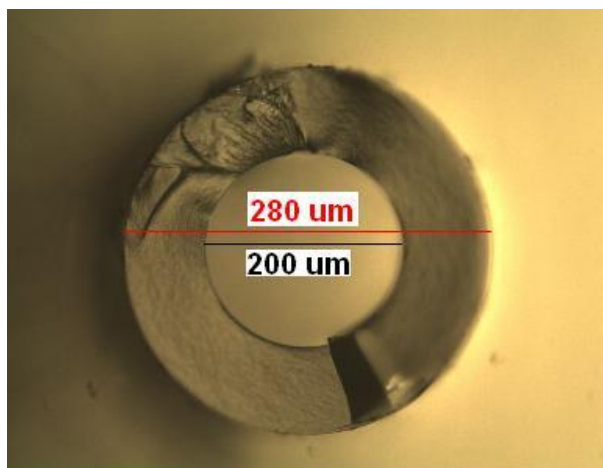
Vzhledem k rychlé, přesné a lokalizované detekci nebezpečných či škodlivých látek mají optické senzory nezastupitelnou roli v kontrolních či záchranných systémech. Okamžitá registrace změn koncentrace analytu překračující hygienický limit vede v mnoha případech k včasným záchranným akcím. Mezi takové nebezpečné analyty patří např. páry toluenu, oxidy dusíku či páry amoniaku. Tento plyn se používá např. jako chladicí médium, či při výrobě hnojiv. V přírodě amoniak vzniká rozkladem organických zbytků, exkrementů

a moči živočichů. Dlouhodobě hygienicky dovolená koncentrace amoniaku je v řádech jednotek ppm, při vyšších koncentracích dochází ke zdravotním komplikacím v podobě dráždění sliznic, očí a kůže a při vysokých hodnotách dochází k poškození plic nebo až ke smrtelným následkům.

Experiment

Opticko-vláknové senzory se zpravidla skládají ze 3 základních částí. První z nich je optický zdroj emitující světlo v určité spektrální oblasti s dostatečnou intenzitou. Pracovní částí jsou optická vlákna, která vedou světlo vycházející ze zdroje. Paprsky, které jsou zfokusovány do optického vlákna, je následně nutno registrovat vhodným optickým detektorem s odpovídajícím rozlišením. Parametry a typ jednotlivých částí se optimalizuje s ohledem na zvolený princip detekce, případně na typ a vlastnosti analytu.

Pro potřeby optických senzorů se používají jak zdroje monochromatické (lasery), tak polychromatické (halogenové lampy) emitující světlo většinou ve viditelné nebo v blízké infračervené oblasti. K registraci výstupních signálů z vláken slouží optické detektory, které převádějí signály optické na elektrické, jež jsou následně zpracovány výpočetní technikou. Nejrozšířenější třídou optických detektorů jsou vláknové spektrometry, které se liší rozsahem vlnových délek. Světelné paprsky vstupující do detektoru jsou na jeho vstupu rozloženy pomocí hranolů nebo mřížek a složené výsledné spektrum lze pozorovat v reálném čase. Hybridní mnohomódová PCS vlákna se skládají z křemenného jádra o rozměrech desítek až stovek μm a polymerního obalu, který obklopuje centrální vlnovodnou oblast, viz obr. 1. Velká hodnota numerické apertury a s tím související relativně velký vrcholový úhel pro



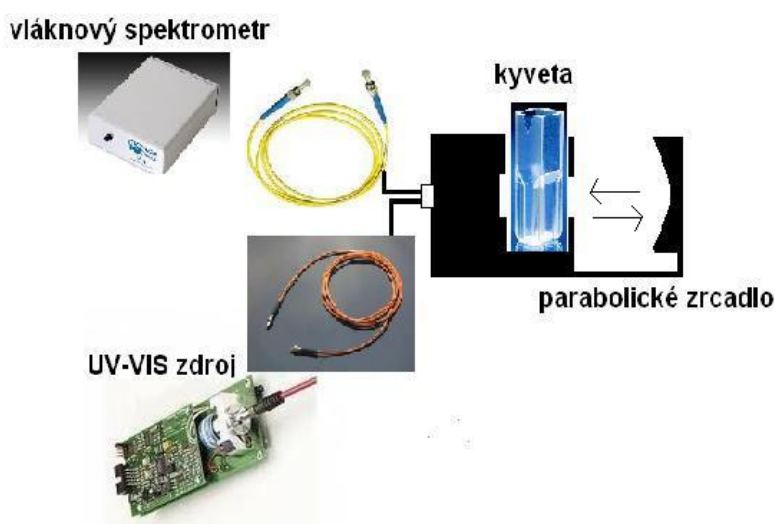
Obrázek 1: Hybridní PCS vlákno

vstupující paprsky umožňuje přenášet vláknem velkou intenzitu světla v podobě mnoha vidů. Vhodně modifikovaný obal optického vlákna může, při interakci s analytem, sloužit jako detekční místo a zároveň měnit intenzitu světla přenášeného v jádře.

Příprava organických reagentů Výchozími látkami byly synteticky vyrobené organické ligandy 5-(4'-dimethylaminofenylimino)chinolín-8-1 (ozn. D₅Me), 7-chlore-5(4'-diethylamino-2-metylfenylimino)chinolín-8-1 (ozn. D₅Et) [3] a (5-(4'-dioktylamino-fenylimino)chinolín-

8-1 (ozn. D₅Ok). Tyto ligandy se dokonale rozpouštějí v etanolu, resp. chloroformu a lze vytvářet jejich roztoky o definované molární koncentraci. Do roztoku ligandů se poté přidává roztok vhodné soli přechodového prvku (CoBr₂) za vzniku komplexní sloučeniny. Tyto reagenty byly vybrány na základě vhodných absorpčních charakteristik.

Měření absorpčních vlastností reagentu Absorpční vlastností reagentu byly nejdříve testovány v kapalně fázi, které se provádí pomocí měřícího uspořádání skládající se ze širokopásmového deuteriovo-wolframového zdroje s rozsahem 200-1100 nm, propojovacích optických patchcordů, kyvety s parabolickým zrcadlem a z vláknového spektrometru pro spektrální rozsah 200-1200 nm. Světlo, které prochází ze zdroje přes optická spojovací vlákna a kyvetu s roztokem daného reagentu, se odrazí od parabolického zrcadla zpět do kyvety a dále je vedeno ke spektrometru, viz obr. 2. Tímto způsobem je možno měřit

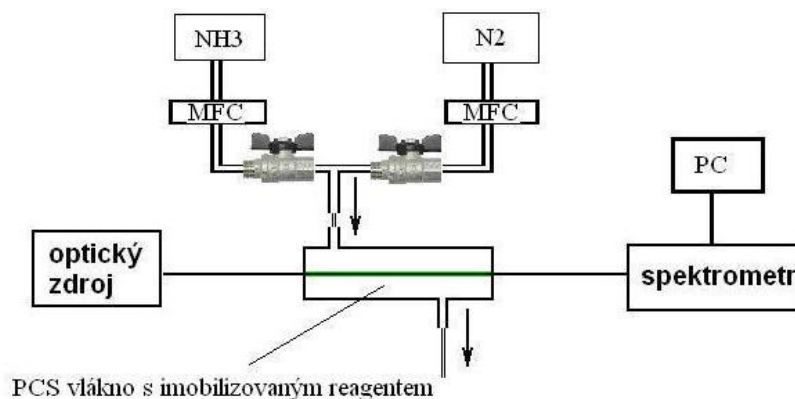


Obrázek 2: Experimentální uspořádání pro měření v kapalně fázi

a následně vyhodnocovat optické absorpční charakteristiky roztoku reagentu v reálném čase.

Příprava vláknových vzorků Dalším nutným krokem je imobilizace vybraného reagentu do polymerního obalu optického vlákna. Pro tento účel byly testovány 2 metody. První z nich byla samovolná difúze reagentu z roztoku. Tento děj je obecně dvoukrokovým mechanismem, kdy je nejdříve nutné polymerní obal nabobtnat vhodným rozpouštědlem a poté do vzniklého volného prostoru nadifundovat roztok reagentu. Po odpaření těkavé složky se obal opětovně dostane se původního stavu i se začleněným reagentem. Druhou byla metoda dip-coatingu používaná na nanášení tenkých vrstev na planární nebo cylindrické substráty, které se rovnoměrnou rychlostí vytahují z připraveného roztoku reagentu. Ten se skládá ze směsi PVC s bis-(2-etylhexyl)sebakátem v tetrahydrofuranu, do které se přidá komplexní reagent v požadovaném množství. Takto připravená směs se pomocí dip-coatingu nanáší na kremenné jádro optického vlákna, ze kterého se nejprve mechanicky odstraní původní polymerní obal. Tímto způsobem se na vlákne nově vytvoří tenká polymerní vrstvička s definovaným množstvím reagentu.

Optické charakteristiky modifikovaného PCS vlákna byly testovány pomocí měřící aparatury, viz obr. 3. Světlo vycházející ze zdroje bylo zfokusováno do optického vlákna,

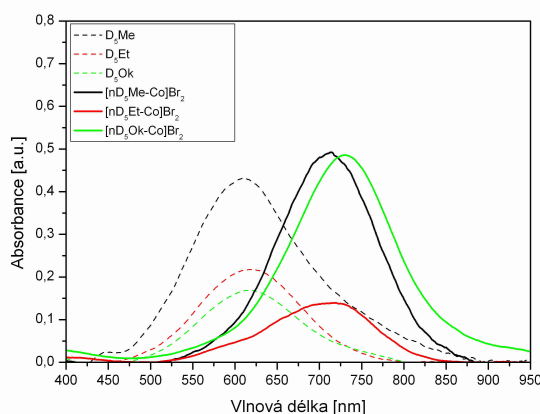


Obrázek 3: Systém pro charakterizaci optických vláken

keré bylo uchyceno v měřící komoře mající vstupní a výstupní otvor pro aplikaci analytu. Světelné paprsky, které se šířily vláknem a byly částečně absorbovány reagentem, byly registrovány vláknovým spektrometrem. Testovaná směs vznikala smícháním nosného plynu dusíku a par amoniaku. Přesná koncentrace analytu se určí ze známých průtoků plynů jednotlivými hmotovými průtokoměry (MFC).

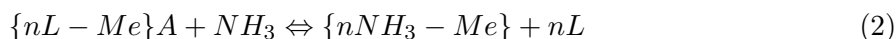
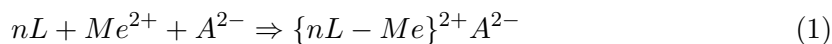
Výsledky a diskuze

Na základě spektroskopických měření se určila specifická absorpce reagentů. Všechny 3 typy vybraných organických ligandů, které se lišily délkou vedlejšího alifatického řetězce, se vyznačovaly širokými absorpčními pásy, jejichž maxima byla u podobných vlnových délek, viz obr. 4. Po přidání kovové soli za vzniku jednotlivých komplexních sloučenin se vlivem

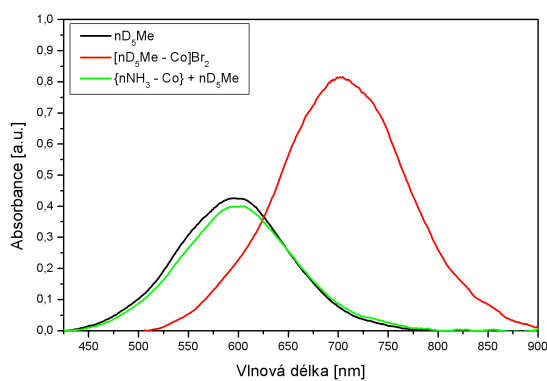


Obrázek 4: Absorpční spektra jednotlivých převodníků

změn v chemické struktuře posunulo maximum absorpčního pásu k delším vlnovým délkám. Tomuto jevu se říká batochromní posun. Po interakci komplexu s amoniakem (amonnou vodou) dochází k ligandové výměně, to znamená, že amoniak jako silnější elektronový donor vytěsňuje původní ligand a na centrální kov (Co) se naváže amoniak za vzniku nového amonného iontu, viz (1), (2).



L představuje ligand, Me dvouvalentní kov, A anion a NH_3 je plynný amoniak. Rozklad organokovového komplexu je projevem posunem absorpčního maxima opět ke kratším vlnovým délkám původního ligandu, viz obr. 5. Měření absorpčních charakteristik optických

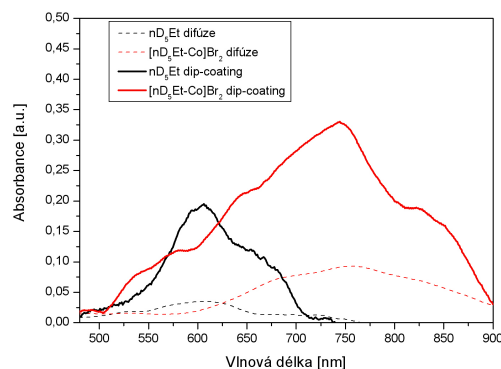


Obrázek 5: Vratná chemická reakce reagentu v roztoku

vláken se začleněním reagentu v polymerní matrici silně závisí na množství absorpčního převodníku v obalu. Metoda samovolné difúze je ovlivňována jak tloušťkou polymerního obalu, jeho typem, tak i způsobem výroby či výběrem bobtnajícího rozpouštědla. Při metodě dip-coatingu je několik volitelných parametrů, jejichž kombinací lze ovlivňovat kvalitu a tloušťku vzniklé vrstvy. Jedná se především o koncentraci výchozího roztoku převodníku či rychlost vytahování vlákna. Z experimentů vyplývá, že metodou difúze se do obalu standardního PCS vlákna dostane relativně málo reagentu, které navíc jen slabě ovlivňuje světelnou vlnu v jádře. Vyplývá z toho, že z hlediska imobilizace převodníku je výhodnější používat metodu dip-coatingu, při které se definované množství komplexní sloučeniny začlení do nově vzniklého polymerního obalu.

Citlivost upravených PCS vláken na daný analyt je dána absorpcí evanescentní vlny, která vzniká na rozhraní jádra a obalu, reagentem imobilizovaným v polymerního obalu. Právě množství reagentu v obalu vlákna je rozhodující z hlediska citlivosti a použitelnosti celého systému. Nedostatečné množství převodníku ve vlákne způsobuje slabou interakci s evanescentní vlnou i analytem a také nízkou hodnotu absorpce. Při nadbytku reagentu naopak dochází k silné absorpci světla, v jejímž důsledku se výrazně omezuje použitelnost systému na delší vzdálenosti.

Optická spektra vláken s imobilizovaným reagentem vykazují podobné polohy absorpčních maxim jako v kapalně fázi, viz obr. 6. Hodnota absorpce je však výrazně nižší a i celkový



Obrázek 6: Absorpční spektra reagentu v optickém vlákně

reakční mechanismus mezi reagentem a analytem probíhá ve vlákně pomaleji a komplikovaněji. Reakce modifikovaného PCS vlákna byla studována pro různé hodnoty koncentrace analytu.

Závěr

Pro účely evanescentního absorpčního optického senzoru amoniaku ve viditelné oblasti bylo připraveno mnohomódové PCS vlákno s imobilizovanými organokovovými reagenty s různě dlouhými vedlejšími alifatickými řetězci. Tyto převodníky vykazují vhodné absorpční charakteristiky. Množství reagentu v obalu bylo optimalizováno metodou dip-coatingu. Experimentálně bylo dokázáno, že takto modifikované vlákno je schopno specificky měnit své absorpční vlastnosti v závislosti na koncentraci okolního analytu.

Reference

- [1] V. Matejec, M. Chomat, M. Hayer, I. Kasik, D. Berkova, F. Abdelmalek, N. Jaffrezic-Renault: Development of special optical fibers for evanescent-wave chemical sensing, *Czechoslovak Journal of Physics*, 1999, 883-888.
- [2] L. Kalvoda, J. Aubrecht, P. Levinsky: Development of Distributed Fiber Optic Sensor of Ammonia Gas. In: A. Fekete et al. (Eds.), *Ammonia: Structure, Biosynthesis and Functions*, Chapter 2, Nova Science Publishers, Victoria 2011, ISBN: 978-1-62100-570-4.
- [3] C. Malins, M. Landl, P. Šimon, B.D. MacCraith: Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes, *Sensors and Actuators B* 51, 1998, 359-367.

Poděkování

Projekt byl finančně podpořen granty Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. MSM68407721 a MSM684077040 a grantem SGS10/296/OHK4/3T/14 ČVUT v Praze.

Raman Characterization of Heavily Boron-Doped Diamond

Petr Ashcheulov

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstract

Boron atoms seem to be efficient dopant atom in a bulk diamond. Specially, for B-doped diamond p-type bulk conduction and a p-type surface conductance were reported [1]. B can be incorporated with high reproducibility and high enough concentration to be useful for electronic devices. The study of heavily boron doped diamond films as well as quantum chemistry calculations have been performed to analyze the boron point defects and its vicinity in the diamond. To touch on more aspects of the complicated processes periodical systems have been modeled.

Keywords: CVD diamond; boron doping; Raman.

Introduction

Diamond is a unique material with outstanding properties such as high thermal conductivity, remarkable hardness, high hall and electron mobilities [2–4]. Moreover, diamond thin films are chemically inert and possess properties such as biocompatibility and bio-sensing ability [5]. These features have been widely used in electronics and electrochemical applications. Nevertheless, to realize these applications, diamond thin films should be electrically conductive. It is well known that diamond is an insulator with a band gap of 5.4 eV. However, it can be made semiconductive or even superconductive as it was recently shown by Ekimov et al. [6].

In order to render conductivity diamond can be doped with various atoms such as boron, phosphorus, or nitrogen [7–9]. Most of the papers are concerned with diamond doping by boron [10–13]. Boron atoms act as acceptors creating electronic levels in the band gap with relatively low activation energy of 370 meV [14]. These levels start to be activated even at room temperature render p-type conductivity in diamond. Depending on the acceptor doping level boron-doped diamond (BDD) thin films show different conduction pathways, i.e. with boron concentration below 10^{19} cm^{-3} films possesses valence band conduction mechanism [15]. By addition of boron in the gas phase with a concentration in the solid phase above 10^{19} cm^{-3} BDD films showing variable range hopping conduction mechanism and by further addition of boron of $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ resulting in the metal-to-insulator transition [16, 17]. BDD thin films found their application in water purification electrodes, UV light generators, biosensors, or other devices.

As it was widely discussed in the literature, there is no rigorous definition of the origin of the 500 cm^{-1} broad Raman band for the heavily boron-doped diamond (HBDD) thin films. Some authors have attributed the existence of 500 cm^{-1} vibrational mode to the presence of the boron dimers in the diamond lattice [18]. Another work [19] suggested that, upon isotopic substitution with ^{10}B and ^{13}C in the lattice, the 500 cm^{-1} feature corresponds to the motion of carbon atoms only. Hence, further investigation on the origin of this Raman band is still necessary.

In this paper we present results for the Raman spectra of BDD films as a function of B content as well as theoretical calculations of the Raman Spectra applied under Accelrys Molecular Studio software using a CASTEP code.

Experimental and computational methods

A. Experimental setup

Heavily boron-doped nanocrystalline diamond (NCD) films were synthesized by chemical vapor deposition on quartz substrates. ASTeX SEKI Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MW PECVD) reactor was used for growth of diamond films. Prior to growth the substrates were seeded with NanoAmando ultradispersed solution of diamond nanoparticles with an average particle grain size of 5-10 nm. Seeded substrates were then spin coated in order to obtain a homogeneous monolayer of seeds with nucleation density of approximately 10^{14} cm^{-2} as measured by Atom Force Microscopy (AFM). Afterwards, the substrates were placed into the reactor chamber filled with a gas mixture of 5% methane diluted in 95% hydrogen. H_2 was used as a source for etching sp^2 impurity phases. The typical process pressure during CVD deposition was set as 47 mbar. Trimethylboron (TMB) gas was employed as boron-doping source with a B/C concentration ratio in the gas phase varying from 300 to 4000 ppm. The thickness of the diamond layers was 2 μm and the average grain size of 100 nm, as determined by AFM.

In order to investigate the quality (presence of amorphous and graphitic phases) of the films obtained, we have carried out Raman spectroscopy measurements. Raman spectra were taken at room temperatures on a Renishaw InVia Raman Microscope using a laser excitation wavelength of 633 nm. Surface morphology studies have been analyzed by means of AFM. Conductance measurements were performed by 2-point resistance technique. Boron incorporation in the films was determined by means of Nuclear Depth Profile (NDP) analysis.

B. Computational details

Diamond lattice was modeled as 64-atom (C_{64}) supercell and the boron-doped model was considered as C_{63}B_1 and C_{62}B_2 clusters with one and two boron atoms substituting for carbon atoms. The calculations have been performed for structures where the positions of all the atoms and the cell dimensions were adjusted in the process of full geometry optimization. The atomic coordinates for diamond were derived from the Database (ref. code Diamond1975). The electron-correlation effects were modeled using the generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE). For the geometry optimization, we employed ‘norm-conserving’ pseudopotentials, a planewave cutoff energy of 10 eV with integrals taken over the Brillouin zone using a Monkhorst-Pack grid of a minimum sample spacing of 0.07 \AA^{-1} . Crystal quartz Raman spectra were calculated numerically by means of CASTEP.

Results and discussion

A. Experimental results

The doping levels and the values of boron concentration in the films are given in Table 1. Measurements obtained by NDP have revealed that the highest boron concentration was of $6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for the sample doped with 4000 ppm B/C ratio. The conductance measurements reveal that the resistivity is decreasing when the boron content increases in the diamond film.

Table 1

The doping levels and the B content as measured by NDP.

B/C gas phase (ppm)	Solid phase [B] ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)
250	0.5
500	0.75
1000	1.6
2000	2.9
4000	6.1

The dependence of boron concentration in the films (solid phase) as a function of different doping levels (B/C ratio) is plotted in Figure 1. As it can be seen, the trend is roughly linear. It has been previously reported [17] that the MIT (metal-to-insulator) transition in the BDD thin films occurs at B atom concentrations exceeding $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Taking this into account, we can expect that the conduction

mechanisms in the films are of Variable Range Hopping (VRH) model for the samples doped with B/C ratio below 4000 ppm, and for the sample above this concentration the conduction described by the MIT model.

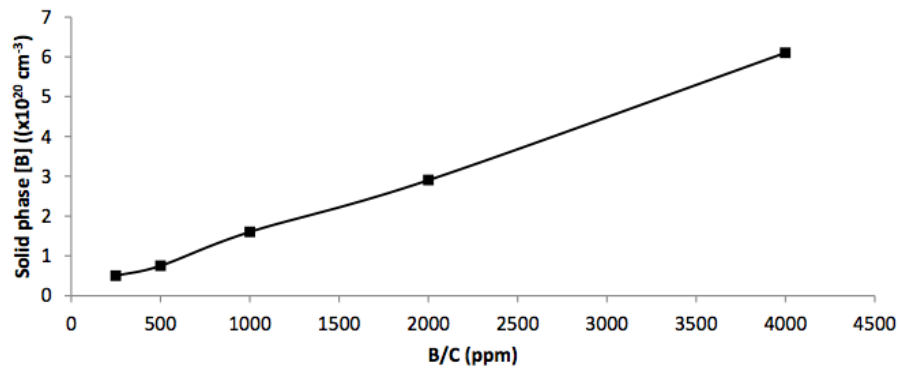


Fig.1. B content in the films [B] as a function of doping level (B/C ratio).

Raman spectroscopy was applied to investigate the quality of the diamond films. The Raman spectra (Figure 2) of the HBD NCD films demonstrates the broad peak centered at 1225 cm^{-1} , which is related to the locally distorted lattice structure induced by addition of boron. All spectra show a small peak at 1332 cm^{-1} which is an evidence of the diamond presence. It is well seen from the spectrum that this diamond peak (1332 cm^{-1}) showing a decrease in intensity and exhibit a shift towards lower wavenumber upon increasing B content. At the same time, the diamond line attains the Fano lineshape for the sample doped with 4000 ppm.

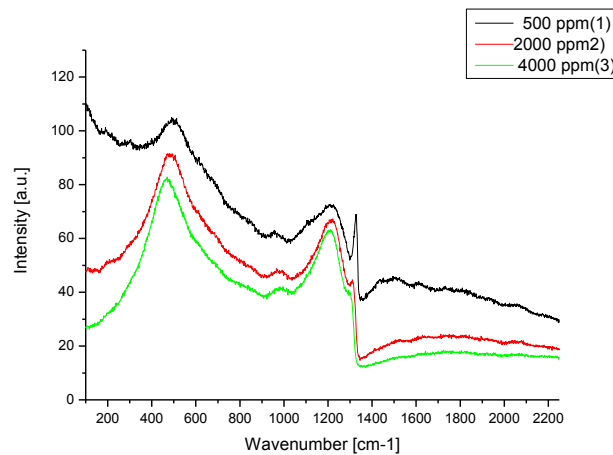


Fig.2. Raman spectra of HBDD nanocrystalline diamond films

The visible decrease in intensity of the diamond peak for the highest doped sample is related to Fano resonance that just quenches the diamond line and does not affect the quality of the diamond. With increasing B, the 1225 cm^{-1} broad band becomes more intense and structured.

B. Raman calculations

In order to reveal the origin on the 500 cm^{-1} broad band in the HBDD and to study the effect of boron complexes, we have considered a series of theoretical simulations of diamond lattice with boron atoms substituting for carbon. The calculated Raman spectra of the C_{64} cluster is shown in Figure 3.

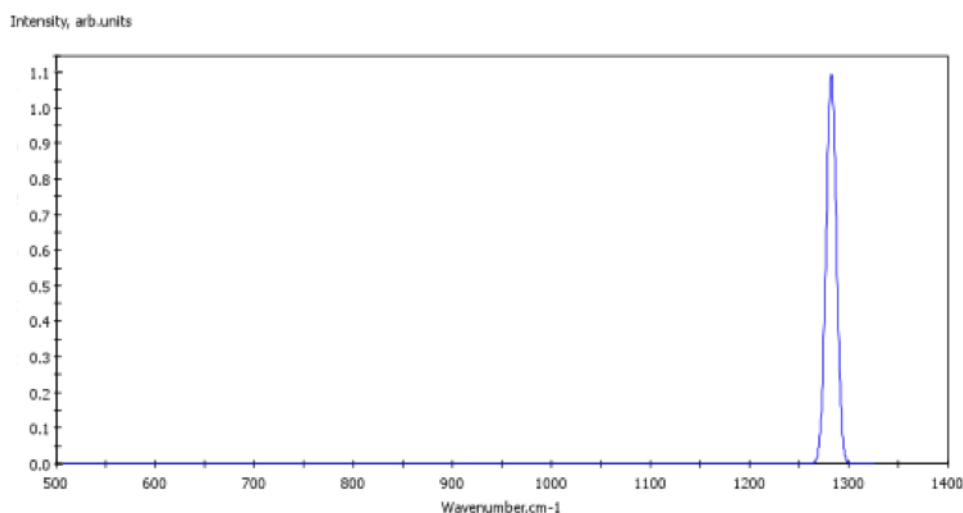


Fig.3. Calculated Raman spectra of the C_{64} cluster.

The C_{64} cluster represents the supercell consisting of 64 carbon atoms with applied periodic conditions, i.e. the cluster is periodically repeated in the 3-dimensional space. The Raman spectra contain only one sharp and intense line located at 1280 cm^{-1} . The line represent vibrational mode of carbons in the diamond lattice. Regarding to the experimental findings [20], the diamond line appears in the Raman spectrum at 1332 cm^{-1} . Thus, we can conclude that our calculated Raman data lie approximately within the 50 cm^{-1} error.

The Raman spectrum of the $C_{63}B_1$ cluster is shown in Figure 4. Apart from the diamond line (1280 cm^{-1}), a set of lines in the range of 1110 cm^{-1} to 1240 cm^{-1} as well as 1300 cm^{-1} peak appeared in the spectrum.

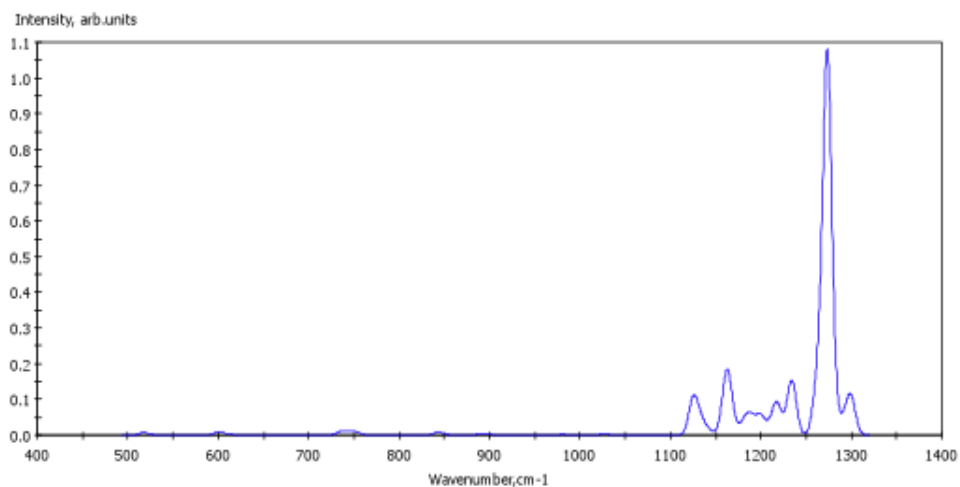


Fig.4. Calculated Raman spectra of the $C_{63}B_1$ cluster.

These lines represent the local strains in the lattice caused by addition of one boron atom, i.e. boron modifying the length of carbon-carbon bonds resulting in the structural distortion located around boron impurity.

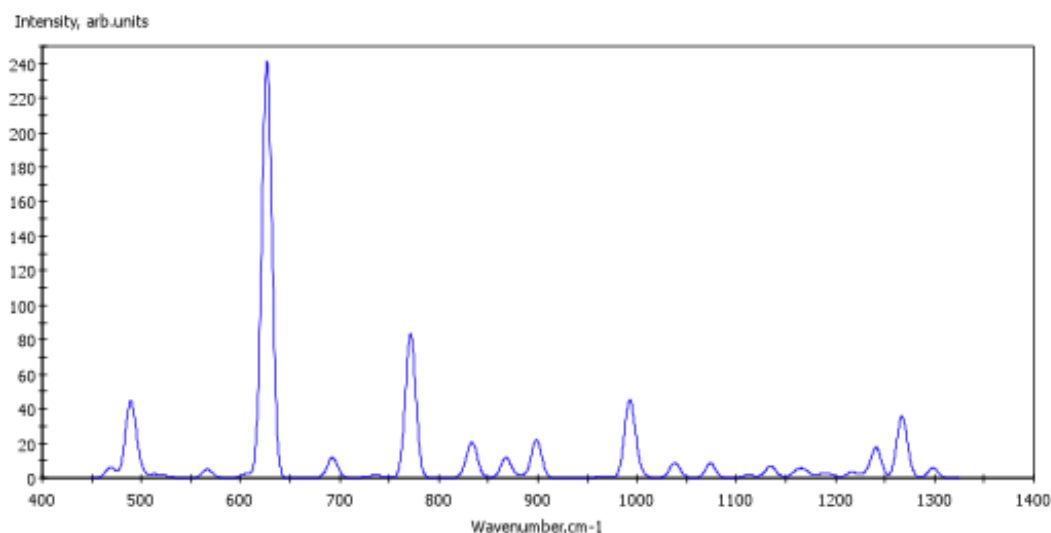


Fig.5. Calculated Raman spectra of the $C_{62}B_2$ cluster.

Figure 5 presents the calculated Raman spectra of the $C_{62}B_2$ model. The principal features of the spectrum are a sharp peak centered at 630 cm^{-1} , an intense 780 cm^{-1} peak, and two peaks located at 490 cm^{-1} and 990 cm^{-1} , respectively. The experimentally observed broad 500 cm^{-1} band is a superposition of three peaks. The 630 cm^{-1} peak originates from B-B dimer vibrations whereas the other two (490 cm^{-1} and 990 cm^{-1}) correspond to the carbon atoms vibration. The boron and their nearest neighboring carbon atom vibrations (B-C bond) provide an important contribution to the Raman spectra such as decrease in intensity of the ‘diamond line’ and presence of various features found in the range from 1140 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} .

Conclusions

Simulations of the Raman spectra show appearance of peaks according to the experimental data in case of single boron substitution and two boron atoms placed in the vicinity to each other. The experimentally observed 500 cm^{-1} band can be due to vibrations originated from boron dimer defects. When the concentration of boron is low, single substitution defects are predominant. However, with an increase in boron concentration the probability of creating more complex defects is much higher. Furthermore, the boron dimers diminish the Raman shifts, both in the experiment and simulations.

Reference:

- [1] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin et al., “Boron doping of diamond thin films” Applied Physics Letters, vol. 55, no. 11, 1121–1123, 1989.
- [2] J.E. Field, The Properties of Diamond, Academic Press, New-York NY, 1979.
- [3] K. Kobashi, Diamond Films, Elsevier, Oxford, UK, 2005.
- [4] S. Koizumi, C. Nebel, and M. Nešladek, Physics and Applications of CVD Diamond, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [5] R. S. Sussmann, CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors, JohnWiley & Sons, West Sussex, UK, 2009.
- [6] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, Nature 428, 542–525, 2004.
- [7] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, “Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond” Diamond and Related Materials, vol. 9, no. 3-6, 935–940, 2000.
- [8] R. Locher, J. Wagner, F. Fuchs et al., Materials Science and Engineering B2, p. 211-215, 1995.

- [9] M. Nesladek, *Semicond. Sci. Technol.* 20, R19, 2005.
- [10] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba et al., “Characterization of boron-doped diamond film” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol. 28, no. 6, 1066–1071, 1989.
- [11] P. Hartmann, S. Bohr, R. Haubner et al., “Diamond growth with boron addition” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 16, no. 3, 223–232, 1998.
- [12] Paul William May and Matthew Hannaway, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 956, 2007.
- [13] J.A.N. Goncalves, G.M. Sardonato, K. Iha, *Diamond and Related Materials* 11, 1578–1583, 2002.
- [14] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda and C. Comninellis, *Thin-Film Diamond Part B*, Ch. Nebel, Editor, Academic Press, *Semiconductors and Semimetals series*, Elsevier, 149, 2004.
- [15] Rinat F. Mamin and Takashi Inushima, *Physical Review B*, vol. 63, 033201, 2001
- [16] Y. Takano, et al., *Diamond Relat. Mater.* 14, 1936, 2005.
- [17] H. Okazaki, T. Arakane, K. Sugawara et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 582-584, 2011.
- [18] Li Niu, Jia-Qi Zhu, Xiao Han et al., *Physics Letters A* 373, 2494–2500, 2009.
- [19] I.I. Vlasov, E.A. Ekimov, A.A. Basov, E. Goovaerts, A.V. Zoteev, <http://arxiv.org/abs/0801.1611>.
- [20] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway et al., *Diamond & Related Materials* 17, 105–117, 2008.

I would like to thank Vaclav Petrak for his help in growth of HBDD , Jakub Sebera and Petr Sedlak for fruitful discussions.

Fotoluminiscence iontů přechodových kovů a trojmocných iontů vzácných zemin v incipientních feroelektrikách

Kateřina Dragounová

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

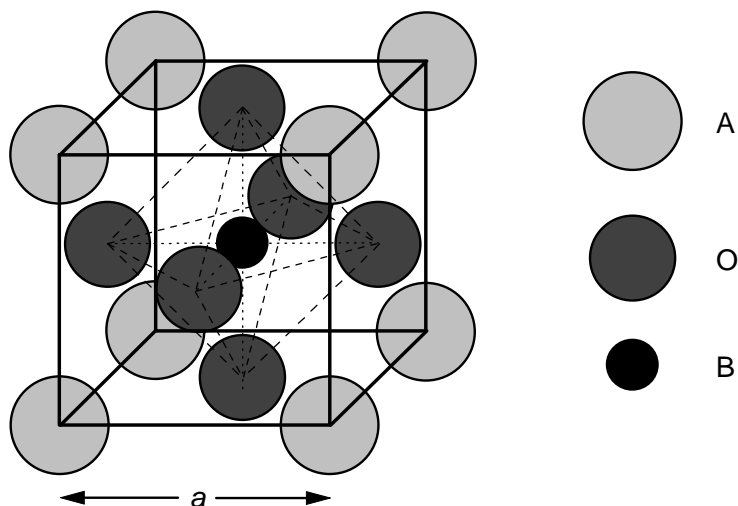
Abstrakt

Materiály s perovskitovou strukturou jsou díky svým výjimečným vlastnostem využívány v širokém rozsahu aplikací fyziky pevných látek. Jedním z důležitých směrů výzkumu je sledování vlastností těchto materiálů v měnícím se strukturním prostředí. Zde se jeví jako obzvlášť efektivní využití luminiscence spektroskopických sond jako jsou trojmocné ionty vzácných zemin a ionty $3d^3$ elektronové konfigurace. Tento článek podává shrnutí dosažených poznatků o luminiscenci iontů chromitých a iontů erbitých v materiálu SrTiO_3 a jejich využití ve zkoumání feroelektrického a strukturního fázového přechodu. Pro lepší představu jsou dále uvedeny emisní spektra luminiscence těchto iontů krystalu a v nanokrystalickém prášku SrTiO_3 s průměrnou velikostí zrn 5 nm.

Klíčová slova: fotoluminiscence; ionty Cr^{3+} ; ionty Er^{3+} ; SrTiO_3 ; feroelektrický fázový přechod; strukturní fázový přechod; perovskitová struktura

Úvod

Materiály s perovskitovou strukturou, schématicky znázorněnou na obrázku 1, představují skupinu feroelektrik kubické symetrie, jejichž chemické složení můžeme vyjádřit vzorcem ABO_3 . Název je odvozen od minerálu CaTiO_3 , u kterého byla tato struktura pozorována poprvé [1].



Obr. 1: Schéma perovskitové struktury

Tyto materiály se díky svým neobvyklým dielektrickým, magnetickým a optickým vlastnostem využívají v kondenzátorech, jako katalyzátory, laserové hostitelské materiály, substráty pro vysokoteplotní supravodiče, v součástkách založených na piezoelektrickém jevu, pyroelektrických detektorech, optoelektronice a v neposlední řadě v mikrovlnné technice a v paměťových obvodech či jako luminiscenční materiály pro scintilační detektory [2].

Při teplotách blízkých Curieově teplotě jsou velmi citlivé vůči působení elektrického pole a mechanického napětí, což má za následek anomální teplotní chování diferenciální permitivity,

kteřá v určitém teplotním rozsahu nabývá nezvykle vysokých hodnot. Její teplotní závislost je pro teploty vyšší než teplota fázového přechodu vyjadřována **Curieovým-Weissovým zákonem**

$$\varepsilon_d = \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

kde C je Curieova konstanta a T_0 je charakteristická teplota (Curieova-Weissova), která je obvykle nižší než teplota Curieova.

Teorie

Zvláštní skupinou perovskitových materiálů jsou feroelektrika incipientní, jejichž zvláštností je, že zachovávají paraelektrickou fázi až do velmi nízkých teplot. Nejznámějšími zástupci jsou SrTiO_3 a KTaO_3 . Přechodu do feroelektrické fáze lze u těchto materiálů snadno dosáhnout slabým narušením, jako přidáním vhodné příměsi v dostatečné koncentraci (u SrTiO_3 např. ionty Mg [3]), izotopickou substitucí kyslíku 18 za kyslík 16 [4], či vystavením vnějším silovým polím (elektrické pole, jednoosý nebo vnější izotropický tlak). Bližší studium nanočástic navíc ukázalo, že je u nich možné feroelektrický stav navodit i vhodným tvarem a velikostí nanočástic. Vznik spontánní polarizace souvisí se vzájemným posunem kladných a záporných iontů při přechodu z paraelektrické fáze kubické symetrie do nízkoteplotní feroelektrické fáze, který je vyvolán vzniklou nestabilitou krystalové struktury vůči jednomu z módů tepelných kmitů, označovaného jako měkký mód. Měkkým módem vyvolané feroelektrické fázové přechody v těchto materiálech se vyznačují tím, že při nich dochází pouze k mírnému posunu atomů vůči jejich poloze v kubické fázi [2]. Tyto přechody jsou do značné míry určeny rotací a sklonem kyslíkového oktaedru.

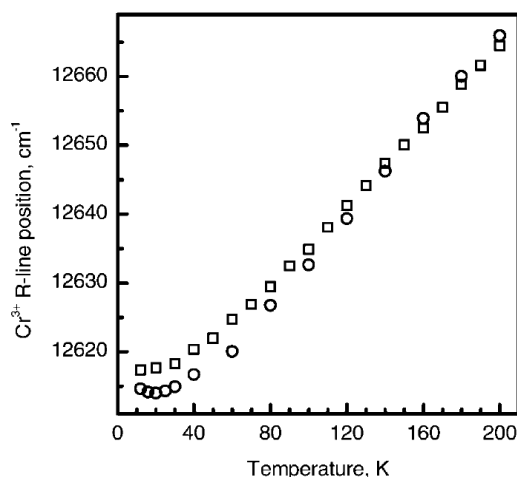
Ionty přechodových kovů s $3d^3$ elektronovou konfigurací (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+}) se díky charakteristickému tvaru emisních spekter luminiscence využívají jako spektroskopické sondy při studiu materiálů. Materiály dopované těmito ionty vykazují luminiscenci v důsledku přechodů elektronů v ne zcela zaplněné slupce 3d [5]. Při začlenění do ABO_3 struktury zaujímají pozici B , tedy centra kyslíkového osmistěnu. Protože je měkký mód převážně tvořen vibracemi iontů titanu proti okolním kyslíkovým aniontům, je vazba mezi měkkým módem a ionty s $3d^3$ elektronovou konfigurací silná a má dominantní podíl na celkovém vzájemném působení mřížky s těmito ionty [6].

Emisní spektra těchto iontů jsou za nízkých teplot tvořena ostrou nulfonyonovou linií, ležící v červené či infračervené oblasti spektra, a doprovázena fononovými pásy. Nulfonyonová linie, nazývaná **R-linií**, odpovídá přechodu ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. V důsledku interakce příměsového centra s měkkým módem vykazuje R-linie anomální chování v teplotní závislosti svých parametrů, jako je integrální intenzita, pološířka a pozice.

Pro studium feroelektrického fázového přechodu má význam teplotní posuv R-linie. U SrTiO_3 bylo zjištěno [7], že pro teploty menší než 107 K má tato teplotní závislost stejný charakter jako reciproká hodnota permitivity. Z Lydanova-Sachsova-Tellerova vztahu tedy dostáváme

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{\varepsilon} \sim \omega_{TO}^2 \sim \text{konst}^{\text{para}} (T - T_C) \quad (2)$$

kde $\Delta \nu$ je pozice nulfonyonové linie, ε dielektrická permitivita a ω_{TO} je frekvence měkkého módu. Ochladuje-li se teplota materiálu v paraelektrické fázi k teplotě fázového přechodu T_C , sledujeme pokles v hodnotě vlnočtu, charakterizující polohu nulfonyonové linie. Ve feroelektrické fázi je měkký mód na teplotě závislý tak, že při zvyšování rozdílu mezi teplotou materiálu a Curieho teplotou dochází k posuvu R-linie směrem k vyšším energiím. Proto minimum v její teplotní závislosti polohy na obrázku 2 naznačuje existenci fázového přechodu v tomto bodě. Pozorovatelnost teplotního posuvu linie není ovlivněna neuspořádaností materiálu, a proto je tato metoda vhodná pro zkoumání krystalů i nanokrystalických částic.



Obr.2: Teplotní závislost polohy nulfononové emise Cr^{3+} v nanokrystalickém prášku SrTiO_3 s průměrnou velikostí zrn 20 nm [8]

Trojmocné ionty vzácných zemin se vyznačují optickými přechody způsobenými přechody elektronů mezi energetickými subhladinami $4f^n$ elektronové konfigurace [9]. Vlivem stínícího efektu elektronů z vnějších slupek 5s a 5p, kterému jsou f elektrony vystaveny, ovlivňují ligandy centrum pouze nepatrně. Krystalové pole je slabé a převládá spin-orbitální interakce. Následkem toho se $^{2S+1}L_J$ stavy iontů začleněním do mřížky poruší jen nepatrně a atomový charakter spekter bude zachován bez ohledu na krystalové okolí. Emisní spektra odpovídající daným f-f přechodům tedy tvoří ostré linie. Tyto přechody jsou navíc částečně zakázané a velký počet z nich i spinově, a proto probíhají obecně velmi pomalu (v řádu mikrosekund až milisekund [10]).

To vše předurčuje trojmocné ionty vzácných zemin pro využití jako sond pro studium strukturálních změn v materiálech, aniž by docházelo k jejich znatelnému ovlivnění. Z emisních spekter luminiscence jsme schopni určit symetrii okolí těchto iontů zejména díky rozštěpení energetických hladin v působícím krystalovém poli, kterému odpovídá příslušný počet nulfononových linií. Pro lepší představu je v tabulce 1 uveden počet energetických subhladin, které vznikají rozštěpením hladiny volného iontu (označené podle celkového momentu hybnosti J) po jeho začlenění do hostitelské mřížky, ke kterému dochází v důsledku působení krystalového pole symetrie O_h a nižší.

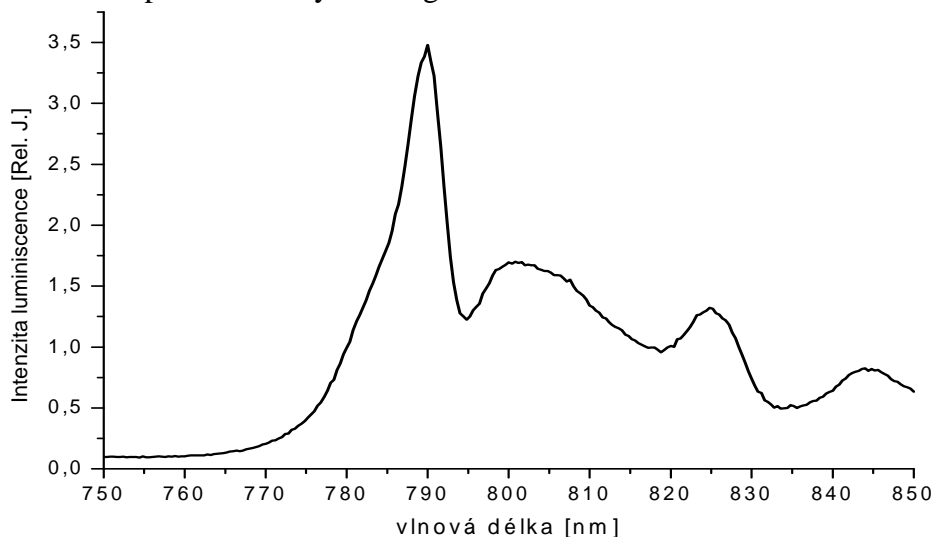
Tabulka 1: Počet hladin vzniklých rozštěpením energetické hladiny volného trojmocného iontu vzácných zemin krystalovým polem různé symetrie. Hladina iontu je udána kvantovým číslem J . Hodnoty převzaty z [11]

J	Symetrie krystalového okolí	
	O_h	nižší než O_h
3/2	1	2
9/2	3	5
13/2	7	7
15/2	5	8

Výsledky

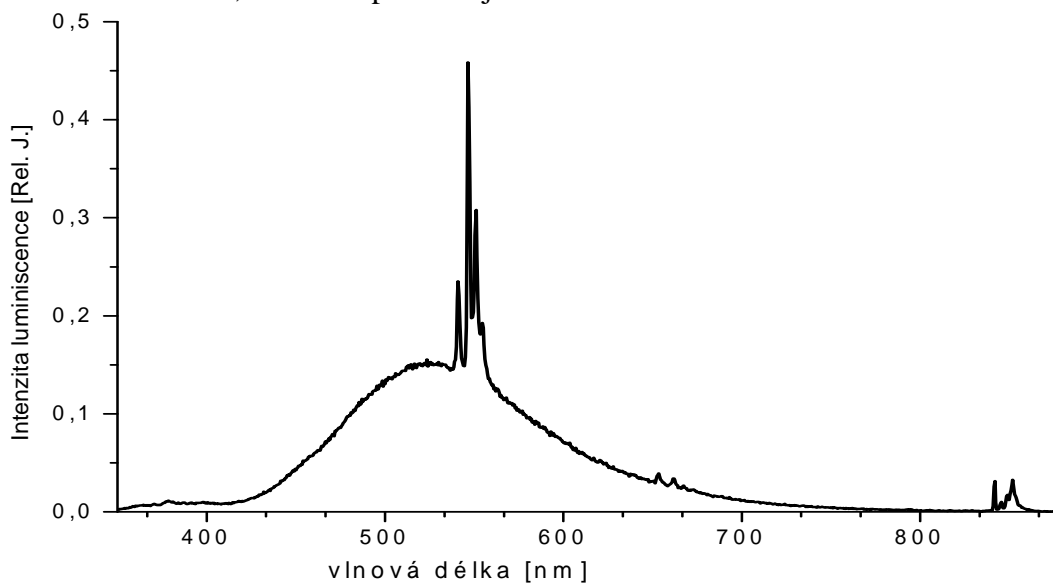
Emisní spektrum luminiscence krystalického nanoprášku SrTiO_3 se střední velikostí zrn 5 nm tvoří při excitaci vlnovou délkou 465 nm intenzivní ostrá linie v blízkosti 790 nm

(12658 cm^{-1}), doprovázená satelitními pásy s maximy u 805 nm, 820 nm a 845 nm (viz obrázek 3). Nulfonyonová linie odpovídá R-linii iontů Cr^{3+} v SrTiO_3 . R-linie je v tomto spektru oproti spektrům luminiscence pro monokrystal a práškové vzorky, které uvádí literatura [8], silně nehomogenně rozšířena, což znemožňuje vyšetřovat její štěpení v tetragonální fázi. To je způsobeno zvýšenou neuspořádaností struktury vzorku. Dalším rozdílem mezi spektry je posun R-linie k vyšším energiím (791,1 nm pro prášek se střední velikostí zrn 13 nm [8] oproti 789,6 nm pro prášek na obrázku 3), což souvisí se zvětšením energie excitovaného 2E_g stavu v důsledku rozšiřování pásu zakázaných energií.



Obr 3: Emisní spektrum luminiscence prášku $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5 nm) při teplotě 11 K a excitaci světlem o vlnové délce 465 nm.

Na obrázku 4 lze vidět emisní spektrum krystalu $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ pro luminiscenci v rozsahu 350-880 nm. Spektrum je buzeno excitační vlnovou délkou 320 nm a tvoří ho pás gaussovského tvaru s maximem v blízkosti 530 nm, z něhož vystupují v oblasti kolem 550 nm ostré linie. Další, avšak již málo intenzivní, ostré linie lze vidět v okolí 650 nm a 850 nm. Celkově nízká intenzita luminiscence je pravděpodobně způsobena velkou koncentrací iontů Er^{3+} či velkým počtem defektů ve vzorku, čemuž napovídá i jeho modré zbarvení.



Obr. 4: Emisní spektrum luminiscence $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ měřené za teploty 11K a buzené excitační vlnovou délkou 320 nm.

Bezstrukturální pás v zelené oblasti spektra pravděpodobně odpovídá emisnímu přechodu mezi vodivostním a valenčním pásem v hostitelské mřížce SrTiO_3 , který je typický pro všechny

materiály perovskitového typu. Ostré linie odpovídají nul fononovým liniím iontů Er^{3+} v krystalu a jsou po řadě přiřazeny emisním přechodům $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$.

Závěr

Luminiscence iontů chromitých v infračervené oblasti spektra je efektivní metodou pro studium feroelektrického fázového přechodu nanokrystalického prášku SrTiO_3 využívající anomálního teplotního chování nul fononové emise, ke kterému dochází v důsledku interakce chrómu s měkkým módem. Teplota fázového přechodu se tímto způsobem určí z minima její teplotní závislosti polohy. Srovnáním emisních spekter objemového a nanokrystalického prášku $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ s průměrnou velikostí zrn 5 nm je patrné, že nedochází k zásadním změnám v emisním spektru luminiscence prášku. Spektrum se odlišuje nehomogenním rozšířením R-linie vlivem neuspořádanosti systému a jejím posunem k vyšším energiím, což souvisí se změnou mřížkového parametru.

Trojmocné ionty vzácných zemin jsou díky svým charakteristickým rysům spekter luminiscence hojně využívány jako sondy pro studium strukturních fázových přechodů v materiálech. Spektra jsou tvořena ostrými nul fononovými liniemi, z jejichž počtu, daným štěpením příslušných energetických hladin v krystalovém poli, lze stanovit symetrii okolí příměsi.

Reference:

- [1] Galasso F. S.: *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Pergamon Press, Oxford 1969
- [2] Bhalla A. S., Guo R., Roy R.; The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology; *Mat. Res. Innovat.* 4; 2000, 3-26
- [3] Trepakov V. A. et al.; Dielectric Permittivity and Cr^{3+} Impurity Luminescence of $\text{Sr}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{TiO}_3$ and $\text{SrTi}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{O}_3$; *Ferroelectrics* 294; 2003; 229 [585]-238 [594]
- [4] Koyama Y., Moriyasu T., Okamura H., Yamada Y., Tanaka K., Kohmoto T.; Observation of coherent phonons in Ca-doped SrTiO_3 : Doping-induced ferroelectric phase transition and ultraviolet-illumination effect; *Yamada Conference LXIII: PIPT 2008*, *J. Phys.:Conference Series* 148, 2009; 012024; 1-3
- [5] Blazey K. W., Weibel H.; Optical Absorption Spectra of Reduced Transition-Metal Ion-Doped SrTiO_3 ; *J. Phys. Chem. Solids* 45; 1984; 917-922.
- [6] Trepakov V. A., Vikhnin V. S., Kapphan S., Jastrabik L., Licher J., Syrnikov P. P.; Zero-phonon optical lines of impurity centers in ABO_3 perovskite-like ferroelectrics; *J.Lumin.* 87- 89; 2000; 1126-1129
- [7] Stokowski S. E., Schawlow A. L.; Dielectric-Related Optical Line Shifts in $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$, *Physical Review* 178, 1969; 464-470
- [8] Potůček Z., Trepakov V. A., Makarova M. V., Sazama P., Badalyan A. G., Dejneka A., Jastrabik L.; Luminescent impurity ion probe and low temperature phase of SrTiO_3 nanoparticles; *Mat. Science and Technology* 25:11; 2009; 1334-1340.
- [9] Solé J., Baussá L., Jacque D.: *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Willey- Interscience, New York 2005
- [10] Ronda C.R., Jüstel T., Nikol H.; Rare earth phosphors: fundamentals and applications; *J. All. and Comp.* 275-277; 1998; 669-676
- [11] Wybourne B. G., Smentek L.; *Optical Spectroscopy of Lanthanides:Magnetic and Hyperfine Interactions*; CRC Press; 2007.

METAL ORIGINATED LUMINESCENT IMPURITIES IN DIAMOND

Alexander Kovalenko

Department of Solid State Engineering
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering
Czech Technical University in Prague

Abstract

In this work we focused on explanation and description of recently discovered chromium related diamond luminescent centers. Many properties and their impact on Cr-containing diamonds luminescence (e.g. atom positions, chemical interactions, charge, spin density) continue to be uncertain. Thus, to make another step towards the understanding these prospective systems it has been decided to model (by DFT) complex Cr containing nanodiamonds and alternatively suggest a proper technology steps.

Keywords: diamond; nanodiamond; luminescence; chromium; DFT

Introduction

Recently nanodiamonds, like many other nanomaterials have attracted particular interest of researchers. Nanocrystalline (ND) and ultrananocrystalline (UND) diamond nanoparticles [1] in addition to the properties of bulk diamond have new qualities which make them a unique and attractive material.

Another unique interesting physical feature of specifically modified nanodiamonds – is their ability of an extremely intense fluorescence [2] [3-12]. Inherent photoluminescence is emitted from structural defects and impurities. Of particular importance for the intrinsic photoluminescence properties of diamond are defects containing complexes of substitutional impurity atoms and vacancies. This property could be important for future development of more accurate methods of bio-labeling used for diagnostic monitoring of complex biological processes.

In recent years a diversity of embodiments for single photon sources has been investigated. Among them are schemes based on single molecules or atoms [2-5], single ions trapped in cavities [6], color centers in diamonds [7], [8], quantum dots [9], [10] and parametric down conversion (PDC) [11], [12]. These sources differ in the wavelength and purity of the emitted photons, their repetition rate and whether they produce a photon on demand or heralded, i.e, announced by an event. Many luminescent defects in diamond possess a single-photon behavior, thus can be successfully used for quantum applications.

Transition metals, especially nickel, are common impurities in synthetic high pressure high temperature (HPHT) diamonds [13-15]. Throughout the HPHT process, metal atoms are exclusively incorporated into the {1 1 1} growth sectors and their concentration can vary within the same growth sector [16]. Nickel related centers can play the role of single photon emitters, due to its sharp luminescent peak observed at room temperature.

Chromium-based luminescent centers is a new addition to the group of diamond-based single-photon emitters. Such emitters were initially discovered by growing nanodiamond crystals on a sapphire substrate [17]. Chromium is a regular impurity in sapphire, which can be integrated into a diamond crystal during the CVD growth [18].

Chromium originated centers are for the most part attractive owing to their narrow bandwidth emission observed even at room temperature. It has been shown that Cr emitters can be successfully fabricated by ion implantation of chromium with subsequent co-implantation of oxygen, sulfur or boron atoms [19-20]. Cr-containing luminescence centers have very short emission lifetimes – from 1 to 4 ns, whereas NV centers have emission lifetimes an order of magnitude longer: NV^0 – 29 ns, NV^- – 13 ns [21].

Methodology

The electronic structures of nanodiamond particles containing various color centers have been modeled using finite clusters of different sizes, terminations and charge states. Quantum chemical calculations of the geometric structures and several low-lying excited states have been performed on clusters having about 100 carbon atoms. The ND particles surfaces were terminated by hydrogen.

The electronic structures of all the systems examined were calculated by density functional theory (DFT) methods using the Gaussian 09 [22] program package. DFT is a formally exact method for the investigation of many-body system electronic structure. The DFT methods attain considerably greater accuracy than the Hartree-Fock theory methods at only a modest increase in the calculation time. This effect is obtained by the specific inclusion of electron correlation functional (compared to the traditional correlated methods). It should be emphasized that using this method we are able to include into our models all the possible interatomic interactions.

However, for the simulation of relatively complicated systems, sophisticated hybrid exchange-correlation functionals are needed [23-25]. In our case, a hybrid Becke's three-parameter hybrid functional (B3LYP) [26] correlation functional was used. This functional includes a mixture of exact exchange from the Hartree-Fock theory with the Lee, Yang, and Parr exchange-correlation functional. Open shell systems were treated by the unrestricted Kohn – Sham (UKS) procedure. The geometry optimizations and spectral calculations were carried out without any symmetry restriction.

For geometry optimization and spectral calculations, 6-31G(d) Pople split-valence polarized double- ζ basis sets for all atoms were used. The bond orders were characterized by the Wiberg bond indexes. In our models, we have introduced vacancy and Ni, Cr and N atoms close to the centre of the particles so that neither vacancy nor Ni (Cr) was on the particle surface.

Electronic excitations were calculated by time-dependent DFT (TD-DFT) at optimized geometries. TD-DFT is an extension of DFT determined to investigate the excited states and non-equilibrium properties of many-body systems in the presence of time-dependent potentials. This method enables the analysis of the character and localization of individual excited states. A. S. Zyubin et al. (J. Phys. Chem. C) [23] used TD-DFT for the analysis of optical properties of approximately 100 atoms containing ND particles with neutral and negatively charged vacancy-related ND point defects (N_2V^0 , N_2V^- , and N_3V^0). DFT methods have also been used for calculations of the optical gap, absorption spectrum and luminescence of small Si nanocrystals, with hydrogen and oxygen at the surface [27, 28].

Results and Discussion

Cr-based color centers in ND particles were engineered by implantation of Cr followed by implantation of oxygen, sulfur or nitrogen. Subsequent annealing causes the formation of luminescent centers [18-20]. Such centers can be leading candidates for future quantum devices thanks to their room temperature operation, photostability, narrow bandwidth and short lifetime but details of their bond and structural parameters remain unclear so it's hard to estimate the impact of specific external effects/technological processes (ion implantation) on the state/luminescence properties of the whole system. Owing to relatively low energies of ion implantation, irradiated atoms imbedded close to the surface and atoms or groups from the surface can be captured during implantation forming a large variety of defects in the close vicinity to the chromium-related centers. From our models we determined the structures, bond properties, spin densities and impact of particular atoms/groups to the luminescence of the Cr containing defects in nanodiamond particles.

The experiments have shown that the presence of nitrogen is crucial condition for creating chromium-based luminescent centers. Further irradiation with sulfur/oxygen ions allows the replacement of nitrogen or carbon atoms – Cr's nearest neighbors – which causes an augmentation of the single photon emitters. In [29] we presented models of $C_{98}H_{72}Cr_1N_1$ clusters containing triply charged Cr centers for 1A , 3A and 5A states (Fig. 1). Here we extend our previous results/work and modeled Cr containing centers with O, S or B atoms added (Fig. 1). Geometry optimizations indicate the 3A as the most stable for all studied clusters containing Cr centre. Bond orders between atoms in luminescent centers defined by Wiberg indexes which simply mean bond multiplicity – the number of bonds between atoms.

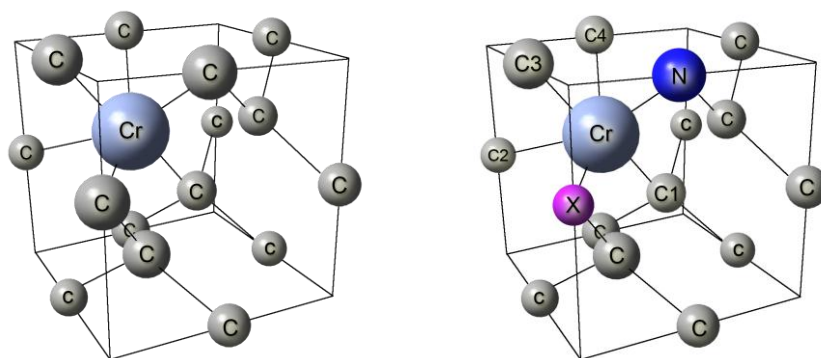


Figure 1. Lattice geometry of ND cluster containing an imbedded Cr atom in a semi-divacancy site (left) and model system with replaced C atom (X= O, S or B) (right).

Optimized geometrical parameters are for Cr-N-O and Cr-N-S ND listed in Table 1. Bond lengths between triply charged Cr and neighboring C atoms are in the range from 1.91 to 1.99 Å (Wiberg indexes between 0.72 and 0.20). The Cr-N bonds are weaker (lengths about 2.14 Å/ Wiberg index is 0.29) next C are very weak with a length around 2.40 Å and Wiberg index about 0.07. The comparison of Cr-O and Cr-S bond length/Wiberg indexes (2.40 Å /0.07 vs. 2.27Å /0.33) indicate that S-Cr bond is stronger than Cr-O bond. Cr-N-S centre is more stable than the Cr-N-O. In ND with Cr-N-O and Cr-N-S groups, the Cr^{3+} is strongly bonded to three adjacent carbons while the other bonds are weak which can cause lower interaction of the centre with the diamond lattice and less intensive phonon wing – which could be attractive for practical applications. Cr atom is placed in the double vacancy cavity, its total Wiberg index is around 4.

Table 1. Optimized geometrical parameters of Cr-related luminescent diamond defects.

Structural characteristics \ Type of defect	Cr-N	Cr-N-O	Cr-N-B	Cr-N-S
$a_{\text{Cr-C1}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-C1}}$	1.93/0.696	1.98/0.653	1.94/0.678	2.03/0.676
$a_{\text{Cr-C2}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-C2}}$	2.22/0.371	2.11/0.524	2.17/0.439	2.07/0.643
$a_{\text{Cr-C3}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-C3}}$	2.51/0.141	2.36/0.205	2.49/0.163	2.37/0.208
$a_{\text{Cr-C4}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-C4}}$	1.93/0.696	1.91/0.726	1.93/0.701	1.91/0.688
$a_{\text{Cr-N}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-N}}$	1.89/0.283	2.03/0.292	1.99/0.332	2.14/0.284
$a_{\text{Cr-X}} (\text{Å})/\text{B.O}_{\text{Cr-X}}$		2.40/0.073	2.52/0.121	2.27/0.335
B.O_{Cr}	3.57	3.65	3.63	3.99

Calculated spin density for $\text{C}_{98}\text{H}_{72}\text{Cr}_1\text{N}_1\text{O}_1$ shows that unpaired electrons are localized at the metal centre and its closest neighborhood. The similar picture was found in the case of cluster containing other chromium related centers.

Simulated absorption spectrum of the Cr-N-O centre shows the most intense absorption at 706 nm which corresponds to the excitation from 3d π^* orbital on Cr into the neighboring of metal perturbation. Triply

charged Cr-N-S centre has strong spectral lines round 680-750 nm (Fig. 2). The most intense absorptions calculated around 748 nm and 679 nm correspond to excitations

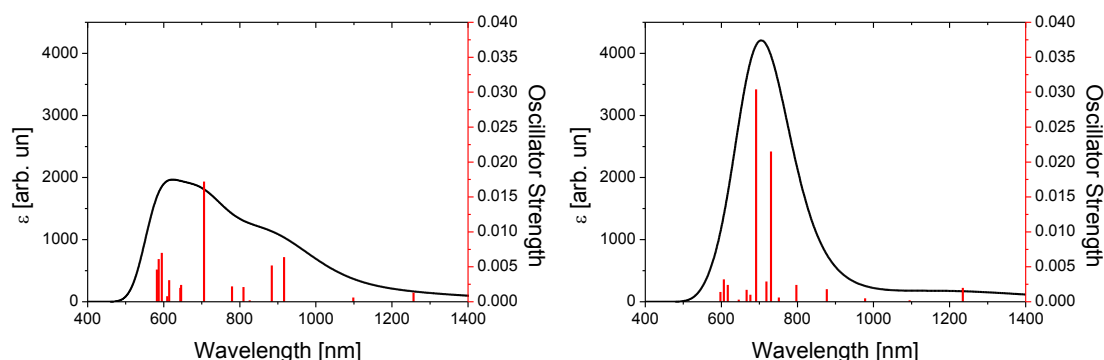


Figure 2. Simulated absorption spectra of $C_{98}H_{72}Cr_1N_1O_1$ (left) and $C_{98}H_{72}Cr_1N_1S_1$ clusters (right) (3A state).

Another practically important/attractive structure we were working on was 3A state of $C_{97}H_{72}Cr_1N_1B_1$ with doubly charged Cr-related centre. Here two strong bonds between C and Cr with lengths 1.93 Å and 1.94 Å, and Wiberg indexes 0.67 and 0.70 respectively plus three longer Cr-C bonds from 1.99 to 2.49 Å and Wiberg index 0.33–0.16, respectively. The Cr-N bond Wiberg index is 0.33 and bond order of the Cr-B bond is equal to 0.12. Modeled Cr-N-B centers containing ND particles have strong absorption with the wavelength about 767 nm, which is in a good correspondence with the experimental ZPL emission. Total calculated Wiberg index for chromium is 3.63 – one of the Cr-C bonds and Cr-N bonds are relatively weak - presence of cavity.

Conclusion

In this work we focused on explanation/description (by DFT modelling) of recently discovered chromium and nickel-related centres behaviour/specificities. As many properties of Ni- and Cr-containing luminescence ND centres (e.g. atom positions, chemical interactions, charge) continue to be uncertain we decided to model these systems to make another step toward understanding the specific conditions/details of the observed luminescence processes.

Metal atom containing centres' excitations were of 3d origin and the number of states lying between ground and excited state is relatively large. This great variety of excited states can interact via spin-orbit coupling and lead to shorter lifetimes and deactivation. Significant advance of the present research is the discovery of possible structure of the chromium related centres with a good correlation with the experiment performed by I. Aharonovich, T. Muller et al. [17-20]. The experiments have shown that the presence of nitrogen is crucial condition for creating chromium-based luminescent centres. Our models demonstrate that Cr/N centres with adjacent carbon atoms substituted by either oxygen or boron or sulphur have excitation energies very close to each other i.e. the measured luminescence can be the overlap of emission originated from O or B or S containing Cr defects. Oxygen and sulphur containing Cr/N defects were found to be triply charged in the triplet state, defect containing boron was doubly charged (triplet state). Cr/N/B centres in ND particles have strong absorption with the wavelength about 745 nm, which is in a good correspondence with the experimental ZPL emission. Simulated absorption spectrum of the Cr-N-O ND centres shows intensive absorption at ~760 nm. Calculated absorption spectrum of Cr-N-S ND centre contains strong and sharp absorption lines (680-750 nm). In sulphur containing Cr/N ND centres chromium atoms are strongly bonded to surroundings and lower defect interaction with the diamond lattice cause less intensive phonon wing which could be attractive for practical applications.

Reference:

- [1] S. Koizumi, Ch. Nebel, M. Nesladek, Physics and applications of CVD diamond. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, Weinheim, 2008.

- [2] V. Petráková, M. Nesládek, et. al.: Luminescence of Nanodiamond Driven by Atomic Functionalization: Towards Novel Detection Principles, *Advanced Functional Materials*, Volume 22, Issue 4, 2012, pp. 812–819.
- [3] W.E. Moerner, Single-photon sources based on single molecules in solids, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, pp. 88-109
- [4] J-M. Courty, R. Alleaume, F. Treussart, and J-F. Roch, Photon statistics characterization of a single-photon source, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, p. 85.
- [5] A. Kuhn, M. Hennrich, T. Legero, and G. Rempe, Photon statistics of a non-stationary periodically driven single-photon source, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, p. 86.
- [6] K. Hayasaka, W. Lange, M. Keller, B. Lange and H. Walther, A calcium ion in a cavity as a controlled single-photon source, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, p. 95.
- [7] P. Zarda C. Kurtsiefer, S. Mayer and H. Weinfurter, Stable solid-state source of single photons, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, 2000, pp. 290–293.
- [8] R. Gacoin, J.P. Poizat, P. Grangier, A. Beveratos, S. Kuhn, Room temperature stable single-photon source, *Eur. Phys. J. D*, vol. 18, 2002, pp. 191–196.
- [9] R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, M. Pepper, Z. Yuan, B. E. Kardynal, Electrically driven single-photon source, *Science*, vol. 295, 2002, pp. 102–105.
- [10] J. Vuckovic, G. S. Solomon, C. Santori, D. Fattal and Y. Yamamoto, Single-photon generation with InAs quantum dots, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, p. 89.
- [11] S. Tanzilli, P. Baldi, A. Beveratos, N. Gisin, S. Fasel, O. Alibart and H. Zbinden, High-quality asynchronous heralded single-photon source at telecom wavelength, *New J. Phys.*, vol. 6, 2004, p. 163.
- [12] J.D. Franson, T.B. Pittman, B.C. Jacobs, Heralding single photons from pulsed parametric down-conversion, *Opt. Comm.*, vol. 246, 2005, pp. 545–550.
- [13] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, Baker J M, Newton M and Yuryeva O, Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe–Ni–C system, *Diamond Relat. Mater.*, vol. 12, 2003, pp. 2147–68.
- [14] V.A. Nadolinny, A.P. Yelisseyev, J.M. Baker, M. E. Newton, D.J. Twitchen, S.C. Lawson, O.P. Yuryeva, and B.N. Feigelson, A study of C-13 hyperfine structure in the EPR of nickel–nitrogen-containing centers in diamond and correlation with their optical properties, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, 1999, pp. 7357–76.
- [15] I. Aharonovich, C. Y. Zhou, A. Stacey, J. Orwa, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. D. Greentree, F. Treussart, J. F. Roch and S. Praver, Enhanced single-photon emission in the near infrared from a diamond color center. *Phys. Rev. B*, vol. 79, 2009, p. 07650.
- [16] I. Kiflawi, H. Kanda and S. C. Lawson, The effect of the growth rate on the concentration of nitrogen and transition metal impurities in HPHT synthetic diamonds, *Diamond Relat. Mater.*, vol. 11, 2002, pp. 204–11.
- [17] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. Stacey, J. McCallum, A. D. Greentree and S. Praver, Two-level ultrabright single photon emission from diamond nanocrystals, *Nano Lett.*, vol. 9, 2009, pp. 3191–5.
- [18] I. Aharonovich, C. Y. Zhou, A. Stacey, F. Treussart, J. F. Roch and S. Praver, Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, 2008, pp. 2431121-3.
- [19] I. Aharonovich, S. Castelletto, B. C. Johnson, J. C. McCallum and S. Praver, Engineering chromium-related single photon emitters in single crystal diamonds, *New Journal of Physics*, vol. 13, 2011, p. 045015.

- [20] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree and S. Prawer, Diamond-based single-photon emitters, *Rep. Prog. Phys.*, 74, 2011, p. 076501.
- [21] P Neumann, R Kolesov, V Jacques et al Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance, *New Journal of Physics* 11, 2009, p. 013017
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [23] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, M. Hayashi, H. C. Chang, and S. H. Lin, Quantum Chemical Modeling of Photoabsorption Properties of Two- and Three-Nitrogen Vacancy Point Defects in Diamond *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, 2009, pp. 10432–10440.
- [24] I. Kratochvílová, A. Kovalenko, A. Taylor, F. Fendrych, V. Řezáčová, J. Vlček, S. Záliš, J. Šebera, P. Cígler, M. Ledvina, M. Nesládek, Fluorescence of Variouslly Terminated Nanodiamond Particles: Quantum Chemical Calculations, *Phys. Status Solidi A*, 1–4, 2010, pp. 2045-2048.
- [25] I. Kratochvílová, A. Taylor, A. Kovalenko, F. Fendrych, V. Řezáčová, V. Petrák, S. Záliš, J. Šebera, M. Nesládek: Fluorescent Nanodiamonds: Effect of Surface Termination, *MRS Fall Meeting Symposium J Proceedings*, 2009, 1203-J03-05.
- [26] A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, 98, 1993, pp. 1372–1377.
- [27] Z. Zhou, L. Brus, R. Friesner, Electronic Structure and Luminescence of 1.1- and 1.4-nm Silicon Nanocrystals:Oxide Shell versus Hydrogen Passivation, *Nano Letters*, 2003, 3, pp. 163-167.
- [28] C. S. Garoufalidis and A. D. Zdetsis, High accuracy calculations of the optical gap and absorption spectrum of oxygen contaminated Si nanocrystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, pp. 808–813.
- [29] I. Kratochvílová, A. Kovalenko, F. Fendrych, V. Petráková, S. Záliš, M. Nesládek, Tuning of nanodiamond particles' optical properties by structural defects and surface modifications: DFT modelling *J. Mater. Chem.* 21, 2011, pp. 18248-18255.

Acknowledgements

This work has been financially supported by SGS grant No10/296/OHK4/3T/14 and No12/079/OHK4/1T/14.

I would like express my sincere appreciation to Doc. Irena Kratochvílová, my supervisor specialist during the PhD studies. I would also like to thank my supervisor Prof. Ivo Kraus, Ing. Stanislav Záliš, CSc. for Gaussian guidance, all my colleagues and organizers of “Studentská vědecká konference fyziky pevných látek”.

Atomová struktura enzymů z extremofilů a jejich komplexů s ligandy

Andrea Štěpánková

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

Znalost struktury je nezbytným požadavkem pro pochopení vlastností každého materiálu. Určení atomární struktury enzymů a jejich komplexů s ligandy pomáhá pochopit mechanismy procesů, do kterých jsou zapojeny. Proteinová krystalografie je multidisciplinární obor zabývající se určováním atomární struktury organických makromolekulárních látek, jako jsou proteiny či nukleové kyseliny. Nejvíce omezující faktor/největší omezení proteinové krystalografie spočívá v přípravě makromolekulárních krystalů vhodných pro rentgenovou difrakční analýzu. Extremofilní organismy představují nedlouho známou skupinu organismů schopných života za extrémních podmínek (např. za velmi nízkých nebo vysokých teplot, za vysokého tlaku apod.). V tomto článku jsou shrnuty výsledky analýzy struktur komplexů enzymů z extremofilních organismů s ligandy. Zkoumanými enzymy jsou β -galaktosidasa z chladově aktivní bakterie *Arthrobacter* sp. C2-2, který katalyzuje hydrolýzu mléčného cukru laktosy na monosacharidy a enzym organofosfátová anhydrolasa ze slabě halofilní bakterie *Alteromonas macleodii*, který katalyzuje hydrolýzu nebezpečných organofosfátů.

Klíčová slova: Proteinová krystalografie; krystalizace; difrakce rentgenového záření; monokrystal; struktura proteinu; organofosfátová anhydrolasa; organofosfáty

Úvod

Extremofilní organismy se přizpůsobily životu v „extrémních“ podmínkách, ve kterých by ostatní živočichové nepřežili. Jako „extrémní“ jsou označovány ty podmínky, které jsou smrtelné pro absolutní většinu živočichů na zemi. Prvním objeveným organismem přizpůsobeným životu v extrémních podmínkách byla bakterie *Thermus aquaticus* [1] v roce 1969. Od té doby byla objevena řada mikroorganismů přizpůsobených růstu a životu za extrémních podmínek v nezvyklých lokalitách, jako jsou horké prameny, hluboké podmořské hydrotermální systémy, prostředí s extrémními hodnotami pH (0,5 nebo 12) a pod. Extremofilové se nicméně vyskytují i na mnohem běžnějších místech - např. výše zmiňovaný *Thermus aquaticus* byl následně objeven i v domácích ohřivačích vody. Extremofilové se dělí do skupin podle toho, jaké podmínky potřebují pro svůj růst a k životu. Nejběžnější z nich shrnuje tabulka 1.

Tab.1: Přehled extremofilních organismů a vyžadovaných extrémních podmínek :

Typ organismu:	Požadované podmínky:
Acidofil	kyselé (nízké) pH
Alkalofil	Zásadité (vysoké) pH
Endolit	Žije ve skalách a minerálech
Halofil	Vysoká koncentrace solí

Oligotropf	Prostředí chudé na živiny
Piezofil/Barofil	Vysoký tlak
Psychrofil	teplota 15 °C nebo nižší
Thermofil	teplota 40 °C nebo vyšší
Hypertermofil	teplota 80 °C nebo vyšší

Objevení extremofilních mikroorganismů přináší nové možnosti využití v řadě potenciálních biotechnologických aplikací. Více než celé mikroorganismy se v praxi využívají jen jejich enzymy (hlavní výhodou použití pouze enzymů a ne celých mikroorganismů je významné snížení rizika kontaminace těmito organismy [2]). Enzymy z těchto mikroorganismů jsou díky své schopnosti katalyzovat reakce za extrémních podmínek ve srovnání s jejich mezofilními protějšky v popředí zájmu v řadě průmyslových odvětví [3-4]:

- amylasy, proteasy a jiné enzymy katalyzující degradaci polymerů aktivní při nízkých teplotách (0 ° – 20 °C, tedy psychrofilních či psychrotolerantních organismů) jsou významné pro mlékarenský průmysl nebo ve farmacii
- Xylanasy aktivní při nízkých teplotách (50 ° – 110 °C, tedy z termofilních organismů) jsou významné pro chemický průmysl (např. bělení papíru)
- Síru-oxidující enzymy aktivní při nízkých hodnotách pH (pH < 2, tedy z acidofilních mikroorganismů) se dají využít při odsiřování uhlí.
- Lipasy aktivní při vysokých koncentracích soli (3% - 20%, tedy z halofilních organismů) se uplatňují především ve farmaceutickém průmyslu.

Srovnání enzymů z mezofilních organismů s enzymy se stejnou katalytickou funkcí ovšem z organismů přizpůsobených životu v extrémních podmínkách ukazuje, že se výrazně liší jak v pořadí aminokyselin v řetězci, tak i v prostorovém uspořádání celého řetězce. [4] Vychází tedy otázka, „jak spolu souvisí struktura a aktivita“ enzymů. Jak je možné, že enzymy z rozličných organismů katalyzují stejné reakce, ale za zcela a úplně jiných podmínek.

Teplota prostředí je velmi důležitým faktorem ovlivňujícím život mikroorganismů a rychlost jejich růstu. Tři hlavní teplotní body jsou:

- * Minimální teplota růstu – pod touto teplotou se mikroorganismy dale nemnoží.
- * Optimální teplota růstu – při této teplotě je růst mikroorganismů největší.
- * Maximální teplota růstu – nad touto teplotou se mikroorganismy dale nemnoží.

Podle těchto tří teplotních parametrů je možno mikroorganismy klasifikovat do skupin: psychrofilní, psychrotolerantní, mesofilní, termofilní a hypertermofilní (Tab.2).

Tab 2.: Rozdělení mikroorganismů podle jejich teplotních potřeb [4]:

Typ organismu	minimální	optimální	maximální	příklad
	teplota [°C]			
Psychrofilní	0 °C nebo nižší	16 °C nebo nižší	okolo 20 °C	<i>Pseudoalteromonas haloplanktis</i>

Psychrotolerantní	0 °C nebo nižší	okolo 20 °C	okolo 25 °C	<i>Arthrobacter sp. C2-2</i>
Mesofilní	5 °C nebo vyšší	pod 40 °C	45 °C nebo vyšší	<i>Listeria monocytogenes, Escherichia coli</i>
Termofilní	40 °C nebo vyšší	50 °C nebo vyšší		<i>Thermus aquaticus, Thermus thermophilus</i>
Hypertermofilní	40 °C nebo vyšší	80 °C nebo vyšší		<i>Pyrococcus furiosus, Aquifex aeolicus</i>

Chladově aktivní bakterie byly prvně izolovány Forsterem a kol. [5]. Takovéto bakterie žijí v ledovcích, polárních oblastech a hlubokých podmořských systémech.

Organismy přizpůsobené životu při vysokých koncentracích solí se nazývají halofilové [6]. Podle svých požadavků na koncentraci soli se roydělují do skupin[6]:

- slaběhalofilní – 0.2 – 0.85 mol/l (2–5%) NaCl
- středněhalofilní – 0.85 – 3.4 mol/l (5–20%) NaCl
- extrémněhalofilní – 3.4 – 5.1 mol/l (20–30%) NaCl.

Halofilní mikroorganismy se typicky izolují ze slaných prostředí jakými jsou Velké solné jezero v Utahu, Mrtvé moře, přírodní či uměle vyrobená slatiniště. [6]

Enzymy studované v této práci pocházely ze dvou rozdílných bakterií. ***Arthrobacter sp. C2-2*** je psychrotropní, gram-pozitivní, půdní bakterie, přizpůsobená životu za nízkých teplot (kolem 0 °C) [7]. Z této bakterie byl izolován a sekvenován enzym β -galaktosidasa.

Alteromonas macleodii je slabě halofilní, gram-negativní, mořská bakterie žijící ve dvou geograficky rozdílných oblastech – u hladiny v Tichém či Indickém oceánu nebo v různých hloubkách Středozemního moře [7]. Z této bakterie byl izolován a sekvenován enzym OPAA.

Organofosfátová anhydrolasa (OPAA) katalyzuje hydrolýzu dipeptidů s prolinem na C-konci a několik typů toxických organofosfátů způsobujících v živých organismech svalovou paralýzu s následkem smrti. [8]. Tyto nebezpečné toxické látky se používají jako pesticidy, insekticidy a bojové plyny. β -galaktosidasa (β -gal) katalyzuje hydrolýzu mléčného cukru laktosy na monosacharidy. Absence β -galaktosidasové aktivity lidském těle se projevuje laktosovou intolerancí.

Proteiny jsou biologické makromolekuly vyskytující se ve všech živých organismech. V organismech plní nejrůznější nenahraditelné funkce: stavební, kontrolní, řídicí, regulační apod.

Materiál a Metody

Dynamický rozptyl světla

K měření dynamického rozptylu světla byl použit přístroj Malvern Instruments ZEN3600 se seftvérem DYNAMICS-Malvern. K měření byla použita kyveta z křemenného skla o objemu 45 μ l. Vzorky enzymů byly před měření filtrovány, odstředěny a zředěny. Měření probíhala při teplotě 18 °C. Vzorek OPAA byl zředěn na finální koncentraci 0,9 mg/ml a vzorek β -gal na koncentraci 0,8 mg/ml.

Hydrodynamický poloměr monomerů enzymů byl odhadnut pomocí programu HYDROPRO verze 7c při použití standardní procedury a souřadnic ze určených struktur (popsáno později v této kapitole).

Krystalizace proteinových vzorků

Pro přípravu monokrystalů studovaného enzymu OPAA i β -gal byla použita metoda difúze vodních par v uspořádání s visící kapkou. Prvotní prohledání krystalizačních podmínek bylo provedeno komerčně dostupnými sadami krystalizačních podmínek – „Crystal screen I“, „Crystal screen II“ a „Index“ od firmy Hampton research [9]. Z celkových 192 prvotních krystalizačních experimentů byly vybrány ty podmínky, ve kterých byl pozorován výskyt krystalků libovolného tvaru a velikosti, a tyto byly dále optimalizovány.

Proteinový roztok pro krystalizaci v případě OPAA enzymu obsahoval 50 mM $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)/\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)$, 1 mM NaN_3 a studovaný protein o finální koncentraci 16 mg/ml a jeho pH bylo 7,5. Visící kapka byla připravena smícháním 0,5 μl tohoto proteinového roztoku a 0,5 μl krystalizačního precipitantu.

Krystal použitý pro sběr difrakčních dat vyrostl v krystalizační podmínce vzniklé smícháním 0,056 M $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ a 1,344 M $\text{K}_2\text{H}(\text{PO}_4)$ o pH 8,2 (Index 19, Hampton Research) modifikované přidáním CoCl_2 o konečné koncentraci 5 mM. Krystalizace probíhala při teplotě 18 °C a krystaly ve tvaru destiček vyrostly během jednoho týdne. Krystal byl máčen v 300 mM roztoku ligandu L-prolinu. Před vlastním sběrem dat byl krystal, z důvodu kryoprotekce, máčen v 25% obj. směsi ethylen glykolu a matečného roztoku a skladován v kapalném dusíku.

Proteinový roztok pro krystalizaci v případě β -gal enzymu obsahoval 100 mM $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)/\text{K}_2\text{H}(\text{PO}_4)$, 1 mM NaN_3 a studovaný protein o finální koncentraci 3,4 mg/ml a jeho pH bylo 7,0. Visící kapka byla připravena smícháním 0,5 μl tohoto proteinového roztoku a 0,5 μl krystalizačního precipitantu.

Krystal použitý pro sběr difrakčních dat vyrostl v krystalizační podmínce vzniklé smícháním 20% (w/v) PEG 4 000, 200 mM NaCl, 200 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 100 mM citrát sodného (pH 5.6). Krystalizace probíhala při teplotě 18 °C. Vypěstované krystaly byli máčeny v roztocích ligand: D-galaktonolaktonu, D- β -galaktosy a isopropyl- β -D-thiogalaktopyranosidu (IPTG). Před vlastním sběrem dat byl krystal, z důvodu kryoprotekce, máčen v 30% obj. směsi ethylen glykolu a matečného roztoku a skladován v kapalném dusíku.



Obr. 1: Krystaly použité pro máčení v roztocích ligandů: a) krystal OPAA, b) krystal β -gal.

Sběr difrakčních dat a jejich zpracování

Sběr difrakčních dat metodou rotujícího krystalu proběhl v případě OPAA krystalu, na zdroji synchrotronového záření na experimentálním pracovišti PX14.1 BessyII, Helmholtz

Zentrum Berlin, s detektorem MarMosaic 225 CCD. Vlnová délka záření byla $\lambda = 0,91841 \text{ \AA}$, doba expozice byla zvolena 3 s, oscilační úhel 1° . Data byla nasbírána v celkovém rozsahu 360° .

Data byla zpracována pomocí speciálního software *Denzo* a škálována dohromady pomocí software *Scalepack*, které jsou součástí balíčku *HKL2000* [5]. Data byla zpracována do difrakčního limitu $1,9 \text{ \AA}$. Byly určeny parametry základní buňky $a = 134,3 \text{ \AA}$, $b = 49,1 \text{ \AA}$, $c = 97,2 \text{ \AA}$ a $\beta = 125,1^\circ$ a prostorová grupa *C2*.

Sběr difrakčních dat metodou rotujícího krystalu proběhl, v případě krystalů β -gal, na zdroji synchrotronového záření v ESRF na experimentálním pracovišti ID 29 a ID 14.2 a na domácím zdroji záření s rotační anodou RU300 a detektorem MAR IP 345 mm v laboratoři strukturní biologie University v Yorku.

Krystal máčený v 100 mM roztoku **IPTG** byl měřen na zdroji s rotační anodou. Vlnová délka použitého záření byla $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ($E = 8,05 \text{ keV}$), expoziční doba byla 20 minut. Bylo nasnímáno 261 difrakčních záznamů o celkovém rozsahu $130,5^\circ$. Krystal difraktoval do rozlišení $3,3 \text{ \AA}$.

Krystal máčený v 100 mM roztoku **β -D-galaktosy** byl měřen na zdroji synchrotronového záření na ESRF. Vlnová délka použitého záření byla $\lambda = 0,979 \text{ \AA}$ ($E = 12,66 \text{ keV}$), expoziční doba byla 4 s. Bylo nasnímáno 1600 difrakčních záznamů o celkovém rozsahu 160° . Krystal difraktoval do rozlišení $2,1 \text{ \AA}$.

Krystal máčený v 100 mM roztoku **D-galaktonolaktonu** byl měřen na zdroji synchrotronového záření na ESRF. Vlnová délka použitého záření byla $\lambda = 0,933 \text{ \AA}$ ($E = 13,29 \text{ keV}$), expoziční doba byla 5 s. Bylo nasnímáno 789 difrakčních záznamů o celkovém rozsahu 160° . Krystal difraktoval do rozlišení $2,2 \text{ \AA}$.

Data byla zpracována pomocí speciálního software *Denzo* a škálována dohromady pomocí software *Scalepack*, které jsou součástí balíčku *HKL2000* [10].

Řešení fázového problému a upřesnění parametrů struktury

V případě OPAA krystalu byla k řešení fázového problému použita metoda molekulárního nahrazení, jako model byla použita struktura organofosfátové anhydrolasy z jiného druhu organismu (PDB ID 3L24, [11], 67% sekvenční identita). Podle vypočítaného Matthewsova koeficientu byla lokalizována jedna molekula v asymetrické jednotce s objemem solventu 52,52%.

V případě krystalů β -gal byly struktury izomorfní se strukturou 1YQ2.

Stavba struktury proteinu zahrnovala interaktivní cykly modelování v zobrazovacím programu COOT [12] podle vypočtené mapy elektronové hustoty $F_o - F_c$ a $2F_o - F_c$. Parametry byly upřesňovány pomocí výpočetního programu REFMAC5 [13].

Výsledky

Byly nalezeny vhodné krystalizační podmínky pro produkci monokrystalů studovaného enzymu organofosfátové anhydrolasy. Z řady testovaných krystalizačních podmínek pouze směs $0,056 \text{ M NaH}_2(\text{PO}_4)$ a $1,344 \text{ M K}_2\text{H}(\text{PO}_4)$ o pH 8,2 (Index 19, Hampton Research) modifikovaná přidáním CoCl_2 o konečné koncentraci 5 mM produkovala proteinové monokrystalové vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu.

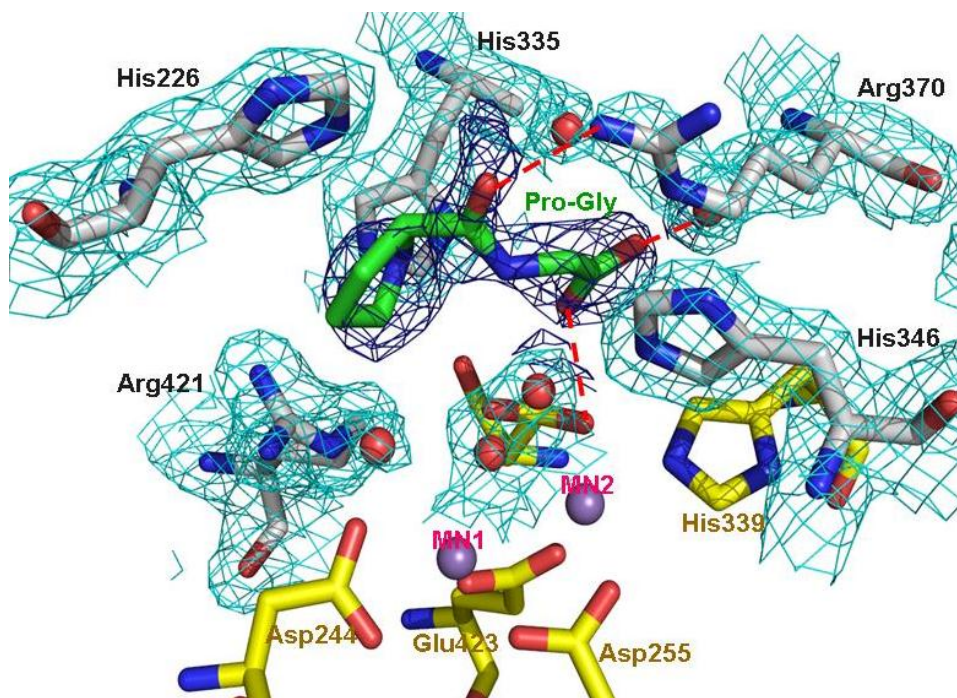
Byla určena atomární struktura studovaného enzymu. Všechny aminokyseliny v sekvenci proteinu (446 aminokyselin původního proteinu a jedna aminokyselina z HIS kotvy přidané k proteinu pro účely čištění) byly lokalizovány ve vypočítané mapě elektronové hustoty. Studovaný ligand byl lokalizován v aktivním místě a byly charakterizovány vazebné

interakce enzymu s ligandem (Obr. 2.). Deset aminokyselin bylo lokalizováno s poloviční okupancí. Jedná se o aminokyseliny na povrchu molekuly, jejich částečná okupance je tedy zřejmě jen důsledkem slabého radičního poškození.

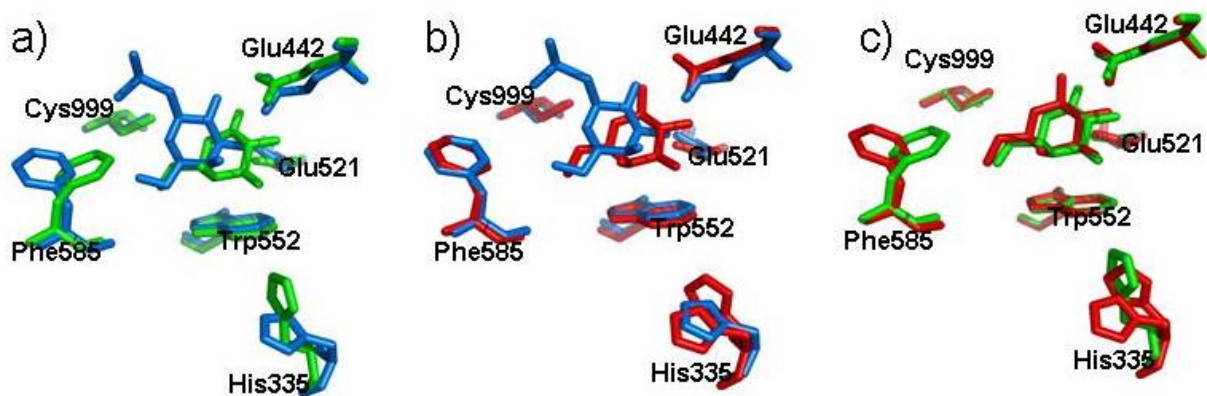
Bylo prokázáno, že molekula se vyskytuje ve formě dimeru, a to jak v roztoku, tak v krystalické fázi. Určením struktury se prokázalo, že dimery drží pohromadě především pomocí vodíkových vazeb mezi aminokyselinami v rozmezí 34 – 54. Aminokyseliny 34 – 54 tvoří na povrchu molekuly dlouhou smyčku, která přesně zapadne do dutiny protějšího monomeru. Ekvivalentní smyčka z protějšího proteinového řetězce zaplní stejným způsobem dutinu v první molekule proteinu. Tak vznikne pevné spojení dvou řetězců. Celá molekula dimeru pak vypadá jako dvě spojené ruce.

Každý řetězec se skládá ze dvou domén. Malá doména na N-konci se skládá z aminokyselin 1-161, velká doména na C-konci se skládá z aminokyselin 162-446. Tato velká doména má stejný sklad řetězce jako velká skupina enzymů degradujících krátké peptidy obsahující prolin. Tento sklad řetězce mají enzymy prolidasy, methionin aminopeptidasy a aminopeptidasy.

V případě enzymu β -gal byla zpracována naměřená data a molekuly studovaných ligand byly lokalizovány v aktivním místě. Bylo prokázáno, že molekuly ligandů se váží do různých pozic v aktivním místě v závislosti na typu ligand. Molekula IPTG se váže v horní části aktivního místa, u vstupu do dutiny aktivního místa. Molekuly galaktonolaktonu a galaktosy se váží hloubě do aktivního místa, na dno dutiny aktivního místa. Molekula galaktonolaktonu způsobuje konfirmační změny okolních aminokyselin. Je analogem tranzitního stavu katalyzované reakce. Molekula galaktosy je vázána slaběji k enzymu než molekula galaktonolaktonu. Galaktosa je produktem katalyzované reakce. Nezpůsobuje žádné konfirmační změny v porovnání s neligandovanou molekulou enzymu. Porovnání způsobu vazby ligandů je ukázáno na Obr. 3.



Obr. 2: Vazebné interakce molekuly ligandu L-prolin (světle zelená) a aminokyselin aktivního místa (šedá a žlutá). *Fo-Fc* mapa elektronové hustoty je na kuntuře 1σ .



Obr. 3: Srovnání vazebných pozic ligandů do aktivního místa enzymu β -galaktosidasy z bakterie *Arthrobacter* sp. C.2-2: a) IPTG (modrá) a galaktonolakton (zelená), b) IPTG (modrá) a galaktosa (červená), c) galaktosa (červená) a galaktonolakton (zelená).

Závěr

Tento příspěvek demonstruje základní kroky proteinové krystalografie na konkrétním enzymu organofosfátové anhydrolasy z mořské bakterie. Byly popsány základní postupy krystalizace a pak i prakticky nalezeny vhodné krystalizační podmínky. Ty byly dále optimalizovány, až do nalezení takové směsi chemikálií, které opakovaně produkují monokrystaly pro difrakci. Tyto krystaly byly máčeny v roztoku ligandu.

Byla stanovena atomární struktura studovaného enzymu, na základě této struktury bylo zjištěno jakým způsobem enzym formuje dimery. Na základě studia struktury enzymu byla odhalena podobnost anhydrolasy s jinou skupinou enzymů štěpících peptidy (dipeptidy, tripeptidy – v závislosti na typu enzymu) obsahující prolin.

Byly analyzovány interakce aminokyselin v aktivním místě enzymu s molekulou ligandu L-prolinem.

Dále byla zpracována data enzymu β -gal. Byly vyřešeny struktury enzymu s navázanými ligand. Byly studovány a popsány vazebné interakce enzymu s ligand. Bylo potvrzeno, že katalyzovaná reakce je bi-místná.

Reference:

- [1] Brock T.D., Freeze H.: *Thermus aquaticus* gen. n. and sp. n., a nonsporulating extreme thermophile. *J Bacteriol.* **98**(1) (1969) 289-297.
- [2] Aguilar A., Ingemansson T., Magnien E.: Extremophile microorganisms as cell factories: support from the European Union. *Extremophiles* **2** (1998) 367-373.
- [3] Niehaus F., Bertoldo C., Kähler M., Antranikian G.: Extremophiles as a source of novel enzymes for industrial application. *Appl Microbiol Biotechnol.* **51**(6) (1999) 711-29.
- [4] Skalova T., Dohnalek J., Spiwok V., Lipovova P., Vondrackova E., Petrokova H., Duskova J., Strnad H., Kralova B., Hasek J.: Cold-active β -galactosidase from *Arthrobacter* sp. C2-2 forms compact 660 kDa Hexamers: Crystal structure at 1.9 Å resolution. *J. Mol. Biol.* **353** (2005) 282 – 294.
- [5] Editors: Margesin R., Schinner F., Marx J.C., Gerday C.: *Psychrophiles: from biodiversity to biotechnology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008) ISBN: 978-3-540-74334-7.
- [6] Shiladitya DasSarma, Priya Arora P.: *Halophiles*. In: *Encyklopedia of life science*. Nature publishing group (2001) <www.els.net>.

- [7] White P. L., Wynn-Williams D.D. and Russell N.J.: Diversity of thermal responses of lipid composition in the membranes of the dominant culturable members of an Antarctic fellfield soil bacterial community. *Antarct. Sci.* **12** (2000) 386-393.
- [8] Herkenhoff S., Szinicz L., Rastogi V.K., Cheng T.-C., DeFrank J.J. and Worek F.: Effect of organophosphorus hydrolyzing enzymes on obidoxime-induced reactivation of organophosphate-inhibited human acetylcholinesterase. *Arch. Toxicol.* **78** (2004) 338-343.
- [9] Feil S. C., Tang J., Hansen G., Gorman M. A., Wikteliu E., Stenberg G., Parker M. W.: Crystallization and preliminary X-ray analysis of glutathione transferases from cyanobacteria. *Acta Cryst. F65*, 2009, 475-477.
- [10] Otwinowski Z., Minor W.: Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology*, 276, 1997, 307-326.
- [11] Vyas K. N., Nickitenko A., Rastogi V. K., Shah S. S. And Quioco F. A.: Structural insights into the dual activity of the nerve agent degrading organophosphate anhydrolase/prolidase, *Biochemistry* 49, 2010, 547-559.
- [12] Emsley P, Cowtan K.: Coot: model-building tools for molecular graphics. *Acta Crystallogr. Sect. D*, 60, 2004, 2126-2132.
- [13] Murshudov, G. N., Vagin A. A. And Dodson E. J.: Refinement of macromolecular structures by the maximum-likelihood method. *Acta Crystallogr. Sect. D*, 53, 1997, 240-255.

KRYSTALOVÝ POLYMORFISMUS RAJČATOVÉ BIFUNKČNÍ NUKLEÁZY

Jan Stránský¹, Tomáš Koval¹, Jan Dohnálek¹, Tomáš Podzimek², Petra Lipovová², Jaroslav Matoušek³

¹Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v.v.i, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

³Ústav molekulární biologie rostlin, Biologické centrum, AV ČR, v.v.i., Branišovská 31, 370 05 České Budějovice

Abstrakt

Krystalické látky za různých vnějších podmínek tvoří různé krystalové formy. Studium různých krystalových forem proteinů může objasnit jejich důležité biologické vlastnosti. V této práci jsou analyzovány tři krystalové struktury rajčatové bifunkční nukleázy, která vykazuje protirakovinné účinky. Všechny struktury vykazují uspořádání molekul do superšroubovic avšak s rozdílnými detaily. Přítomnost fosfátového iontu v jedné ze struktur stabilizuje interakci aktivního místa se sousední molekulou proteinu, což vysvětluje dříve pozorované chování proteinu v roztoku fosfátů.

Klíčová slova: proteinová krystalografie; nukleáza; polymorfismus

Úvod

Polymorfismus krystalických látek je znám od pradávna, zejména u anorganických materiálů. Do různých krystalových forem se však mohou uspořádávat i velké makromolekuly jako například proteiny. Již v průběhu 19. století byl popsán polymorfismus hemoglobinu [1]. Různé krystalové formy proteinu mohou naznačit i jeho důležité biochemické vlastnosti.

Jednou ze základních složek živých organismů jsou nukleové kyseliny (DNA a RNA, [2]). O jejich štěpení se starají enzymy nukleázy. Účel a mechanismus štěpení jednotlivých nukleáz se liší [3]. Některé nukleázy vykazují také protirakovinné účinky. Mezi tyto proteiny patří i rajčatová bifunkční nukleáza (TBN1, [4]).

Rajčatová bifunkční nukleáza (TBN1)

Rajčatová bifunkční nukleáza typu I pochází z lilku rajče (*Solanum lycopersicum*). TBN1 hraje klíčovou roli v apoptotických procesech, při diferenciaci rostlinných pletiv, vývoji cévního systému a patogenezi viroidů [5]. Enzym vykazuje endonukleázovou aktivitu i aktivitu podobnou exonukleáze, vyznačující se štěpením mononukleotidů a oligonukleotidů od 5'-konce nukleových kyselin.

Pro výzkumné účely je používána rekombinantní TBN1 vyprodukovaná v listech tabáku *Nicotiana benthamiana* [6]. Příprava probíhá vložením sekvence cDNA do rostlinného vektoru pLV07, který je pak transformován do *Agrobacterium tumefaciens* a infiltrován do listů *Nicotiana benthamiana*, kde probíhá exprese. Protein byl dále vyčištěn použitím srážení v síranu amonném, ionexovou chromatografií (kolona HiTrap Q FF, Amersham), afinitní chromatografií (HiTrap Heparin HP, Amersham) a odsolen na koloně PD10 (Amersham).

Tabulka 1: Parametry struktur 3SNGwt, N211D-4DJ4 a N211D-NC13. Ve struktuře N211D-4DJ4 index AB označuje transformační úhly v kontaktu, kdy interaguje aktivní místo v řetězci A se smyčkou řetězce B , index BA označuje transformační úhly v kontaktu, kdy interaguje aktivní místo v řetězci B se smyčkou řetězce A . Podrobnosti jsou uvedeny v textu.

parametry	3SNGwt	N211D-4DJ4	N211D-NC13
krystalizační podmínka	1,0 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 M Bis-Tris pH 5,5 1 % PEG 3 350	0,16 M MgCl_2 0,08 M Tris pH 8,5 19 % PEG 3 350 3,3 % 1,4-butandiol	0,1 M Bis-Tris pH 6,5 10 % PEG 8 000 v kapce: 10 mM 5'-AMP
rozlišení (Å)	35 – 2,16	30 – 2,48	35 – 2,8
prostorová grupa	$P3_121$	$H3$	$H3$
parametry základní buňky (Å)	$a = b = 101,0$ $c = 71,5$	$a = b = 113,4$ $c = 138,4$	$a = b = 115,9$ $c = 74,7$
p. monomerů v základní buňce	1	2	1
RMSD souřadnic C_α k N211D-NC13 (Å)	0,523	0,494 (A) 0,711 (B)	–
Eulerovy úhly transformace na N211D-NC13 (°)	$\alpha = 98,493$ $\beta = 0,582$ $\gamma = -98,394$	$\alpha_{AB} = 149,110$ $\beta_{AB} = 14,023$ $\gamma_{AB} = -146,351$ $\alpha_{BA} = 144,486$ $\beta_{BA} = 5,506$ $\gamma_{BA} = -147,083$	– – – – – –

Jedná se o enzym obsahující 277 aminokyselin o hmotnosti 31,6 kDa, při plné glykosylaci 37 kDa. Na povrchu proteinu jsou 3 glykosylační místa a struktura obsahuje 4 disulfidové můstky.

Byla vyřešena struktura TBN1 divokého typu (PDB kód 3SNG) a struktura mutantu N211D (PDB kód 4DJ4), kde byl asparagin na pozici 211 nahrazen kyselinou asparagovou [7]. Sekundární struktura obsahuje převážně α -šroubovice, krátký úsek 3_{10} -šroubovice a jeden β -skládaný list. V aktivním místě jsou lokalizovány tři ionty zinku. Struktura mutantu se liší zejména v absenci oligosacharidu, který je v divokém typu kovalentně vázaný na Asp-211. Uspořádání molekuly (fold) lze zařadit do skupiny P1 nukleázy a fosfolipázy C.

Krystalové struktury TBN1

Struktura TBN1 byla vyřešena a upřesněna ve třech krystalových formách: struktura divokého typu (3SNGwt), struktura mutantu N211D (N211D-4DJ4) a struktura mutantu N211D z kokrystalizace s 5'-AMP (N211D-NC13). Parametry jednotlivých struktur jsou uvedeny v tabulce 1.

Základním motivem, který lze nalézt ve všech třech strukturách je uspořádání molekul do superšroubovic, kde každá molekula interaguje se sousední prostřednictvím vazby mezi

aktivním místem jedné molekuly a povrchové smyčky tvořené residui 132-134. Molekuly jsou do superšroubovic umístěny podle šroubové osy 3_1 . Další uspořádání superšroubovic se však v jednotlivých strukturách liší (obr. 1).

I přes podobný charakter uspořádání molekul do superšroubovic se detaily kontaktů liší. Pokud je zvolena struktura N211D-NC13 jako referenční, lze popsat rozdíl v uspořádání molekul pomocí rotace srovnávané struktury (obr. 2). Tuto rotaci musí srovnávaná struktura vykonat, aby přešla ze stavu, kde jsou přeloženy molekuly poskytující do interakce aktivní místo, do stavu, kde jsou přeloženy molekuly poskytující do interakce smyčku 132-134. V případě struktury N211D-4DJ4 je tato interakce realizována dvěma způsoby. Eulerovy úhly těchto rotací jsou uvedeny v tabulce 1.

Na obr. 3 je zobrazen detail těchto interakcí. Ve struktuře 3SNGwt interaguje se zinky Ser-132, ve strukturách N211D-4DJ4 a N211D-NC13 se zinky interaguje Asp-133. Arg-134 však vždy interaguje s Phe-86 a Asp-88. V případě řetězce *B* struktury N211D-4DJ4 smyčku nelze namodelovat do mapy elektronové hustoty. Ve struktuře N211D-NC13 je smyčka 132-134 nejlépe lokalizovaná (příslušné atomy mají nejnižší *B*-faktory), což je způsobeno pravděpodobnou přítomností fosfátového aniontu¹, který doplňuje koordinaci zinků v aktivním místě. Stabilizace interakce prostřednictvím fosfátových aniontů je konzistentní s pozorovanou agregací proteinu ve fosfátovém pufru [8].

Každá molekula ve struktuře divokého typu interaguje se 4 dalšími molekulami. Ve strukturách mutantu N211D každá molekula interaguje se 6 dalšími molekulami. Tyto přidané interakce u mutantu jsou umožněny absencí cukru, který je v divokém typu kovalentně vázaný na asparagin 211. Prostor po chybějícím cukru obsazuje Arg-175 (obr. 4). Ve struktuře N211D-NC13 je Arg-175 navázán vodíkovými můstky mezi residua Asp-207 a Asp-211. Ve struktuře N211D-4DJ4 je tento kontakt mezi řetězci *A* a *B*, realizuje se tedy dvojnásobem. Pokud je řetězec *A* donorem Arg-175, váže se prostřednictvím molekuly vody na Asp-200 v řetězci *B* a Arg-172 řetězce *A* je vodíkovými můstky vázán na Asp-207 řetězce *B*. Vzdálenost mezi C_α residuů Asp-207 ve strukturách N211D-4DJ4 (řetězec *B*) a N211D-NC13 je 11,5 Å. Pokud je řetězec *A* akceptorem Arg-175, váže se Arg-175 řetězce *B* vodíkovým můstkem na residuum Asp-211 řetězce *A*. Vzdálenost mezi C_α residuů Arg-175 ve strukturách N211D-4DJ4 (řetězec *B*) a N211D-NC13 je 9,7 Å.

Krystalové kontakty mezi molekulami jsou realizovány pouze prostřednictvím několika málo vodíkových můstků. Tento fakt způsobuje náchylnost k poškození krystalu působením různých vnitřních i vnějších podmínek, se kterými je zapotřebí při experimentech s proteinovými krystaly počítat.

Závěr

Rajčatová bifunkční nukleáza ve známých proteinových strukturách vykazuje částečně podobné, zároveň však odlišné chování. Analýzou těchto struktur bylo zjištěno, že fosfátové ionty mohou stabilizovat interakci aktivního místa jedné molekuly s povrchovou smyčkou sousední molekuly, což v krystalu blokuje přístup substrátu (nukleových kyselin) k aktivnímu místu a znemožňuje tak studium vazby nukleových kyselin na molekulu TBN1. Posílení této mezimolekulové vazby vysvětluje pozorovanou agregaci proteinu ve fosfátovém pufru. Případné omezení enzymatické aktivity vlivem fosfátů v roztoku je však zapotřebí

¹Fosfátový anion pravděpodobně pochází z příměsí 5'-AMP, které jsou v krystalizačním roztoku ve stechiometrickém nadbytku vzhledem k proteinu.

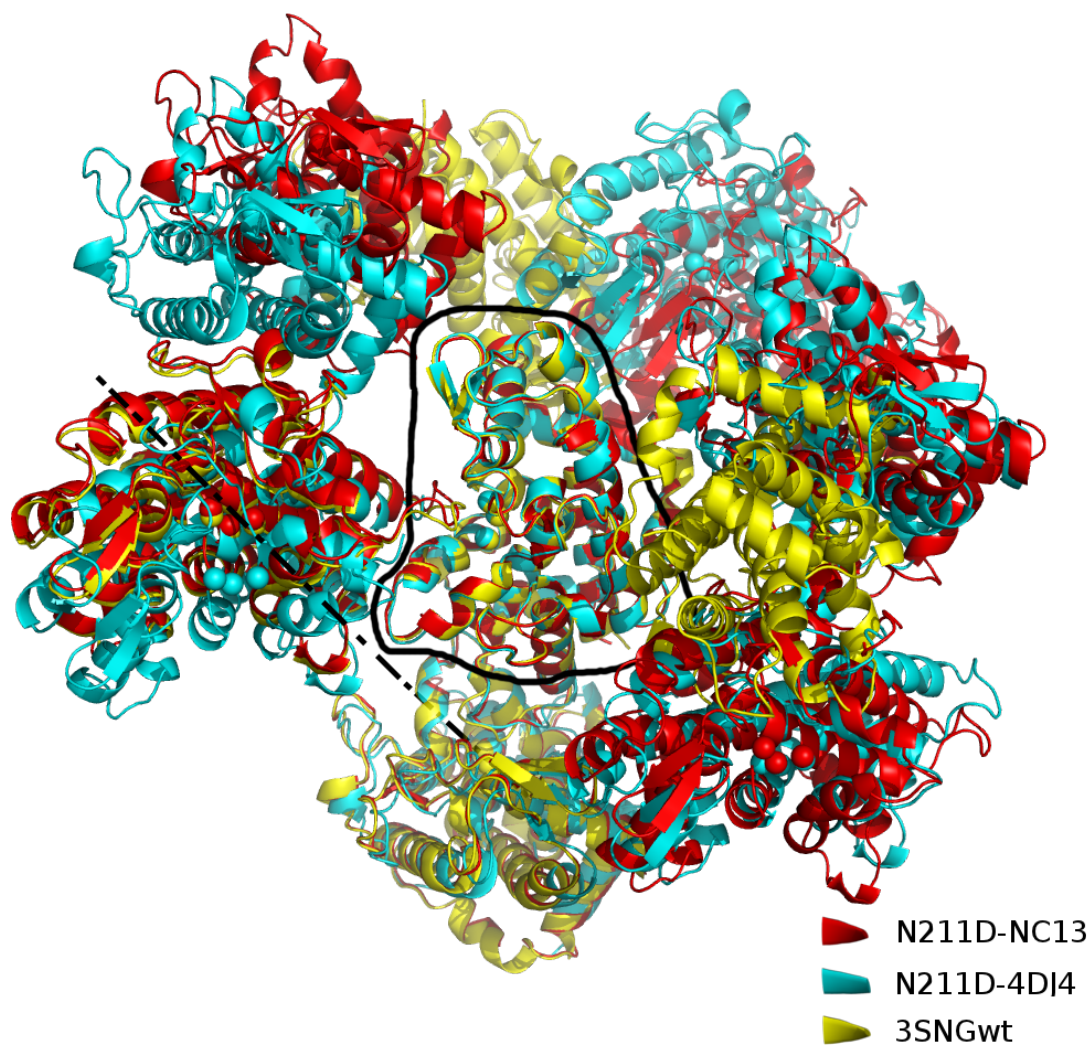
experimentálně ověřit.

Reference

- [1] Preyer, William T.: Die Blutkrystalle : Untersuchungen, Jena : Mauke, 1871.
- [2] McMurry, J.: Organická chemie, VUTIUM, 2007.
- [3] Yang, W.: Nucleases : diversity of structure, function and mechanism, Quaterly Reviews of Biophysics, sv. 44, 2011, 1-93.
- [4] Matoušek, J., Matoušek, J.: Plant Ribonucleases and Nucleases as Antiproliferative Agens Targeting Human Tumors Growing in Mice, Recent Patents on DNA & Gene Sequences, sv. 4, č. 1, 2010, 29-39.
- [5] Matousek, J.; Kozlova, P.; Orctova, L.; a spol.: Accumulation of viroid-specific small RNAs and increase in nucleolytic activities linked to viroid-caused pathogenesis. Biological Chemistry, sv. 388, č. 1, 2007: str. 1–13.
- [6] Matousek, J.; Podzimek, T.; Pouckova, P.; a spol.: Antitumor activity of apoptotic nuclease TBN1 from *L. esculentum*. Neoplasma, sv. 57, č. 4, 2010: str. 339–348.
- [7] Koval', T.; Lipovová, P.; Podzimek, T.; a spol.: Structure and reaction mechanism of plant nuclease TBN1 with phospholipase activity and anticancer potential. Journal of Biological Chemistry, 2012, odesláno do redakce.
- [8] Koval', T.: Structure Analysis of Plant Bifunctional Nuclease TBN1. Dizertační práce, Matematicko Fyzikální Fakulta, Universtita Karlova v Praze, 2012.
- [9] Stránský, J.: Krystalový polymorfismus rostlinných nukleáz. Diplomová práce, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, 2012.
- [10] Koval', T.; Lipovová, P.; Podzimek, T.; a spol.: Crystallization of recombinant bifunctional nuclease TBN1 from tomato. Acta Crystallographica Section F, sv. F67, 2011: str. 124–128.
- [11] Dohnalek, J., Koval, T., Lipovova, P., Podzimek, T., Matousek, J., Structure analysis of group I plant nucleases, Journal of Synchrotron Radiation, 18, 29–30, 2011.

Poděkování

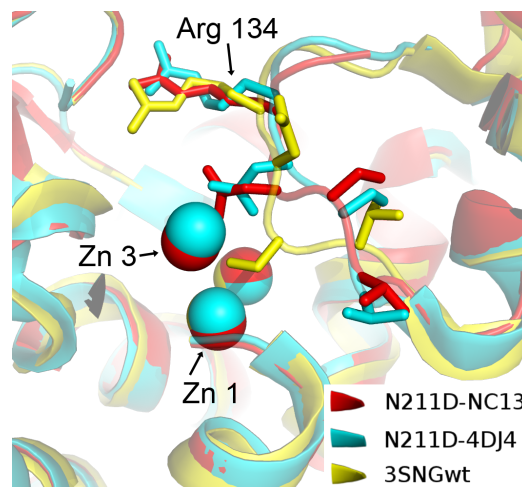
Projekt byl podpořen Grantovou agenturou České republiky, projekty č. 521/09/1214 a P302/11/0855. Děkujeme Dr. U. Müllerovi z Helmholtz-Zentrum, Albert-Einstein-Str. 15, Berl9n za podporu při měření na pracovišti BL14.1 synchrotronu Bessy II.



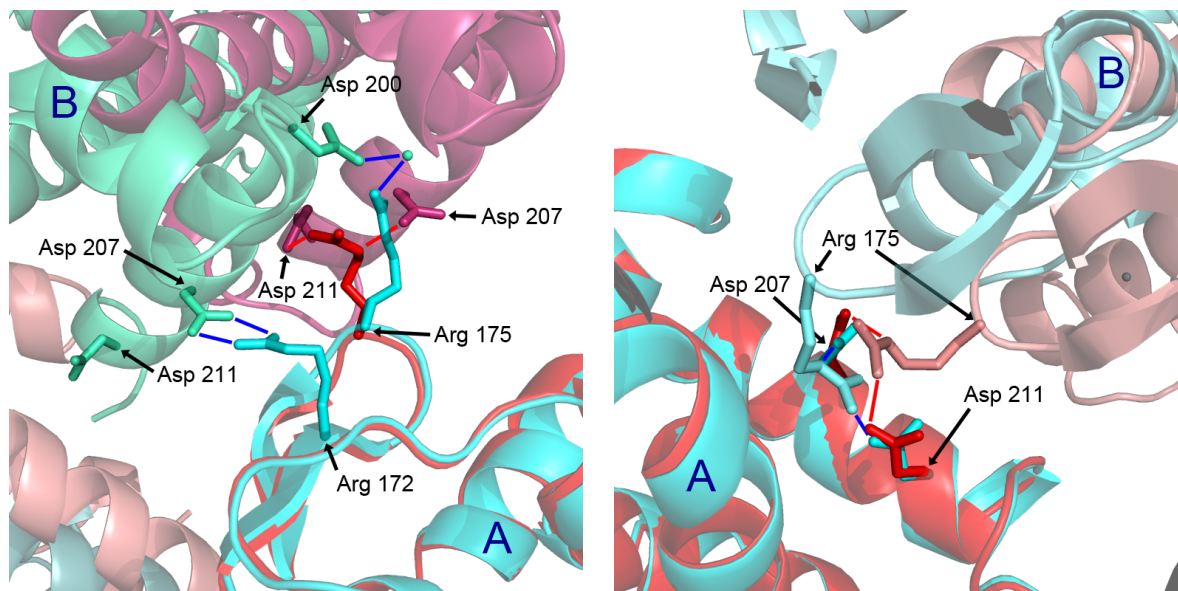
Obrázek 1: Porovnání uspořádání molekul 3SNGwt, N211D-4DJ4 a N211D-NC13 do krystalu. Krystaly jsou zarovnány podle molekul ve středu obrázku a zobrazení nejbližší sousedi. Čerchovanou čarou je naznačena osa šroubovice z molekul TBN1 (šroubová osa 3_1). Plnou čarou jsou označeny molekuly, na kterých bylo provedeno přeložení. Koullemi jsou označeny ionty zinku. Patrné jsou rozdíly v uspořádání nejbližšího okolí molekuly v různých strukturách.



Obrázek 2: Porovnání dimerů molekul 3SNGwt, N211D-4DJ4 a N211D-NC13. Molekuly jsou přeloženy podle řetězců s aktivním místem (dole).



Obrázek 3: Porovnání interakce sousedních molekul 3SNGwt, N211D-4DJ4 a N211D-NC13 v aktivním místě. Molekuly jsou přeloženy podle řetězců s aktivním místem.



Obrázek 4: Porovnání krystalových kontaktů ve strukturách N211D-4DJ4 (odstíny azurové) a N211D-NC13 (odstíny červené), kterých se účastní Arg-175. Krystaly jsou zarovnané podle molekul ve spodní části obrázku (označení A). Písmeny A a B jsou označeny řetězce struktury N211D-4DJ4. Na panelu vlevo je řetězec A donorem Arg-175. Na panelu vpravo je řetězec A akceptorem Arg-175. Příslušnými spojnicemi jsou naznačeny vodíkové můstky.

STUDIUM ZBYTKOVÝCH NAPĚTÍ V GEOMETRII TEČNÉHO SVAZKU

Jiří Čapek

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt

Zbytková napětí jsou velmi důležitým pojmem hlavně v strojírenské oblasti. Žádný materiál není díky poruchám zcela bez zbytkových napětí. Studium napětí je ovšem komplikováno přítomností dalších parametrů reálné struktury, zejména texturou. Rentgenová difrakce je pro svoji hloubku vnikání ideálním nástrojem pro měření zbytkových napětí tenkých vrstev nebo povrchu objemových materiálů. Napětí v objemovém materiálu mohou dosahovat až 500 MPa.

Klíčová slova: zbytková napětí; metoda Dölleho-Hauka; metoda multi hkl

Úvod

Zbytková napětí jsou velmi důležitým pojmem v průmyslové oblasti. Znalost jejich hodnoty je velmi žádoucí hlavně u výrobců dynamicky namáhaných součástí. Rentgenová difrakce je pro svoji hloubku vnikání ideálním nástrojem pro měření zbytkových napětí tenkých vrstev nebo povrchu objemových materiálů. Určování napětí je často komplikováno přítomností textury, která vzniká nejčastěji jako přímý důsledek anizotropie procesů jejich přípravy.

Nejnámější metoda určení některých složek tenzoru makroskopických zbytkových napětí je tzv. *metoda* $\sin^2 \psi$. Je to základní metoda, určující dvouosý stav napjatosti. *Modifikovaná metoda* $\sin^2 \psi$ (neboli *metoda Dölleho-Hauka*) využívá jednoho difrakčního maxima a již určuje trojosý stav napjatosti. Nevýhodou této metody je požadavek na izotropii měřeného materiálu, což není splněno v případě příliš hrubozrnných či texturovaných vzorků. *Metoda multi hkl* využívá n difrakčních maxim a metody tečného svazku. V základním tvaru tato metoda také počítá s podmínkou izotropie materiálů, ale při jejím zobecnění lze touto metodou počítat napětí i v anizotropních materiálech (texturovaných materiálech).

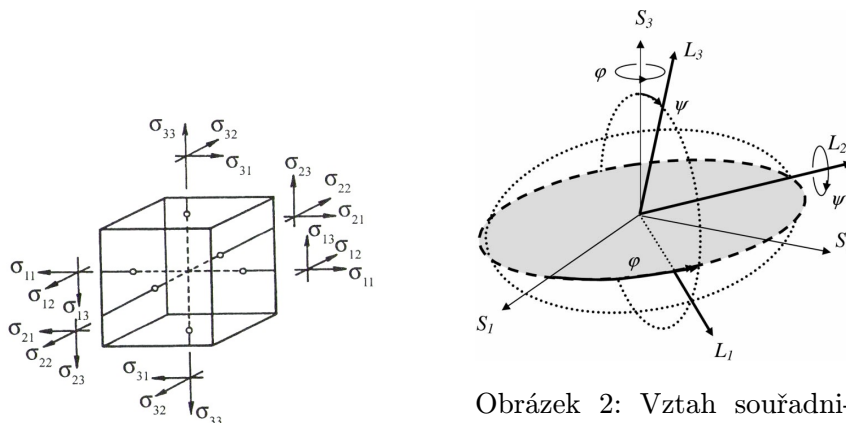
Teorie/experiment

Zbytková napětí jsou nedílnou součástí většiny materiálů a mohou být jak prospěšná, tak škodlivá. Prospěšná například ve smyslu předpětí daného materiálu, které má za důsledek zvýšení meze únavy. Naopak mezi nežádoucí účinky lze považovat překročení mezního stavu napjatosti, což má za následek praskání a deformaci materiálu.

Zbytková napětí I. druhu (tzv. makroskopická) se udávají v podobě tenzoru, jež má tvar

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & \sigma_{31} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{32} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Tento tenzor je symetrický ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) 2. řádu a určuje trojosý stav napjatosti. Diagonální prvky σ_{ii} jsou normálová napětí a ostatní se nazývají smyková napětí (jsou zdrojem smyku); viz obr. 1. Pokud jsou normálová napětí kladná, jsou tahová, v opačném případě jsou tlaková.



Obrázek 1: Orientace složek tenzoru zbytkových napětí [1]

Obrázek 2: Vztah souřadnicového systému vzorku (S) a laboratorní souřadné soustavy (L) [2]

Vztah mezi napětím a deformací v pevných látkách určuje Hookův zákon, jež má pro izotropní materiály tvar

$$\varepsilon_{ij} = 1/2s_2\sigma_{ij} + s_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})\delta_{ij}, \quad (2)$$

kde δ je Kronekerovo delta, s_1 a $1/2s_2$ jsou izotropní elastické konstanty, σ_{ij} jsou složky tenzoru napětí a ε_{ij} jsou složky tenzoru deformace. Pokud se porovná souřadnicový systém vzorku (S) a laboratorní souřadná soustava (L), viz obr. 2, lze vyjádřit mřížkovou deformaci rovin $\{hkl\}$ pomocí složek tenzoru deformace v souřadnicovém systému vzorku jako

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \varepsilon_{33}^L = \varepsilon_{11}^S \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{22}^S \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33}^S \cos^2 \psi + \varepsilon_{12}^S \sin 2\varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{13}^S \cos \varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{23}^S \sin \varphi \sin 2\psi. \quad (3)$$

Mřížkovou deformaci lze vyjádřit pomocí rovnice (2) a polárních souřadnic laboratorní soustavy souřadné (L):

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = 1/2s_2^{hkl}(\sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi + 1/2s_2^{hkl}(\sigma_{13} \cos \varphi \sin 2\psi + \sigma_{23} \sin \varphi \sin 2\psi + \sigma_{33} \cos^2 \psi) + s_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \quad (4)$$

kde $s_1^{hkl} = \frac{-\nu^{hkl}}{E^{hkl}}$ a $1/2s_2^{hkl} = \frac{\nu^{hkl}+1}{E^{hkl}}$ jsou rentgenografické elastické konstanty, kde E^{hkl} je Youngův modul pružnosti, ν^{hkl} je Poissonovo číslo, a σ_{ij} jsou složky tenzoru napětí.

Metoda $\sin^2 \psi$ je základní difrakční metoda pro určování zbytkových napětí v izotropních materiálech. Používá se při určování dvouosého stavu napjatosti (tzn. $\forall i \in \hat{3} : \sigma_{i3} = 0$). Za této podmínky se rovnice (4) zjednoduší:

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = 1/2s_2^{hkl} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + s_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22}), \quad (5)$$

kde $\sigma_\varphi = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi$. Z rovnice (5) je zřejmé, že závislost $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}(\sin^2 \psi)$ je lineární. Pro směrnici této přímky platí $\frac{\partial \varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}}{\partial \sin^2 \psi} = 1/2s_2^{hkl} \sigma_\varphi$. Pro získání zmíněné lineární závislosti je zapotřebí určit polohu zvoleného difrakčního maxima $\{hkl\}$ a to za konstantního azimutálního úhlu φ a při různých hodnotách ψ (viz obr. 2).

Modifikovaná $\sin^2 \psi$ metoda, jinak *Dölleho-Haukova metoda*, určuje se jak dvouosý, tak i trojosý stav napjatosti izotropního materiálu. K jejímu učení se využívá jednoho difrakčního maxima $\{hkl\}$. Výraz (4) lze napsat také ve tvaru

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = 1/2s_2^{hkl}[(\sigma_\varphi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + \tau_\varphi \sin 2\psi] + \varepsilon_{\varphi 0^\circ}^{hkl}, \quad (6)$$

kde $\sigma_\varphi = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi$, $\tau_\varphi = \sigma_{13} \cos \varphi + \sigma_{23} \sin \varphi$ a $\varepsilon_{\varphi 0^\circ}^{hkl} = 1/2s_2^{hkl} \sigma_{33} + s_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$. Rovnice (6) je závislá na $\sin^2 \psi$ a $\sin 2\psi$ a je výhodnější ji rozdělit do následujících rovnic:

$$a_\varphi^+ = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\varphi\psi>0}^{hkl} + \varepsilon_{\varphi\psi<0}^{hkl}) = 1/2s_2^{hkl}(\sigma_\varphi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + \varepsilon_{\varphi 0^\circ}^{hkl}, \quad (7a)$$

$$a_\varphi^- = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\varphi\psi>0}^{hkl} - \varepsilon_{\varphi\psi<0}^{hkl}) = 1/2s_2^{hkl} \tau_\varphi \sin 2\psi. \quad (7b)$$

Z jedné rovnice jsou nyní dvě lineárně (pouze pro izotropní případ) závislé rovnice (7a) a (7b). Napětí se měří při třech úhlech: $\varphi \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ\}$, popř. $\{0^\circ, 60^\circ, 120^\circ\}$. Pokud se označí směrnice lineárních závislostí a_φ^+ (resp. a_φ^-) symboly A_φ^+ (resp. A_φ^-), obdrží se šest parametrů (pro dané měření). Složky tenzoru napětí poté závisí pouze na elastických konstantách (s_1^{hkl} a $1/2s_2^{hkl}$) a na již zmíněných směrnících. Podrobněji v [2].

Pro určení zbytkových napětí ocelového vzorku byly vybrány roviny $\{211\}$. Elastické konstanty pro tyto roviny byly určeny V. M. Haukem a E. Macherauchem: $s_1^{211} = -1,25 \text{ TPa}^{-1}$ a $1/2s_2^{211} = 5,76 \text{ TPa}^{-1}$. Difrakční úhly byly určovány dvěma způsoby: metodami *Pearson VII* a *Center of Gravity* (tj. metoda těžiště). Použité záření bylo $\text{CrK}\alpha$.

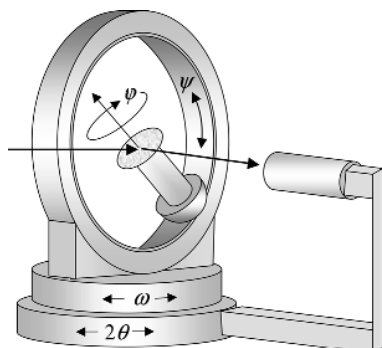
Metoda multi hkl je založena na měření více jak jednoho difrakčního maxima. Měří se metodou tečného svazku. Při zpětném pohledu na rovnici (4) lze konstatovat, že se jedná o rovnici o šesti neznámých (složky tenzoru napětí). Elastické konstanty a d_0^{hkl} se musí určit pro každou rovinu. Dále se vybraná difrakční maxima měří pro tři úhly φ (používají se: $\{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ\}$, nebo $\{0^\circ, 60^\circ, 120^\circ\}$). Úhly ψ_φ^{hkl} se potom vypočítají ze vztahu $\psi_\varphi^{hkl} = \theta_\varphi^{hkl} - \alpha$, kde α je neměnný úhel dopadu primárního svazku. Pokud se tedy bude měřit n difrakčních maxim, vznikne $3n$ lineárních rovnic o 6 neznámých. Tato soustava rovnic je potom řešitelná např. pomocí tzv. *metody Winholtze-Cohena* (využívá metody nejmenších čtverců, tzn. minimalizace výrazu (8)).

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i^2 [\varepsilon_i^{\text{calc}}(\sigma^S, hkl, \varphi, \psi) - \varepsilon_i^{\text{meas}}(hkl, \varphi, \psi)]^2. \quad (8)$$

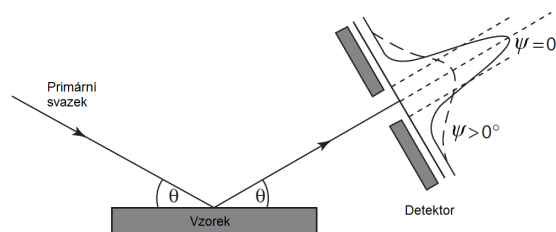
Při měření bylo použito záření $\text{CoK}\alpha$ a úhel dopadu α byl nastaven na hodnotu 2° . Pro měření byla vybrána difrakční maxima $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ a $\{220\}$. Každé toto difrakční maximum bylo měřeno pro tři hodnoty azimutálního úhlu $\varphi \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ\}$. Elastické konstanty pro jednotlivé roviny byly vypočítány dle *Hillova modelu*.

V rámci texturních měření bylo provedeno měření, jehož výstupem jsou přímé pólové obrazce (PPO) a orientační distribuční funkce (ODF). Při použitím uspořádání difraktoometru s Eulerovou kolébkou (obr. 3) se měří v tzv. Schulzově reflexní geometrii. Musí

se dávat pozor na to, aby ozářená oblast při vyšších úhlech ψ a nižších θ nepřesáhla oblast vzorku. Díky změně velikosti ozářené oblasti se musí provést dodatečná korekce na defokusaci (obr. 4).



Obrázek 3: Eulerova kolébka [3]



Obrázek 4: Vizualizace defokusační chyby [4]

Výsledky/diskuze

Při texturním měření byly naměřeny čtyři PPO, jejich korekce na defokusaci a korekce na pozadí. Korekce na pozadí nakonec nebyla v dalších výpočtech používána, jelikož došlo k chybě při měření pozadí.¹ Byla špatně nastavená velikost okna na detektoru. Všechny tyto naměřené profily byly zpracovány programem *X'Pert Texture* a byla vypočtena ODF. Z ODF se poté zpětně vypočetly PPO čtyř krystalografických rovin oceli (obr. 5) i s hodnotami intenzit pro vysoké úhly ψ . Z PPO je patrná přítomnost textury.

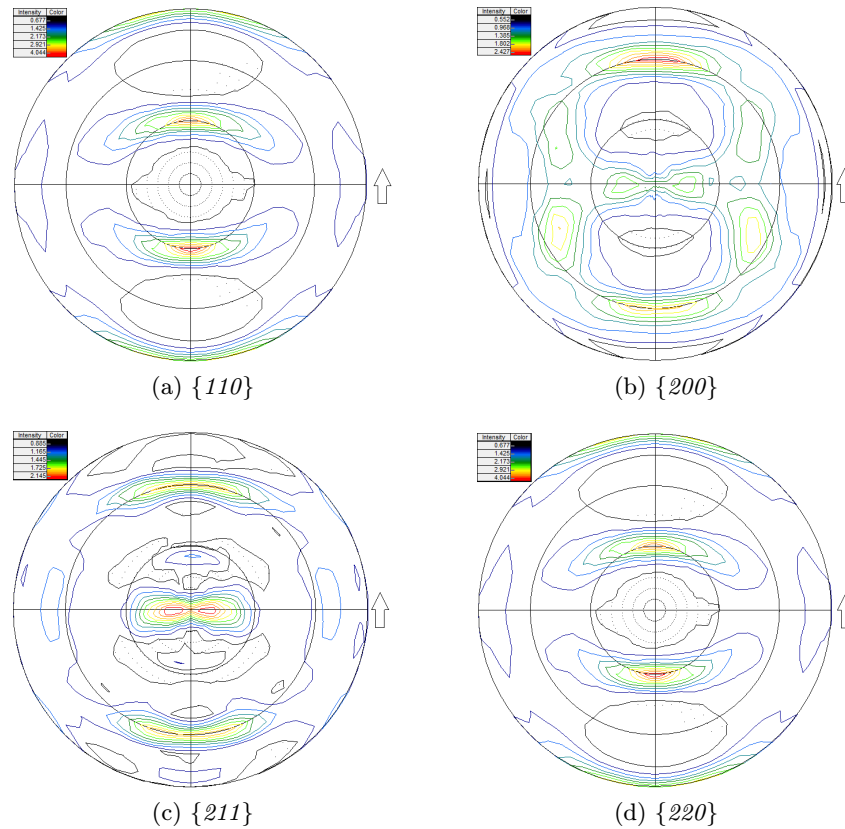
Metodou *Dölleho-Hauka* byly pro $d_0^{211} = 0,117443$ nm určeny složky tenzoru zbytkových napětí. U výsledku (9a) byly použity difrakční úhly určené metodou *Pearson VII* a u výsledku (9b) byly použity difrakční úhly určené metodou *Center of Gravity*. Tyto tenzory zbytkových napětí i chyby těchto tenzorů byly určeny programem *X'Pert Stress*. Chyby obsahují pouze chybu výpočtu metodou nejmenších čtverců.

$$\sigma = \begin{pmatrix} -131 & & & & & \\ & 4 & -151 & & & \\ & & & & & \\ & & & 13 & & \\ & & & & 0 & -76 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 20 & & & & & \\ & 5 & 19 & & & \\ & & & & & \\ & & & 5 & 10 & 13 \end{pmatrix} \text{ MPa,} \quad (9a)$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} -142 & & & & & \\ & 7 & -166 & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & 7 & -4 & -80 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 18 & & & & & \\ & 5 & 17 & & & \\ & & & & & \\ & & & & 5 & 8 & 12 \end{pmatrix} \text{ MPa.} \quad (9b)$$

Metodou *multi hkl* byly určeny následující tenzory zbytkových napětí. Při určování difrakčních úhlů byla použita numerická metoda *K α_2 stripping*. U výsledku (10a) byly použity difrakční úhly určené metodou *Pearson VII* a u výsledku (10b) byly použity difrakční

¹Ve výsledku to znamená, že výsledné intenzity v PPO budou sice ve správném poměru, ale budou menší.



Obrázek 5: Přímé pólové obrazce krystalografických rovin oceli

úhly určené metodou *Center of Gravity*. Tenzory zbytkových napětí byly určeny vytvořeným programem *multi2.m* a chyby těchto tenzorů byly určeny jako součet chyby měření a chyby výpočtu, tj. vytvořenými programy *odchylka.m* a *error_LS.m*.

$$\sigma = \begin{pmatrix} -613 & & \\ 35 & -568 & \\ -99 & 70 & -700 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 107 & & \\ 43 & 45 & \\ 43 & 99 & 105 \end{pmatrix} \text{ MPa}, \quad (10a)$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} -645 & & \\ 34 & -599 & \\ -99 & 70 & -731 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 107 & & \\ 43 & 45 & \\ 43 & 99 & 105 \end{pmatrix} \text{ MPa}. \quad (10b)$$

Z výsledků je zřejmé, že relativní chyby jsou podobné a pohybují se kolem 12 %. Z důvodu odlišných hodnot difrakčních úhlů, které jsou odlišné díky odlišným metodám určení difrakčních úhlů, se tenzory zbytkových napětí liší. Tyto rozdíly jsou ovšem v rámci vypočítané chyby.

Při pohledu na výsledky určení tenzoru zbytkových napětí v oceli *metodou Dölleho-Hauka* a *multi hkl* je vidět, že jsou velmi rozdílné. Jeden z důvodů je, že každá metoda používá jiný způsob výpočtu a jiný počet difrakčních maxim. Větší vliv na rozdílnost výsledků bude mít fakt, že byla ozářena jiná část a jiná velikost objemu vzorku. Při *metodě*

Dölleho-Hauka se ozářil větší objem vzorku a ve větší hloubce a to zejména z důvodu jiného použitého záření a jiné geometrie difrakčního experimentu. Největší vliv na výsledky měl ovšem samotný povrch vzorku, který byl leštěný. Jelikož při měření metodou tečného svazku (pro *metodu multi hkl*) je efektivní hloubka vnikání pro $\text{CoK}\alpha$ záření do feritu $\approx 0,1 \mu\text{m}$, tak má vyleštěný povrch vzorku na výsledné hodnoty složek tenzoru zbytkových napětí veliký vliv (více v [5]).

Zjistila se tedy navíc přítomnost gradientu napětí, kde normálové napětí v hloubce $\approx 0,1\text{--}10 \mu\text{m}$ klesá z hodnoty přibližně -600 MPa na hodnotu přibližně -150 MPa . Je proto velmi důležité uvádět v jaké hloubce je námi naměřené napětí.

Uvedené výsledky jsou ovšem zatíženy chybou. Při výpočtech složek tenzorů zbytkových napětí se uvažovala izotropie vzorku, což nebylo splněno.

Závěr

- Vypočítaly se přímé pólové obrazce pro ocelový vzorek.
- Z přímých pólových obrazců je patrné, že vzorek je texturovaný.
- Určily se tenzory zbytkových napětí pro různé metody výpočtu a pro různé metody určení difrakčních úhlů.
- *Metodou Dölleho-Hauka* se určuje napětí ve větší hloubce, než *metodou multi hkl*.
- Vzorek obsahuje gradient napětí.
- Z důvodu přítomnosti textury jsou uvedené výsledky nekorektní.

Reference

- [1] KRAUS, I. a N. GANEV., *Technické aplikace difrakční analýzy*, ČVUT, 2004.
- [2] WELZEL, U., J. LIGOT, P. LAMPARTER, et al., *Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction*, *Applied Crystallography*, 38, 2005, 1–29.
- [3] BIRKHOLZ, M., *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*, WILEY-VCH, 2006, 183–295.
- [4] ENGLER, O. a V. RANDLE., *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping*, Taylor & Francis, 2010, 86–92.
- [5] PREVÉY, P. S., *X-ray Diffraction Residual Stress Measurement Techniques*, *Metals Handbook*, 10, 1986, 380–392.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Zdenku Palovi za odborné vedení, cenné rady a připomínky. Rovněž bych chtěl poděkovat laboratoři strukturní rentgenografie katedry inženýrství pevných látek FJFI ČVUT za umožnění používat vybavení laboratoře.

STUDIUM ATOMOVÉHO USPOŘÁDÁNÍ Ni-Mn-Ga METODOU RENTGENOVÉ DIFRAKCE

K. Richterová¹, J. Drahokoupil², O. Heczko²

¹ *Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze*

² *Institute of Physics of the ASCR, v.v.i.; Na Slovance 2, 18221 Prague 8, Czech Republic*

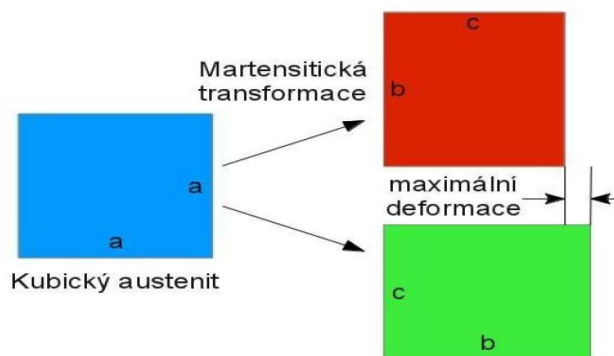
Abstrakt

Monokrystaly stechiometrického Ni₂MnGa byly studovány rentgenovým difraktometrem určeným pro práškovou metodu. Krystal má při pokojové teplotě kubickou mříž. Tato forma se nazývá austenitická. Byla porovnávána difrakční spektra žíhaného a kaleného vzorku. V kaleném vzorku bylo pozorováno vyhasínání linie 200 difrakčního spektra. Jev vysvětlujeme pomocí neuspořádanosti kaleného vzorku.

Klíčová slova: RTG, Ni-Mn-Ga; Ferromagnetické slitiny s tvarovou pamětí; Atomové uspořádání

Úvod

Nedávno bylo objeveno, že některé slitiny typu Ni-Mn-Ga vykazují obří deformaci v magnetickém poli [1]. Tento nový jev, fundamentálně odlišný od magnetostrikce, se nazývá jev magnetické tvarové paměti. Obří deformace je výsledkem reorientace nekubické atomové mřížky, ke které dochází pohybem hranic dvojčatění v magnetickém poli [1-2], viz obrázek 1.

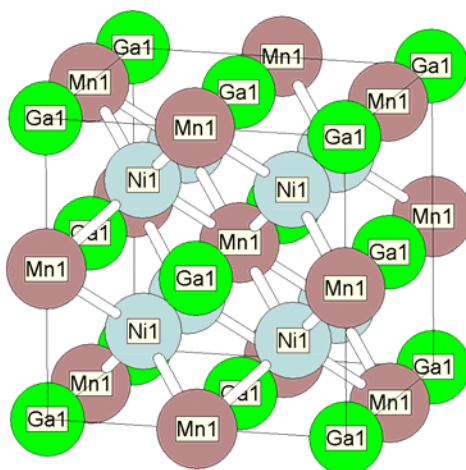


Obrázek 1: Deformace vlivem reorientace mřížky

Slitiny Ni-Mn-Ga vykazují i další zajímavé fyzikální jevy, jako je magnetokalorický a elastokalorický jev a tvarová paměť [3]. Proto jsou tyto slitiny v současné době intenzivně studovány. Ni-Mn-Ga patří do rodiny Heuslerových slitin, které vykazují atomové uspořádání na dlouhou vzdálenost. Očekává se, že uspořádání má vliv na martensitickou transformaci z vysokoteplotní kubické fáze zvané austenit na fázi s nižší symetrií zvanou martensit. V práci jsme studovali vliv žíhání a rychlosti chlazení na atomové uspořádání v austenitu.

Teorie

Předmětem studia byl monokrystal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (at.%) od firmy AdaptMat Ltd. Při daném složení má NiMnGa za pokojové teploty kubickou mříž s prostorovou grupou Fm-3m a mřížkovými parametry $a = 5,832 \text{ nm}$ a $\alpha = 90^\circ$. Při teplotách nad 1100 K jsou atomy Mn a Ga náhodně uspořádány v základní buňce (uspořádání B2), zatímco při pokojové teplotě odpovídá uspořádání struktury $L2_1$ a atomy se usazují na pozicích s frakčními souřadnicemi Ga: 0 0 0; Mn: 0,5 0,5 0,5; Ni: 0,25 0,25 0,25 a 0,75 0,75 0,75 [4-5]. Základní buňka je znázorněna na obrázku 2.



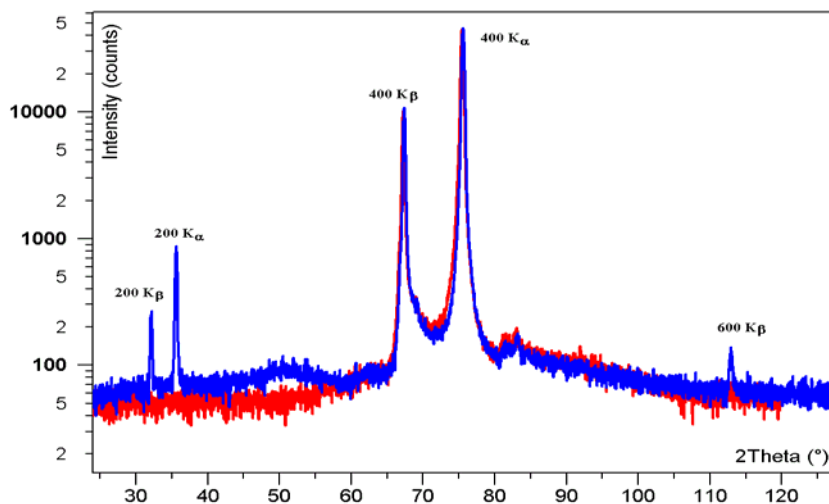
Obrázek 2. Základní buňka uspořádaného kubického austenitu Ni_2MnGa .

Experiment

RTG měření proběhlo na horizontálním práškovém difraktometru X'Pert PRO PANalytical. Zdrojem záření byla kobaltová anoda ($\lambda = 1,78901$) s bodovým ohniskem. Ozářený objem byl vymezen monokapilárou s vnitřním poloměrem 0,1mm. Vzorek byl upevněn na texturní nástavec ATC-3, který umožňuje rotaci, náklon a posuv vzorku ve směru osy x. Současný pohyb zdroje a detektoru umožňuje jemnou a přesnou změnu úhlu (ω) dopadajícího záření. Nejdříve byl vzorek zorientován ve směru laboratorního systému. Provedli jsme několik ω -skenů pro různé úhly ψ , dokud jsme nenalezli orientaci maximálně silné difrakce (400). Linie (400) je fundamentální a proto nezávisí na stupni uspořádání. Poté bylo proměřeno celé spektrum.

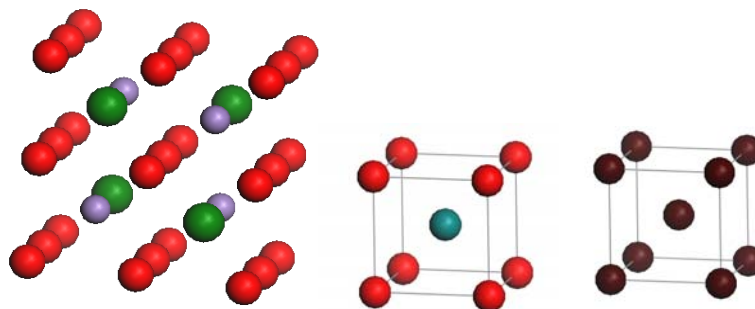
Výsledky a diskuze

Byly měřeny dva monokrystalické vzorky: jeden po žihání a chlazení v peci a druhý v zakaleném stavu. Na obrázku 3 vidíme jejich difrakční záznam (θ - θ sken) pro orientaci vzorků ve směru [100].



Obrázek 3. Žiháný vzorek (modře) a vzorek v zakaleném stavu (červeně).

Z obrázku je patrné úplné vyhasínání linie (200) kaleného vzorku. Linie (200) je linie příslušná uspořádání $L2_1$, ale i $B2$. Naopak vyhasíná pro uspořádání $A2$, kdy jsou jednotlivé atomy uspořádány v mříži náhodně, jak je patrné z obrázku 4.



Obrázek 4: Zleva: Struktury $L2_1$, $B2$ (náhodná poloha Mn a Ga) a $A2$ (všechny atomy náhodně)

Takového výsledku měření je možné dosáhnout při představě několika nanodomén se strukturou $B2$, které jsou vzájemně posunuty a jejichž struktura se zprůměruje v ozářeném objemu vzorku. Tvorba podobných nanodomén byla již pozorována [6].

Závěr

Bylo pozorováno vyhasínání linie (200) rentgenového difrakčního spektra monokrystalu stechiometrického Ni₂MnGa. Vysvětlením je vznik nanodomén, jejichž struktura se při experimentu průměruje v ozářeném objemu vzorku a ústí v pozorované uspořádání A2.

Reference:

- [1] Ullakko et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966
- [2] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, *IEEE Trans Mag* **36** (2000) 3266
- [3] O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko and S.-P. Hannula, *Mat. Sci. Eng. A* **481**–**C482** (2008), 80–C85
- [4] K. H. J. Buschov, P.G. van Engen, R. Jongebreu thesiss, *J. Magn. Magn. Mat.*, **38**, 1 (1983), 1-22
- [5] R. W. Overholser, M. Wuttig, and D. A. Neumann, *Scripta Mater.* **40**, 1095 (1999)
- [6] S.P. Venkateswaran, N.T. Nuhfer and M. De Graef, *Acta Mat.* **55**, (2007) 2621–C2636

Poděkování

Práce je podporována grantem GAČR No. P107/11/0391. Autoři by také rádi poděkovali Viktorovi Goliášovi za pomoc s instrumentálním zařízením a Adaptamatu Ltd. za laskavé poskytnutí výzkumného materiálu.

Hranice dvojčatění v materiálu Ni-Mn-Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti

Vít Kopecký

Katedra inženýrství pevných látek
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

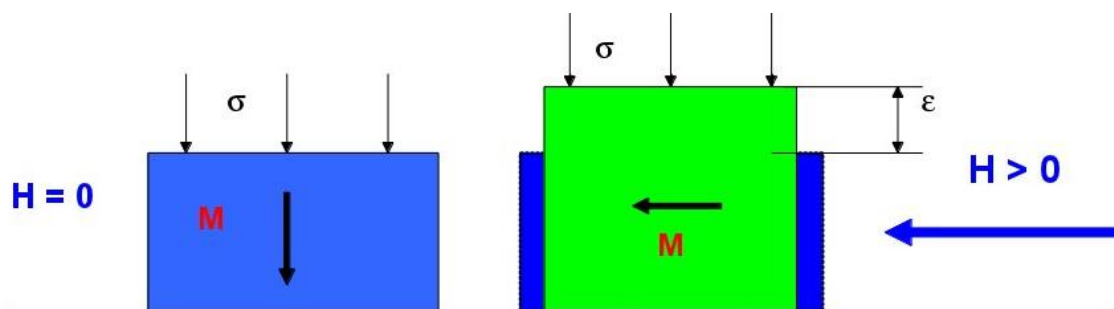
Abstrakt

Článek popisuje jev tvarové paměti a jejího analogu magnetické tvarové paměti. Zabývá se hranicemi dvojčatění, jejichž existence je základní podmínkou jevu tvarové paměti. Specificky se text zabývá vznikem a typem hranic dvojčatění v materiálu Ni-Mn-Ga, který je základním materiálem vykazující jev magnetické tvarové paměti. Základní podmínkou tohoto jevu je vysoká pohyblivost hranic dvojčatění. Další výzkum je zaměřen na vyšetřování teplotní závislosti této pohyblivosti.

Klíčová slova: materiál s magnetickou tvarovou pamětí; slitina Ni-Mn-Ga; magneticky indukovaná reorientace (MIR); ferromagnetismus; martensit; austenit; hranice dvojčatění

Úvod

Materiály vykazující jev magnetické tvarové paměti (MSM¹) shrnují dva různé efekty. Prvním z nich je magneticky indukovaný martensit/austenit (MIM/MIA²) a druhý se nazývá magneticky indukovaná reorientace (MIR³) [1]. Jak už názvy napovídají, působením magnetického pole se dá přejít z jedné fáze materiálu ke druhé, popř. dosáhnout změny velikosti materiálu, čehož se dá velice dobře využít kupříkladu ke konání práce, jak je naznačeno na Obr. 1.



Obrázek 1: Práce vykonaná magnetickým polem. V levé části je ve dvou rozměrech znázorněn MSM materiál bez vnějšího magnetického pole při působení napětí sigma a vlastním magnetickým momentem (magnetizací) znázorněným tlustou šipkou. Vpravo je tentýž vzorek, na něhož působí magnetické pole, které vyvolalo rotaci magnetického momentu. Materiál vykonal práci protažením rozměru o epsilon proti působícímu napětí sigma díky magnetostricki nebo MSM jevu.

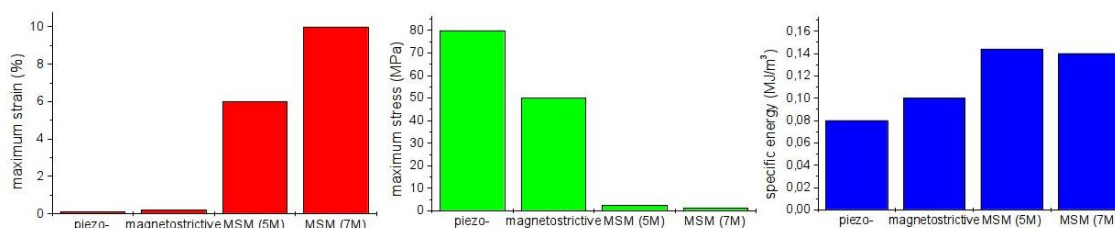
Srovnáme-li MSM materiál například s piezoelektrickými materiály nebo materiály vykazujícími jev magnetostricke, jež se rovněž označují jako aktivní, najdeme zajímavé rozdíly,

¹MSM - z anglického: „magnetic shape memory“

²MIM/MIA - magnetic induced martensite, popř. magnetic induced austenite

³MIR - magnetic induced reorientation

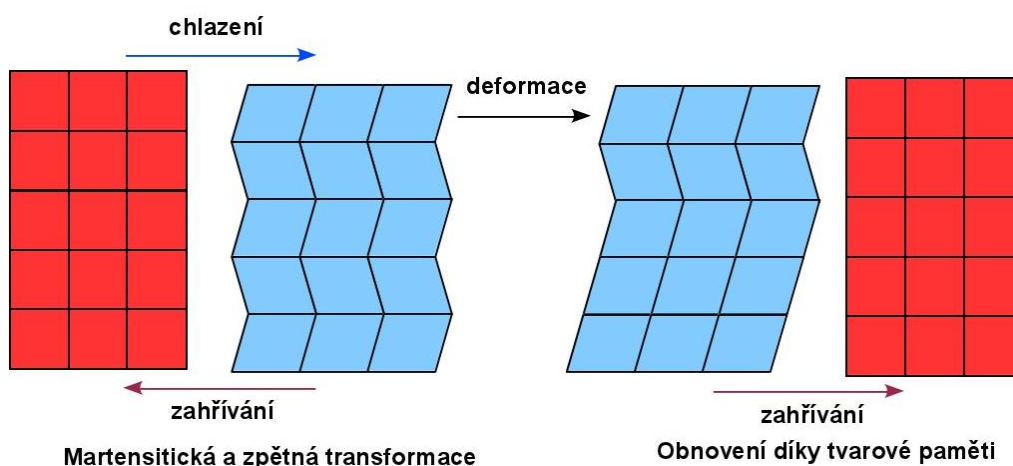
ze kterých plyne odpověď na otázku, proč stojí za to MSM materiály zkoumat. Ač všechny zmíněné jevy vykazují podobnou výstupní práci v závislosti na hmotnosti, MSM dosahuje velké roztažnosti (až 10%) už při malých zatíženích, jak je vidno z Obr. 2. Vzhledem k tomu, že MIR pracuje při mnohem nižších frekvencích, než jsou nutné třeba pro piezoelektrický efekt, nabízí se širší spektrum využití. Z těch nejzajímavějších zmiňme přeměnu mechanických vibrací na elektrickou energii, ovládání velké deformace materiálu pomocí polem indukované transformace a schopnost „nabít se“ energií.



Obrázek 2: Srovnání piezoelektrického, magnetostrikčního materiálu a materiálu s magnetickou tvarovou pamětí. Červený graf ukazuje maximální dosažitelnou roztažnost v procentech. Zelený graf největší možné zatížení v MPa a koněčně z modrého diagramu lze vyčíst velikost specifické energie vztážené na jednotku objemu.

Teorie/experiment

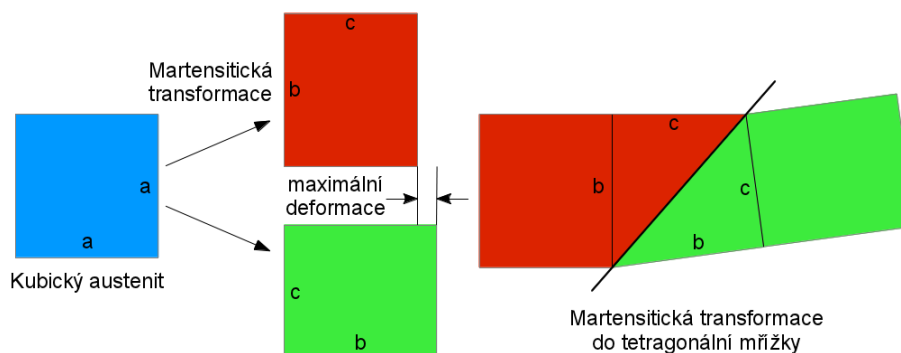
Ni-Mn-Ga je ferromagnetická usprádaná slitina, která kromě toho, že vykazuje jev magnetické tvarové paměti (MSM), také spadá do kategorie Heuslerových slitin. Existence vratné termoelastické martensitické transformace, pohyblivost hranic dvojčatění a ferromagnetismus jsou tři nutné podmínky, které musí materiál splnit, aby se u něj mohl vyskytovat MSM efekt. Ten v sobě zahrnuje oba již zmíněné jevy (MIM/MIA a MIR).



Obrázek 3: Vlevo je naznačena termoelastická martensitická transformace s přeměnou kubické mřížky (austenit) na tetragonální (martensit) při zachování vnějších rozměrů. Zdeformujeme-li materiál v martensitické fázi (bez plastické deformace martensitu), zahřátím do oblasti stability austenitu získáme zpět původní tvar. Toto je princip tvarové paměti.

Termoelastická martensitická transformace je přechod mezi vysokoteplotní fází, zvanou austenit, která je vysoce symetrická (kubická), a nízkoteplotní fází - martensitem, jenž vykazuje menší symetrii (obvykle tetragonální). Každá z těchto fází se nachází výhradně ve svém teplotním rozmezí. Transformace mezi nimi probíhá v teplotním pásu specifickém pro každý materiál zvlášť. Při martensitické transformaci se prakticky zachovávají vnější rozměry materiálu i objem Bravaisovy mřížky, a protože jde o přechod od kubické mřížky k tetragonální, popř. ortorombické, indukují se vzniklým napětím tzv. hranice dvojčatění (Obr. 3). Je důležité si uvědomit, že transformace je vratnost. Na rozdíl od Adolfa Martense, který koncem 19. století postupným ochlazováním oceli z austenitu získal velice pevnou, i když křehkou fázi. Austenitická, kubická fáze byla pojmenována k počtě významného britského metalurga W. CH. Roberts-Austena.

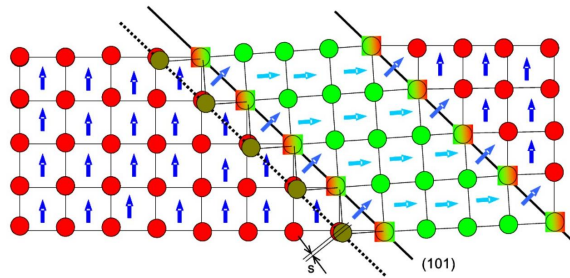
Martensitická transformace fakticky znamená prodloužení kubického austenitu v jednom, či druhém směru za vzniku tetragonální mřížky, což je schematicky znázorněno na Obr. 4. V pravé části téhož obrázku se nachází hranice dvojčatění, která rozděluje jednotlivé varianty. Každý z nich je jednoznačně určen jednou z krystalograficky ekvivalentních os $\langle 100 \rangle$, která je obecně označována jako c-osa. Toto je velmi důležité pro MIR. Osa c je snadnou osou magnetizace, kdy magnetický moment leží podél této osy.



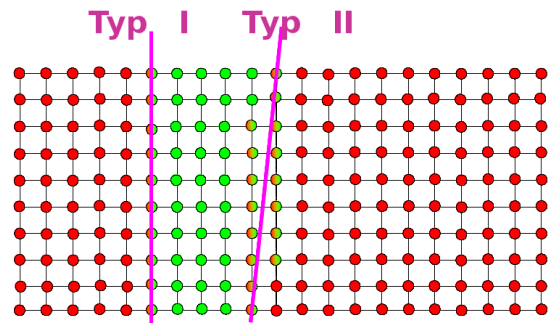
Obrázek 4: Dvourozměrné zobrazení martensitické transformace vlevo a hranice dvojčatění dělící dva varianty vpravo. Rozměry stran buněk jsou pro přehlednost přehnané, poměr c/a v závislosti na složení materiálu nabývá přibližně hodnot kolem 0,9.

Vlastní vznik hranice dvojčatění oddělující dva varianty probíhá nepatrným posunutím atomů v rovině (101) přesně o takovou vzdálenost, aby se hranice dvojčatění stala rovinou zrcadlení, jak je nakresleno na Obr. 5 a schematicky na Obr. 4 (vpravo). Odtud plyne název rozhraní, kolem níž vzniká souměrná struktura – dvojčata, hranice dvojčatění. Pohyb hranice je způsoben tím, že ať už mechanická síla nebo magnetické pole působící ve směru kolmém na c-osu ji lehce pootočí a jakmile se naindukuje dostatečně velké napětí, snadná osa se naráz otočí o zbylý úhel do 90° a dojde k reorientaci základní buňky. C-osa je poté orientována ve směru vnějšího pole, snadného směru. Akce se děje zároveň v celé jedné krystalografické rovině. Síla potřebná pro pohyb hranice se dá měřit třeba v magnetickém poli pomocí magnetometru [2], viz. Obr. 9.

Ovšem tento popis hranice dvojčatění není úplný, neboť v reálné struktuře, kromě výše zmíněného uspořádání podél roviny (101) – typ I, se ještě setkáváme s hranicí dvojčatění typu II. Tu nebudeme příliš rozebírat. Omezme se jen na stručný popis odlišností od hranice typu I, kterou jsme se zabývali doposud.



Obrázek 5: Schematický náznak pohybu hranice dvojčatění o jednu atomovou rovinu označené plnou čarou v krystalografickém směru (101). Šipky ukazují směr magnetického momentu každé z Bravaisových buněk, barvy jednotlivých uzlů pak příslušnost k jednotlivým variantům.



Obrázek 6: 2D znázornění I. a II. typu hranic dvojčatění ve vzájemně rozlišitelném pohledu.

Nejprve se tedy podívejme na Obr. 6, kde si ihned všimneme hlavní odlišnosti, a to že hranice typu II se od hranice typu I odchyluje o téměř 6° . Znamená to, že hranice dvojčatění typu II leží přibližně v krystalografické rovině (10 1 10). Představíme-li si, že Obr. 6 je půdorys vzorku tvaru kvádrů a Obr. 5 jeho boční strana, odpovídá tato představa skutečnosti, protože obě roviny jsou v řezu čelní strany rovnoběžné. Zamysleme se na chvíli nad fyzikálním významem směrů a poloh hranic obou typů dvojčatění. Hranice typu I v libovolném řezu prochází uzlovými body Bravaisovy tetragonální mřížky, čímž se stává velice stabilní. Můžeme říct, že každý z uzlových bodů (na hranici dvojčatění typu I) se nachází v jakési potenciálové jámě, ze které se může dostat jedině v případě, získá-li z vnějšku dostatečnou energii k překonání bariéry. Nicméně jakmile překoná jednu, spadne opět do jámy a stojí před tímž problémem. Z této představy plyne, že hranice I. typu není snadno pohyblivá. Dá se s určitou nadsázkou říct, že je brzděna velký vnitřním třením. Kdežto hranice typu II je mnohem méně stabilní, neboť jen každý desátý bod se nachází na dně potenciálové jámy. Ostatní jsou rovnoměrně rozmístěny na úbočí bariérového valu. Tím dojdeme k prognóze, že hranice dvojčatění II. typu by měla být značně nestabilní, a tudíž dobře pohyblivá. Modelem, který jsme právě zjednodušeně nastínili, se zabývá práce [3]. Je pozorováno, že k rozposybování hranice dvojčatění typu II je třeba větší síla o velikosti necelých 0.1 MPa, zatímco typ I vyžaduje sílu desetinásobnou! Nutno dodat, že se jedná o model funkční pro sloučeninu Ni-Mn-Ga, protože pro jiné materiály s tvarovou pamětí, kupříkladu Cu-Ni-Al, je tomu naopak a hranice typu II je nepohyblivá.

Rozeberme ještě jednou, a poněkud podrobněji, základní motivaci našeho bádání. Jak již bylo řečeno, na Obr. 1 je ukázáno, jakým způsobem je možné konat práci, umístíme-li MSM vzorek do magnetického pole. Použijeme podmínku pro pohyblivost hranice dvojčatění, která je dána vztahem

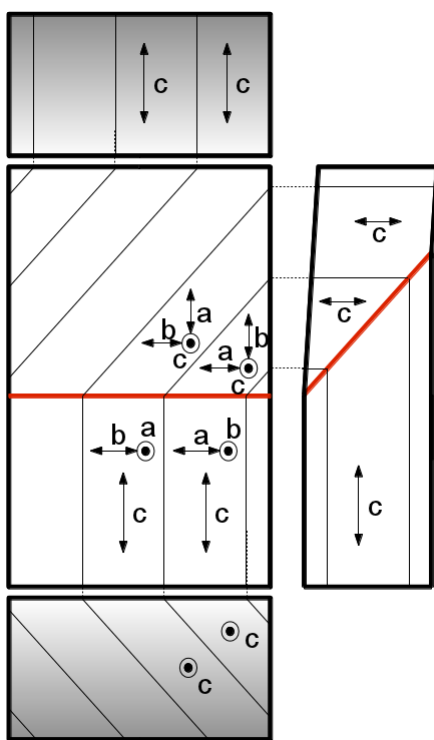
$$\frac{E_{mag}}{\epsilon} > \sigma_{tw}, \quad (1)$$

kde E_{mag} je energie vnějšího magnetického pole, ϵ relativní protažení určené poměrem $(a-c)/c$ a σ_{tw} parametr určující minimální napětí potřebné k pohybu hranice dvojčatění. Levá strana je poměr intenzity magnetického pole a parametru závislým na rozměrech základní buňky. V případě, že je takovýto poměr větší než σ_{tw} , pole naindukuje hranici dvojčatění, která proběhne vzorkem a změní orientaci celého krystalu, což má za následek

i změnu vnějších rozměrů vzorku. Nyní si přimysleme dodatečné sigma-napětí působící zhora proti reorientaci. Je to tedy další brzdící síla a je nutné ji přičíst na pravou stranu nerovnosti (1). Dostáváme tedy vztah

$$\frac{E_{mag}}{\epsilon} > \sigma_{tw} + \sigma_{ext}. \quad (2)$$

Zvětšením členu na pravé straně nerovnosti (2) jsme ztížili reorientaci, ačkoliv pohyblivost hranice je stále stejná. Ponecháme-li prozatím velikost magnetického pole stejně velkou jako v předchozím případě a ani nezměníme parametry mřížky krystalu, budeme hledat co možná nejmenší σ_{tw} tak, aby nerovnost zůstala zachována. Jinými slovy, reorientace je blokována vnějším napětím a potřebujeme buď větší magnetickou sílu, nebo nižší napětí pro dvojčatění. Tento energetický model, popisující pohyb hranice dvojčatění v magnetické poli, poprvé navrhli Likhachev a Ullakko [4, 5] a poté jej Straka a Heczko [6, 7] aplikovali na různé experimentální případy.



Obrázek 7: Projekce jednotlivých stěn kvádrů, na němž je vytvořena jedna hranice dvojčatění rozdělující dva varianty. Jemné čáry naznačují další stupeň dvojčatění mezi a a b . V ortorombickém přiblížení platí $a > b$ s rozdílem okolo 0.5%.

Experiment se zabývá teplotní závislostí pohyblivosti hranic dvojčatění typu I, II a speciálního případu, tzv. jemné dvojčatění, které je složené z velkého množství hranic typu I, jež jsou od sebe vzdáleny přibližně $20 \mu m$. Rovněž je snahou zdokumentovat tyto jevy na jednom stejném vzorku a tím dokázat, že se opravdu jedná o efekty materiálu jako takového a nejsou silně ovlivněny přípravou jednotlivých vzorků.

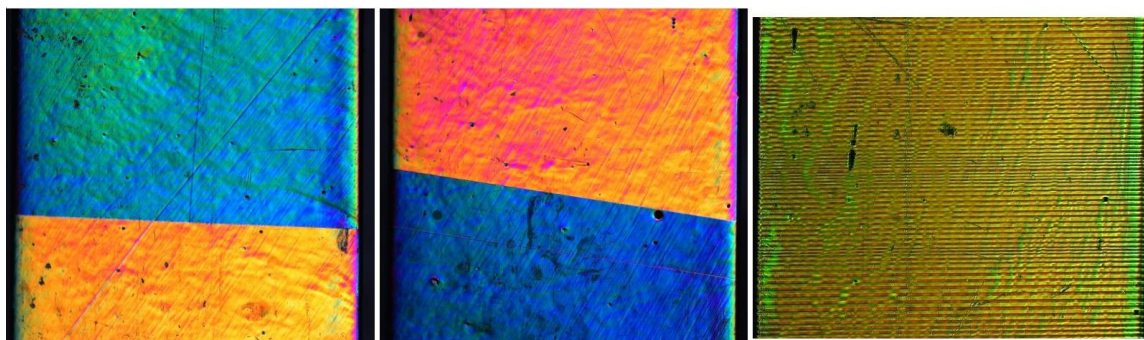
Prvním úkolem je vymyslet způsob, jak vytvořit hranici libovolného typu, aby se dal standardizovat a opakovanou manipulací vždy vznikla pokud možno stejná struktura. V případě jemného dvojčatění máme práci o něco jednodušší. Víme totiž, že stačí najít válcovou plochu o vhodném poloměru, kterou vzorkem tvaru dlouhé kvádřové tyčinky obalíme. Ten se ohne pod definovaným úhlem, čímž se na ve vzorku indukuje daná struktura. V případě, že se vzorek sám úplně nenarovná, je třeba mu v tom dopomoci.

Ve chvíli, kdy jsme schopni se slušnou odchylkou vytvářet pokaždé stejnou strukturu hranic dvojčatění, jsme připraveni začít měřit velikost napětí potřebného k rozpořbování jednotlivých hranic dvojčatění v pokojové teplotě pomocí elektromagnetu VSM⁴. V případě, že chování vzorku se pohybuje v očekávaných hodnotách, můžeme přistoupit ke zjišťování teplotní závislosti v supravodivém magnetometru PPMS⁵ pomocí měření pole nutného k počátku reorientace. Nepřímé měření pohyblivosti hranice dvojčatění [2]

spočívá v určení hodnoty pole, ve kterém dochází k výraznému skoku magnetizační křivky. Na Obr. 9 vidíme, že po přeskočení se vzorek zcela reorientoval a v daném stavu zůstal.

⁴VSM - vibrating sample magnetometer

⁵PPMS - physical property measurement system

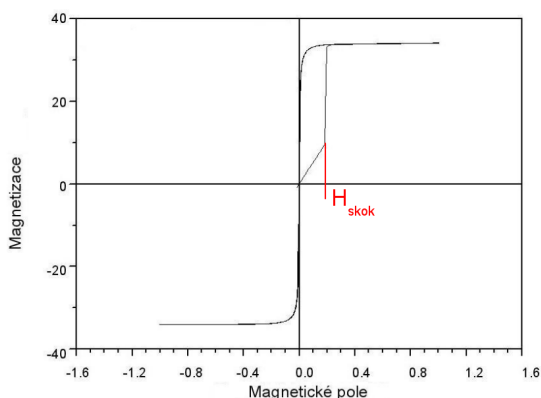


Obrázek 8: Fotografie jednotlivých typů hranic dvojčatění pořízené optickým mikroskopem Zeiss v DIC⁷, který zvýrazňuje různý sklon povrchu. Zleva můžeme vidět hranici dvojčatění typu I, II a jemné dvojčatění.

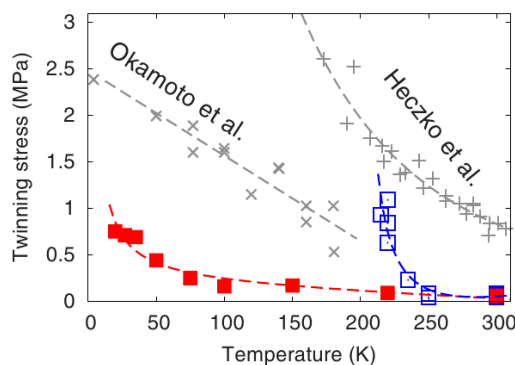
Výsledky/diskuze

Jelikož jsme teprve ve fázi příprav, která zahrnuje vybrání dobře charakterizovaného vzorku vhodného k našemu experimentu, výrobu držáku na míru, jenž nám umožní přichytit vzorek pevně, avšak s dostatečnou vůlí, aby nebylo měření nepříznivě ovlivněno uchycením. Dále pak je potřeba vyrobit výše zmíněný válec a najít způsob jak pokaždé vytvořit stejnou strukturu. To jsou úkoly, na kterých stále pracujeme. Nicméně část teplotních měření jsou obsaženy v práci [10], na níž z části navazujeme a odkud pochází Obr. 10. Na něm je vykreslena závislost napětí na teplotě potřebného k MIR.

Očekáváme v první řadě ověření skutečnosti, že s klesající teplotou se snižuje pohyblivost hranic dvojčatění. Navíc chceme získat komplexní teplotní charakteristiku pohyblivosti všech třech typů struktur měřených na právě jednom vzorku. Z ní by se mohly jít vyvodit závěry o vzájemné ovlivnitelnosti hranic dvojčatění indukovaných ve stejném vzorku. Dále si od experimentu slibujeme, že nalezenou metodiku pro tvorbu jednotlivých hranic bude možno použít i na další vzorky.



Obrázek 9: Magnetizační křivka ferromagnetického Ni-Mn-Ga. Bod označený H_{skok} ukazuje velikost pole, v němž došlo k začátku MIR.



Obrázek 10: Dypočtené napětí pohyblivosti hranic dvojčatění jako funkce teploty (plné červené čtverce – studovaný materiál, prázdné modré čtverce – dodatečné měření vzorku s IMT kolem 190 K). Data z [8] (křížky +) a [9] (křížky x).

⁷DIC - differential interference contrast

Závěr

Vzhledem k faktu, že jde o poměrně rozsáhlý experiment vyžadující přípravu od konstrukce a výroby speciálních pomůcek pro přípravu vzorku až po samotné měření v heliem chlazené aparatuře a nejsme ještě ani v polovině období, vyhrazeného pro náš výzkum, nemáme žádné přímé výsledky, jež bychom zde mohli uvést, kromě Obr. 10.

Reference

- [1] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch: *Chapter 14: Magnetic shape memory phenomena*, J.P. Liu et al.(eds.), *Nanoscale magnetic materials and applications* (pp.399-439), Springer Science+Business Media, 2009, DOI 10.1007/978-0-387-85600-1_14.
- [2] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko: *Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy*, IEEE Trans. Magn. 36, 2000, 3266 .
- [3] O. Heczko, L. Straka, H. Seiner: *Different microstructures of mobile twin boundaries in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite*, submitted to Acta Materialia, 2012.
- [4] A. A. Likhachev, K. Ullakko: *Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effect in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*, Phys. Lett. A 275, 2000, 142.
- [5] A. A. Likhachev, A. Sozinov, K. Ullakko: *Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni-Mn-Ga*, Master. Sci. Eng. A 378, 2004, 513-518.
- [6] O. Heczko: *Magnetic shape memory effect and magnetization reversal*, J. Magn Magn. Mater. 290-291, 2005, 787-794.
- [7] L. Straka, O. Heczko: *Superelastic response of Ni-Mn-Ga martensite in magnetic fields and a simple model*, IEEE Trans. Magn. 39, 2003, 3402.
- [8] O. Heczko, L. Straka: *Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect*, J. Appl. Phys. 94, 2003, 7139.
- [9] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita: *Magnetocrystalline anisotropy and twinning stress in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys*, J. Appl. Phys.: Conf. Ser. 51, 2006, 315.
- [10] L. Straka, H. Hanninen, O. Heczko: *Temperature dependence of single twin boundary motion in Ni-Mn-Ga martensite*, Appl. Phys. Lett. 98, 2011, 141902.

Poděkování

Největší dík patří Dr. Olegu Heczkoovi za trpělivé vedení a jeho neutuchající elán do výkladu nespočetněkrát vyloženého.

Phase Transition in EuTiO_3

J. Drahokoupil¹, V. Goian², S. Kamba², O. Pacherová², M. Dušek², A. Fuith³,
W. Schranz³, M. Kachlík⁴, K. Maca,⁴ A. Shkabko⁵, A. Weidenkaff⁵

¹ Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering in Prague; Trojanova 13, 120 00 Prague 2,
Czech Republic, jan.drahokoupil@fffi.cvut.cz

² Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2,
18221 Prague 8, Czech Republic

³ Nonlinear Physics Group, Faculty of Physics, University of Vienna,
Boltzmannngasse 5, A-1090 Wien, Austria

⁴ Department of Ceramics and Polymers and CEITEC BUT, Brno University of Technology,
Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic

⁵ Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology,
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

Keywords: X-ray diffraction, phase transition, perovskite

Abstract

EuTiO_3 is frequently investigated material in the last decade, because it exhibits a strong magnetodielectric [1] and magnetoelectric [2] effect, although it is not multiferroics. Up to now it was assumed that bulk EuTiO_3 has perovskite structure with cubic $Pm\bar{3}m$ space group and the structure is stable down to liquid He temperatures. However, our X-ray diffraction, dynamical mechanical analysis and infrared reflectivity studies reveal an antiferrodistortive phase transition in EuTiO_3 ceramics near 300 K. The perovskite structure changes from cubic $Pm\bar{3}m$ to tetragonal $I4/mcm$ due to antiphase tilting of oxygen octahedra along c axis ($a^0a^0c^-$ in Glazer notation), see Fig. 1.

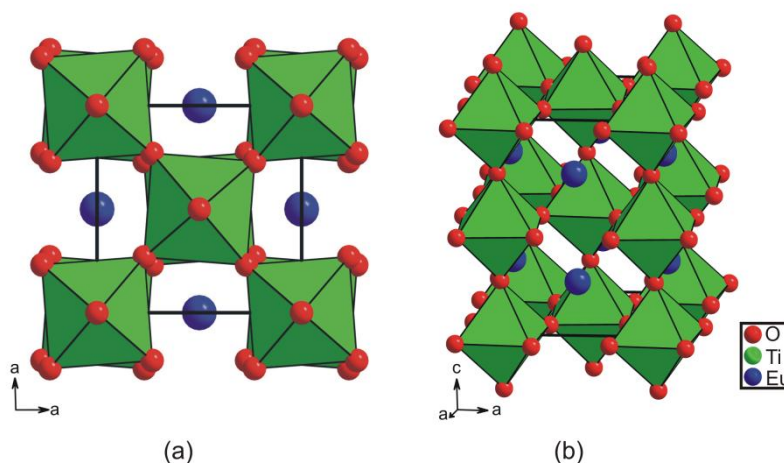


Fig. 1. Antiferrodistortive structure of EuTiO_3 ($I4/mcm$ space group created by $a^0a^0c^-$ tilt) refined from X-ray diffraction taken at 193 K (view from different crystal directions).

[1] T. Katsufuji and H. Takagi, Phys. Rev. B **64** 054415 (2001)

[2] V.V. Shvartsman, P. Boris, W. Kleemann, et al. Phys. Rev. B **81**, 064426 (2010).

XRD analysis of highly mobile interface in twinned Ni-Mn-Ga martensite

J. Drahokoupil¹, L. Straka², K. Richterová¹ and O. Heczko³

¹ Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering in Prague; Trojanova 13, 120 00 Prague 2, Czech Republic, jan.drahokoupil@fffi.cvut.cz

² Lab. of Eng. Materials, Aalto University, PL 14200, FIN-00076 AALTO, Finland

³ Institute of Physics, ASCR, Na Slovance 2, 182 02 Prague, Czech Republic

Keywords: Heusler alloy, X-ray diffraction, twin boundary

Abstract

An interface between macroscopic twin variants in Ni-Mn-Ga single crystal was investigated using optical differential interference contrast and XRD. This single interface (twin boundary) is highly movable under the stress less than 0.2 MPa. The interface exhibits low angle zig-zag pattern with straight broad bands approximately perpendicular to the interface. Neither mosaic structure nor a-b twins can be correlated with the optical contrast associated with the bands. The modulation or monoclinic twins, detected using non-integer (4.4 0.4 0) planes, showed almost exact correspondence with the optical contrast. The investigation suggests that modulation or monoclinic twins play crucial role in extraordinary high mobility of the Ni-Mn-Ga alloys.

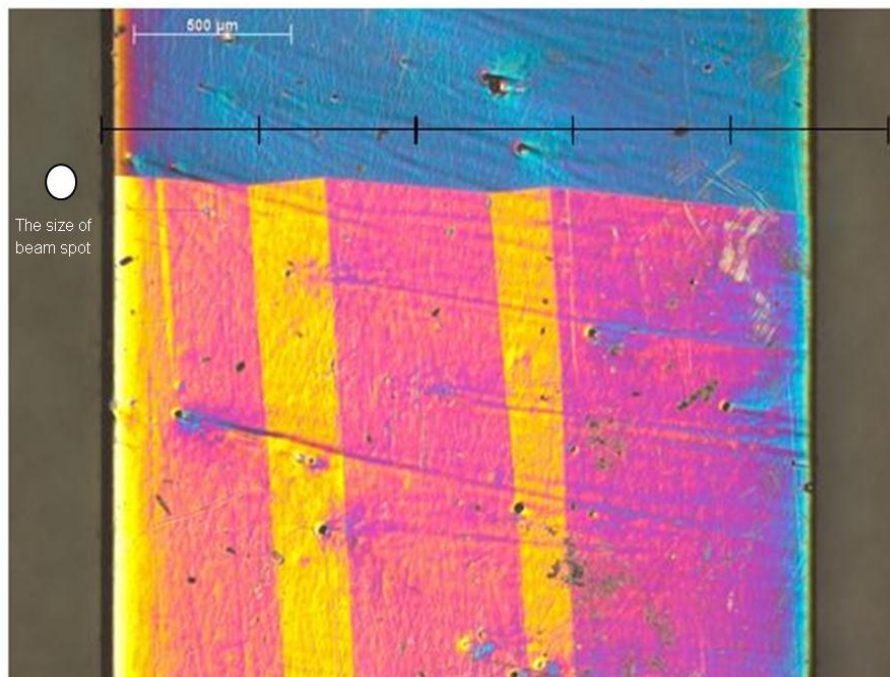


Figure 1. Highly mobile twin interface and associated domains in Ni-Mn-Ga single crystal observed using interference contrast (Nomarski contrast) with Zeiss microscope. The change of colour on sample edge is caused by rounding. The XRD scans were performed horizontally along macroscopic twin boundary. The size of the X-ray beam spot is marked on the left. Width of the sample is about 2.3 mm.

Simulace vlastností InAs/GaAs kvantových teček

M. Zíková^{1,2}, A. Hospodková¹

¹ Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v.v.i., Cukrovarnická 10, 162 00, Praha 6, Česká republika

² Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 110 00, Praha 1, Česká republika

Abstrakt

Teoretické simulace jsou velmi důležité pro pochopení a předpovídání různých fyzikálních procesů v kvantových strukturách. Pomocí programu Nextnano byly v závislosti na obsahu antimonu v GaAsSb vrstvě redukující pnutí (Strain Reducing Layer, SRL) překrývající InAs/GaAs kvantové tečky (Quantum Dot, QD) nasimulovány tyto vlastnosti: pásová struktura, vzdálenosti energetických hladin elektronů a děr pro různé velikosti QD a různé složení GaAsSb SRL a hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů a děr. Pomocí výsledků byla též interpretována dynamika zachycení elektronů a děr v QD, případně v GaAsSb SRL. Z výpočtů byly odvozeny následující souvislosti: pro vyšší obsah antimonu v GaAsSb (přibližně 16%) přechází struktura do II. typu a lokalizace děr se přesouvá z QD do GaAsSb SRL, přičemž elektrony zůstávají lokalizovány v QD. To odpovídá výpočtům pásové struktury, ze kterých je patrné, že měnící se obsah antimonu mění tvar valenčního pásu, zatímco vodivostní pás zůstává téměř beze změny.

Klíčová slova: nextnano, kvantová tečka, GaAsSb vrstva redukující pnutí

Program:

	čas	pá (29.6.2012)	so (30.6.2012)	ne (1.7.2012)	po (2.7.2012)	út (3.7.2012)	
8,00 – 9,00	8,00 – 9,00		snídaně				
9,00 – 12,00	9,00-9,30		Kalvoda	Landa	Kraus historie FPL	Poster session	
	9,30-10,00		Dráb	Seiner			
	10,00-10,30		Sedlák	Kopeček	Kopecký		
	10,30-11,00		Přestávka 30 min	Přestávka 30 min	Přestávka 30 min	Slovo závěrem	
	11,00-11,30		Fojtíková	Aubrecht	volno	volno	
	11,30-12,00		Koubský	Dragounová			
12,00-14,00	12,00-14,00		oběd				
14,00-18,00	14,00-14,30		Zíková	Štěpánková			
	14,30-15,00		Kubištová	Stránský			
	15,00-15,30	Krčil	Přestávka 30 min				
	15,30-16,00	Kalvoda úvodní slovo	Galle	Kolařík			
	16,00-16,30	Vratislav	Přestávka 30 min	Čapek			
	16,30-17,00	Kučeráková	Svoboda	Richterová			
	17,00-17,30	Větvička	Koštejn	volno			
	17,30-18,00	Dočekalová	Butkovičová				
19,00 – 20,00	19,00 – 20,00	večeře					

Chairman

	pá (29.6.2012)	so (30.6.2012)	ne (1.7.2012)	po (2.7.2012)
dopoledne		Vratislav	Štěpánková	Kopeček
odpoledne	Kalvoda	Sedlák	Landa	

Obsah

Využití Harrisovy metody při studiu textur zirkonia (M. Kučeráková).....	5
Výzkum creepových textur zirkoniové slitiny Zr1Nb v obalových trubkách pro palivo lehkovodních energetických jaderných reaktorů metodou neutronové difrakce doplněný metalografickým výzkumem hydridů (I.Větvička).....	12
Přímá radiační a fotochemická příprava ZnO (Z. Dočekalová).....	19
Simulace difuze plynu v polymerní matici (J. Fojtíková).....	25
Simulations of chemical stability of UAM-069 and its fragments (T. Koubský).....	30
Využití reflektanční anizotropické spektroskopie pro studium růstu kvantových teček metodou MOVPE (M. Zíková).....	36
Type-II quantum dot heterostructures (J. Kubištová).....	42
Elektroluminiscenční struktury s InAs/GaAs kvantovými tečkami v aktivní oblasti (P. Krčil).....	49
Antiferromagnetic semiconductors LiMnAs and CuMnAs (Š. Svoboda).....	55
Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors (M. Koštejn).....	63
Vývoj absorpčního opticko-vláknového senzoru (J. Aubrecht).....	69
Raman Characterization of Heavily Boron-Doped Diamond (P. Ashcheulov).....	75
Fotoluminiscence iontů přechodových kovů a trojmocných iontů vzácných zemin v incipientních feroelektrikách (K. Dragounová).....	81
Metal originated luminescent impurities in diamond (A. Kovalenko).....	86
Atomová struktura enzymů z extremofilů a jejich komplexů s ligandy (A.Štěpánková).....	92

Krystalový polymorfismus rajčatové bifunkční nukleázy (J. Stránský).....	100
Studium zbytkových napětí v geometrii tečného svazku (J. Čapek).....	106
Studium atomového uspořádání Ni-Mn-Ga metodou rentgenové difrakce (K. Richterová).....	112
Hranice dvojčatění v materiálu Ni-Mn-Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti (V. Kopecký).....	116
Phase Transition in EuTiO ₃ (J. Drahokoupil, poster).....	123
XRD analysis of highly mobile interface in twinned Ni-Mn-Ga martensite (J. Drahokoupil, poster).....	124
Simulace vlastností InAs/GaAs kvantových teček (M. Zíková, poster).....	125

Autor: J. Aubrecht, L. Kalvoda, M. Kučeráková, A. Štěpánková

Název díla: Sborník příspěvků 2. Studentské vědecké konference fyziky pevných látek, Tetřeví boudy 2012

Vydalo České vysoké učení technické v Praze

Zpracovala Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00, Praha 2

Tel.: +420 224358621

Vytiskla: Česká technika – nakladatelství ČVUT, výroba

Adresa tiskárny: Zikova 4, 166 36, Praha 6

Počet stran: 129. Vydání první