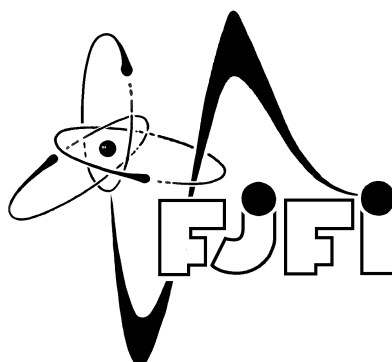
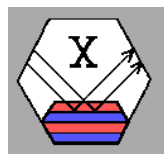
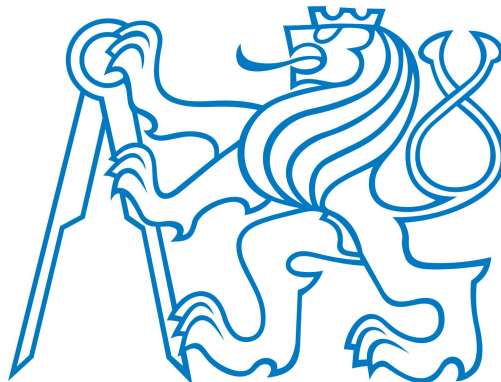


ISBN 978-80-01-05344-7

**Všem sponzorům
Třetí studentské vědecké konference fyziky pevných látek
děkujeme!**

Studentský grantový systém ČVUT v Praze



Vážený a milý příteli fyziky pevných látek!

Do ruky se Ti dostává sborník příspěvků v pořadí již třetí **Studentské vědecké konference fyziky pevných látek (SVK FPL 3)** pořádané Katedrou inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze s neocenitelnou grantovou podporou Studentského grantového systému (SGS) naší Alma Mater a laskavým přispěním několika dalších sponzorujících institucí. Moc a moc děkujeme! □

Po příznivých zkušenostech z minulých let jsme i letos zachovali termín na přelomu června a července (28.6. – 2.7. 2013) a jako místo konání naplánovali osvědčené a pohostinné prostředí rodinného hotelu na Tetřevích boudách v Krkonoších. Bohužel, změna majitele hotelu rozmetala již z jara naše záměry a donutila nás hledat pro konferenci náhradní útočiště. Nakonec byla zvolena Dvorská bouda nacházející se nedaleko od původní lokality na Zadní Rennerově louce.

Ať už díky pozdějšímu termínu rezervace nebo snad působením vyšší nadmořské výšky, Dvorská bouda se ukázala být v porovnání s „Tetřevkami“ místem spartánským, jak co do ubytovacích podmínek, tak co do podmínek konferenčních. Aniž bychom chtěli zabíhat do detailů, postačí snad na dokreslení situace zmínit, že prostory suterénní „vinárny“, která sloužila jako přednáškový sál, byly ještě měsíc před zahájením konference (dle sdělení personálu chaty) zatopeny vodou do výše ca 1,5 metru.. Všechna úskalí se však nakonec podařilo překonat a program konference proběhl v plném rozsahu, za což patří velký dík především všem přednášejícím, studentům i dobrovolným lektorům (kteří potvrdili své zánění pro fyziku a také předvídavost, s níž si přivezli dostatek teplého oblečení), členům Organizačního výboru (vytrvalost, dobré nervy a rozvinuté improvizční schopnosti) a zaměstnancům horského hotelu (postupně rostoucí pochopení pro naše požadavky).

Počet konferenčních příspěvků zaznamenal oproti loňskému roku mírný nárůst. V rámci letošního ročníku bylo presentováno celkem 21 orálních studentských příspěvků (v roce 2011 to bylo 15 příspěvků, v roce 2012 celkem 19 příspěvků) a 15

příspěvků lektorských. V sekci posterů byly prezentovány celkem 2 příspěvky.

Odborná úroveň a kvalita prezentací si i v tomto roce zachovaly svůj rostoucí trend. Přednesené studentské příspěvky byly věnovány problémům difrakční analýzy polykrystalických materiálů, přípravě a charakterizaci polovodičových, metalických, multi-ferroických a luminiscenčních (nano)struktur s potenciálem využitím v elektronice, optoelektronice, spinotronice a materiálovém inženýrství, dále pak vývoji a charakterizaci optických vlnovodných sensorických systémů a konečně i kvantovým i klasickým počítačovým simulacím struktury a vlastností molekulárních a polymerních materiálů. Všem přednášejícím děkujeme za invenci a péči, se kterou své příspěvky připravili, presentovali a v následné, často rozsáhlé diskusi úspěšně obhajovali.

Doprovodný program konference utrpěl chladným počasím, které panovalo po celou dobu konání. Pokoření vrcholu nejvyšší české hory si proto zaslouží uznání! :-)

Tři ročníky Studentské vědecké konference fyziky pevných látek, které již proběhly, položily solidní základ pro vznik plodné tradice. Pevně doufáme v její stvrzení a další rozvíjení a srdečně Tě proto, milý příteli FPL, již nyní zveme k účasti na ročníku čtvrtém! Na přelomu června a července 2014 se těšíme na shledanou! :-)

Kolektiv organizátorů SVK FPL

Analýza texturního vývoje zirkoniových slitin deformovaných jednoosým tahem pomocí rentgenové a neutronové difrakce

M. Kučeráková¹, S. Vratislav¹

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

Abstrakt

Byla zkoumána textura série vzorků zirkoniových slitin deformovaných jednoosým tahem užitím rentgenové a neutronové difrakce. Rentgenografická měření probíhala na difraktometru X'Pert PRO MPD v Braggově – Brentanově fokusační geometrii, neutronografická texturní měření byla prováděna na difraktometru KSN2 v Řeži u Prahy. Naměřené výsledky byly zpracovány užitím programu X'Pert Texture, programovým balíkem HEXAL a programem GSAS. Bylo zjištěno, že bazální póly se orientují do směru normály (ND) s tendencí rozšiřovat se o 30° směrem k transverzálnímu směru (TD). Během deformace dochází ke stáčení rovin (102) a (103) od ND směrem k TD. Roviny (100) a (110) se orientují kolmo ke směru válcování (RD). V důsledku deformace dochází k naklánění rovin (101) o 45° od TD směrem k RD.

Klíčová slova: difrakce; textura; zirkoniové slitiny

Úvod

Ze slitin zirkonia se zhotovují nejvíce namáhané části jaderných reaktorů. Osvědčily se jako (obalové) nebo materiály pro pokrytí palivových prutů, které obsahují tablety jaderného paliva. Velmi dobře odolávají vysokým teplotám, vysokým tlakům a vysoké úrovni radiace v aktivní zóně jaderných reaktorů. Reaktor obvykle osahuje několik desítek tun slitin zirkonia. Komerčně vyráběné slitiny, které se v jaderných zařízeních využívají, se nazývají zircaloy. Jde o několik typů slitin, které ve všech případech obsahují přes 97% Zr, dále jsou do nich legovány kovy jako cín, nikl, chrom a železo. Nejběžněji používané jsou Zr – 2 a Zr – 4, což je Zr legované cínem a železem [1]. Při operační teplotě reaktoru a také pod ní, mají Zr-slitiny hcp krystalovou strukturu, při vysokých teplotách dochází k transformaci na bcc strukturu. Vzorky připravené odlišnými technologiemi (teplota, tlak-žihání, válcování) se vyznačují orientovaným (přednostním) uspořádáním. Tyto preferované orientace (textury) jsou příčinou anizotropie fyzikálních a mechanických vlastností, které jsou pro takto zpracované materiály charakteristické. Znalost mechanické anizotropie (v korelaci s charakteristickou texturou) je důležitá pro výběr optimální technologie přípravy vzorků pro dosažení požadovaných finálních vlastností výrobků [2].

Základní pojmy texturní analýzy

Přímý pólový obrazec (PPO) [3] je stereografickou projekcí prostorového rozložení pólů určité roviny (hkl) do projekční roviny, která je rovnoběžná s některou význačnou rovinou vzorku (např. s rovinou válcování). Pól roviny (hkl) je průsečík normály roviny (hkl) s projekční koulí. PPO jsou vhodné pro popis válcovacích textur, které mají tři význačné směry-směr válcování (RD), směr příčný (transverzální) (TD) a směr normály na rovinu válcování (ND).

Inverzní pólový obrazec (IPO) [3] vznikne ze standardní projekce monokrystalu daného materiálu tak, že k průmětům pólů přiřadíme hodnoty p_i udávající kolikrát je počet rovin (hkl)_i (tyto roviny jsou rovnoběžné s rovinou standardní projekce) větší nebo menší než u netexturovaného stavu. IPO slouží k popisu vláknitých textur. IPO lze určit pomocí Harrisovy metody [6] užitím vztahu (1):

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

kde $I_{hkl,q}$ je měřená intenzita reflexe hkl ve směru q, $I_{R,hkl}$ je intenzita reflexe hkl pro netexturovaný vzorek a n je počet měřených reflexí.

Orientačně distribuční funkce (ODF) [1] je trojrozměrná funkce reprezentující pravděpodobnost, že v objemu V nalezneme krystalit s orientací g . Je dána vztahem (2):

$$f(g) = \sum_{l,m,n} C_l^{m,n} T_l^{m,n}(g), \quad (2)$$

kde $C_l^{m,n}$ jsou koeficienty rozvoje v řadu, $T_l^{m,n}(g)$ jsou zobecněné kulové funkce a l je stupeň rozvoje.

Základem pro studium textury polykrystalického materiálu je určení soustavy koeficientů $C_l^{m,n}$ ze změřených pólových obrazců. Díky tomu získáme kompletní informaci o distribuci orientace, vypočteme ODF a směrové závislosti fyzikálních vlastností [3].

Popis vzorků

Byla změřena série vzorků z čistého Zr alfa označených jako ZZ (ZZ13, ZZ14, ZZ16, ZZ17 a ZZ19). Jedná se o čisté Zr alfa. Výchozí materiál z čistého Zr byl přetaven a potom kován a válcován za tepla na pásy tloušťky 3.3 mm. 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 937 K po dobu 14 ks v evakuovaných křemenných ampulích, ty pak byly ze žíhací teploty ochlazeny v peci. Chemická analýza použitého Zr alfa ukázala složení zobrazené v tabulce 1.

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

Deformace a příprava vzorků

Jako výchozí (nedeformovaný) vzorek byl použit ZZ13. Vzorky ZZ14, ZZ16, ZZ17 a ZZ19 byly deformovány při pokojové teplotě na trhače INSTRON 5882. Rychlost deformace byla 0.3 mm/s. Parametry experimentu ukazuje tabulka 2. Vzorky byly poté elektrolyticky odleptány a byla odstraněna zoxidovaná povrchová vrstva o tloušťce cca 40 μm .

Tabulka 2 Parametry deformačního experimentu na deformačním zařízení INSTRON 5882

Vzorek	Deformace ε [%]	Mez kluzu σ_K [MPa]
ZZ14	6	121
ZZ19	10	124
ZZ16	15	135
ZZ17	20	146

Použité analytické metody

A) Debyova-Scherrerova metoda na zpětný odraz

Debyogramy v experimentálním uspořádání na zpětný odraz byly pořízeny na rentgenografickém zařízení ISO-DEBYEFLEX 3003 s detekcí difraktovaného záření na paměťovou fólii. Bylo použito $\text{CrK}\alpha$ záření a válcový kolimátor o průměru 1 mm. Vzdálenost mezi povrchem vzorku a detektorem byla 15 mm. Analyzované difrakční kružnice charakterizují difrakční roviny {302}, {213}, {212}, {114} a {211}. Tyto difrakční obrazce nám poskytují kvalitativní představu např. o velikosti koherentních oblastí rozptylu rentgenového záření (zrna) a o přítomnosti textury.

B) Rentgenografická kvalitativní fázová analýza

Měření vzorků probíhalo na $\theta - \theta$ difraktometru *X'Pert PRO MPD* v Braggově – Brentanově fokusační geometrii. Byla použita rentgenka s měděnou a chromovou anodou. Měření probíhalo bez monochromátoru, byl použit β filtr (nikl pro $\text{CuK}\alpha$ a vanad pro $\text{CrK}\alpha$) umístěný před jednodimenzionálním RTMS (Real Time Multiple Strip) detektorem. Pro polohování vzorků při měření na difraktometru bylo využito triangulačního laserového zaměřování s přesností určení polohy povrchu vůči zdroji laserového svazku 5 μm . Naměřená data byla zpracována užitím programu *X'Pert HighScore* od firmy PANalytical.

C) Rentgenografická texturní analýza

Data byla sbírána užitím goniometru Philips PW3050/60 a $\theta - \theta$ difraktometru *X'Pert PRO MPD* v Braggově – Brentanově fokusační geometrii. Byla použita rentgenka s chromovou anodou. Měření probíhalo s využitím monokapiláry 0.5 mm, vanadového β filtru a bodového detektoru. Byly měřeny přímé pólové obrazce pro následující roviny hkl: 010 ($2\theta = 48.4^\circ$), 002 ($2\theta = 53.1^\circ$), 011 ($2\theta = 55.6^\circ$) a 110 ($2\theta = 90.4^\circ$). Vzorek se otáčel okolo úhlů $\alpha \in < 0^\circ, 80^\circ >$ (náklon vzorku) a $\beta \in < 0^\circ, 360^\circ >$ (rotace vzorku), přičemž byla zvolena velikost kroku 10° . Naměřená data byla zpracována užitím programu *X'Pert Texture* od firmy PANalytical.

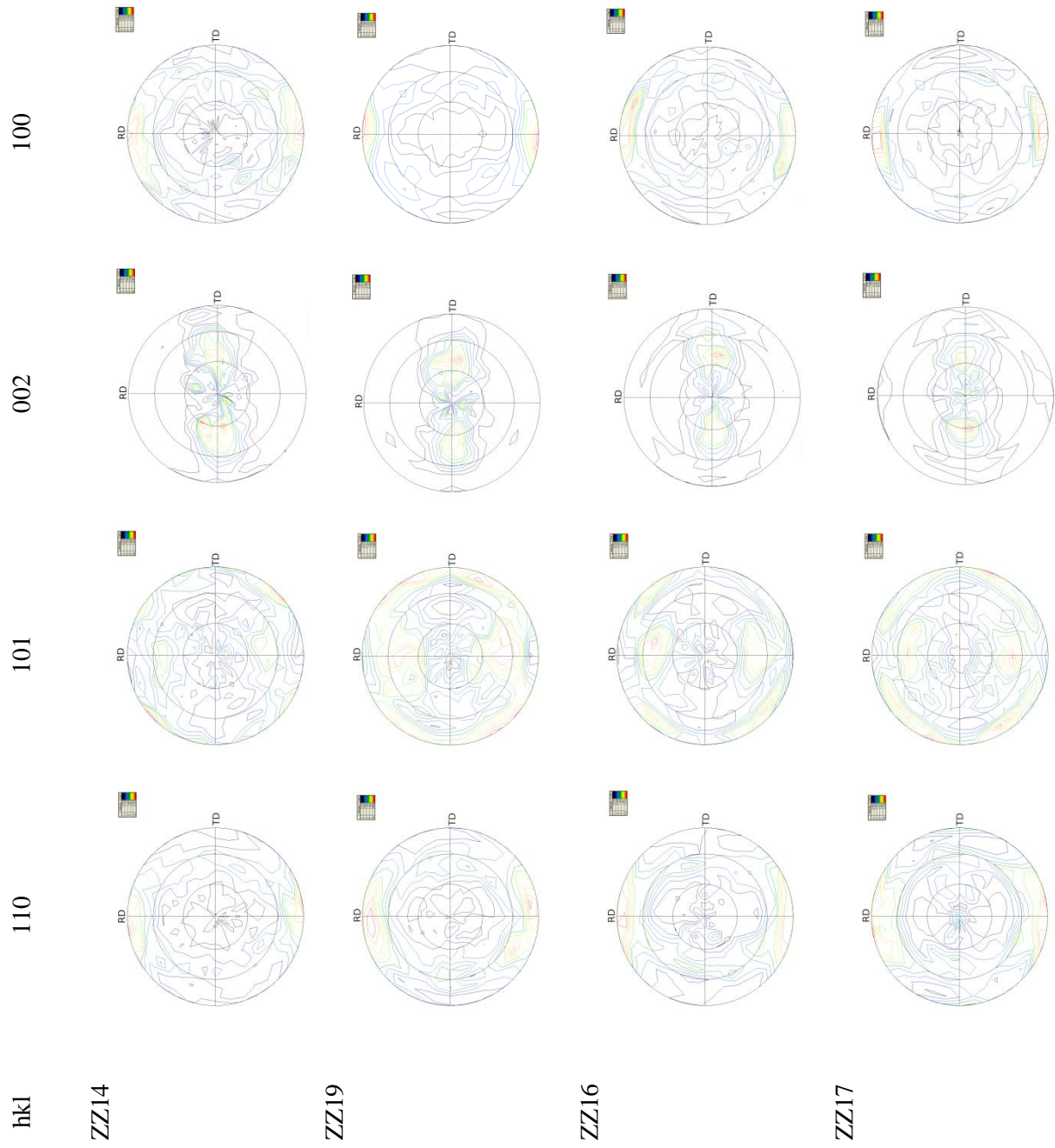
D) Neutronografická texturní analýza

Měření probíhalo na difraktometru KSN-2, který byl vybaven texturním goniometrem TG-1 s automatickým sběrem dat. Vlnová délka monochromatického svazku neutronů byla 0.1362 nm. Jako monochromátor byl užit monokrystal $\text{Cu}(200)$. Podrobný popis zařízení je v [5]. Byly získány difrakční záznamy (závislost $I(2\theta)$) pro tři význačné směry vzorku - směr RD (směr válcování), směr TD (směr transverzální) a ND (směr normály). Poté byly Harrisovou metodou [6] vypočteny inverzní pólové obrazce. Naměřená data byla zpracována užitím programu GSAS [7].

Výsledky

Naměřené přímé pólové obrazce jsou v tabulce 3. Vypočtené inverzní pólové obrazce užitím vztahu (1) zobrazují tabulky 4, 5 a 6.

Tabulka 3 PPO vzorků ZZ



Tabulka 4 IPO vzorků ZZ pro směr ND

hkl	P_{hkl}^{ND}	P_{hkl}^{ND}	P_{hkl}^{ND}	P_{hkl}^{ND}	P_{hkl}^{ND}
	ZZ13 $\varepsilon=0\%$	ZZ14 $\varepsilon=6\%$	ZZ19 $\varepsilon=10\%$	ZZ16 $\varepsilon=15\%$	ZZ17 $\varepsilon=20\%$
100	0.34	0.40	0.37	0.44	0.39
002	2.82	2.67	2.60	2.77	2.91
101	0.69	0.87	0.81	0.85	0.72
102	1.74	1.58	1.62	1.36	1.20
110	0.20	0.30	0.25	0.36	0.81
103	1.65	1.41	1.55	1.34	1.20
112	0.32	0.47	0.54	0.55	0.52
201	0.24	0.29	0.26	0.32	0.25

Tabulka 5 IPO vzorků ZZ pro směr RD

hkl	P_{hkl}^{RD}	P_{hkl}^{RD}	P_{hkl}^{RD}	P_{hkl}^{RD}	P_{hkl}^{RD}
	ZZ13 $\varepsilon=0\%$	ZZ14 $\varepsilon=6\%$	ZZ19 $\varepsilon=10\%$	ZZ16 $\varepsilon=15\%$	ZZ17 $\varepsilon=20\%$
100	1.43	1.51	2.19	2.49	1.58
002	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01
101	0.33	0.33	0.26	0.29	0.19
102	0.06	0.03	0.02	0.05	0.01
110	1.72	1.45	1.42	1.45	0.72
103	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02
112	0.15	0.12	0.11	0.12	0.04
201	0.52	0.63	0.63	0.69	0.50

Tabulka 6 IPO vzorků ZZ pro směr TD

hkl	P_{hkl}^{TD}	P_{hkl}^{TD}	P_{hkl}^{TD}	P_{hkl}^{TD}	P_{hkl}^{TD}
	ZZ13 $\varepsilon=0\%$	ZZ14 $\varepsilon=6\%$	ZZ19 $\varepsilon=10\%$	ZZ16 $\varepsilon=15\%$	ZZ17 $\varepsilon=20\%$
100	0.95	0.68	0.57	0.52	0.55
002	1.27	1.73	1.76	2.01	2.12
101	1.49	1.10	1.22	1.01	0.83
102	0.68	1.27	1.37	1.10	1.00
110	0.73	0.74	0.68	0.71	0.81
103	0.65	0.84	0.85	0.93	0.86
112	0.70	0.69	0.86	0.83	0.75
201	0.63	0.47	0.51	0.42	0.37

8 Diskuze výsledků

Působící síla (během deformace na trhačce INSTRON 5882) byla rovnoběžná se směrem válcování (RD). Vzorky byly odebrány tak, že bazální rovina se orientuje kolmo k ND, tedy rovnoběžně s RD – viz tabulka 4. V případě, že jsou bazální póly přednostně uspořádány rovnoběžně se směrem působící síly, dojde při deformaci za pokojové teploty nejdříve ke zdvojití {11-22} prizmatické skluzové roviny a dojde k posunu bazálních pólových maxima dále od centra pólového obrazce [4], viz tabulka 3. Pro plechy s bazálními póly přednostně uspořádanými kolmo k ND budou podmínky napětí – deformace aktivovat následující deformační mechanismy [4]:

- $\{1-100\}\langle 11\ 2\ 0\rangle$ prizmatický skluz pomocí napětí ve směru válcování
- $\{1-100\}\langle 11-2\ 0\rangle$ prizmatický skluz pomocí zúžení v transverzálního směru
- $\{11-22\}$ dvojčatění pomocí zúžení ve směru normály

Z tabulky 3 je patrné, že bazální póly se orientují do směru normály (ND) s tendencí rozšiřovat se o 30° směrem k transverzálnímu směru (TD). Tato textura odpovídá textuře válcovaných plechů [4]. Analogický výsledek lze získat také z IPO získaných neutronovou difrakcí pro směr ND (tabulka 4), přičemž je patrné výrazné zvýšení pólové hustoty pro deformaci $\varepsilon=20\%$ ($p_{002}^{ND}=2.91$).

Kolmo ke směru normály se orientují také roviny (102) a (103), avšak dochází k postupnému slábnutí pólové hustoty. Naopak je pozorovatelný mírný nárůst hustoty pro tyto roviny ve směru transverzálním (tabulka 4 a 6). Během deformace tedy dochází ke stáčení rovin (102) a (103) od ND směrem k TD.

Z přímých i inverzních pólových obrazců je patrné, že dochází k orientaci rovin (100) kolmo ke směru válcování (tabulka 5). Podobné chování lze pozorovat také pro roviny (110), avšak pólová hustota postupně klesá (tabulka 5).

Roviny (101) byly původně (ZZ13) orientovány kolmo k transverzálnímu směru (tabulka 6), během deformace tahem však dochází k jejich stáčení o 45° od TD směrem k RD (tabulka 3).

Reference

- [1] Murty, K. L.: Applications of Crystallographic Textures of Zirconium Alloys in the Nuclear industry, Zirconium in the nuclear industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds. , American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 570 – 595
- [2] Dlouhá, M., Kalvoda, L., Vratislav, S., Čech, B.: Texturní analýza trubek ze zirkoniových slitin neutronovou difrakcí, Kovové materiály 4.29, Bratislava, 1991
- [3] Laboratoř neutronové difrakce KIPF FJFI, Praktikum ze struktury pevných látek: Třidimenzionální texturní analýza kubických materiálů pomocí ODF (programový soubor CUBIC), Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, Praha, 1985
- [4] Tenckhoff, E.: Review of Deformation Mechanism, Journal of ASTM International JAI, 2(2005)
- [5] Krůželová, M.: Studium vlastností slitin na bázi zirkonia metodou neutronové difrakce, České vysoké učení technické v Praze, 2012 (diplomová práce).
- [6] G. B. Harris. Philos Mag, 43, 1952, p. 113
- [7] A. C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/219/OHK4/3T/14 a grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. RVO 122-100000D111.

Studium teplotního vývoje mřížkových parametrů Ni_2MnGa 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

Mřížkové parametry monokrystalu Ni-Mn-Ga se složením blízkým stechiometrickému Ni_2MnGa byly studovány na rentgenovém práškovém difraktometru. Krystal se při pokojové teplotě nachází v tzv. martensitické fázi, při níž má tetragonální nebo i nižší symetrii. Při ohřívání dochází k tzv. martensitickému fázovému přechodu. Výsledná fáze zvaná austenit má kubickou strukturu. Pozorovali jsme změny mřížkových parametrů při tomto přechodu, a to jak při ohřevu, tak i následném chlazení. Během přechodu jsme zaznamenali neznámou mezifázi s tetragonální symetrií.

Klíčová slova: RTG; Ni_2MnGa ; Ferromagnetické slitiny s tvarovou pamětí; martensitický přechod

Úvod

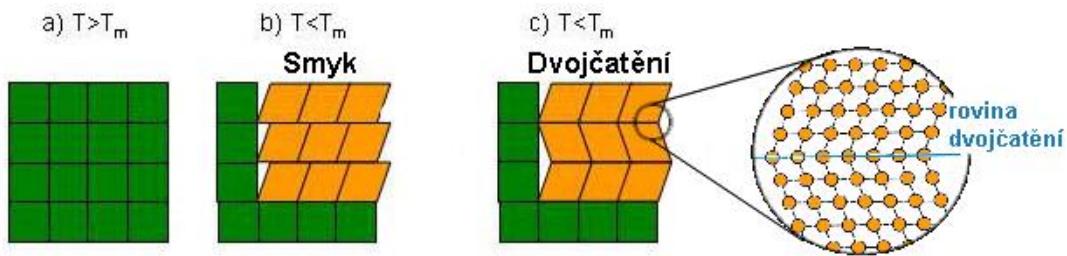
Slitiny Ni-Mn-Ga vykazují zajímavé fyzikální jevy, jako je magnetokalorický a elastokalorický jev a tvarová paměť [1]. Bylo objeveno, že některé slitiny typu Ni-Mn-Ga vykazují obří deformaci v magnetickém poli [2]. Tento jev, fundamentálně odlišný od magnetostrikce, se nazývá jev magnetické tvarové paměti (Magnetic shape memory – MSM). Uvažuje se, že tento jev by bylo možno využít při konstrukci sensorů či aktuátorů. Proto jsou tyto slitiny v současné době intenzivně studovány.

Pro tyto jevy je nutnou podmínkou martensitického přechodu [3]. Jedná se o fázový přechod mezi dvěma typy pevné fáze, při němž dochází k homogenní deformaci mřížky. Atomy mřížky se vychýlí ze svých pozic o vzdálenosti menší než je mřížková konstanta a zaujmou nové pozice odpovídající struktuře s nižší symetrií. Během procesu tedy nedochází k difuzi atomů. Tuto změnu lze vyvolat teplotní změnou, tlakem, nebo dokonce magnetickým polem.

V dalším textu se budeme zabývat studiem detailního průběhu strukturních změn spojených s tímto přechodem při změně teploty.

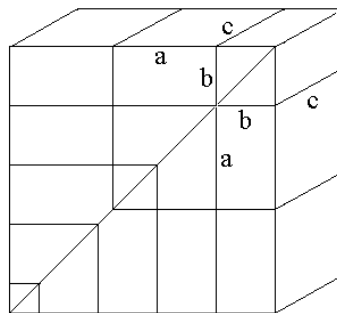
Teorie

V Ni_2MnGa dochází při martensitickém přechodu ke změně z kubické mříže na tetragonální, která může vykazovat drobnou ortorombickou či monoklinickou odchylku ($\gamma \neq 90^\circ$) [4]. Potom je třeba od sebe odlišit jednotlivé rozměry a a b elementární buňky. Protože martensitický přechod je fázový přechod 1. druhu, je s ním spojeno latentní teplo a původní i nová fáze mohou ve vzorku koexistovat současně. Díky geometrické neshodě kubické a tetragonální mříže však dochází ke vzniku smykového napětí ve vzorku a ten způsobuje dvojčatění mříže (Obr. 1).



Obr. 1: Teplotní strukturální přechod a) austenitická fáze, b) vznik smykového napětí při růstu martensitické fáze, c) akomodace smyku dvojčatěním rovin martensitu

Primárně vznikají dvojčata typu a, c , sekundárně pak vzniká jemná struktura zvaná a, b -laminát [5]. Rovina dvojčatění zde zrcadlí mřížku tak, že ji otáčí okolo osy c , původní směr strany a přejde na b , zatímco směr strany c zůstává shodný v původní i ozrcadlené mříži. (Obr. 2) Jednotlivá dvojčata tvoří ve vzorku tenké vrstvy, odtud tedy název této fáze. Aby bylo možno tuto fázi pozorovat, je třeba, aby byl vzorek vyřezán rovnoběžně s rovinami $\{100\}$ mateřské austenitické fáze.



Obr. 2: Vznik a, b -laminátu dvojčatěním. Diagonála tvoří rovinu dvojčatění. (Monoklinická odchylka není naznačena.)

Strukturu krystalu zkoumáme prostřednictvím difraktovaného svazku rentgenova záření, které se při styku s krystalem chová jako vlna. Po odrazu interferuje samo se sebou, v určitých směrech se konstruktivně skládá a je možno pozorovat maxima intenzity záření. Ze znalosti úhlové polohy těchto difrakčních maxim určíme vzdálenost difrakčujících rovin krystalu pomocí Braggovy rovnice:

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Ze znalosti Millerových indexů roviny určíme mřížkové parametry buňky. Pro ortorombickou symetrii platí:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (2)$$

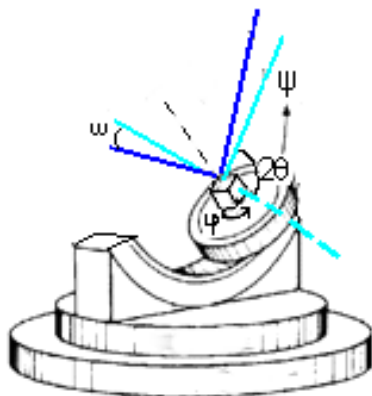
Experiment

Předmětem studia byl monokrystal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ (at.%) od firmy AdaptMat Ltd. Vzorek byl vyřezán z krystalu rovnoběžně s krystalografickými osami. Při daném složení má Ni-Mn-Ga za pokojové teploty pseudotetragonální mříž s mřížkovými parametry $a \sim 0,597$ nm, $b \sim 0,595$ nm, $c \sim 0,56$ nm a $\gamma \sim 90^\circ$. Při vyhřátí cca nad 50° C dochází k martensitickému fázovému přechodu a ve vzorku se objevuje austenitická fáze s kubickou mříží s prostorovou grupou $Fm-3m$ a mřížkovými parametry $a \sim 0,58$ nm a $\alpha = 90^\circ$.

RTG měření proběhlo na horizontálním práškovém difraktometru X'Pert PRO PANalytical. Zdrojem záření byla kobaltová anoda ($\lambda = 1.78901$) s čárovým ohniskem. Při experimentu bylo využito asymetrického Bragg-Brentanova autofokusačního uspořádání pro divergentní svazek. Experiment vyžadoval možnost kontrolovaně měnit jak teplotu, tak náklon vzorku. Ohřev jsme

realizovali pomocí Peltierova článku a zdroje s nastavitelným proudem a napětím. Výslednou teplotu na vzorku jsme kontrolovali pomocí teplotního čidla s přesností cca $0,1^\circ \text{C}$. Kvůli teplotnímu gradientu na vzorku a uvolňování/pohlcování latentního tepla během přechodu však odhadujeme přesnost měření na $\pm 1^\circ \text{C}$.

Odklon ve směru ω (viz Obr. 3) se realizuje pomocí offsetu ramen difraktometru. Pro vychýlení ve směru ψ jsme Peltierův článek podložili lavicí STANDA, která umožňuje jemně měnit náklon vzorku v jednom směru – vzhledem k tomu, že se však vzorek nenacházel ve středu otáčení, ale byl podložen Peltierovým článkem, docházelo kromě natáčení také k posuvu vzorku, což znesnadnilo jeho justaci.

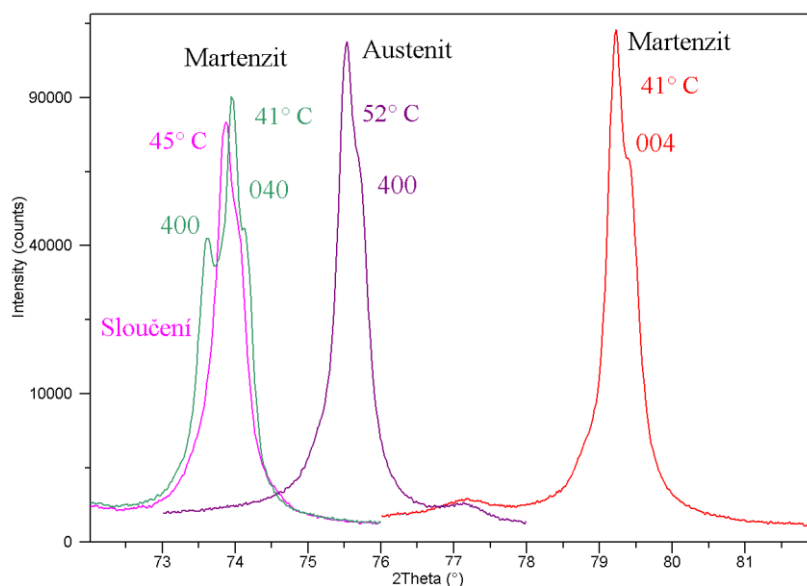


Obr. 3: Označení úhlů při experimentu (modře - dopadající svazek záření)

Celá soustava se nacházela na držáku vzorku s pojezdem, umožňujícím posuv ve směru osy z. Po náročném justování jsme našli vhodnou polohu. Vzhledem k tomu, že je vzorek vyřezán přibližně rovnoběžně s hlavními krystalografickými osami, vybíráme vhodné difrakce z rovin $\{100\}$ a jejich násobků. V případě Heuslerových slitin má nejvyšší intenzitu fundamentální rovina $\{400\}$.

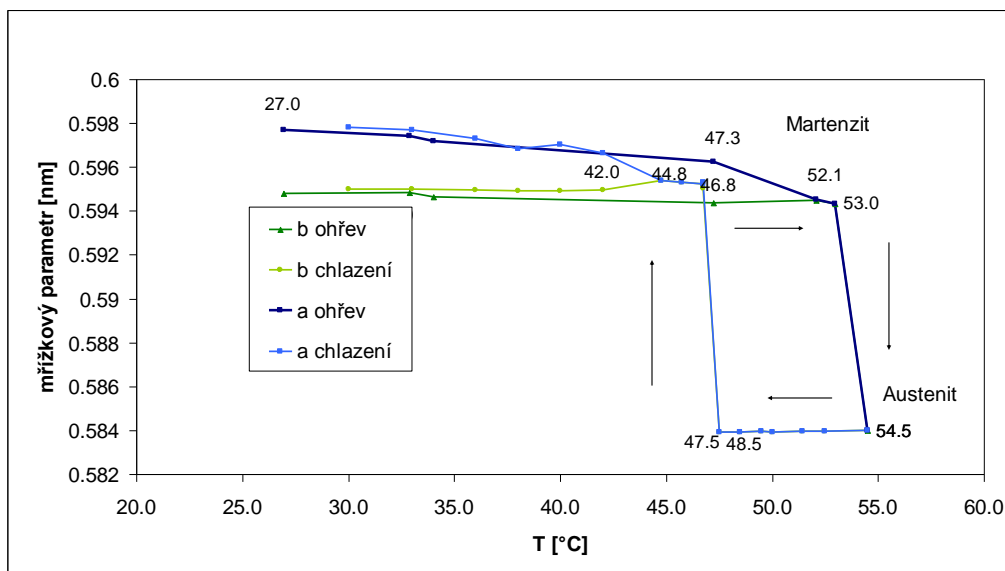
Výsledky a diskuze

Zkoumali jsme polohu difrakcí 400, 040, 004 v závislosti na teplotě vzorku. Při ohřevu jsme nejdříve pozorovali vzájemné přibližování rozměrů a , b základní buňky, až došlo k jejich ztotožnění na určité hodnotě, která byla blíže rozměru b – mříž tedy přešla na tetragonální symetrii. Při dalším ohřívání dochází ke skokovému přechodu ke kubické austenitické fázi. Na obr. 3 jsou zobrazeny difrakce rovin $\{400\}$ martensitu a austenitu.

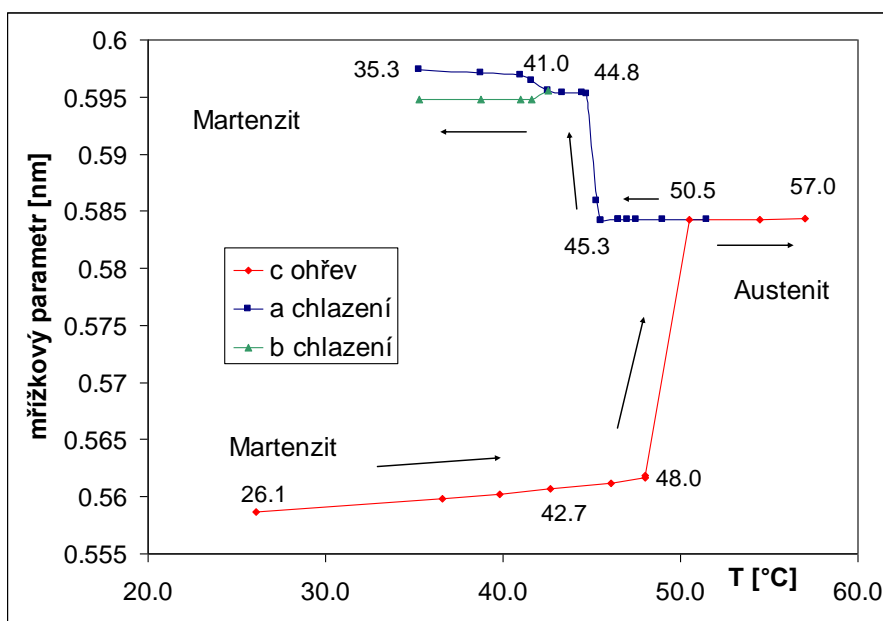


Obr.3: Difrakce rovin (400),(040) a (004) při různých teplotách. Zdvojení pík je způsobeno rozštěpením linie $K\alpha$ RTG spektra na $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$

Podobné výsledky jsme obdrželi také při měření s klesající teplotou. Austenitická fáze skokově přešla do martensitické fáze s tetragonální symetrií ($a = b$). Při dalším poklesu teploty došlo k rozštěpení na dva různé rozměry a , b . Přejod do martensitické fáze ve směru roviny 004 jsme nemohli pozorovat, vzorek se patrně díky způsobu odvodu tepla a výsledné heterogenní nukleaci vždy zorientoval ve směru rovin 400 a 040 a nikdy nevznikl variant s orientací 004. Teplotní závislost mřížkových parametrů při počáteční orientaci a , b je na obr. 4 a při počáteční orientaci c na obr. 5.



Obr. 4: Vývoj mřížkových parametrů a a b s teplotou. Patrná teplotní hystereze martensitické transformace.



Obr. 5: Vývoj mřížkových parametrů a , b a c s teplotou. Při počáteční orientaci c vzorek při ohřevu přejde do austenitu, při následném ochlazení přejde do a, b -laminátu.

Teplotní křivka při fázovém přechodu vykazuje hysterezi. Velikost hystereze se mírně lišila pro různé počáteční orientace vzorku, což je může být způsobeno nedostatečně pomalým ohřevem vzorku, anizotropií teplotní vodivosti a závislostí na historii vzorku. Naměřená velikost se pohybuje okolo 6°C .

Závěr

Studovali jsme vývoj pseudotetragonální struktury Ni-Mn-Ga s teplotou. Při martensitickém přechodu do kubické austenitické fáze jsme zaznamenali neznámou mezifázi s tetragonální symetrií. Strukturální přechod je v souladu s teorií martensitické transformace vratný, teplotní křivka při chlazení vykazuje hysterezi o velikosti několika stupňů.

Reference:

- [1] O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko and S.-P. Hannula, *Mat. Sci. Eng. A* 481 C482 (2008), 80 C85
- [2] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, *IEEE Trans Mag* 36 (2000) 3266
- [3] J. Pons, Martensitic phase transformations, *IUCR newsletter* 7, 2.
<http://www.iucr.org/news/newsletter/volume-7/number-2/martensitic-transformations>
- [4] V. V. Martynov, [*J. Phys. IV* 5, 91 \(1995\)](#)
- [5] L. Straka, O. Heczko, H. Seiner, N. Lanska, J. Drahokoupil, A. Soroka, S. Fähler, H. Hänninen, A. Sozinov, *Acta Materialia* 59 (2011) 7450–7463

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.

TEPLOTNÍ ZÁVISLOST POHYBLIVOSTI HRANICE DVOJČATĚNÍ II. TYPU V Ni-Mn-Ga.

Vít Kopecký¹, Ladislav Straka², Oleg Heczko³

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

²Aalto University School of Engineering, Laboratory of Engineering Materials, Aalto, Finland

³Oddělení funkčních materiálů, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstrakt

Studovali jsme teplotní závislost pohyblivosti hranice dvojčatění II. typu v Ni-Mn-Ga. V teplotním rozsahu 300–1,7 K jsme změřili celkem 5 materiálů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ (atomové %), kde x nabývá hodnot mezi 2,7 a 3,9. Zjistili jsme silnou závislost snížení pohyblivosti na intermartensitické transformaci (IMT), při které se indukuje nová martensitická fáze. Tato nově vzniklá fáze tvoří překážku pro pohyb stěny. Dodatečně jsme experimentálně potvrdili hypotézu, že v materiálu se složením $x = 2,7$, který nemá IMT, nedošlo k rapidnímu poklesu pohyblivosti hranice.

Klíčová slova: teplotní závislost; Ni-Mn-Ga; hranice dvojčatění; intermartensitická transformace

Úvod

Materiály s magnetickou tvarovou pamětí jsou pro nás zajímavé především svou termoelastickou martensitickou transformací. Martensitická transformace je fázovým přechodem bezdifuzního typu, při níž dochází malým posunutím rovnovážných poloh atomů ke strukturní změně. Tvoří tedy předěl mezi vysokoteplotní fází zvanou austenit a nízkoteplotní fází – martensit. Austenit je zpravidla vysoce symetrická fáze, kupříkladu kubická; zatímco martensit je většinou méně symetrická fáze než austenit a může tvořit třeba tetragonální strukturu. Tuto transformaci řadíme mezi fázové přechody I. druhu. Martensitickou transformaci nazveme termoelastickou, je-li teplotně vratná [1].

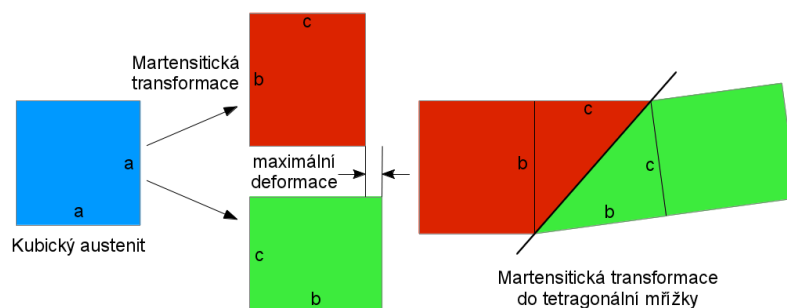
Obě fáze spolu mohou v určitém teplotním rozsahu koexistovat, což je způsobeno elastickým napětím doprovázející nukleaci a růst austenitické, popř. martensitické fáze. Navíc se vzrůstajícím podílem martensitu roste rovněž vnitřní napětí. Pro kompenzaci napětí se v martensitu tvoří různé krystalografické doménové struktury (varianty) [2]. Rozhraní mezi varianty nazýváme hranice dvojčatění.

Nejjednodušším příkladem martensitické transformace je přechod z kubického austenitu do tetragonálního martensitu. Takový případ je schematicky ve dvou rozměrech znázorněn na Obr. 1.

Důležitým pojmem pro materiály s magnetickou tvarovou pamětí (MSMA¹) je magneticky indukovaná reorientace (MIR²) [3, 4]. Působením vnějšího magnetického pole můžeme dosáhnout reorientace krystalové struktury a tím i změny vnějších rozměrů. Rozdíl mezi velikostmi stran základní buňky martensitu udává maximální možné prodloužení/smrštění

¹magnetic shape memory alloy

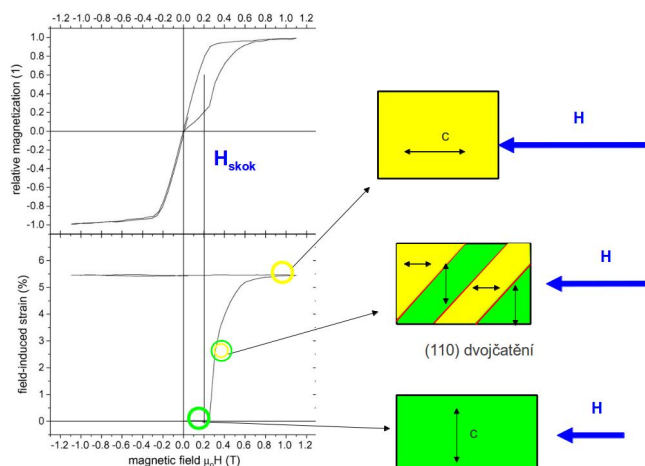
²magnetically induced reorientation



Obrázek 1: 2D schema martensitické transformace z kubického austenitu do tetragonálního martensitu. Vpravo je naznačena hranice dvojčatění tetragonálního martensitu, která je rovinou zrcadlení.

materiálu, které může dosahovat až 12 % [5], a to zcela vratně. Oproti piezoelektrickému efektu (řádově 0,1 %), s nímž bývají materiály s magnetickou tvarovou pamětí (MSMA) často srovnávány, je změna rozměru pro MSMA enormní.

Spontánní magnetizace reaguje s vnějším magnetickým polem. Působí-li pole v kolmém směru na magnetizaci - snadnou osu, stáčí se její vektor do směru pole. Zvýšíme-li však pole nad jistou mez, napětí tvořené vektorem magnetizace bude natolik silné, že je pro materiál energeticky výhodnější přejít do variantu, který má snadnou osu ve směru vnějšího pole. Dalším zvyšováním pole zvyšujeme podíl indukovaného variantu. Ovšem jakmile dosáhneme anizotropního pole, vektory magnetizace jsou zorientovány souhlasně s polem a další reorientace materiálu není možná [6, 7, 8] (viz Obr. 2).



Obrázek 2: Zobrazení procesu reorientace. Jakmile vnější pole působící kolmo na vektor magnetizace dosáhne hodnoty H_{skok} , vznikne další variant, kterým se sníží lokální napětí. Se zvyšujícím se polem klesá zastoupení původního variantu až může zmizet úplně.

Hranice dvojčatění tvoří rozhraní mezi varianty. K samotnému pohybu hranice dvojčatění dochází malým posunem atomové roviny sousedící s hranicí. Tím se posunutá rovina stane sama hranicí dvojčatění. Jde tedy o efekt vyskytující se výhradně v martensitu. V celém textu se budeme zabývat výhradně feromagnetickou slitinou Ni-Mn-Ga, která je považována za prototyp těchto materiálů.

Experiment

Bylo ukázáno, že hranice dvojčatění I. typu je silně teplotně závislá [6, 9, 10], zatímco vysoce pohyblivá hranice II. typu je teplotně téměř nezávislá [11].

Monokrystalické vzorky se stechiometrickým složením $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ (atomové %), kde x nabývá hodnot mezi 2,7 a 3,9, ve tvaru kvádrů o rozměrech přibližně $10 \times 0,9 \times 2,4 \text{ mm}^3$, popř. $20 \times 0,9 \times 2,4 \text{ mm}^3$ byly vypěstovány firmou AdaptaMat Ltd. Složení vzorků bylo ověřeno rentgenovým fluorescenčním spektroskopem (XRFS), zobrazeno v Tab. 1. Magnetizační křivky v celkovém teplotním rozsahu 330-1,7 K jsme měřili pomocí dvou vibračních magnetometrů - PPMS od firmy Quantum Design a miniHFMS od Cryogenic Ltd.

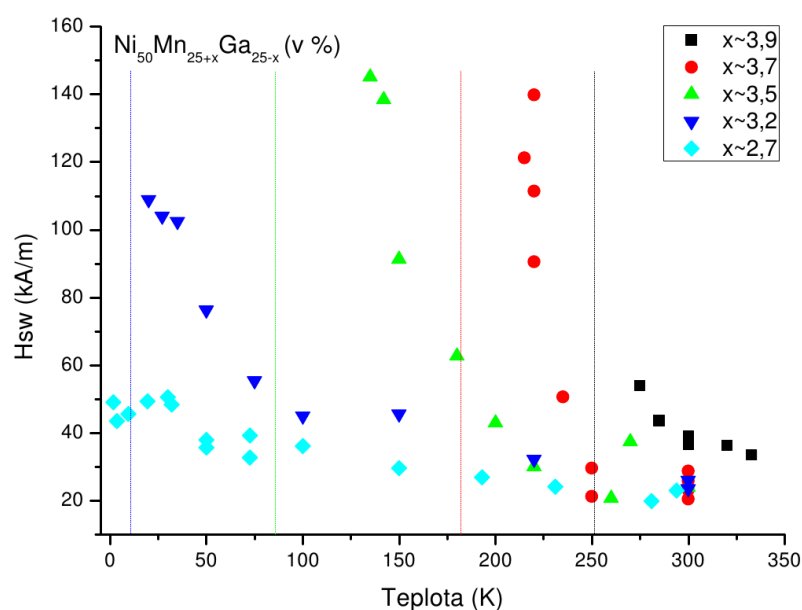
Složení	T_{IMT}	Složení pomocí XRFS
$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{29,9}\text{Ga}_{21,1}$	251	$\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{29,4}\text{Ga}_{20,8}$
$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{28,7}\text{Ga}_{21,3}$	182	$\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,3}$
$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,5}$	85	$\text{Ni}_{50,1}\text{Mn}_{28,4}\text{Ga}_{21,5}$
$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{28,2}\text{Ga}_{21,8}$	10	$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{28,2}\text{Ga}_{21,8}$
$\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{27,7}\text{Ga}_{22,3}$	žádná IMT do 1,7 K	

Tabulka 1: Pět měřených materiálů a jejich složení, teplota intermartensitické transformace detekovaná pomocí DC susceptibility, složení měřené pomocí XRFS.

Nejprve jsme změřili DC susceptibilitu všech vzorků, abychom přesně určili martensitickou transformaci a případné další fázové transformace. Poté jsme na vzorku vytvořili hranici dvojčatění II. typu a posunuli přibližně doprostřed vzorku. Následně jsme jej vložili do držáku magnetometru a upevnili pomocí teflonové pásky tu část vzorku, jejíž variant již byl snadnou osou orientován ve směru magnetického pole. Hranice se tedy pohybovala ve směru od teflonu a měla volný prostor pro pohyb. Tímto způsobem jsme změřili magnetizační křivky se specifickým skokem (H_{skok}) v různých teplotách postupně pro všechny vzorky. Rozpohybování již vytvořené hranice dvojčatění se rovněž projeví skokem v magnetizační křivce.

Výsledky/diskuse

Výsledná teplotní závislost pro 5 zkoumaných složení je vyobrazena v Obr. 3. Z něj je patrné, že s klesající teplotou se mírně zvyšuje intenzita magnetického pole potřebného pro pohyb hranice. Pohyblivost se tedy snižuje lineárně u všech vzorků. Avšak u čtyřech z nich je změna lineární jen do chvíle, kdy se projeví určitý jev, jež vytváří pro pohyb hranice dvojčatění překážky a tím pohyb hranice ztíží. V grafu to poznáme podle náhlého růstu křivky. Domníváme se, že jevem zodpovědným za tvorbu překážek je intermartensitická transformace (IMT), při níž dochází k fázovému přechodu a změně krystalové struktury materiálu. Tato transformace byla detekována měřením magnetické susceptibility a změna krystalové struktury pomocí Rentgenovské difrakce. Pro materiál, jež IMT ($x = 2,7$) nevykazuje, nedochází k onomu náhlému růstu síly potřebné k pohybu hranice dvojčatění. Závislost tedy zůstává lineární.



Obrázek 3: Výsledná teplotní závislost pro vzorky o různém poměru zastoupení manganu a galia. Svislé tečkované čáry označují teplotu v níž dochází k intermartensitické transformaci; barevně korespondují se zobrazenými daty.

Závěr

Ukázali jsme, že intermartensitická transformace (IMT) má silný vliv na pohyblivost hranice dvojčatění II. typu v martensitu Ni-Mn-Ga. Čím více jsme se k IMT přiblížili, tím silnější magnetické pole bylo zapotřebí k posunu hranice. Lokální nukleace nové fáze je možným vysvětlením takového chování. Myšlenka je navíc podpořena absencí náhlého vzrůstu magnetizace u materiálu se stabilní martensitickou fází v celém teplotním rozsahu. Odtud mimo jiné plyne, že závislost pohyblivosti hranice dvojčatění typu II prakticky nezávisí na teplotě. Výsledky experimentu mohou být důležité pro budoucí aplikace.

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] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi and J. Tani: *Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga*, Phys. Rev. B 59, 1999, 1113.
- [3] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko: *Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy*, IEEE Trans. Magn. 36, 2000, 3266.
- [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. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou: *12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite*, Appl. Phys. Lett. 102, 2013, 021902.
- [6] O. Heczko, A. Sozinov, N. Lanska, O. Söderberg, K. Ullakko: *Temperature variation of structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, J. Magn. Mater. 1446, 2002, 242.
- [7] O. Heczko: *Magnetic shape memory effect and magnetization reversal*, J. Magn. Mater. 290-291, 2005, 787-794.
- [8] 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.
- [9] O. Heczko, L. Straka: *Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect*, J. Appl. Phys. 94, 2003, 7139
- [10] L. Straka, A. Soroka, H. Seiner, H. Hänninen, A. Sozinov: *Temperature dependence of twinning stress of Type I and Type II twins in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite*, Scripta Mat. 67, 2012, 25.
- [11] L. Straka, H. Hänninen, O. Heczko: *Temperature dependence of single twin boundary motion in Ni-Mn-Ga martensite*, Appl. Phys. Lett. 98, 2011, 141902.

Poděkování

Práce je podporována grantem GAČR No. P107/11/0391 a AVČR pro mezinárodní spolupráci.

Investigation of the boron role in the conductivity of the boron-doped diamond

P. Ashcheulov^{1,2}, J. Šebera³ and I. Kratochvílová²

¹ Faculty of Nuclear Physics and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Žitná 1, CZ-160 00 Prague 6, Czech Republic

² Institute of Physics, Academy of Sciences Czech Republic v.v.i., Na Slovance 2, CZ-182 21, Prague 8, Czech Republic

³ Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, v.v.i., Flemingovo náměstí 2, CZ, 16610 Prague, Czech Republic

Abstract

In the present paper we report on detailed *ab-initio* study of various boron defects (single substitutional boron and boron dimer) in boron-doped diamond and their impact on diamond films conductivity. The electronic structure calculations for the single substitutional boron model demonstrate the formation of boron occupied levels located in the diamond valence band and boron unoccupied band is a continuation of the valence band. Conductivity in such a system resembles that of a metallic material. However, with an increase in boron concentration the probability of creating more complex defects with specific conductivity impact increases. The boron dimer defects strongly disturb the diamond lattice surrounding and their calculated energy levels are separated from the valence band maximum, i.e. the boron dimers position in energy space allow less effective hopping conduction mechanism.

Keywords: CVD diamond, boron-doping, *ab-initio* calculations

Introduction

From carbon nanomaterials specially single crystall diamond (SCD), microcrystalline (MCD) and nanocrystalline diamond films (NCD) have attracted a great interest of researchers worldwide due to their unique electrical, optical, and mechanical properties which make them widely used for different applications, such as; MEMS devices, lateral field emission diodes and biosensors [1-6].

The deep understanding of the physicochemical properties of diamond layers is the key to achieve the desired properties of diamond based devices [4-6]. As far as electrical conductivity of diamond layers is concerned, it has been shown that diamond layers which are initially insulating (bandgap of 5.45 eV) can be changed to semiconductive or even superconductive systems [7]. Addition of boron (B) impurities in the gas phase during growth process resulting in p-type conductivity in diamond films [8]. Boron introduces an acceptor electronic level situated at ~0.37 eV above the valence band maximum [9]. However, only approximately 10^{-3} of boron atoms are thermally ionized at room temperature, thus, a large concentration of boron impurities must be introduced in order to lead the film sufficiently conductive. Depending on the acceptor doping level boron-doped diamond films (BDD) show several conduction pathways, i.e. when boron concentration is below 10^{19} cm^{-3} BDD films possesses standard band conduction mechanism [10]. At higher concentration of boron (10^{19} cm^{-3}) in BDD films hopping conduction mechanism prevails [11]. Based on the experimental [12] and theoretical results [13] at high enough concentration of boron ($4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) there is a transition from semiconductor to metallic behavior in the BDD. This transition can be explained by the degenerate semiconductor model

and the metallic conduction could be due to overlap of the boron acceptor impurity band with the top states of the valence band [13]. Since the acceptor states are formed by boron it is highly important to study B-related systems in diamond lattice responsible for metal-to-insulator transition (MIT) and the understanding of conduction mechanisms in BDD films is highly demanded for future electronic applications.

Here we focused on two types of B diamond defects: single substitutional boron (B) and boron dimer (B-B) - both have different impact on BDD films. We have performed *ab-initio* calculations to interpret specific and complex properties of single B and double B defects structure and to describe their effect on films' electronic properties.

Computational methods

To research the effect of B defects and doping concentration on the crystal lattice and electronic structure various B complexes were considered and studied within supercell models. Supercell approach implies that B complexes were repeated periodically. Diamond lattice has been constructed as a reproduction of the basic 8-atom cubic supercell consisted of 64; 128; 256; 384; 512 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 [14,15]. The atomic coordinates for diamond were derived from The American Mineralogist crystal structure database [14]. The electron-correlation effects were modelled using the generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [16]. For the geometry optimization, we employed norm-conserving pseudopotentials, a planewave cutoff energy of 680 eV with integrals taken over the Brillouin zone using a Monkhorst-Pack [17] grid of a minimum sample spacing of 0.07 \AA^{-1} . Geometry optimization and electronic properties were calculated by means of plane-wave Density Functional Theory [18,19].

Results and discussion

A. Boron-complexes structure and stability

The stability of boron-doped diamond models with one to four carbon atoms substituted by boron in supercell $C_{64-n}B_n$ ($n = 1-4$), and $C_{512-n}B_n$ (1-4) were modelled using plane-wave Density Functional Theory (DFT). For one carbon atom substituted by one isolated boron atom, the optimal lattice constants were 3.585 \AA for $C_{63}B_1$ and 3.580 \AA for $C_{511}B_1$. When two carbon atoms were substituted by boron, three possible configurations were considered: B-B, B-C-B and B-C-C-B. The relative stabilities of these three configurations for the $C_{62}B_2$ and $C_{510}B_2$ are displayed in Table I. The B-B dimer configuration, where two boron atoms lie next to each other is the most stable and the relative energy of this configuration is zero. The B-C-B and B-C-C-B configurations have relative stabilities 0.224 eV , 0.219 eV for $C_{62}B_2$ and 0.124 eV , 0.020 eV for $C_{512}B_2$ supercell. Notably, the B-B dimer configuration is energetically favourable compared to single B defects – this is also consistent with recent works [20-22].

For lower concentration of boron atoms in diamond (increase in the supercell size) the energy difference between B-B dimer and B-C-C-B configurations is significantly smaller. The optimal lattice parameter was 3.592 \AA ($C_{62}B_2$) and 3.581 \AA ($C_{510}B_2$).

The optimal lattice constants parameter for C_{64} , $C_{63}B_1$, $C_{62}B_2$, $C_{61}B_3$, $C_{60}B_4$, C_{512} , $C_{511}B_1$, $C_{510}B_2$, $C_{509}B_3$, and $C_{508}B_4$ structures increase with boron concentration, which is in good accordance with experimental [23] and theoretical [20] data. We have obtained a lattice constant of 3.579 \AA for C_{64} model. This result is consistent with the experimentally obtained value of 3.567 \AA [24]. In both cases (single B and B dimer) the lattice parameters (bond length and cell

volume) increase with boron concentration (Table II). The biggest C-B bond length occurs for diamond layers with highest calculated concentration of defects composed of B dimers - the boron dimer defects strongly disturb the diamond lattice.

TABLE I. Relative stability (eV) of various configurations of boron doped nanodiamonds. Energetically favourable configurations have zero relative energies.

$C_{62}B_2$			$C_{510}B_2$		
B-B	B-C-B	B-C-C-B	B-B	B-C-B	B-C-C-B
0.000	0.224	0.219	0.000	0.124	0.020
$C_{61}B_3$			$C_{509}B_3$		
B-B-B	B-B-C-B	B-B-C-C-B	B-B-B	B-B-C-B	B-B-C-C-B
0.673	0.000	0.404	0.732	0.000	0.403
$C_{60}B_4$			$C_{508}B_4$		
B-B-B-B	B-B-B-C-B	B-B-C-B-B	B-B-B-B	B-B-B-C-B	B-B-C-B-B
0.511	0.250	0.000	0.335	0.076	0.000

For three boron atoms in a supercell, we have considered three different configurations. The most stable configuration was B-B-C-B, the configuration B-B-B was energetically higher about 0.673 eV ($C_{61}B_3$) and 0.732 eV ($C_{509}B_3$). The configuration B-B-C-C-B was energetically higher about 0.404 eV ($C_{61}B_3$) and 0.403 eV ($C_{509}B_3$). The configuration B-B-C-C-B is the state where dimer of boron atoms is separated from isolated boron atom by two carbon atoms. The optimal lattice constants are 3.597 Å ($C_{61}B_3$) and 3.581 Å ($C_{509}B_3$).

For four boron atoms, we have considered three configurations B-B-B-B, B-B-B-C-B and B-B-C-B-B. The most stable configuration was B-B-C-B-B, where two dimers of boron atoms are separated by one carbon atom. B-B-B-B is energetically higher about 0.511 eV ($C_{60}B_4$) and 0.335 eV ($C_{508}B_4$) than B-B-C-B-B. B-B-B-C-B is energetically higher about 0.250 eV ($C_{60}B_4$) and 0.076 eV ($C_{508}B_4$) than B-B-C-B-B. The optimal lattice constant for four boron atoms incorporated in C_{64} supercell is 3.602 Å and 3.582 Å for $C_{508}B_4$.

TABLE II. The summary of bond lengths between B-C and B-B, lattice parameters and cell volume changes.

Supercell	$l(\text{B-C})$ (Å)	Lattice parameter (Å)	Cell volume change ^a (%)
$C_{63}B$	1.593	3.585	0.52
$C_{127}B$	1.590	3.583	0.23
$C_{255}B$	1.590	5.581	0.11
$C_{383}B$	1.589	3.580	0.08
$C_{511}B$	1.588	3.580	0.06
Supercell	$l(\text{B-B})$ (Å)	Lattice parameter (Å)	Cell volume change ^a (%)
$C_{62}B_2$	2.005	3.592	1.13
$C_{126}B_2$	1.993	3.586	0.56
$C_{254}B_2$	1.989	3.582	0.28
$C_{382}B_2$	1.960	3.582	0.19
$C_{510}B_2$	1.967	3.581	0.15

^a Cell volume change was computed as the percentage change between cell volume of boron doped diamond and pure diamond.

B. Electronic properties modelling

To examine the metal-to-insulator transition and to explain the charge transport phenomenon occurring in boron-doped diamond films we have performed *ab-initio* calculations

for a series of supercell models (C_{128} , C_{256} , C_{384} , C_{512}) simulating various boron doping concentrations in BDD. In order to investigate the alteration in the electronic structure dependent on B complexes composition and B concentration the density of state spectra (DOS) were calculated. Two boron defect configurations were considered: isolated substitutional B atom (*e.g.* $C_{511}B_1$), and B dimer (*e.g.* $C_{382}B_2$). Taking into account the density of carbon atoms in diamond ($1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) the estimated boron content per cm^3 in considered models is shown in Table III. From the point of view of the band structure, semiconductor-to-metal transition in BDD can be described in terms of changing in the relative position of the Fermi level. Via varying the acceptor concentration from high (10^{21} cm^{-3}) to moderate (10^{19} cm^{-3}) and, as described by the degenerate semiconductor model [13], the Fermi level exhibit a shift implying that system possess either metallic or several hopping conduction mechanisms.

TABLE III. Estimated boron concentration for various supercell configurations.

Supercell	Boron concentration (cm^{-3})
$C_{63}B_1$	2.8×10^{21}
$C_{127}B_1$	1.3×10^{21}
$C_{255}B_1$	6.9×10^{20}
$C_{383}B_1$	4.6×10^{20}
$C_{511}B_1$	3.4×10^{20}
$C_{62}B_2$	5.6×10^{21}
$C_{126}B_2$	2.8×10^{21}
$C_{254}B_2$	1.3×10^{21}
$C_{382}B_2$	9.3×10^{20}
$C_{510}B_2$	6.9×10^{20}

The calculated DOS spectra of supercell models with single boron substitution ($C_{63}B_1$, $C_{127}B_1$, $C_{255}B_1$, $C_{383}B_1$, $C_{511}B_1$) demonstrate a very specific development of the Fermi level position. Particularly, the DOS spectrum of $C_{63}B_1$ ($2.8 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$) indicates that states related to B are mixed with the valence band (VB) and the Fermi level is situated below the top of the valence band (Fig. 1 a). Moreover, with increase in the supercell size from C_{64} to C_{512} , *i.e.* decrease in B concentration, the width between the top of the valence band and the Fermi level gradually decreases (Fig. 1 a-e). In contrast to the $C_{63}B_1$ model, the DOS spectrum of $C_{511}B_1$ (Fig. 1 e) indicates the existence of B related electronic states located near the top of the valence band. The calculated B concentration for the $C_{511}B_1$ model is $3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. With regard to the critical value of MIT transition ($4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), we can expect that $C_{511}B_1$ model represents the system which is characterized as a system with hole carrier concentration near that of MIT. Although the $C_{511}B_1$ model displays the Fermi level located in the VB, we can however expect that further increment in the supercell size, *i.e.* reduction in B content, eventually results in the formation of B related electronic states above the valence band maximum (VBM) which proved to be the evidence of the semiconductive behavior at moderate B content level (10^{19} cm^{-3}). Nonetheless, simulation of such a system is still rather a difficult task due to vast computational costs and computing time, however, further study is worth trying.

Although the measured activation energy for exciting hole bound to boron atom into the valence band is 0.37 eV, as the carrier concentration in a system increases, B related impurity states mix with the valence band. As a result, the activation energy lowers and the system undergoes a significant change in the electronic structure. Namely, higher doping introduces more holes and the Fermi level relocates deeper in the valence band. In fact, at high B concentration (10^{20} cm^{-3}) that is above of MIT, the average distance between boron atoms is

close to the boron Bohr radius and holes created in the diamond valence band mediate a metallic conductivity behavior.

Regarding to abovementioned data the following conclusion on single B substitution ($C_{63}B_1$, $C_{127}B_1$, $C_{255}B_1$, $C_{383}B_1$ and $C_{511}B_1$) structures can be drawn. $C_{63}B_1$ and $C_{127}B_1$ models represent the heavily boron-doped diamond (10^{21} cm^{-3}) with B impurity band and Fermi level located deep in the VB which implies more obvious metallic characteristics. Results for $C_{255}B_1$ and $C_{383}B_1$ supercells with hole concentration above $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ indicate a change in position of the Fermi level, compared to models doped with 10^{21} atoms, which is also an evidence of an direct correlation between Fermi level position and B concentration. Due to relatively high B content in these models, acceptor electronic levels are extended into the VB, hence $C_{255}B_1$ and $C_{383}B_1$ structures show a similar metallic behavior. Finally, the region of the onset of metallic conductivity corresponds to $C_{511}B_1$ system with B concentration of $3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

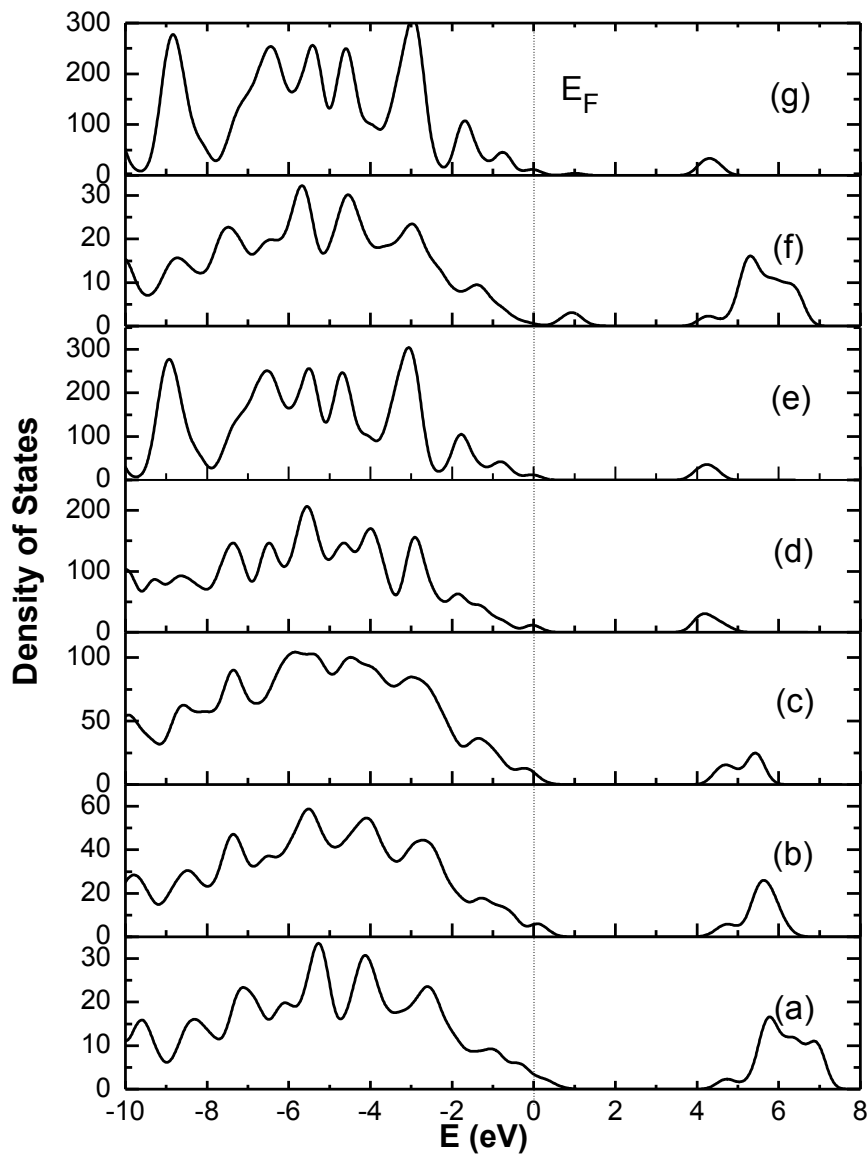


Fig.1. The calculated DOS spectra for the (a) $C_{63}B_1$, (b) $C_{127}B_1$, (c) $C_{255}B_1$, (d) $C_{383}B_1$, (e) $C_{511}B_1$, (f) $C_{62}B_2$ and (g) $C_{510}B_2$. Vertical dashed lines indicate the Fermi level

Consequently, with an increase in B content the probability of creating more complex B defects in BDD films is emerging. Boron dimer (B-B) in a diamond lattice is formed by two substituted boron atoms in the immediate vicinity; peculiarity of such system consists in the fact, that each of boron atoms having 3 valence electrons forming 3 bonds with the adjacent carbon atoms and a cavity between each other. Such model does not correspond to the classical model of acceptor extrinsic conductivity of boron doped diamond, due to the fact, that formed cavity excludes the presence of additional hole. Considering calculations of B dimer, in case of $C_{62}B_2$ and $C_{510}B_2$ models (B concentration of 5.6×10^{21} and $6.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively), DOS spectrum indicates the formation of B-related impurity band located in the bandgap above the valence band maximum and the density of states at the Fermi level roughly approaches zero (Fig.1 f,g). The Fermi level lies in the bandgap between the B impurity band and VBM. Boron dimer configuration in the considered ($C_{62}B_2$, $C_{126}B_2$, $C_{254}B_2$, $C_{382}B_2$, $C_{510}B_2$) models lead to formation of unoccupied energy levels in the bandgap. Due to close energies these levels merged in an impurity band which has high acceptor energy that ionization mechanism from valence band to the impurity level is practically excluded. The forbidden (free of states) energy gap between the B impurity band and valence band maximum exists for all B dimer concentrations - the impurity states do not merge with the valence band. In fact, B dimers yield deeper in-gap states than isolated boron substitutional atoms which results in electrically inactive empty states in the bandgap and less effective hopping conduction mechanism in boron-doped diamond.

Conclusions

In conclusion, we have studied the structural and electronic properties of B-doped diamond on the basis of first-principle calculations for a series of B-doped supercell models. The electronic properties calculations confirm that B-related states have important effect on the location of the Fermi level and the holes density around the top of valence band. The density of states calculations suggest that the metallic behaviour of boron-doped diamond results entirely from the isolated substitutional B atoms. It is found that B dimer configuration is always energetically favorable and makes no contribution to MIT transition due to electrically inactive empty states in the bandgap. The probability of creating a defect containing three or four boron atoms is low as confirmed by plane-wave DFT modelling. However, the conductivity of B-doped diamond is not only related to the lattice configuration of B atoms but also to the boron concentration. Therefore, when the concentration of boron is low, single substitution defects are predominant. As the B concentration increases (10^{20} cm^{-3}) the B impurity states merge in a band and eventually at high B concentrations overlap with the top states of the valence band - in this case the charge carrier behave like in metallic materials. At high boron concentration (10^{21} cm^{-3}) a significant fraction of boron atoms may form B dimers with acceptor states no longer overlapping with the valence band, which implies less effective conduction mechanisms in B-doped diamond.

References

- [1] I. Kratochvílová, A. Kovalenko, F. Fendrych, V. Petráková, S. Záliš, M. Nesládek, *J. Mater. Chem.* 21, 18248-18255, 2011
- [2] V. Petráková, A. J. Taylor, I. Kratochvílová, F. Fendrych, J. Vacík, J. Kučka, J. Štursa, P. Cígler, M. Ledvina, A. Fišerová, P. Kneppo, M. Nesládek, *Adv. Funct. Mater.* 22, 812-819, 2012
- [3] I. Kratochvílová, A. Kovalenko, A. Taylor, F. Fendrych, V. Řezáčová, J. Vlček, S. Záliš, J. Šebera, P. Cígler, M. Ledvina, M. Nesládek: *Phys. Status Solidi A*, 1–4, 2010
- [4] J.E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, New-York NY, 1979

- [5] K. Kobashi, *Diamond Films*, Elsevier, Oxford, UK, 2005
- [6] S. Koizumi, C. Nebel, and M. Nesladek, *Physics and Applications of CVD Diamond*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany, 2008
- [7] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Melnik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, *Nature* 428, 542-525, 2004
- [8] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin et al, *Applied Physics Letters* 55, 11, 1121-1123, 1989
- [9] J.C. Bourgoin, J. Krynicki, B. Blanchard, *Phys. Stat. Sol. (a)* 52, 293, 1979
- [10] Rinat F. Mamin and Takashi Inushima, *Physical Review B*, vol. 63, 033201, 2001
- [11] Y. Takano, et al., *Diamond Relat. Mater.* 14, 1936, 2005
- [12] H. Okazaki, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 2978, 2008
- [13] H. Okazaki, T. Arakane, K. Sugawara et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 582-584, 2011
- [14] Downs R. T. and Hall-Wallace M., *The American Mineralogist Crystal Structure Database*, *American Mineralogist*, 88, 247, 2003
- [15] Hom T., Kiszewick W., *Post B Journal of Applied Crystallography* 8, 457, 1975
- [16] Perdew J P, Burke K. and Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, 1996
- [17] Monkhorst H. J. and Pack J. D., *Phys. Rev. B* 13, 5188, 1976
- [18] Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M. J., Refson K., Payne M. C. *Zeitschrift fuer Kristallographie* 220, 567, 2005
- [19] Dračinský M., Benda L., Bouř P., *Chem. Phys. Lett.* 512, 54, 2011
- [20] Niu L., Zhua J. Q., Hana X., Tanc M. L., Gaod W., Du S. Y., *Phys. Lett. A* 373, 2494, 2009
- [21] Bourgeois E., Bustarret E., Achatz P., Omnes F., Blasé X., *Phys. Rev. B* 74, 094509, 2006
- [22] Long R., Dai Y., Guo M., Yu L., Huang B. B., Zhang R. Q., Zhang W. J., *Diam. Relat. Mater.* 17, 234, 2008
- [23] Brazhkin V. V., Ekimov E. A., Lyapin A. G., Popova S. V., Rakhmanina A. V., Stishov S. M., Lebedev V. M., Katayama Y., Kato K., *Phys. Rev. B* 74, 140502, 2006
- [24] Kaiser W., Bond W. L., *Phys. Rev.* 115, 857, 1959

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge financial support from European R&D projects FP7 ITN Grant No. 238201-MATCON.

Investigation of Drain to Source Leakage Current in Power MOSFET

Jaromír Galle

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

Abstract

Specific group of Power MOSFET showed systematic Drain to Source leakage current IDSS. First step of investigation was measurement of current curves. From electric current curves was determined that IDSS leakage was caused by transistor channel shortening. Next analytical step was investigation of transistors via Back Side Photoemission, reverse process and Wright etch. Results of these methods determined that root cause of IDSS leakage current are dislocations growing from N+ source region to P- channel region. This dislocations cause punch through break down when depleted layer at PN junction strikes some dislocation.

Key words: Power MOSFET; IDSS; punch through breakdown; BS PEM; Wright etch.

Introduction

Power MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) are the most commonly used power devices due to their low gate drive power, fast switching speed and superior paralleling capability. Most power MOSFETs feature a vertical structure with Source and Drain on opposite sides of the wafer in order to support higher current and voltage. [1]

The Power MOSFET structure (also known as DMOS) is shown. The current path is created by inverting the p-layer underneath the gate by the identical method in the lateral MOSFETs. Source current flows underneath this gate area and then vertically through the drain, spreading out as it flows down. A typical MOSFET consists of many thousands of N+ sources conducting in parallel. This vertical geometry makes possible lower on-state resistances (RDS(on)) for the same blocking voltage and faster switching than the lateral MOSFETs. There are many vertical construction designs possible, e.g., V-groove and U-groove, and many source geometries, e.g. squares, triangles, hexagons, etc. The many considerations that determine the source geometry are RDS(on), input capacitance, switching times and transconductance. [2]

Characteristics of MOSFET's in ON and OFF States.

a) Break Down Voltage Drain to Source under Static bias (BVDSS):

This is the maximum drain-to-source voltage where the MOSFET can endure without the avalanche breakdown of the body-drain PN junction in off state (where the gate and source are shorted). The measurement conditions are $V_{GS} = 0$ [V], $I_D = 250$ [μ A], and the drift region's (N-epitax layer) length is determined by the BVDSS. Avalanche, reach-through, punch-through, Zener, and dielectric breakdowns are the 5 factors which drive breakdown. Three of these factors are described below:

Avalanche breakdown

It is the mobile carriers' sudden avalanche breakdown caused by the increasing electric field in the depletion region of the body-drain PN junction up to a critical value. It is the main factor among others that drives breakdown.

Reach-through breakdown

It is a special case of avalanche breakdown occurring when the depletion region of the N-epitaxy contacts the N+ substrate.

Punch-through breakdown

This is an avalanche breakdown occurring when the depletion region of the body-drain junction contacts the N+ source region.

b) Electric Current Drain to Source under Static bias (IDSS):

The drain-to-source leakage current when it is an off state where the gate is being shorted with the source. The increase in IDSS, which is sensitive to temperature, is large with the increase in temperature, while the increase in BVDS is very little. [3]

Crystallographic defects like root cause of failure of electric parameters of MOSFET.

Dislocations have long been known as a root cause for defects in semiconductors. Especially when they are crossing the p/n junction of a device, leakage currents are a well known mechanism. Regarding the formation and promotion of dislocations, process induced mechanisms have been identified as major contributor e.g. the ion implantation processes used for the formation of source, drain and well regions of CMOS devices. Unfortunately, these implantations are creating point defects and causes a lot of crystal damage. Subsequent annealing steps are introduced to repair these damages, but still there is a chance for crystal defects to remain close to critical areas of the completely processed device. Oxidation or gate stack formation promotes the formation of crystal defects. The formation of stress induced dislocations is known to be a two step process. It starts with the nucleation of a dislocation loop which is the result of "precipitations" of the excess interstitial population that exists after ion implantation followed by subsequent growth into critical regions of a device. Ion implantation, oxidation process steps and gate stack formation are major contributors to this behaviour. With the aid of finite element simulations, the dislocation dynamics can be predicted for certain device structures. In addition, the doping of the substrate increases the velocity of dislocations in comparison to undoped silicon.

Electrical characteristics of devices can be indirectly or directly affected by dislocations. They can change the point defect concentration around the loop layer by emitting and capturing interstitials, thus causing enhanced/retarded dopant diffusion. In N-doped material, dislocations behave as acceptors. In P type silicon they show a donor-like behaviour. This mechanism leads to the formation of a leakage path following the propagation of the defect. Hence, if a dislocation reaches into the P-N-junction of a device, it can increase the leakage current when it lies across the device junction or finally result in the total electrical failure of a device. In order to understand the mechanisms of the formation of dislocation as well as their influence on device characteristics, detailed imaging of these defects is essential. Methods like X-ray topography and chemical decoration are commonly used to show the positions and distribution of dislocations. But, these techniques have a major drawback for in depth analysis since they cannot give sufficient information about size, orientation or type of the defect. The most effective tool for detailed analysis of dislocations and crystal defects is the transmission electron microscope (TEM). By using various operation modes like e.g. bright field, dark-field or weak-beam imaging size, position and orientation of a dislocation can be determined. Imaging under various tilt angles can be employed as well as advanced preparation techniques to get a 3-dimensional impression of the defect. [4]

Experiment

Investigated samples were single Power MOSFET, i.e. discrete semiconductor devices. Structure of the device is at Fig. 1. These devices showed systematic failure of test IDSS. During this test transistor is reverse biased and leakage current is measured. Limit for this test is 1 μA at 20 V. Failing chips showed value of IDSS from 2 to 10 μA . There are many independent mechanisms in semiconductor structure of Power MOSFET which can cause IDSS leakage. These causes could be for example: charge trapped in Gate oxide region, charge in source contact region, crystallographic

defects in semiconductor structure, surface leakage current, defects caused by impurity particles incorporated to device structure during wafer manufacture.

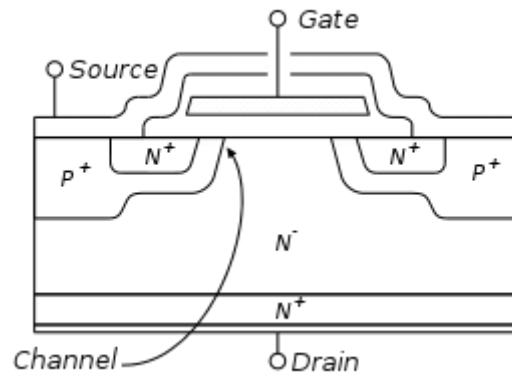


Fig. 1. Structure of investigated Power MOSFET.

First step of investigation was IDSS curve trace measurement where transistors were contacted by pressing of measuring spikes to metal pins on the device. DC voltage between source and drain was ramped from zero to breakdown value (around 25 V) and curve of DC drain to source current was recorded.

Second step of investigation was Back Side Photoemission (BS PEM) where chip was back side grinded to remove metal layer and consequently thinned to obtain sufficiently high photoemission signal. Then transistor was reverse voltage biased. Purpose of BS PEM is to detect photoemission spots on the device when electric leakage current is flowing through semiconductor structure.

Third step was reverse process of the device and Wright etch of semiconductor structure. This procedure consists of removal of all insulating, metallic and poly silicon layers and subsequent etching of surface of silicon single crystal. Aim of this procedure is to make visible dislocations reaching silicon surface.

Results

IDSS curve trace measurement.

All curves showed the same shape of IDSS curve, i.e. curve was not leaky from beginning. Transistors kept sufficiently low value of IDSS current to approximately half of breakdown voltage. When approaching to breakdown voltage, drain to source current increased reaching value higher than $1\mu\text{A}$ at 20 V. Curve of leakage current has parabolic shape. Measured curves are at Fig. 2. This shape of curve can point out to shortening of MOSFET channel. This shortening of channel subsequently leads to punch through breakdown effect where depleted layer reaches N+ source region and causes leakage current. However root cause of shortening of MOSFET channel was unknown.

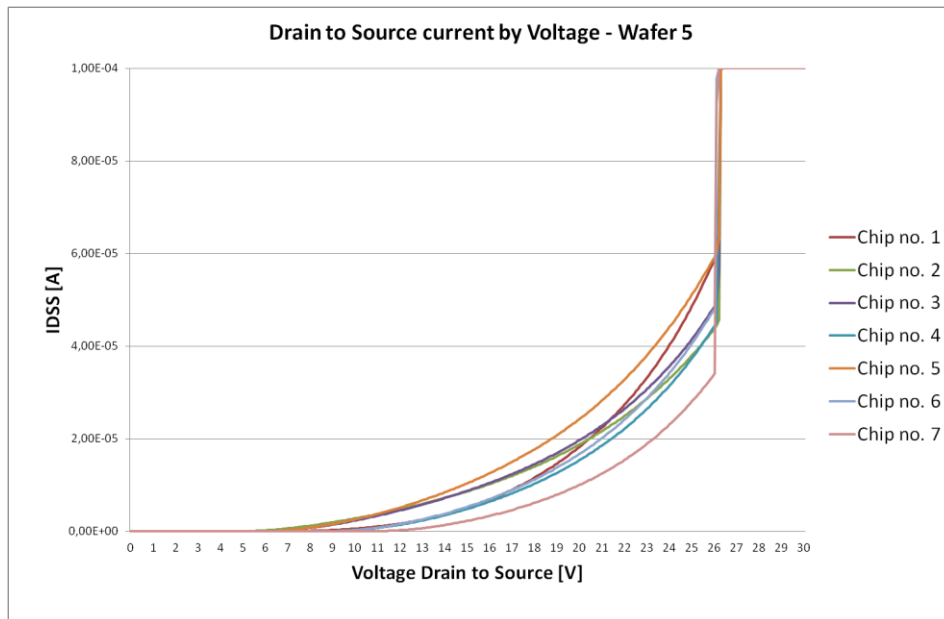


Fig. 2. IDSS leakage curves of Power MOSFET.

Back Side Photoemission (BS PEM).

On all transistors were noticed photoemission spots in region of active device area. It means that leakage current flows through active structure of the device and all kind of surface leakage current can be excluded.

Reverse process and Wright etch.

At investigated transistors were observed etching pits on silicon surface. Consequently, corresponding pictures of BS PEM and pictures of Wright etch were joined to one picture. These composed pictures showed overlap of etching pits and photoemission spots. Dislocations were localized at interface between N+ contact and P- channel. This result refer to dislocations like root cause of IDSS leakage. Dislocations growing from N+ source contact region reach P- channel region and cause current leakage when depleted layer strikes some dislocation. This effect can be described as punch through breakdown induced by dislocations in N+ source region. [5] Results of BS PEM are at Fig. 3. This figure shows transistor cell structure with emission spots.

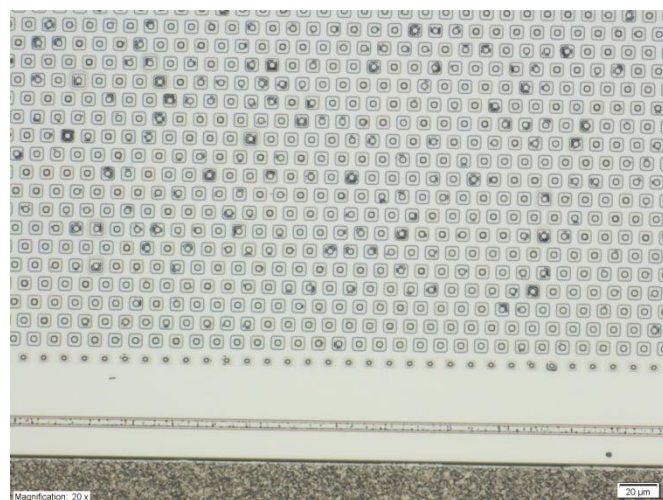


Fig. 3. BS PEM and Wright etch results showing dislocations at N+ source contact and P- channel region.

Conclusion

Drain to source leakage current (IDSS) of Power MOSFET was investigated. Curve trace measurement showed parabolic shape of leakage current. Value of leakage current was sufficiently low for Drain to Source voltage from zero to approximately half of breakdown voltage i.e. transistors were not leaky for low voltage. The leakage current increased with increasing Drain to Source voltage for voltage approaching breakdown value. Shape of the curve refers to transistor channel shortening. Back Side Photoemission and Wright etch determined that root cause of IDSS leakage current are dislocations growing from N+ source region to P- channel region. This dislocations cause punch through breakdown when depleted layer at PN junction strikes some dislocation.

References:

- [1] J.P. Stengl, J. Tihanyi: Power MOSFET, 1992, 23 - 3.
- [2] R. Locher: Introduction to Power MOSFETs and their Applications, Fairchild Semiconductor, 1998, www.fairchildsemi.com/an/AN/AN-558.pdf
- [3] K.S. Oh: MOSFET basics, Fairchild Semiconductor, 2010, www.fairchildsemi.com/an/AN/AN-9010.pdf
- [4] F. Siegelin, A. Stuffer, Dislocation related Leakage in Advanced CMOS devices, Proceedings of the 31 International Symposium for Testing and Failure Analysis, 2005.
- [5] G. Chang, R. Ai, H-D Chiou, Defects Induced by Arsenic Ion Implantation and Thin Film-Edge Stresses, Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices, 1997.

Acknowledgement

Author would like to thank all staff of The Department of Solid State Engineering, FNSPE, CTU in Prague, Czech Republic for their continual support.

Nízkoteplotní zpožděná rekombinace ve scintilačních materiálech

Z. Dočekalová¹, E. Mihóková²

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

²Oddělení optických materiálů, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstrakt

Jednou z nejdůležitějších vlastností scintilačních detektorů je rychlost jejich odezvy. Kromě promptní deexcitace luminiscenčního centra však ve scintilátorech dochází také k deexcitaci zpožděné termální ionizací excitovaných elektronů a jejich dočasným záchytem v pastech v zakázaném pásu hostujícího materiálu. Experiment ukazuje, že zpožděná rekombinace má navíc teplotně nezávislou složku, která nemůže být vysvětlena termální ionizací. Mohla by být důsledkem kvantového tunelování mezi luminiscenčním centrem a blízkou pastí. Navržený jednoduchý 1D model založený na procesu takového tunelování poskytuje při realistických vstupních parametrech několikařádkové zpoždění luminiscenčního dosvitu tak, jak se pozoruje v experimentu. Tím potvrzuje hypotézu o původu teplotně nezávislé složky zpožděné rekombinace v důsledku tunelování.

Klíčová slova: scintilátor; luminiscence; oxidy; kvantové tunelování

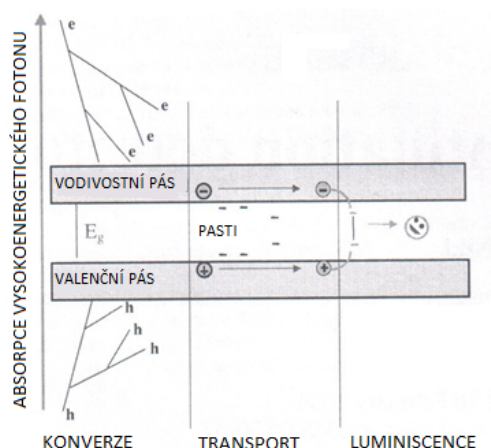
Úvod

Scintilační detektory nacházejí uplatnění v mnoha různých odvětvích a nároky na parametry detektorů, obzvláště na rychlost odezvy, neustále rostou. Je známo, že rychlost odezvy snižuje termální ionizace elektronu (díry) z excitovaného stavu luminiscenčního centra do vodivostního (valenčního) pásu, kde může volně migrovat. Pomalé komponenty dosvitu mají ale konstantní nenulovou hodnotu i při nízkých teplotách, kde termální ionizaci již nelze očekávat. Bude tedy existovat další, teplotně nezávislý efekt ovlivňující rychlost odezvy.

Scintilace je fyzikální děj, při kterém se jedna vysokoenergetická nabitá částice nebo foton přemění ve velké množství nízkoenergetických fotonů [1]. Tento proces má tři fáze (obr. 1). V první fázi, konverzi, dochází k absorpci ionizujícího záření a vzniku primárních elektronů a děr. Ty se následně fotoefektem a Comptonovým rozptylem transformují v sekundární elektrony a díry, fotony a kvazičásticové excitace, jako jsou fonony, polarony a excitony. Takto vzniklé elektrony a díry se poté termalizují. V druhé fázi dochází k transportu elektronů a děr na luminiscenční centra, která jsou tak excitována. Částice se mohou cestou zpozdít dočasným záchytem v pastech v zakázaném pásu. Třetí fází je rekombinace elektron–děrového páru na luminiscenčním centru za emise scintilačního záření.

Teorie a experiment

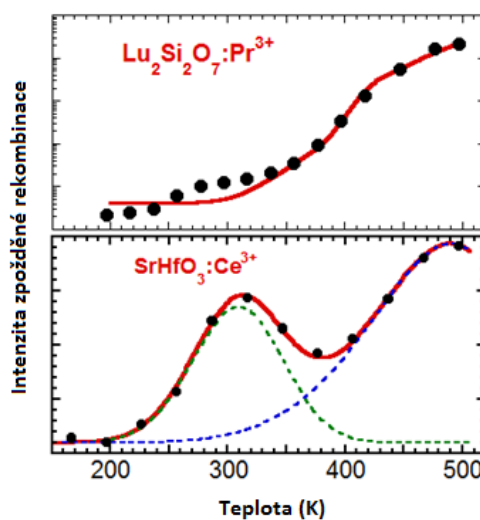
V zakázaném pásu scintilačního materiálu se nachází lokalizované hladiny luminiscenčního centra (např. Ce^{3+}) a pastí. Je-li takováto struktura ozářena např. UV zářením o vhodné vlnové délce, je luminiscenční centrum excitováno. Odtud se může ihned (promptně) vrátit do základního stavu za emise fotonu, což jsou (v případě Ce^{3+}) doby řádově 10 ns. Je-li ovšem



Obrázek 1: Schema průběhu scintilace.

okolní teplota dostačující, může být elektron (díra) termálně vyexcitován do vodivostního (valenčního) pásu, kde se volně pohybuje, je opětovně zachycován v pastech a následně se opět dostane na luminiscenční centrum, kde rekombinuje se zpožděním. Tyto fotony tvoří pomalé komponenty luminiscenčního dosvitu a přispívají ke *zpožděné rekombinaci*.

Zpožděná rekombinace vzniklá termální ionizací se měří jako pomalá složka v dosvitu fotoluminiscence, buzení je tedy světelné [2]. Vzorek je zahříván, aby se vyprázdnily mělké pasti. Až se teplota ustálí na požadované hodnotě, je excitován Xe-pulzní lampou. Excitační puls se opakuje po určitém časovém okně (10 ms), dosvitový signál se sbírá v rozšířeném časovém okně (10 min). Z každého okna se odečte pozadí a kanály obsahující



Obrázek 2: Teplotní závislost intenzity zpožděné rekombinace. Puntíky jsou experimentální data, čáry představují fit modelu I_{DR} (viz. text) na experimentální data. Podle [2, 3].

puls a promptní rekombinaci. Dosvit se zintegruje v časovém intervalu odpovídajícím délce měření, čímž se získá intenzita zpožděné rekombinace při dané teplotě. Postup se zopakuje pro různé teploty a výsledkem je teplotní závislost intenzity zpožděné rekombinace (obr. 2).

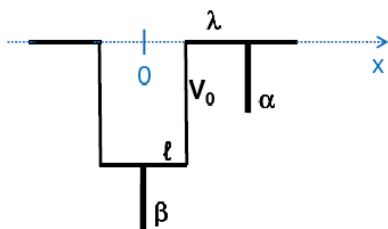
Pro interpretaci této závislosti byl navržen model tepelné aktivace elektronů zohledňující roli pastí [2, 3].

$$I_{DR}(T) = we^{-\frac{E_{ion}}{kT}} \int_0^{\infty} dE p(E) \int_{t_b}^{t_e} dt \frac{1}{\tau(E)} e^{-\frac{t}{\tau(E)}} \quad (1)$$

V rovnici (1) je w předexponenciální faktor, E_{ion} ionizační energie, k Boltzmannova konstanta, T teplota, $p(E)$ je distribuční funkce pastí, E hloubka pastí, $\tau(E)$ je relaxační doba pasti a t_b a t_e jsou počátek a konec časového okna měření.

Jde o boltzmannovskou závislost (předintegrální faktor), zastupující část nosičů náboje termálně ionizovaných, modulovanou jejich záchytem v pastech (druhá část), vyjadřující podíl nosičů zachycených a opět uvolněných z pastí v časovém intervalu experimentu. Nízkoteplotní limita intenzity I_{DR} v (1) je nula. Experiment však ukazuje nenulovou intenzitu i za teplot, kde už neočekáváme žádný měřitelný příspěvek z teplotní ionizace. Tato nízkoteplotní složka zpožděné rekombinace se zdá být teplotně nezávislá [4]. Fit na obr. 2 je tedy doplněn o aditivní konstantu, která ale nemůže být vysvětlena tepelnou aktivací.

Vhodným vysvětlením původu nízkoteplotní složky zpožděné rekombinace se zdá být kvantové tunelování [5] mezi luminiscenčním centrem a pastí. Excitovaný elektron, který při nízké teplotě nemůže být tepelně aktivován, bude tunelovat do blízké pasti, kde ztratí část své energie, poté bude tunelovat zpět a teprve pak zářivě rekombinovat. Otázkou je, zda toto způsobí dostatečné zpomalení zářivé rekombinace, které se pozoruje v experimentu.



Obrázek 3: Potenciál 1D modelu nízkoteplotní zpožděné rekombinace.

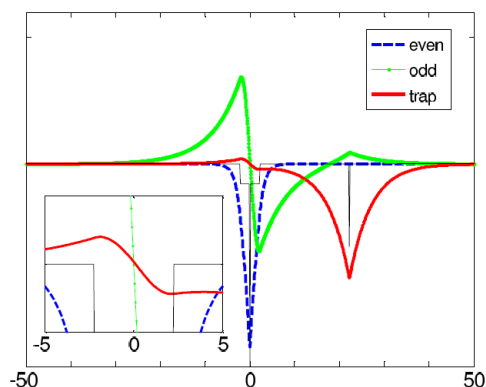
Podle toho byl navržen 1D model s potenciálem na obr. 3. Luminiscenční centrum je modelováno pravoúhloú potenciálovou jámou s bodovou interakcí, past druhou bodovou interakcí. Tvar potenciálu je dán těmito parametry: β je síla δ -interakce luminiscenčního centra, V_0 je hloubka jeho potenciálové jámy a ℓ je její šířka, α je síla δ -interakce pasti a λ je vzdálenost pasti od okraje luminiscenčního centra. Příslušný Hamiltonián má tvar:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta\delta(x) - V_0\theta(\ell - |x|) - \alpha\delta(x - \ell - \lambda), \quad (2)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta a m je hmotnost elektronu. Prvním úkolem je najít vlastní stavy hamiltoniánu (2).

K tomu byl použit program Matlab a metoda 1D sítí. Pro tři stavy (základní, excitovaný, past) byly vybrány tři vlastní funkce hamiltoniánu náležející nejmenším hodnotám energie. Danému stavu přiřadíme vlnovou funkci podle následujících pravidel. Vlnová funkce pasti ψ_t bude ta s nejvyšší střední hodnotou polohy $\langle \psi | x | \psi \rangle$, ze zbylých dvou je základnímu stavu přiřazena vlnová funkce ψ_g odpovídající nižší energii a excitovanému stavu ta vyšší (ψ_e).

Dalším úkolem je stanovit pravděpodobnost, se kterou bude elektron z pasti tunelovat zpět na luminiscenční (rekombinační) centrum a tam rekombinovat. Tunelování v jazyce kvantové fyziky znamená, že elektron, který se s největší pravděpodobností nachází v pasti, má v oblasti luminiscenčního centra nenulovou hodnotu vlnové funkce. Povolené přechody mezi stavy jsou dány výběrovými pravidly, v 1D případě se redukují na změnu parity vlnové funkce. Má-li základní stav sudou vlnovou funkci, excitovaný stav bude lichý. Po vlnové funkci pasti tedy požadujeme, aby měla v oblasti luminiscenčního centra nenulovou lichou složku (obr. 4). Velikost této liché složky určuje míru pravděpodobnosti tunelování.



Obrázek 4: Vlnové funkce elektronu v základním, excitovaném stavu a v pasti.

Vlastní dosvitová rychlost Γ_0 je dána pravděpodobností přechodu mezi základním a excitovaným stavem za vzniku fotonu

$$\Gamma_0 = C |\langle \psi_g \psi_\gamma | a^\dagger x | \psi_e \rangle|^2. \quad (3)$$

Dosvitovou rychlost Γ v případě tunelování určuje rychlost Γ_0 modifikována dvěma faktory

$$\Gamma = R G \Gamma_0. \quad (4)$$

R je redukční faktor. Nepřecházíme totiž z vlnové funkce excitovaného stavu, ale z liché složky vlnové funkce pasti v oblasti luminiscenčního centra. Redukční faktor je určen pravděpodobností výskytu elektronu v oblasti iontu daná lichou složkou vlnové funkce:

$$R = \int_{\text{oblast iontu}} \left| \frac{1}{2} (\psi_t(x) - \psi_t(-x)) \right|^2 dx. \quad (5)$$

Druhá korekce v (4), geometrický faktor G , má za úkol korigovat 1D model na 3D skutečnost, kde se může vlnová funkce rozplývat všemi směry, tedy kde je tunelování méně efektivní.

$$G = \frac{\pi \ell^2}{4\pi(\ell + \lambda)^2} \quad (6)$$

Numerické výpočty a diskuze

Vstupní a výstupní parametry modelu jsou shrnuty v tab. 1:

Tabulka 1: Vstupní a výstupní parametry modelu.

Rozsah	R	50
Dělení intervalu	dx	0.001
Šířka LC	ℓ	1.9 Å
Hloubka LC	V_0	2.95 eV
Síla interakce LC	β	3.6 eV
Vzdálenost pasti od LC	λ	proměnný
Síla pasti	α	proměnný
Energie základního stavu	$\Delta E = E_e - E_g $	3 až 4 eV
Energie pasti	$\Delta \varepsilon = E_e - E_t $	$\sim 10^{-2}$ eV
Rychlostní faktor	f	$\sim 10^{-8}$ až 10^{-5}
Dosvitová doba	τ	$\sim 10^0$ až 10^{-3}

Rozsah a dělení intervalu byly zafixovány tak, aby dělení bylo dostatečné a rozsah dost široký i pro vzdálenější pasti. Hodnota ℓ je dána iontovým poloměrem Ce^{3+} . Hloubka a síla interakce luminiscenčního centra ovlivňuje pouze energii základního stavu. Proměnnými parametry bude vzdálenost luminiscenčního centra a pasti a síla pasti.

Chceme, aby rozdíl energie základního a excitovaného stavu ΔE byl mezi 3 a 4 eV (Ce^{3+} v oxidových maticích), aby hloubka pasti vůči excitovanému stavu $\Delta \varepsilon$ byla v řádu 10^{-2} eV, rychlostní faktor f v řádech 10^{-8} až 10^{-5} s^{-1} a doba dosvitu v řádech 10^0 až 10^{-3} s .

Pro zjednodušení zápisu výsledků byly vytvořeny kategorie, uvedené v tab 2.

Tabulka 2: Kategorie třídění výsledků numerických výpočtů.

	J	H	F	D	B
$f < \dots [\text{s}^{-1}]$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$\tau > \dots [\text{s}]$	0.1	0.5	1	5	10
$\Delta \varepsilon < \dots [\text{eV}]$	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	O	N	M	L	K
$f < \dots [\text{s}^{-1}]$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\tau > \dots [\text{s}]$	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05
$\Delta \varepsilon < \dots [\text{eV}]$	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

V tab. 3 jsou shrnuty výsledky numerických výpočtů. V prvním sloupci jsou hodnoty síly pasti α , v těle tabulky intervaly vzdálenosti pasti a luminiscenčního centra λ tak, aby výstupní parametry spadaly do dané kategorie nadepsané nad sloupcem, a v posledním sloupci je interval $\Delta \varepsilon$ příslušející dané hodnotě α a intervalu λ pro daný řádek. Výpočty byly prováděny pro hodnoty λ do 30, uvažovat tunelování do vzdálenější pasti je nerealistické.

Z vývoje v řádcích, tedy při konstantní síle pasti, je patrné, že s rostoucí vzdáleností

Tabulka 3: Výsledky numerických výpočtů

$\alpha =$	J	H	F	D	B	$\Delta\varepsilon$ [eV]
1.62	$\langle 18.70; 21.82 \rangle$	$\langle 21.83; 23.19 \rangle$	$\langle 23.20; 26.41 \rangle$	$\langle 26.42; 27.81 \rangle$	$\langle 27.82; \dots \rangle$	$\langle 0.150; 0.147 \rangle$
1.61	$\langle 18.81; 21.93 \rangle$	$\langle 21.94; 23.32 \rangle$	$\langle 23.33; 26.56 \rangle$	$\langle 26.57; 27.97 \rangle$	$\langle 27.98; \dots \rangle$	$\langle 0.148; 0.145 \rangle$
1.60	$\langle 18.91; 22.06 \rangle$	$\langle 22.07; 23.45 \rangle$	$\langle 23.46; 26.71 \rangle$	$\langle 26.72; 28.13 \rangle$	$\langle 28.14; \dots \rangle$	$\langle 0.146; 0.142 \rangle$
1.56	$\langle 19.34; 22.57 \rangle$	$\langle 22.58; 23.99 \rangle$	$\langle 24.00; 27.33 \rangle$	$\langle 27.34; 28.78 \rangle$	$\langle 28.79; \dots \rangle$	$\langle 0.137; 0.134 \rangle$
1.52	$\langle 19.79; 23.14 \rangle$	$\langle 23.15; 24.56 \rangle$	$\langle 24.57; 27.98 \rangle$	$\langle 27.99; 29.48 \rangle$	$\langle 29.49; \dots \rangle$	$\langle 0.129; 0.126 \rangle$
1.48	$\langle 20.27; 23.67 \rangle$	$\langle 23.68; 25.16 \rangle$	$\langle 25.17; 28.68 \rangle$	$\langle 28.69; \dots \rangle$	–	$\langle 0.121; 0.118 \rangle$
1.44	$\langle 20.77; 24.27 \rangle$	$\langle 24.28; 25.80 \rangle$	$\langle 25.81; 29.41 \rangle$	$\langle 29.42; \dots \rangle$	–	$\langle 0.113; 0.111 \rangle$
1.40	$\langle 21.31; 24.90 \rangle$	$\langle 24.91; 26.48 \rangle$	$\langle 26.49; \dots \rangle$	–	–	$\langle 0.105; 0.103 \rangle$
1.39	$\langle 21.45; 25.07 \rangle$	$\langle 25.08; 26.65 \rangle$	$\langle 26.66; \dots \rangle$	–	–	$\langle 0.103; 0.101 \rangle$
1.38	$\langle 21.59; 25.23 \rangle$	$\langle 25.24; 26.83 \rangle$	$\langle 26.84; \dots \rangle$	–	–	$\langle 0.102; 0.099 \rangle$
$\alpha =$	O	N	M	L	K	$\Delta\varepsilon$ [eV]
1.36	–	–	–	$\langle 18.65; 20.30 \rangle$	$\langle 20.31; 21.87 \rangle$	$\langle 0.100; 0.096 \rangle$
1.34	–	–	$\langle 15.45; 16.95 \rangle$	$\langle 16.96; 20.58 \rangle$	$\langle 20.59; 22.17 \rangle$	$\langle 0.100; 0.092 \rangle$
1.30	–	$\langle 12.91; 15.84 \rangle$	$\langle 15.85; 17.42 \rangle$	$\langle 17.43; 21.16 \rangle$	$\langle 21.17; 22.80 \rangle$	$\langle 0.100; 0.085 \rangle$
1.26	$\langle 11.11; 12.56 \rangle$	$\langle 12.57; 16.30 \rangle$	$\langle 16.31; 17.93 \rangle$	$\langle 17.94; 21.78 \rangle$	$\langle 21.79; 23.47 \rangle$	$\langle 0.100; 0.079 \rangle$
1.22	$\langle 11.28; 12.92 \rangle$	$\langle 12.93; 16.79 \rangle$	$\langle 16.80; 18.47 \rangle$	$\langle 18.48; 22.46 \rangle$	$\langle 22.47; 24.20 \rangle$	$\langle 0.094; 0.072 \rangle$
1.18	$\langle 11.59; 13.30 \rangle$	$\langle 13.31; 17.32 \rangle$	$\langle 17.33; 19.07 \rangle$	$\langle 19.08; 23.18 \rangle$	$\langle 23.19; 24.99 \rangle$	$\langle 0.087; 0.066 \rangle$
1.14	$\langle 11.94; 13.72 \rangle$	$\langle 13.73; 17.90 \rangle$	$\langle 17.91; 19.71 \rangle$	$\langle 19.72; 23.97 \rangle$	$\langle 23.98; 25.84 \rangle$	$\langle 0.081; 0.060 \rangle$

pasti roste dosvitový čas, což souvisí s nižší pravděpodobností protunelování elektronu z pasti na luminiscenční centrum. Z vývoje ve sloupcích je zase patrné, že aby se výstupní parametry udržely ve stejné kategorii, tedy stejném sloupci, musí s rostoucí silou pasti růst také vzdálenost. Tento trend je logický. Čím silnější, tedy hlubší, jak je vidět porovnáním prvního a posledního sloupce, past bude, tím dál musí být, aby pravděpodobnost tunelování zůstala stejná. Zde je vidět, že pro realistické vstupní parametry, tedy nepříliš vzdálená past ($\lambda \simeq 15 \text{ \AA}$), vychází dostatečné několikařádové zpoždění luminiscenčního záření.

Závěr

Obsahem práce jsou numerické výsledky 1D modelu nízkoteplotní zpožděné rekombinace, jehož cílem bylo overit hypotézu kvantového tunelování mezi luminiscenčním centrem a blízkou pastí. Experimentálně byla tato hypotéza na několika materiálech potvrzena, jelikož je pozorována nenulová, prakticky konstantní, složka pomalého luminiscenčního dosvitu i při teplotách, kdy nelze počítat se zpožděním vlivem termální ionizace. Teplotní nezávislost signálu je charakteristická pro kvantové tunelování. Numerické výpočty uvedené v této práci ukazují, že k řádově stejnému zpoždění rekombinace, jaké je experimentálně pozorováno, dojde i vhodnou realistickou volbou vstupních parametrů modelu. Jinými slovy tedy potvrzují i z teoretického hlediska, že zpoždění rekombinace pozorované v mnoha scintilačních materiálech za nízkých teplot je důsledkem kvantového tunelování mezi luminiscenčním centrem a blízkou pastí.

Reference

- [1] M. Nikl: Scintillation detectors for X-rays, Meas. Sci. Technol.17, 2006, R37 – R54

- [2] M. Fasoli, A. Vedda, E. Mihóková, M. Nikl: Optical methods for the evaluation of the thermal ionization barrier of lanthanide excited states in luminescent material, *Phys. Rev. B* 85, 2012, 085127
- [3] E. Mihóková, V. Jarý, L. S. Schulman, M. Nikl: Delayed recombination and excited state ionization of Ce^{3+} activator in the SrHfO_3 host, *Phys. Stat. Sol. RRL* 7, 2013, 228 – 231
- [4] H. Feng, V. Jarý, E. Mihóková, D. Ding, M. Nikl, G. Ren, H. Li, S. Pan, A. Beitlerova, R. Kucerkova: Temperature dependence of luminescence characteristic of $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ scintillator grown by the Czochralski method, *J. Appl. Phys.* 108, 2010, 033519
- [5] E. Mihóková, L. S. Schulman, V. Jarý, Z. Dočekalová, M. Nikl: Quantum tunneling and low temperature delayed recombination in scintillating materials, *Chem. Phys. Let.* 578, 2013, 66 – 69

LUMINESCENCE OF QUANTUM DOT HETEROSTRUCTURES IN APPLIED ELECTRIC FIELD

Jana Kubištová^{1,2}, Markéta Zíková², Karla Kuldová², Jiří Pangrác², Alice Hospodková²,
Eduard Hulicius², O. Petříček², and Jiří Oswald²

¹Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Physics and Physical
Engineering, Czech Technical University in Prague

²Institute of Physics AS CR, v.v.i.

Abstract

In this work, photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) of samples with InAs/GaAs quantum dots were measured with electric voltage or current applied on the structure. The EL structures emitting at 1300 nm were prepared by using n-type substrate. By applying the electric voltage in reverse bias on the sample, the evinced PL may be switched off - it decreases rapidly with the applied voltage and is negligible at about 10 V. Such structures which PL intensity is tunable by applied voltage have a broad spectrum of applications in optoelectronics.

Key words: quantum dot, InAs/GaAs, GaAsSb, luminescence

1 Introduction

The InAs quantum dots (QDs) embedded into the GaAs matrix are very promising in extending the operating wavelength of optoelectronic devices towards the telecommunication bands (1.3 and 1.55 μm). This is enabled by the optimal rate of InAs and GaAs lattice constants (7% difference), which induces strain into the structure and increases the InAs band gap up to the energy corresponding to the energy of the telecommunication band. It is desirable to create large QDs because of smaller distance of the electron and hole ground state energies. That can be achieved by covering the QDs by a GaAsSb strain reducing layer (SRL) which conserves the size and shape of QDs, decreases the strain in the structure and the barrier between QDs and GaAs cover layer and therefore red shifts the emission wavelength. When the substrate is n-doped and cover layer p-doped or vice versa, the electric field can be applied on the structure and its PL or EL characteristic is changed. By measuring the volt-ampere characteristics of the sample and the PL or EL dependence on the electric voltage or current, the influence of the structure composition on the optoelectronic features is investigated and the composition is optimized for its possible utilization in novel optoelectronic devices.

2 The Quantum Dots

The QDs are objects that are in all three dimensions reduced to the de Broglie wavelength of a charge carrier [1]. This restriction has several advantages: first, the structure consists of a relative small number of atoms (about 10^4), which causes the localization of electrons and holes on discrete energy levels like in an atom; and second, the structure is still large enough (has a large volume density) to keep the charge carriers localized in the QD. Compared to

3D objects, the QDs' emission spectrum is blueshifted, luminescence at room temperatures is achievable and the emission and excitation spectra are extended. Together with high thermal stability (caused by the discreteness of energy levels) it makes QDs promising candidates for several energetic devices.

Binding the carriers inside a QD is achieved by combining semiconductor materials with different band gaps; the material with narrower band gap act as a quantum well for the charge carriers. The minimal size of a spherical QD is given by its capability to bind one electron - this is determined by the band offset of the active layer material and the adjacent materials. According to [2], the minimal QD diameter is

$$D_{min} = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2m_{ef}\Delta E_c}},$$

where ΔE_c is the conduction band offset (confinement potential). For the InAs QDs surrounded by GaAs, the ΔE_c ¹ is approximately 0.4 eV, and therefore the minimal QD diameter is 3.5 nm. In such small QDs, the separation between the barrier energy and the electron energy level is low; the depletion of carriers out of the QDs increases with increasing temperature. The maximal QD size is given by the presence of quantum size effect - sufficient distance between energy levels, which increases proportionally to the intended temperature of using QD devices and decreases with growing QD size. In large objects, the conduction band levels transitions may be realized by phonons, which destroys the 0D effect [4]. On the other hand, large QDs have lower energy of the ground state of electrons and holes and so the ground state luminescence is red shifted towards the telecommunication band.

Uniformity of QD structural parameters like size, shape and chemical composition is an important issue for QD based devices. In single QD devices, the uniformity is necessary for the system reproducibility and in devices using a QD ensemble, like a QD laser, it decreases the inhomogeneous broadening of QD ensemble luminescence. To overcome the losses in a QD laser and obtain a required performance, there has to be a minimal number of QDs in a given volume of the active region [2].

3 Experimental

3.1 Preparation of the QD structure

The QDs samples were prepared by the bottom-up method by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy (LP MOVPE) in AIXTRON 200 at Stranski-Krastanow growth mode on semiinsulating (100) GaAs substrates. The total pressure while growth was 70 hPa and the total flow of the carrier gas H₂ enriched with precursors was 8 slpm.

First, the semiinsulating GaAs substrate is placed into the reactor and the thin surface oxide layer is removed at 700°C under arsine flow; the high temperature also equalizes the surface inhomogeneity. Then two GaAs buffer layers are deposited on the substrate to improve its quality and to prevent the spread of dislocations. To create samples with inbuilt electric field, the substrate doped by Si (n-type) is used, another n-type layer is applied between the buffer layers and InAs, and a p-type layer (doped by Zn) is inserted into the GaAs cover layer (or vice versa).

¹Conduction band offset of a strained material was computed by nextnano++ [3].

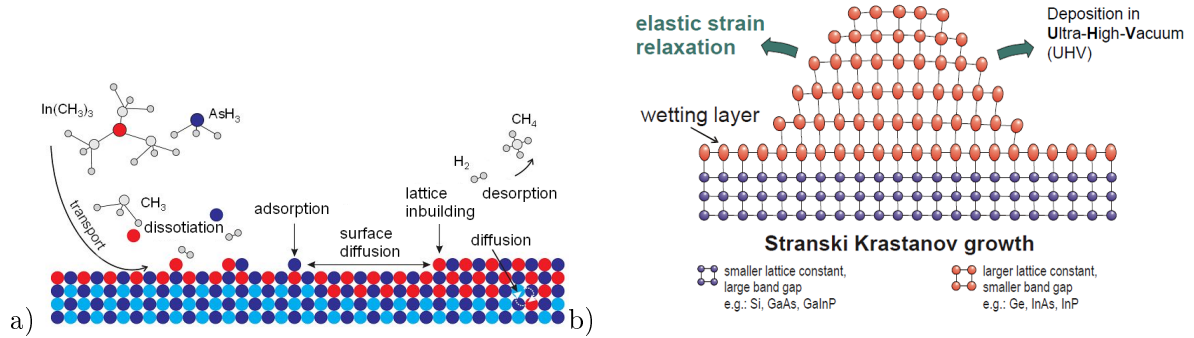


Figure 1: a) Processes occurring by the surface during the epitaxial growth resulting in the formation of QDs [7]. b) The Stranski-Krastanow growth of one QD [7].

The InAs is deposited at 510 °C to the thickness 1.8-2.3 monolayers, this process is observed by reflectance anisotropy spectroscopy measurement, and then the growth is interrupted for about 15 s to reach the equilibrium state, which leads to the QD formation as the consequence of strain relaxation (the lattice parameter of InAs is about 7% larger than of GaAs). Due to the constraint of crystal lattice continuity, the InAs interatomic distances in the (100) plane copy the GaAs structure, which is compensated by the perpendicular elongation of InAs unit-cell. Such a deformation leads to changes in the band structure, i.e. to shift of the conduction and valence band extrema. In terms of relative lattice constant difference, it was found that 0.1 % lattice mismatch corresponds to an energy shift of approximately 10 meV and emission wavelength shift of about 30 nm [5].

Usually, the InAs QDs have a semi-lens shape with a mean base size of 20-30 nm and height of 5-8 nm. Under the QDs, there remains an InAs monolayer (called wetting layer) due to the Stranski-Krastanow growth mode.

After the growth, the QDs have to be covered, because the free surface acts as a structure disorder and deteriorates the luminescence properties; the covering is also necessary for technical application [6]. To improve the structure quality, the QDs are first covered by a strain reducing layer (SRL, 5-10 nm thick) and then by the GaAs capping layer.

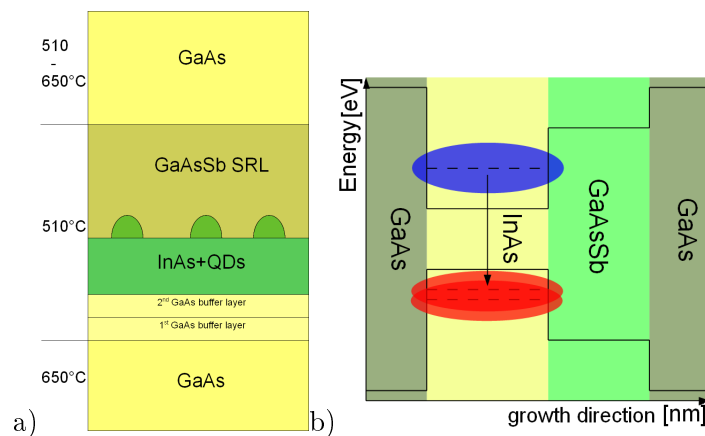


Figure 2: a) Scheme of a QD sample growth and composition. b) Band structure of the same QD sample.

If covered only by GaAs, the QDs are shrunk, In atoms cumulate at the base of the QD and the luminescence moves to higher energies. Inserting the SRL avoids the dissolution of QDs, reduces the strain in QDs and conserves their size, decreases the barrier energy for electrons and holes and modifies the confinement potential [8], which shifts the PL to longer wavelengths. It also provides a high enough barrier for electrons preserving values of the difference between the energy of the ground state emission and that of the first excited state and decreases the full width at half maximum of PL peaks.

4 Results and Discussion

In this section, PL and EL of several QD samples with different intrinsic layer thickness and SRL parameters are compared while the electric voltage or current is applied on the structure. Every time, two samples were prepared under the same growth conditions, one has a conductive substrate (for EL measurements) and one has a semiinsulating substrate and doped buffer layers (for PL).

Table 1: *Parameters of measured QD samples.*

sample	substrate	IL*	T*	QD GT*	H ₂ /TMIn flow	SRL	Sb in SRL
1	p-type	115 nm	510 °C	40 s	110 ml/min	10 nm	15 %
2	n-type	270 nm	510 °C	40 s	110 ml/min	5 nm	20 %
3	p-type	55 nm	510 °C	40 s	110 ml/min	10 nm	20 %

* IL = intrinsic layer width, T = QD growth temperature, GT = growth time

For sample 1, the dependence of PL on electric current was measured in two positions on the sample (A, C) and then the PL intensity at the wavelength corresponding to the PL maximum was measured for different electric voltage applied. The course of the current dependence in reverse bias is similar in both measured positions, the forward bias current dependence varies for different positions (Figure 3 a). In reverse voltage polarization, the PL intensity shrinks rapidly with higher voltage and is negligible for about -10 V, in forward bias the results are not consistent - in the position A, the PL is also switched off with high voltage applied, but in the position C, the PL intensity grows with growing electric voltage. This is in accordance with the dependence of PL intensity on current applied in forward bias which is increasing until about 11 mA, then its roughly constant (Figures 3 b, c). An explanation could be the inhomogeneity of the sample caused by different conditions of the precursors flow along the sample.

For sample 2, the PL spectra in applied electric field were measured. The voltage in forward bias does not have a significant influence on the PL course and intensity, while in reverse bias the intensity decreases, especially for higher voltage (this goes for both measured positions A and C on the sample). The EL was only measurable for this PIN structure (n-type substrate), its intensity in both positions² grows with growing applied current (Figure 3 e and f). In position A (Figure 3 e), the PL and EL peak at about 980 nm is a consequence of luminescence from the InAs wetting layer, and the peak at 1100 nm probably belongs to higher excited state luminescence of QDs.

²The positions A and C for PL measurements are different than A and C for EL measurements, because the structures are grown of different type of substrate. In spite of that, there is a correlation between A and C positions on both samples - they have similar position towards the gas flow.

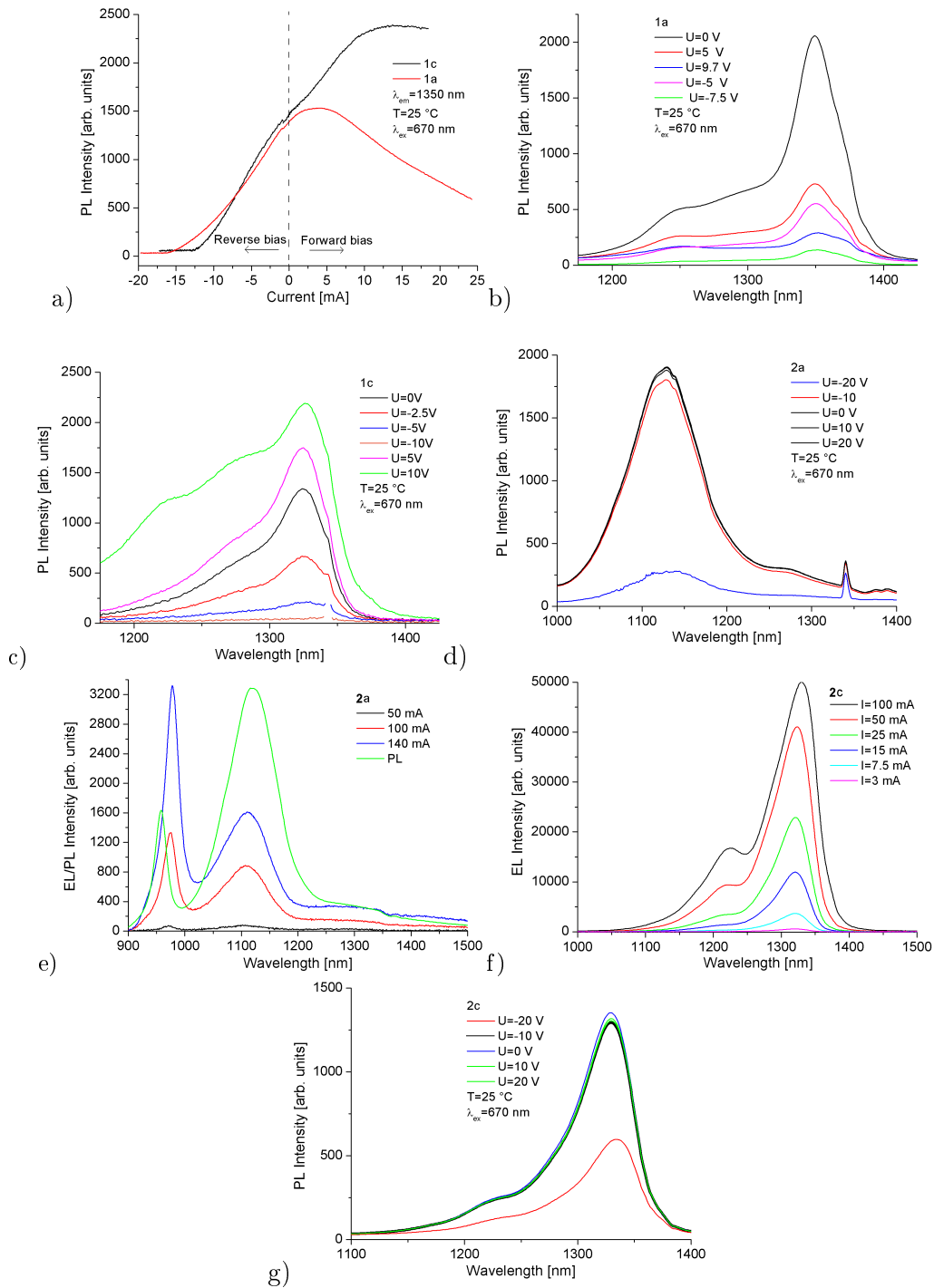


Figure 3: Sample 1 - PL intensity dependence on electric current in positions A, C (Figure a) for constant emission wavelength, and PL spectra with voltage applied on the sample contacts in reverse and forward bias (Figures b, c). Sample 2 - PL spectra in positions A and C with voltage applied on the sample contacts, and EL spectra in the same positions for applied electric current (Figures d, e, f, g).

PL spectra of sample 3 were measured for applied electric field in one position C only. In reverse bias, the trend remains similar, which means the PL intensity shrinks with higher

applied voltage. In forward bias, the PL intensity grows with higher voltage, which corresponds to the characteristics of sample 1 in position C. The PL decrease is more pronounced than the increase for the same value of the voltage but with opposite polarity. Furthermore, in the forward bias the PL maximum of QD ground state increases very slightly, but the first excited state PL maximum increases noticeably.

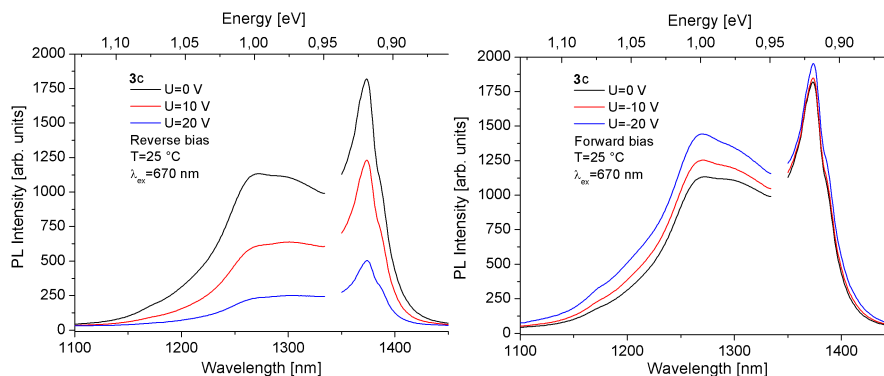


Figure 4: *Sample 3 - PL spectra with applied electric voltage in position C for different electric current.*

5 Conclusions

In this work, the influence of applying electric voltage and current on the luminescence of QD samples was studied. The EL devices emitting at 1300 nm were prepared, the EL was measurable only for samples with n-type substrate. Applying the electric voltage in forward or reverse bias on the structure has different effect on the PL, depending on the position of the excitation beam on the sample. In reverse bias, the PL intensity decreases with growing voltage for all measured samples, while in forward bias the results are ambiguous. This is probably caused by the flow of precursors when the structure is grown. Anyway, the PL intensity can be strongly influenced by electric voltage; even switched off.

References

- [1] Pelant I., and Valenta J.: *Luminiscenční spektroskopie II*, Academia, Praha, 2010, pp 130-173.
- [2] Bimberg D., Grundmann M., and Ledentsov N. N., *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, ISBN 0 471 97388 2 (1999).
- [3] Nextnano semiconductor software solutions [online], nextnano++ - the next generation 3D nano device simulator [cited 30.3.2013], URL: <http://www.nextnano.com/nextnanoplus/index.htm>.
- [4] Starý J., and Hulicius E.: *Polovodičové lasery s kvantovými tečkami* [online], [cited 28.5.2012], richard-stary.wz.cz/fel/10/nse/lasers.pdf.
- [5] Leys M. R., *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy for the growth of III-V semiconductor structures*, De Lier, Akademisch Boekencentr., 158 pages, ISBN 90-72015-54-1 (1990).
- [6] Holý V., *Samospořádací procesy při růstu polovodičových tenkých vrstev*, Referáty, *Československý časopis pro fyziku*, year 2005, volume 55, number 2 (2005).
- [7] MOVPE LAB [online], In-situ growth monitoring, [cited 3.5.2013], http://www.fzu.cz/~movpe/lab_en.htm.
- [8] 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*, *App. Physics Letters* 97, 2010.

GaAsSb strain reducing layer covering InAs/GaAs quantum dots

M. Zíková^{1,2}, A. Hospodková¹, J. Pangrác¹, J. Oswald¹, J. Kubištová¹, E. Hulicius¹,
Ph. Komninou³, J. Kioseoglou³, F. Nikitis³

¹Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Czech Republic

² Department of Physical Electronics, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic

³Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Abstract

GaAsSb is often used as a capping material for InAs quantum dots (QDs) due to its suitable conduction band alignment and suppression of In segregation from QDs during the capping process. We have found out that during the GaAsSb layer growth, Sb atoms segregate above InAs QDs, which is proved by the AFM and HRTEM measurements. For higher amount of Sb in GaAsSb, the measured photoluminescence (PL) has longer wavelength, but if it is too high, the structure may become type II with decreased PL intensity. For thick GaAsSb layer, the PL intensity decreases, because only big QDs participate to the PL.

Key words: quantum dot; strain reducing layer; InAs; GaAsSb

Introduction

Covering InAs quantum dots by GaAsSb has many advantages that help to improve the structure parameters. First of all, the GaAsSb strain reducing layer (SRL) helps to suppress the In migration from InAs quantum dots (QDs), thus preserving their size and shape [1]. Then the lattice parameter of GaAsSb is more similar to the lattice constant of InAs in comparison with GaAs, which ensures the strain relaxation inside QDs, because the lattice mismatch is not so considerable as it would be for the InAs-GaAs interface. Depending on the amount of Sb in GaAsSb, the band alignment can be type I or type II; the change in transition is approximately for 14% of Sb [2]. In type II band alignment, electrons are confined in InAs QDs and holes in GaAsSb SRL. Sb atoms are large and thus the GaAsSb layer tends to form clusters with higher Sb content above InAs QDs in places where the GaAsSb lattice constant best matches the lattice constant of strained InAs QD [3]. All mentioned effects influence the resulting photoluminescence (PL), which is the most important yield from the structure.

Experimental

All samples were prepared by low pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP MOVPE) in AIXTRON 200 on semiinsulating (100) GaAs substrates using Stranski-Krastanow growth mode. As precursors for the chemical elements trimethylgallium (TMGa), triethylgallium (TEGa), trimethylindium (TMIn), arsine (AsH₃), tertiarybutylarsine (TBAs) and triethyl-

antimony (TESb) were used. The structures were grown at a total pressure of 7 kPa, the total flow rate through the reactor was 8 slpm. The growth temperature was 650°C for the first GaAs buffer layer (TMGa and AsH₃). Then the temperature was lowered to 510°C for the growth of the rest of the structure: second GaAs buffer layer (TEGa and TBAs), InAs QDs (TMIn and TBAs), GaAsSb layer (TEGa, TBAs and TESb) and GaAs capping layer (TEGa and TBAs). Reflectance anisotropy spectroscopy in situ measurement at 2.65 eV using EpiRAS 200 TT (LayTec) monitored the formation and development of InAs QDs, as well as the growth of GaAs and GaAsSb layers [4]. PL of QDs was excited by a semiconductor laser (670 nm) with the excitation power density from 0.15 to 10 Wcm⁻². PL was detected by a Ge detector using standard lock-in technique. All PL measurements were performed at room temperature.

Results/Discussion

a) Growth of GaAsSb layer

One of the most important properties of the GaAsSb SRL is the composition. The growth of GaAsSb layer is very difficult because of the behavior of the Sb atoms. While preparing the strained GaAsSb layer, the Sb atoms tend to float on the surface (this is also supported by higher temperature), which causes a gradation of GaAsSb SRL (this is used in the schematical drawings of band structures in Fig. 3 and Fig. 4). The Sb atoms are large and their higher content leads to a larger lattice constant of GaAsSb, which is more similar to the strained lattice constant of InAs on the QD apex. Thus the Sb atoms segregate around the top of QD to match the lattice constants the best. This assumption is supported by the AFM measurements (see Fig. 1); the higher the content of Sb in GaAsSb, the more significant Sb clustering more near to the QD apex. For higher Sb content, the segregation over the top of InAs QD is so strong that we should treat the structure more like two vertically correlated QDs - InAs and GaAsSb QDs, which was also revealed by the HRTEM measurement, see Fig. 2.

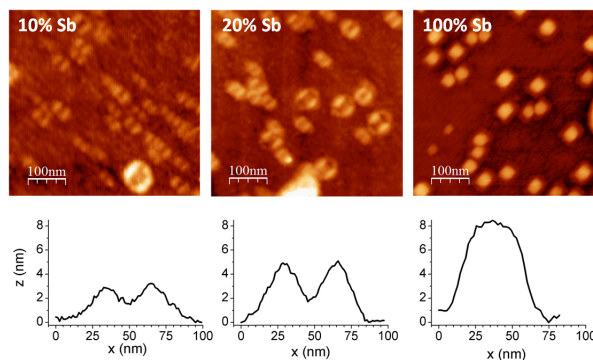


Figure 1: The AFM images of InAs QDs covered by GaAsSb SRL with different composition: 10%, 20% and 100% of Sb in GaAsSb, while 100% of Sb means GaSb. We can see from the profiles that for higher amount of Sb in GaAsSb SRL, the Sb atoms segregate closer to the QD apex due to the better match of the lattice constants.

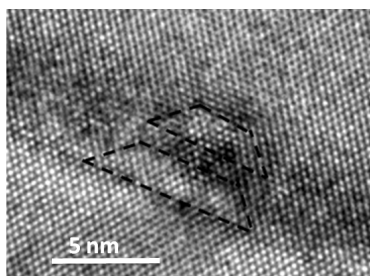


Figure 2: The HRTEM image of the InAs quantum dot (bottom trapezium) and GaAsSb cluster over the InAs (upper trapezium).

b) Influencing the type of heterostructure by SRL composition and thickness

The GaAsSb layer has a great advantage to influence the type of the heterostructure by various parameters - the required type depends on the application. If we would like to prepare a structure, which should serve as an emitter of light with the wavelength in the 1.3 or 1.55 μm region, we need to have type I heterostructure with red shifted photoluminescence, which is reachable for higher amount of Sb in the GaAsSb SRL. But on the contrary, the higher amount of Sb causes the preparation of type II heterostructure with spatially separated electrons and holes, which causes significant decrease of the PL intensity, so the problem is how to prepare structure with redshifted PL and remain in type I. If we would like to prepare a structure, which should be used as a detector or solar cell, it is more convenient to prepare type II heterostructure. In next paragraphs we will discuss the results for different GaAsSb layer composition and thickness.

The composition of GaAsSb layer influences the emitted wavelength and the type of heterostructure, which influences the PL intensity. We have prepared samples with various content of Sb from 0% to 30% of Sb. For high amount of the Sb in GaAsSb layer, the ground state PL is switched off, because the ground state energy level of holes is localized in the GaAsSb layer, so the recombination is hindered by the worse electron and hole wavefunctions overlap. The hole energy levels of excited states are in InAs QD as well as the electron energy levels, so the wavefunctions have better overlap and evince the PL. The measured PL spectra are shown in Fig. 3 together with the band structure showing the principle of switching off the ground state PL, because it is type II, while the excited states evince PL, because they are type I. The reason of drawing graded GaAsSb layer in the schematical band alignment is mentioned above.

Other possibility how to influence the PL is by the thickness of GaAsSb SRL. While growing thin GaAsSb layer, the hole ground states are more likely to stay in InAs QDs for wide range of QD sizes of the sample. But for thick GaAsSb layer, the localization of hole ground state is dependent on the size of InAs QD: for big QDs it is localized in InAs QDs, whilst for small QDs the hole ground state is localized in GaAsSb SRL thus creating a type II heterostructure with electrons in InAs QDs and holes in GaAsSb SRL, which causes rapid decrease of the PL intensity. Those assumptions are based on the schematical drawings in Fig. 4 on the left and proved by the PL measurements in Fig. 4 on the right.

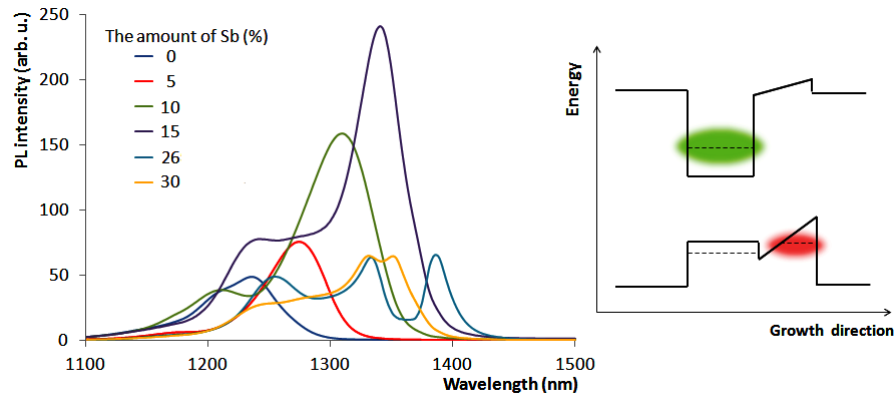


Figure 3: The dependence of PL on the amount of Sb in GaAsSb SRL. For higher content of Sb, the emitted light has longer wavelength, but for too high content (here 26% and 30%), the heterostructure becomes type II with switched off ground state PL - the peaks are originating in higher states, which can be type I again (the principle is shown in the figure of the type II band structure on the right).

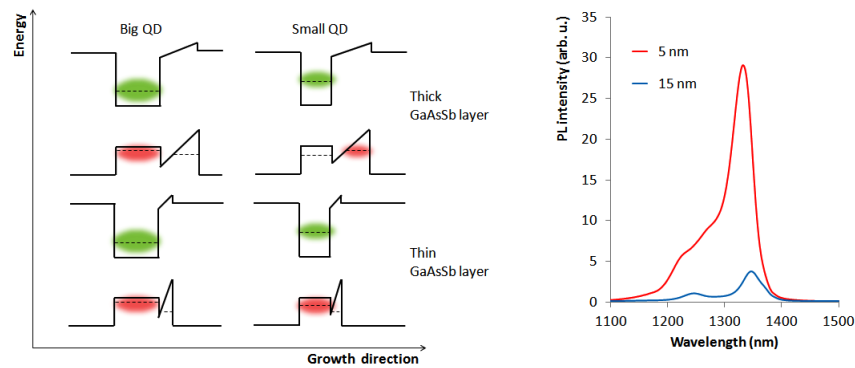


Figure 4: Schematical band alignments with different thicknesses of GaAsSb layer and two different sizes of QDs show that for thicker GaAsSb SRL only big QDs participate to the overall PL, which is proved in the PL spectra on the right side; red line shows the PL of QDs of all sizes - broad spectrum, on the contrary the blue line shows the PL of only a small group of big QDs emitting on longer wavelength.

Conclusions

The GaAsSb layer growth is difficult, because the Sb atoms tend to flow on the surface. For higher content of Sb in GaAsSb, the Sb atoms segregate closer to the InAs QD apex due to the strain and better match of the lattice constants, which was proved by the AFM and HRTEM measurements. Other parameters how to influence the structure are GaAsSb layer composition and thickness. For higher amount of Sb, the emitting PL is red shifted, but the structure may become type II, if the content is too high. From the PL spectra we know that for 15% the structure is still type I, for 26% and more it becomes type II. The

type of structure we would like to obtain depends on the device application, so both types I and II are of a great interest to research. At last we changed the GaAsSb SRL thickness. For 5 nm thick layer, the PL was gained from the QDs of all sizes, because they were all type I with intense PL. For 15 nm thick layer, the PL was evinced only by big QDs that emit on longer wavelength in comparison to smaller QDs and the PL intensity was strongly decreased by switched off PL of smaller QDs, which were type II.

References

- [1] A. Hospodková: Quantum Dots – A variety of New Applications, Rijeka: InTech open access, 2012, 27-46.
- [2] H. Y. Liu et al.: Název, Appl. Phys. Lett. 86, 2005, 143108-1.
- [3] M. Bozkurt, J. M. Ulloa, P. M. Koenraad: Název, Semicond. Sci. Technol. 26, 2011, 064007.
- [4] E. Hulcius et al., J. Cryst. Growth, 310 (2008), 2229

This work was supported by the Czech Science Foundation project No. 13-15286S and the MSMT projects No. 7AMB12GR034 and LM2011026.

Optická spektroskopie defektů a příměsí v oxidech s perovskitovou strukturou

K. Dragounová¹, Z. Potůček¹, Z. Bryknar¹

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

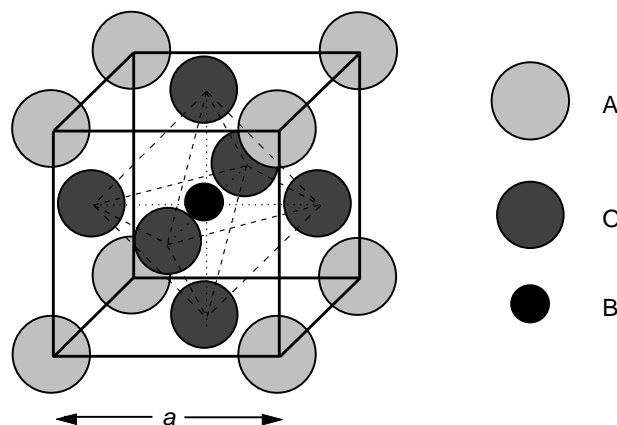
Abstrakt

Oxidy s perovskitovou strukturou jsou hojně využívány pro své výjimečné optické a dielektrické vlastnosti. Vlastnosti těchto materiálů se širokým zakázaným pásem jsou velmi citlivé na přítomnost iontů příměsí a defektů, které je mohou i ve velmi malých koncentracích znatelně měnit. Vhodnou metodou pro studium příměsí se zdá být luminiscenční spektroskopie a to díky své vysoké citlivosti. Příspěvek shrnuje na modelovém materiálu SrTiO₃ využití této metody k odhalení příměsí iontů přechodových kovů a vzácných zemin, k určení jejich polohy v krystalové struktuře a též při studiu feroelektrického fázového přechodu. Dále je diskutována role defektů v luminiscenci ve viditelné oblasti spektra.

Klíčová slova: fotoluminiscence; SrTiO₃; feroelektrický fázový přechod; ionty s elektronovou konfigurací 3d³, trojmocné ionty prvků vzácných zemin

Úvod

Oxidy s perovskitovou strukturou, schématicky znázorněnou na obrázku 1, představují skupinu feroelektrických materiálů, jejichž chemické složení můžeme vyjádřit vzorcem ABO₃. Tyto materiály jsou díky svým neobvyklým dielektrickým a optickým vlastnostem velmi přitažlivé pro širokou oblast aplikací. Vybraný materiál SrTiO₃ byl například po dlouhou dobu studován pro aplikace v laditelných mikrovlnných součástkách díky vysoké hodnotě relativní dielektrické permitivity (300 při pokojové teplotě a v řádu tisíců při teplotách nižších). V současnosti se zájem soustřeďuje na jeho luminiscenci ve viditelné oblasti spektra, která by v případě nanokrystalického materiálu byla účinná i za pokojové teploty, což by bylo velmi přitažlivé z hlediska osvětlovací techniky. Na druhou stranu, příprava materiálu v nanometrových rozměrech přináší i jiné jevy, které je třeba brát v úvahu. Jak naznačují práce autorů [1, 2] pro prášek SrTiO₃ (STO), v materiálu jinak zachovávajícím paraelektrickou fázi až do teplot kapalného helia, je možné vyvolat feroelektrický fázový přechod vhodnou velikostí a tvarem zrn již při teplotách vyšších, což je spojeno se změnami relativní dielektrické permitivity.



Obrázek 1: Schéma perovskitové struktury

Přítomnost příměsí, ať už zavedených úmyslně či v důsledku nedokonalosti výrobního postupu, obecně ovlivňuje vlastnosti materiálu. V případě STO vyvolává přidání velmi malého množství vhodné příměsí (například iontů Ca [3] či Mg [4]) zmiňovaný přechod do feroelektrické fáze. Na druhou

stranu, včlenění příměsi do struktury je doprovázeno vznikem dodatečných hladin v širokém zakázaném pásu, což je zajímavé z hlediska modifikace optických vlastností.

Cílem tohoto článku je pomocí luminiscenční spektroskopie popsat příměsové ionty obsažené v modelovém materiálu SrTiO_3 a zároveň demonstrovat vliv defektů a příměsí na jeho vlastnosti ať již v pozitivním či negativním smyslu.

Teorie a experiment

Stanovení polohy příměsi v krystalové struktuře

Zjišťování příměsí v materiálu s využitím jejich emisních spekter fotoluminiscence je velmi vhodnou metodou zejména díky své vysoké citlivosti. Princip metody vychází z analýzy emisních spekter luminiscence, která mají v případě iontů přechodových kovů a iontů vzácných zemin charakteristický průběh. Tvar a poloha spekter odrážejí posun a štěpení energetických hladin iontu příměsi vlivem jeho interakce s krystalovým polem mřížky. Krystalové pole tímto způsobem vtiskne do interakce svou symetrii, což umožňuje určit polohu příměsi ve struktuře.

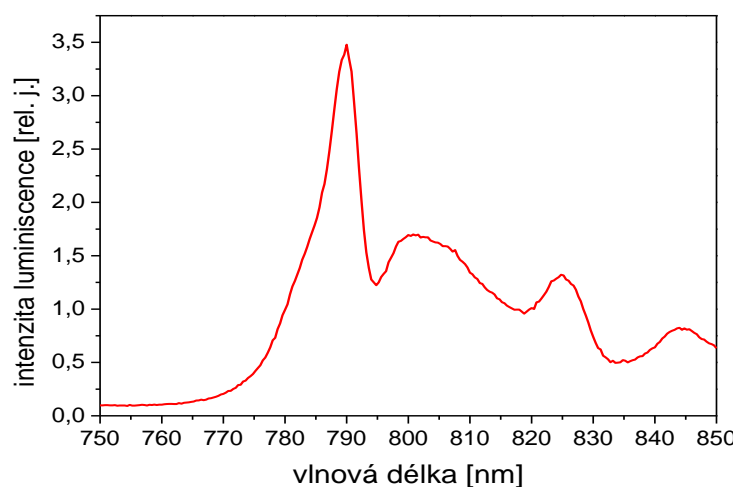
Studium feroelektrického fázového přechodu

Materiály s perovskitovou strukturou jsou významnou skupinou feroelektrik a tak jsou jejich vlastnosti při teplotách blízkých Curieově teplotě velmi citlivé vůči působení elektrického pole a mechanického napětí. Fázový přechod se projevuje anomálním teplotním chováním diferenciální permitivity, která v paraelektrické fázi v blízkosti teploty fázového přechodu (Curieova teplota T_C) nabývá nezvykle vysokých hodnot. Její teplotní závislost splňuje v tomto rozsahu teplot Curieův-Weissův zákon

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

kde C je Curieova konstanta a T_0 je charakteristická (Curieova-Weissova) teplota, která je obvykle nižší než teplota Curieova. Uvést obecně platné vyjádření teplotní závislosti permitivity ve feroelektrické fázi není možné, neboť je zde permitivita silně ovlivňována doménovými procesy, které závisí na defektech v krystalu. Nicméně, ve feroelektrické fázi byl pozorován prudký pokles její hodnoty [3].

Vzhledem k formě zkoumaného materiálu (nanokrystalický prášek s průměrnou velikostí zrn 5 nm) je pro studium fázových přechodů vhodné využít luminiscence iontů přechodových kovů s $3d^3$ elektronovou konfigurací, z nichž nejpoužívanější jsou ionty Cr^{3+} . Tyto ionty mají v STO charakteristický průběh emisních spekter luminiscence v infračervené oblasti spektra, která tvoří ostrá nulfononová linie (R-linie) a strukturovaný fononový pás, jak lze vidět na obrázku 2.



Obrázek 2: Emisní spektrum luminiscence nanokrystalického prášku $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ se střední velikostí zrn 5 nm při teplotě 11 K a excitaci světlem o vlnové délce 465 nm.

Studium feroelektrického fázového přechodu je založeno na sledování anomálního teplotního chování parametrů nulfononové linie, především teplotní závislosti její polohy. Toto chování je způsobeno interakcí iontů Cr^{3+} s teplotně závislým měkkým fononovým módem, který je převážně tvořen

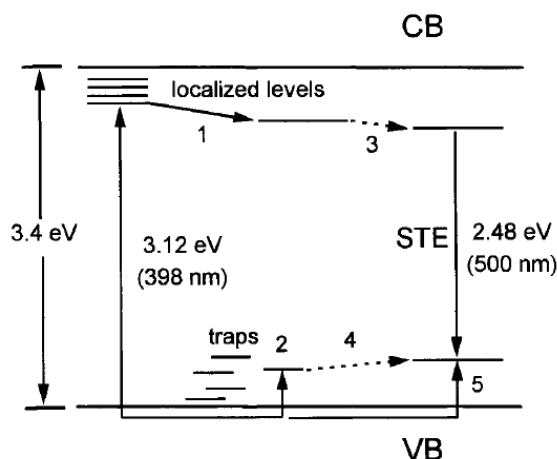
kmity iontů titanu proti okolním kyslíkovým aniontům. Právě kmity tohoto speciálního módu vyvolávají při teplotě T_C nestabilitu struktury, jež vede ke vzniku ferroelektrické fáze. Tím, že ionty Cr^{3+} zaujmají ve struktuře pozici Ti^{4+} a vazba s měkkým módem je tak silná, je značně ovlivněna luminiscence příměsi zejména v oblasti fázového přechodu. U SrTiO_3 bylo zjištěno [5], že pro teploty menší než 107 K má posuv nul fononové linie $\Delta\nu$ stejný charakter jako v případě reciproké hodnoty permitivity ε

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

kde ω_{TO} je frekvence měkkého módu. Snižuje-li se tedy teplota SrTiO_3 v paraelektrické fázi k teplotě T_C fázového přechodu vyvolaného působením nějaké poruchy, pozorujeme posuv nul fononové linie směrem k nižším energiím fotonů tak, jak klesá frekvence měkkého módu. Ve ferroelektrické fázi frekvence měkkého módu s klesající teplotou opět narůstá, jak se zvyšuje rozdíl vůči Curieho teplotě, čímž dochází k posuvu R-linie směrem k vyšším energiím fotonů. Proto minimum v teplotní závislosti polohy R-linie ukazuje teplotu fázového přechodu [3].

Luminiscence SrTiO_3 ve viditelné oblasti spektra

Spektrum viditelné luminiscence STO tvoří široký bezstrukturální pás, který u krystalu dosahuje maxima v blízkosti 500 nm [6]. Tuto luminiscenci je nutné excitovat světlem z ultrafialové oblasti spektra s energií fotonů dostatečnou k překonání pásu zakázaných energií (tj. 3,2 – 3,4 eV [7]). Emise je intenzivní za nízkých teplot, avšak se zvyšováním teploty její intenzita slábne, až v okolí přechodu z kubické do tetragonální fáze při teplotě 107 K emisní pás téměř vyhasne [6]. Nicméně pro vzorek ve formě nanokrystalického prášku byl emisní pás pozorován i při pokojové teplotě [7 - 10], přičemž jeho intenzita závisela na velikosti zrn. Navíc byl, bez ohledu na formu vzorku, zaznamenán [6, 8] tzv. „modrý“ posuv maxima emise s klesající teplotou.



Obrázek 3: Schématické znázornění vzniku autolokalizovaného excitonu jako mechanismu zodpovědného za viditelnou luminiscenci SrTiO_3 . Podle [8]

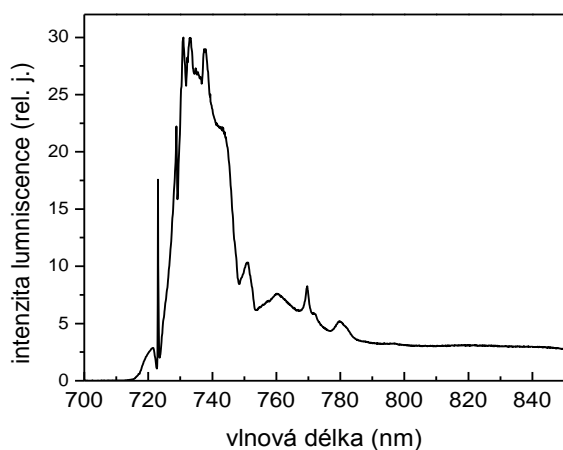
Vznik viditelné („zelené“) luminiscence je připisován rozpadu intrinsického samozachyceného excitonu (*STE*), který si lze představit jako stav těsně vázané díry a Ti^{3+} polaronu. Ty mohou vznikat buď okamžitě po absorpci fotonu (přechody 3 a 5 na obrázku 3), nebo po určité době zachycením díry na intrinsické poruše (přechody 3 a 4). Ve schématu na obrázku 3 dále přechody 1 a 2 znázorňují vytvoření malého polaronu respektive zachycení díry na lokalizované hladině. Zhášení „zelené“ emise v krystalech při teplotě fázového přechodu patrně souvisí s nízkou vazebnou energií a krátkou zářivou dobou života *STE* v krystalech, které jsou naopak větší u nanokrystalického prášku vlivem velikosti zrn [9], což je důvod, proč není zhášení v tomto případě pozorováno. „Modrý“ posuv nastává v důsledku slábnoucí elektron-fononové interakce a snižování hloubky lokalizovaných hladin.

Kromě toho bylo zjištěno [8], že k vybuzení fotoluminiscence nanoprášku postačuje energie fotonů nižší než je šířka zakázaného pásu ($370 \text{ nm} < \lambda \leq 600 \text{ nm}$). Tento jev nastává díky existenci skupiny hladin *STE* v pásu zakázaných energií a umožňuje posouvat maximum emise. Tímto způsobem je vytvořen široký rozsah optické odezvy, který SrTiO_3 předurčuje jako vhodný materiál pro aplikace ve fotokatalýze a pro fotoelektrickou konverzi.

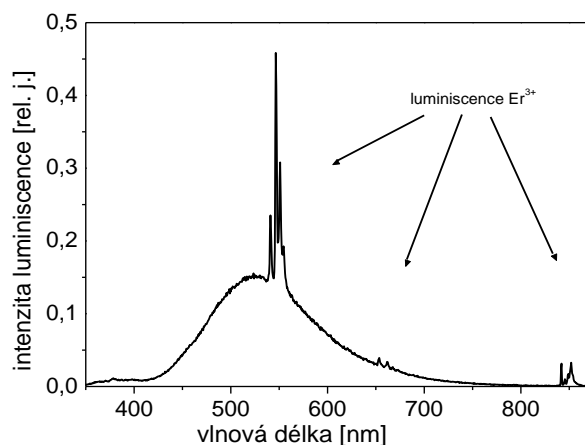
Výsledky/diskuze

Stanovení polohy příměsi v krystalové struktuře

Luminiscenční spektrum nominálně čistého krystalu na obrázku 4 tvoří při teplotě 12 K ostrá nulfononová linie u 723 nm a vibrační pásy, které ji svou intenzitou převyšují. Luminiscence je buzena světlem o vlnové délce 465 nm. Spektrum svým průběhem odpovídá spektru iontů Mn^{4+} , které bylo pozorováno v pracích [11, 12], kde je ostrá linie přiřazena emisnímu přechodu ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. Tyto ionty patří do skupiny iontů přechodových kovů s $3d^3$ elektronovou konfigurací, u nichž luminiscence vzniká v důsledku přechodů elektronů v nezcela zaplněné slupce 3d a které zaujímají v materiálu pozici iontů Ti^{4+} .



Obrázek 4: Emisní spektrum luminiscence Mn^{4+} v nominálně čistém krystalu $SrTiO_3$ buzené světlem o vlnové délce 465 nm při teplotě 12 K

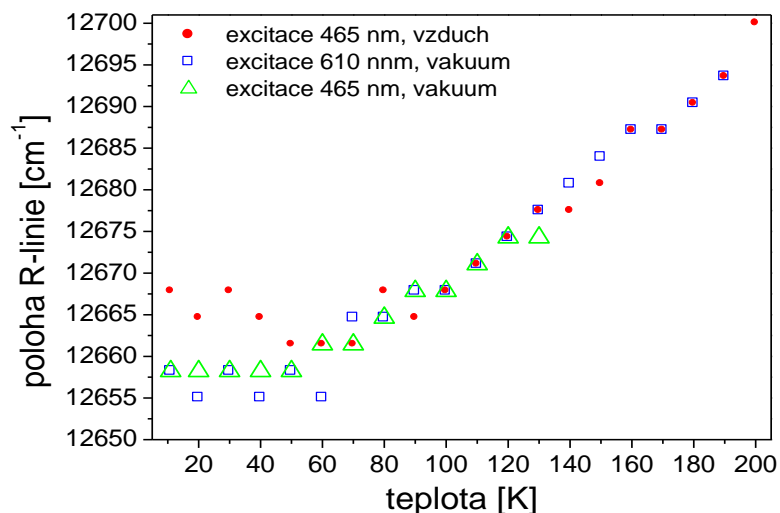


Obrázek 5: Emisní spektrum luminiscence krystalu $SrTiO_3:Er$ buzené světlem o vlnové délce 320 nm při teplotě 11K.

Na obrázku 5 je ukázáno emisní spektrum luminiscence krystalu $SrTiO_3:Er$ buzené světlem o excitační vlnové délce 320 nm při teplotě 11 K. Spektrum tvoří široký pás gaussova tvaru s maximem v blízkosti 530 nm a tři skupiny ostrých linií v okolí 550 nm, 650 nm a 850 nm. Široký pás rozprostírající se prakticky přes celou viditelnou oblast spektra pravděpodobně odpovídá tak zvané „zelené“ luminiscenci typické nejen pro krystaly $SrTiO_3$, ale pro většinu materiálů perovskitového typu. Ostré linie odpovídají nulfononovým liniím charakteristickým pro emisi iontů Er^{3+} . Za tyto linie jsou zodpovědné optické přechody elektronů uvnitř slupky 4f, které jsou u trojmocných iontů vzácných zemin dobře stíněny proti působení okolí a tak zůstává atomový charakter emise zachován bez ohledu na krystalové okolí iontů. Z toho plyne, že spektra takovýchto iontů jsou podobná spektrům volných iontů a že se hlavní rysy těchto spekter zachovávají nezávisle na krystalu, v němž jsou ionty zabudovány. Tohoto jevu se využívá při interpretaci absorpčních a luminiscenčních spekter uvažovaných iontů v různých hostitelských mřížkách.

Studium feroelektrického fázového přechodu

Na obrázku 6 je červeně vynesena teplotní závislost polohy nulfononové linie iontů Cr^{3+} v nanokrystalickém prášku STO s průměrnou velikostí zrn 5 nm při excitaci vlnovou délkou 465 nm. Tato závislost dosahuje minima v blízkosti 55 K, což naznačuje možnost existence feroelektrického fázového přechodu při dané teplotě. Nicméně detailním studiem materiálu, kdy byla poloha nulfononové linie v závislosti na teplotě změřena pro týž vzorek umístěný po 3 měsíce ve vakuu pro různé vlnové délky excitace (modré čtverce a zelené trojúhelníky), bylo zjištěno, že k přechodu do feroelektrické fáze nedochází. Takový výsledek ukazuje na značný vliv historie vzorku na zmíněný fázový přechod.



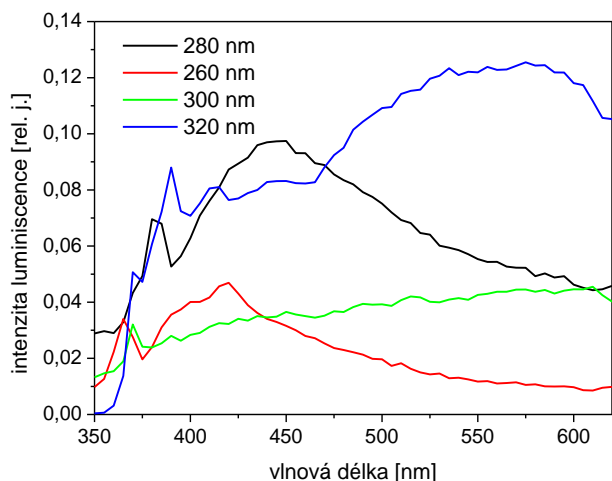
Obrázek 6: Teplotní závislost polohy nulfononové linie emise iontů Cr^{3+} v nanokrystalickém prášku SrTiO_3 s průměrnou velikostí zrn 5 nm změřená na vzorku uchovávaném na vzduchu při excitaci vlnovou délkou 465 nm (červené kroužky) a následně po jeho uložení po dobu 3 měsíců ve vakuu při excitaci vlnovou délkou 465 nm (zelené trojúhelníky) a 610 nm (modré čtverce).

Luminiscence SrTiO_3 ve viditelné oblasti spektra

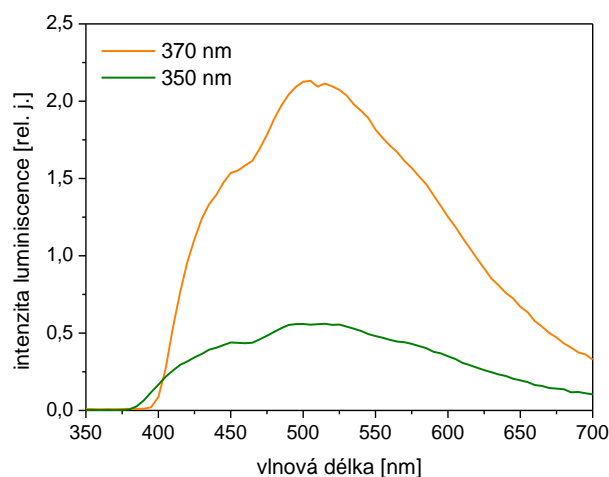
Kvůli studiu luminiscence ve viditelné oblasti spektra byla pro stejný práškový vzorek změřena při teplotě 11 K emisní (obrázky 7 a 8) a excitační spektra (obrázek 9). Emisní spektra tvoří široké bezstrukturní pásy s velmi malou intenzitou. Žádné z nich nemá význačný průběh a neodpovídá žádnému ze spekter publikovaných jinými autory.

Excitační spektra tvoří bezstrukturní pásy, jejichž průběh se směrem k vyšším emisním vlnovým délkám mění jen nepatrně. Jak tedy ukazuje obrázek 9, spektra nemají žádný charakteristický průběh a luminiscenci lze budít i v oblasti, kde je krystal SrTiO_3 průhledný.

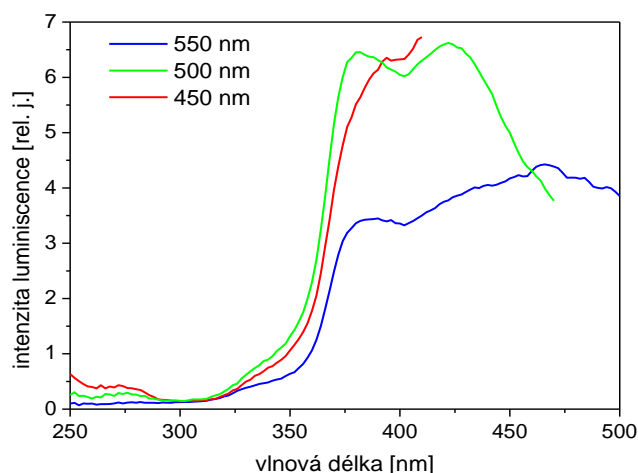
Všechny tyto skutečnosti naznačují, že se u tohoto vzorku nejedná o luminiscenci samozachycených excitonů či přechod z valenčního do vodivostního pásu, ale nejspíše o luminiscenci v důsledku existence povrchových stavů, jejichž vliv ve vzorku je značný. Navíc, pokud by šlo o mezipásový přechod v SrTiO_3 , či o luminiscenci samozachycených excitonů, musela by být intenzita emise měřená při teplotě 11 K mnohem silnější, uvážíme-li, co bylo výše zmíněno o luminiscenci nanokrystalických vzorků za pokojové teploty.



Obrázek 7: Normalizovaná emisní spektra nanokrystalického prášku SrTiO_3 pro různé vlnové délky excitace při teplotě 11 K



Obrázek 8: Normalizovaná emisní spektra nanokrystalického prášku SrTiO_3 pro různé vlnové délky excitace při teplotě 11 K



Obrázek 9: Excitační spektra luminescence nanokrystalického prášku SrTiO₃ změřená pro emisní vlnové délky 450 nm, 500 nm a 550 nm při teplotě 11 K

Závěr

Luminiscenční spektroskopie má rozsáhlé využití. S pomocí emisních spekter luminescence byla v krystalech SrTiO₃ stanovena přítomnost iontů Mn⁴⁺ a Er³⁺. Dále byl pro nanokrystalický prášek s průměrnou velikostí zrn 5 nm sledován ferroelektrický fázový přechod, který nastává při teplotě 55 K. Nicméně, bylo zjištěno, že jeho přítomnost ve vzorku je značně ovlivněna podmínkami uchovávání prášku. Pro týž prášek byla sledována luminescence ve viditelné oblasti spektra. Avšak na základě rozboru emisních a excitačních spekter bylo shledáno, že tato luminescence neodpovídá luminescenci způsobené samozachycenými excitony či mezipásovými přechody, ale že její vznik souvisí s povrchovými stavy, jejichž vliv na vlastnosti materiálu je značný.

Reference

- [1] 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 SrTiO₃ nanoparticles; *Mat. Science and Technology* 25:11; 2009; 1334-1340.
- [2] Mozorovska A. N., Glinchuk M. D., Eliseev E. A.: Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles, *Physical Review B* 76:014102, 2007, 1-13
- [3] Trepakov V.A., Kapphan S.E., Bednorz, Gregora I., Jastrabik L.: Dielectric-Related R-Zero-Phonon Emission Line Shift of Cr³⁺ in SrTiO₃:Ca, *Ferroelectrics* 304, 2004, 83 - 86
- [4] Trepakov V. A. et al.; Dielectric Permittivity and Cr³⁺ Impurity Luminescence of Sr_{0,99}Mg_{0,01}TiO₃ and SrTi_{0,99}Mg_{0,01}O₃; *Ferroelectrics* 294; 2003; 229 - 238
- [5] Bryknar Z.: Application of Spectroscopic Probes in Study of Ferroelectrics, *Ferroelectrics* 298, 2004, 43 - 48
- [6] Feng T.: Anomalous photoelectronic processes in SrTiO₃, *Phys. Rev. B* 25, 1982, 627 - 642
- [7] Meng J., Huang Y., Zhang W., Du Z., Zhu Z., Zou G.: Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃, *Phys. Letters A* 205, 1995, 72 - 76
- [8] Zhang W. F., Yin Z., Zhang M. S.: Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate, *Appl. Phys. A* 70, 2000, 93 - 96
- [9] Zhang W. F., Yin Z., Zhang M. S., Du Z. L., Chen W. C.: Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO₃, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 1999, 5655 - 5660
- [10] Zhang W. F., Xing Q., Huang Y.-B.: Microstructures and optical properties of strontium titanate nanocrystals prepared by a stearic-acid gel proces, *Mod. Phys. Letters B* 14; 2000, 709 - 716
- [11] Stokowski S. E., Schawlow A. L.: Spectroscopic Studies of SrTiO₃ Using Impurity-Ion Probes, *Phys. Rev.* 178, 1969, 457 - 464.
- [12] Bryknar Z., Trepakov V., Potůček Z., Jastrabík L.: Luminescence spektra of SrTiO₃:Mn⁴⁺, *J. Lumin.* 87 - 89, 2000, 605 - 607.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Grantové Agentury České republiky č. P108/12/1941, grantem MŠMT RVI 68407700 a dále grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/2180HK43T/14.

Simulations of Gas Diffusion Through Polymer Matrix

Jaroslava Fojtíková

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

Abstract

Diffusion of small gas molecules in a crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) matrix plays important role in function of the corresponding chemical fiber optic sensors based on a selective reaction of the target gas with the proper reagent immobilized within the PDMS fiber cladding. In attempt to obtain a deeper insight into the gas diffusion process, molecular dynamics (MD) simulations are performed for a model of the certain polymer chain length and crosslinking topology at specific temperature, mass density, and gas concentration. The calculations are performed within the Materials Studio (MS) simulation environment (Accelrys Software Inc., USA) using the MD code MS Forcite Plus and the MS Compass forcefield. The MS Amorphous Cell module is used to build up the molecular ensembles under periodic boundary conditions. Physical characteristics of the models (such as the diffusion coefficient of the tested gas and the polymer mass density) are derived from the final NVT trajectories by means of statistical analysis and juxtaposed to the known experimental data (when available) in order to verify the employed simulation procedure.

Keywords: polydimethylsiloxane; gas diffusion coefficient; molecular dynamics simulations

Introduction

The molecular dynamics method was originally developed with aim to simulate the relaxation and dynamic processes of large molecular ensembles, such as biological macromolecules, at comparatively short time scale. Study of such a system in detail is usually difficult. Experimentally, significant changes in the molecular system structure occurring during a dynamic process can be observed in time scale of minutes. Using molecular dynamics simulations, the time scale of nanoseconds is approachable. For example, using the molecular dynamics simulation, single-molecule folding in proteins was investigated in 1970s [1].

Currently, the molecular dynamics simulations are routinely used for calculation of a small gas molecules diffusivity in packing materials composed of synthetic polymers in order to optimize the properties (such a oxygen permeability) of materials newly developed as e.g. the food wrapping materials.

Molecular dynamics is useful, too, in other scientific branches, for instance in biomedicine (semipermeable membrane development) or in chromatography (structure of a stationary phase).

The application of molecular dynamics simulations presented in this contribution is motivated by the ongoing development of gas fiber optic sensors (FOS). The most important component of FOS is the optical fiber consisting of a silica core, a primary cladding layer and several other layers (hundreds of micrometers in thickness) that protect the fiber from external damage. The light beam entering the fiber within a certain range of angles can travel through the core without leaking out. This condition is called a total internal reflection. Molecules of the selected reagent are integrated into the primary cladding polymeric

structure. These special molecules and small gas molecules (O_2 and NH_3) react chemically to form a reaction products having influence on the optical spectrum measured at the end of the optical fiber. The presented research is focused on molecular dynamics simulations providing data for calculation of diffusion coefficients of small gas molecules (O_2 , NH_3), in dependence on the selected parameters of the ensemble (e.g. temperature, cross-linking rate of the polymer and polymer density).

Theory

Polydimethylsiloxane characterization

The primary cladding of the fiber optic sensor is composed of cross-linked polydimethylsiloxane (PDMS). The monomer unit of the polymer is shown on Figure 1. In the Laboratory of Applied Photonics of the Department of Solid State Engineering, to prepare the cladding layer, the PDMS formulation Sylgard 184 (Dow Corning) is used consisting of two chemical parts, the base and the curing agent that are mixed in the recommended 10:1 mass ratio [2]. In our model we assume that the cross-linked PDMS molecule is formed oligomer chains and a crosslinker molecule shown on Figure 2.

The diffusion coefficient of small gas molecules depends, in some extend, on many parameters, such as the polymer density, cross-linking rate of the polymer, molecular weight of the polymer chain, external temperature and pressure, and gas concentration. Therefore, choice of the appropriate initial conditions and monitoring of some parameters progress is of a significant importance for the calculated diffusion coefficient value. The initial conditions of the molecular dynamics simulation are summarized in Table 1.

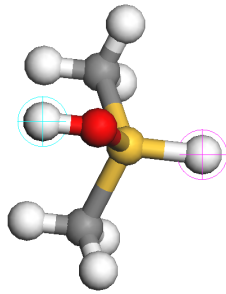


Figure 1: A monomer unit of PDMS. The red atom denotes oxygen, the yellow one silicon with joined two methyl groups.

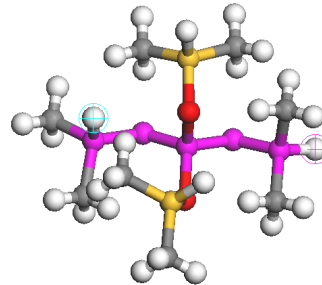


Figure 2: A tetrafunctional crosslinker molecule.

Table 1: The initial conditions of the molecular dynamics simulation of gas diffusion in PDMS matrix.

Length of chain	8 monomers	Polymer density at 298 K	0.91 g/cm ³
Molecular weight of chain	770 g/mol	Oxygen density at 298 K	1.31 kg/m ³
		Ammonia density at 298 K	0.77 kg/m ³

Crosslinked PDMS molecule model

For a complete molecule description, the non-relativistic time-independent Schrödinger equation has to be solved

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \cdot \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1)$$

where $\hat{\mathcal{H}}$ is the Hamiltonian operator, ψ wave function of the quantum system describing motion of electrons (\vec{r}) in dependence on position of the atomic cores in molecule (\vec{R}). E is the total free energy of molecule in a stationary state. Any solution to the equation (1) can be divided into two parts (2a) and (2b) due to the Born-Oppenheimer approximation. Equation (2b) determines the heavy particles motion i.e. the atomic nuclei described by $\phi(\vec{R})$ function. The equation (2a) determines motion of electrons correlated with the atomic positions.

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\phi(\vec{R}) = E(\vec{R}) \cdot \phi(\vec{R}). \quad (2b)$$

To create molecular model using molecular mechanics, a solution to the equation (2b) should be found. Therefore, the results obtained by this method can not be used for analyzing properties depending on electronic motion (e.g. IR spectra, magnetic properties, electric properties). The great advantage of molecular mechanics simulations is that they are much less computationally expensive than the standard *ab initio* calculations. Thus, the molecular mechanics is preferred for simulation of large molecular systems, such as consisting of up to 10^4 particles and let to evolve in time for nanoseconds.

Principle of solving the equation of atomic motion is based on effort of finding the best fit of potential energy surface determining the total energy of the molecular system (an illustrative surface is shown in Figure 3). Such surface can be described by a mathematical function called *forcefield*. The function is comprised of potential energy functions defining bonding and non-bonding interactions in a molecule or a molecules ensemble. The potential functions are dependent on initial variables such as bond length, bond angle or dihedral torsion. Most of potential functions is expressed by a harmonic form or Taylor expansion. The functions used for description of non-bonding interactions include the Coulomb's formula or Lennard - Jones potential. There are various types of *forcefield* differing mainly in functional form of non-bonding interactions. Another substantial part of *forcefield* is a semiempirical parameters ensemble. These constant values are calculated using the quantum mechanics or determined experimentally (e.g. constants in the bond potential function are obtained from the corresponding vibration spectra).

When we look on the shape of the potential energy surface shown in Figure 3, it is apparent that the molecule after the process of its creation may not be in a stationary state i.e. in a global energy minimum. Hence, the molecular model has to be optimized geometrically.

The crosslinked PDMS molecule created under the above mentioned conditions is shown in Figure 4. The molecule was geometrically optimized using the *forcefield* COMPASS and the module Forcite Plus implemented in the Materials Studio (MS). The same procedure was applied to gas molecules (O_2 and NH_3).

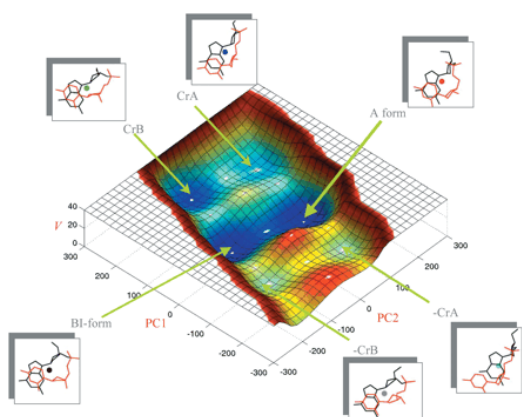


Figure 3: Example of potential energy surface of a molecules system. [3]

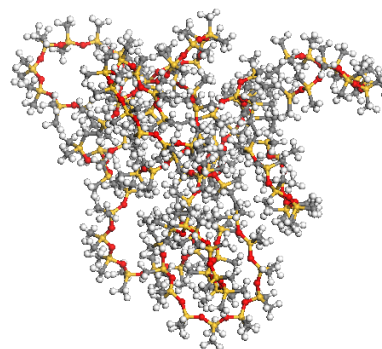


Figure 4: PDMS molecule built at initial conditions consisting of 10 chains and 3 crosslinkers.

In the next step, the PDMS matrix including gas was prepared. The number of gas molecules in the polymer matrix was calculated from gas density at temperature 298 K (see Table 1). It is one O_2 molecule or one NH_3 molecule per one PDMS molecule in the matrix.

Modul MS Amorphous Cell was used to create the polymer matrix. Incorporation of molecules into the matrix follows the random walk principle. Molecules are divided into smaller fragments and put into the matrix where they are linked together. The geometrical optimization is performed after every construction step and the nearest surroundings is checked because of possible atom overlapping. One of the prepared polymer matrices with single gas molecule is shown in Figure 5. Periodic boundary conditions (PBC) are used in construction of the matrix, so the undesired artificial surface effects are depressed. Figure 6 shows the same basic cell of the matrix after application of the PBC rules.

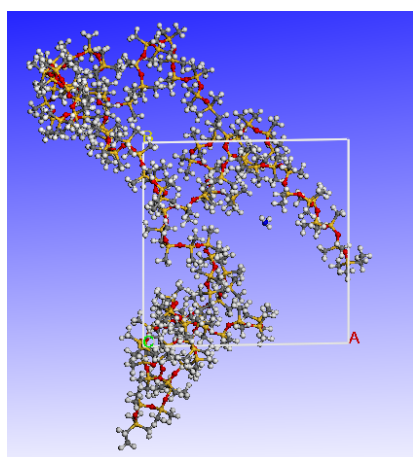


Figure 5: Generated polymer matrix with NH_3 molecule using modul MS Amorphous Cell.

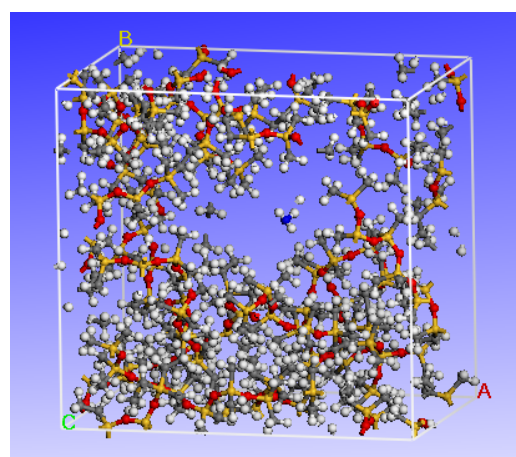


Figure 6: The same polymer cell displayed in realistic mode - periodic boundary conditions.

Relaxation and dynamics of PMDS matrix

Before final molecular dynamics can be used for self-diffusion coefficient analysis, a series of relaxation simulations has to be performed with aim to assure that the molecular systems (generated polymer matrices with gas molecules) are near a global energy minimum.

The important starting information about the initial energy of the system and atoms locations is derived from molecular mechanics. Molecular dynamics is based on solving of Newtonian equation of motion for every atom in the system (matrix). The initial velocity assigned to every atom is calculated from the initial temperature of the system. Next atom position is determined from the previous position and the instant velocity value (\vec{r}_i, \vec{v}_i). The algorithms used for system stabilization by molecular dynamics are called thermostats and work on the following principle. At first, the system temperature is calculated from the known atomic velocities. Then, when the value is out of limit, a more or less radical numeric operation is used to revert it back into the preset interval.

Relaxation and dynamics simulations presented in this contribution have been performed in the similar manner as in [4]. The module MS Forcite Plus was used.

The relaxation process was divided in two parts: (i) the annealing of the system and (ii) the NPT dynamics (number of particles, pressure and temperature are kept constant). In the first step, the ensembles were heated up and cooled down systematically between 250 K and 400 K in three cycles. The courses of the monitored parameters, mass density and temperature, are drawn in Figure 7 and 8.

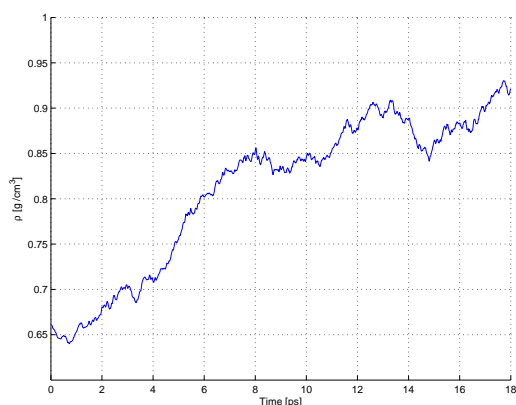


Figure 7: Polymer density variation during the annealing simulation.

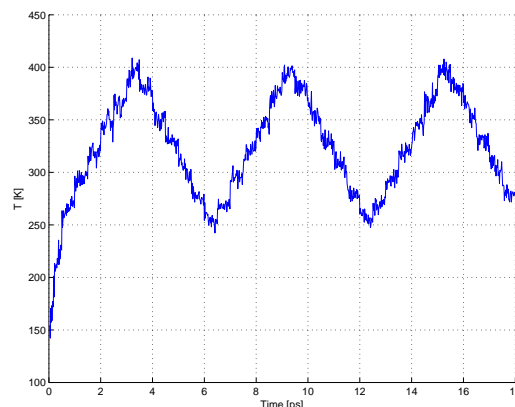


Figure 8: Monitoring of temperature during the annealing simulation.

The final step of the performed molecular dynamics simulations consisted of 2 ns of NVT dynamics simulation at temperature 298 K (number of particles, volume of the ensemble and its temperature kept constant). In all simulations, temperature and pressure were controlled by the Berendsen's method [5].

Results

The self-diffusion coefficient of the selected gas molecule performing the simulated random Brownian motion in all three dimensions is evaluated from the asymptotic slope of its

mean-square displacement (MSD) as a function of time (3)

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (3)$$

the r_i denotes the position vector of atom, N_α is total number of the monitored atoms (number of atoms in the selected gas molecule) and the angular brackets denote averaging over all choices of time origin during the dynamics simulation. Alternatively, the autocorrelation function could be employed to estimate the self-diffusion coefficient, too.

The data suitable for analysis have to be chosen from the first half of the time interval where the analyzed gas molecules motion is not affected by the polymer matrix evolution during the dynamics. Moreover, the slopes of the $\log(\text{MSD})$ as a function of the $\log(\text{Time})$ must be closed to unity showing that the normal diffusion regime was reached (see Figures 9 and 10).

The resulting self-diffusion coefficients of O_2 and NH_3 in PDMS matrix obtained from the simulations are summarized in Table 2 together with other experimentally obtained and previously calculated values.

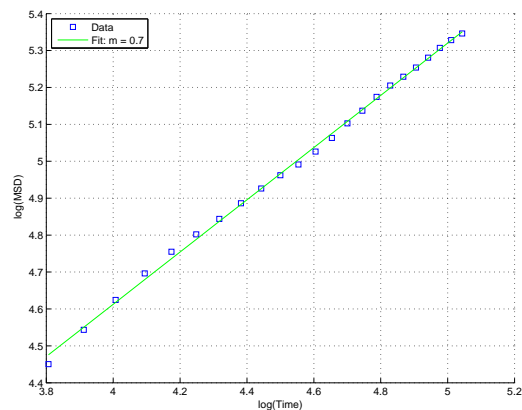


Figure 9: $\log(\text{MSD})$ vs $\log(\text{Time})$ of ammonia molecule with $m = \text{slope}$.

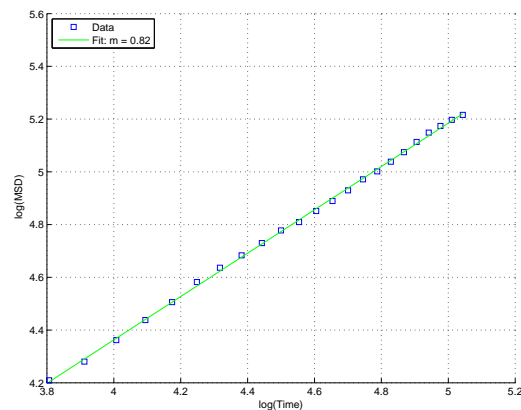


Figure 10: $\log(\text{MSD})$ vs $\log(\text{Time})$ of oxygen molecule with $m = \text{slope}$.

Table 2: Estimated and experimental diffusion coefficient (D [$10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$]) for O_2 and NH_3 in PDMS matrix.

	O_2	NH_3
1. Expt. (Ref. [6])	0.54 - 3.40	...
2. Calc. (this work)	1.78	1.85
3. Calc. (previous for linear PDMS, Ref. [7])	1.24	0.18

The self-diffusion coefficient value calculated for O_2 in the crosslinked PDMS falls within the interval of experimentally obtained data and exceeds the formerly calculated value obtained for linear PDMS. The latter effect is very likely caused the difference in the geometry of the polymeric structure. The crosslinked molecule (Figure 4) creates cavities that could trap gas molecules during simulation, but could also enhance the gas molecule mobility within the matrix. Extend of the crosslinking density on the gas diffusion will be subject of our forthcoming research.

The self-diffusion coefficient value calculated for NH₃ in crosslinked PDMS does not comply with the assumption that D for NH₃ should be ca. 50times smaller than D_{oxygen} (assumption based on molecular weight only). Therefore, the calculations will be repeated with more independent starting configurations in order to enhance the statistical significance of the calculated diffusion coefficients. The slope value of the logarithmic graph (cf. Figure 9) will be used to verify correctness of the generated data.

Conclusion

Self-diffusion coefficient of small gas molecules in crosslinked polydimethylsiloxane matrix was computed using the molecular dynamics simulation approach. Comparison with the data calculated formerly revealed that the D-value for oxygen is increased for the case of crosslinked PDMS matrix, likely due to the existence of cavities within the polymeric structure. This findings provide motivation for further molecular dynamics simulation aiming to explain in more details the dependence of diffusion mechanism on the crosslinking density and topology of the PDMS molecular structure.

References

- [1] Boyd, R. H., Smith G. D., *Polymer Dynamics and Relaxation* 1st pub. Cambridge: Cambridge University Press, (2007), 70-80.
- [2] Sylgard 184 — PDMS — Polydimethylsiloxane. *Deepak Rajput - personal web* [online]. [cit. 2013-07-05]. Available on: <http://drajput.com/research/sylgard184-pdms.php>
- [3] Reaction of molecules on WordPress.com. [online]. [cit. 2013-07-09]. Available on: <http://isqch.files.wordpress.com/2012/10/f1-medium.gif>
- [4] Meunier, M.: Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1,4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, Volume 123, (2005), 134906/1-134906/7.
- [5] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., Haak, J. R.: Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of Chemical Physics*, Volume 81, (1984), 3684-3690.
- [6] Chowdhury, S. et al., Measurement of Diffusion Coefficient of Oxygen in FRP Using Luminescence Quenching, *Composites & Polymers*, (2007), 1-4
- [7] Fojtikova, J.: Simulace procesu difúze plynu v polymerní matrici: bakalářská práce, *České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská*, Praha, (2011), 57 l.

Acknowledgement

I would like to thank my supervisor specialist doc. Ladislav Kalvoda for important comments to this work and organizers of SSCSSP-3 for preparation of this great student conference.

Computational results were obtained using software programs from Accelrys Software Inc.

AB-INITIO SIMULATIONS OF CHEMICAL STABILITY OF THE BIS-DGA-TYPE MOLECULE AND ITS RADIATION DEGRADATION PRODUCTS

Tomáš Koubský

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

Abstract

The *m*-xylylene-bis-diglycolamide compound is used for hydrometallurgical treatment of the nuclear waste as a cation extractant of metal ions. In order to analyze the chemical stability of the extractant theoretically, the molecule and two of its degradation products were simulated by the DFT computational codes DMol³ and Gaussian 09. The local chemical stability, mainly against an electrophilic attack, was assessed from the calculated stability indicators. The results, mainly the HOMO localization, were successfully correlated with the published experimental results. These results should be helpful for the further development of the separation process.

Keywords: diglycolamides; chemical stability; ab-initio molecular simulation; density functional theory; electronic structure; DMol³; Gaussian 09

Introduction

As a consequence of expansion of the world nuclear waste repositories a great deal of research has been devoted to the subject of waste management. One of the models of nuclear waste management process consists of several steps. At first, the Pu and U are separated from the spent nuclear fuel in the PUREX process [1, 2]. After that, the minor actinides (MA) are mainly responsible for the extremely long term radiotoxicity. The partitioning and transmutation of them can reduce significantly the toxicity of the remaining waste. This can be done by a two-step partitioning treatment. By the DIAMEX process [3] the trivalent actinides (mainly Am, Cm) are co-separated from the high level liquid waste (HLLW) together with HNO₃. The subsequent separation of Am and Cm from lanthanides is carried out in the SANEX process [4].

For the DIAMEX process various organic extractants of the metallic MA cations are being developed and for the process development it is also necessary to demonstrate their hydrolytic and radiolytic stability. The compound of *m*-xylylene-bis-diglycolamide (bis-DGA-type; **1** in Figure 1) was introduced by Galán et al. [5] together with the stability study and quantitative study of its degradation products. **1** is interesting mainly for its high distribution coefficients for Eu and Am. In this study, we have performed density functional theory (DFT) calculations to investigate various theoretical indicators of chemical stability and correlated them with the published experimental results. (For the theoretical DFT background see e. g. [6].) The molecule **1** and two of its degradation fragments **3** and **10** (Figure 1, the notation is adopted from [5]) were characterized. **3** is related to the possible application thanks to its high distribution coefficients together with significantly higher resistance against hydrolysis and radiolysis.

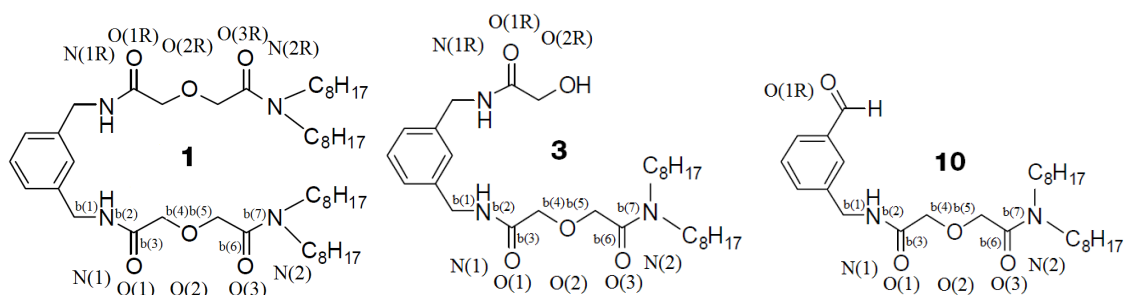


Figure 1: Chemical formulae of **1**, **3**, and **10** with the notation of atoms and bonds.

Theory and computational details

Since the related DIAMEX procedures take place in the HNO₃ solution and similar conditions have been applied during the experimental stability studies [5], we can assume that the tested molecules are exposed to high concentration of H⁺ ions. Therefore, the stability against an electrophilic attack must be tested. Considering the high concentration of the HNO₃ in the process and relatively low concentration of **1**, the highly radioactive environment attacks the studied molecules mainly through further enhancement of the H⁺ ions concentration caused by radiative dissociation of the acid molecules.

It has been revealed in several studies that the energetic gap ΔE between HOMO and LUMO energy (highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital) is an approximate index of chemical reactivity [7]. (Higher ΔE represents higher stability.) ΔE could be also an estimation for the chemical hardness [8] and therefore for the decision which one of the other selective chemical stability indicators acts as the primary one [9].

In case of an electrophilic attack, the negative values of the electrostatic potential (ESP) mark the most reactive locations of the analyzed structure. The partial atomic charges could be used as a quantitative indicator related to ESP. The charges can be calculated by the Mulliken population analysis (MPA; [11]). Correspondingly, the atoms bearing a high negative partial charge should be the good candidates for a reaction with an electrophile. Using MPA or the method introduced by Mayer [12], the bond orders can be calculated as well. It serves as a quantitative evaluation of a bond strength.

The form of the frontier molecular orbitals is very relevant for the chemical reactivity [10]. It shows the density and localization of the electrons, which directly participate in chemical reactions. In case of electrophilic environment, HOMO of the electron donor will be reacting. Besides the site selectivity of a reacting orbital, also the pure delocalization of it is commonly connected with stabilization of a system.

The DFT calculations have been carried out using Gaussian 09 [13] and DMol³ code [14, 15] within the Accelrys Materials Studio 6.1 package. The molecules were optimized using the exchange-correlation functionals PBE [16], RBPE [17], BLYP [18, 19] and B3LYP [19, 20, 21, 22] and the DNP (numerical; DMol³) / 6-31G(d,p) (Gaussian) basis sets. In the calculations of DMol³ the thermal smearing [23] with the energy range of $2.18 \cdot 10^{-18}$ J (0.005 Ha) was applied. The calculations were performed on the computer cluster at FNSPE CTU in Prague. Graphical displays were generated with Materials Studio Visualiser.

Results and discussion

By Galán et al. it was presented that **1** degrades with the increasing irradiation dose. As the weakest point, the ether oxygen was suggested, which is related to **3** – the prevailing degradation fragment in the solution. Surprisingly, despite **3** still incorporates the diglycolamide (DGA) group, which experiences degradation in **1**, its stability is much higher [5]. This must be related to a change of the DGA group stability. Therefore, in the calculations, mainly the DGA group will be the center of our attention with a focus on the ether group. The higher stability of **3** can also be caused by the formation of an enol and subsequently by the formation of an intramolecular hydrogen bond, as was proposed in [5]. As the third molecule, **10** was chosen to be calculated. The reason is in the structural similarity to **3** (it has still the DGA group) but probably lower stability (the concentration of **10** decreases rapidly in the irradiated solution). It serves as a reference to **3**. Generally, the lower stability is caused also by the presence of a reactive aldehyde group.

Since the chains of the investigated molecules contain many σ -bonds, they are very soft and easily change their geometry. Therefore, the conformation energy surface is very flat, containing very likely several local minima, which can only slightly differ in energy. Thus, it is rather difficult to find out the global minimum. The Gaussian results appear to give a more favorable geometric solution and were used as the result structures.

As a selective stability indicator the bond orders of some functional groups were calculated (Table 1). For **1**, only the values for one of the arms are presented, the corresponding bond orders in the other arm are very comparable. Considering the bond of the lowest order to be the weakest one, the results of **1** choose the experimentally observed ether group (the degradation of the $b_{(5)}$ bond leads to the prevailing degradation product **3**). The higher order of the $b_{(7)}$ bond corresponds to the tendency to stabilize by an electron transfer from the $b_{(6)}$ bond. As for **3** and **10**, the calculated bond orders do not follow any stability changes of the DGA group.

Table 1: Bond orders of selected bonds in the DGA group of **1**, **3**, and **10** by DMol³ / BLYP

method		MPA			Mayer		
molecule		1	3	10	1	3	10
$b_{(1)}$	C–N	0.566	0.563	0.569	0.922	0.916	0.921
$b_{(2)}$	N–C	0.727	0.760	0.755	1.193	1.199	1.194
$b_{(3)}$	C–O	1.189	1.192	1.192	1.777	1.782	1.784
$b_{(4)}$	C–O	0.545	0.450	0.452	0.952	0.895	0.896
$b_{(5)}$	O–C	0.476	0.472	0.470	0.902	0.899	0.897
$b_{(6)}$	C–O	1.167	1.198	1.201	1.751	1.785	1.788
$b_{(7)}$	C–N	0.762	0.752	0.750	1.199	1.186	1.185

Table 2: HOMO-LUMO energy gap (ΔE) and energies of HOMO (E_{HOMO}) in $\text{J}\cdot 10^{-18}$

method	ΔE					E_{HOMO}				
	PBE	DMol ³ RPBE	BLYP	Gaussian BLYP B3LYP		PBE	DMol ³ RPBE	BLYP	Gaussian BLYP B3LYP	
1	0.584	0.601	0.601	0.586	0.902	-0.232	-0.217	-0.210	-0.183	-0.066
3	0.654	0.671	0.681	0.660	0.997	-0.218	-0.205	-0.191	-0.141	-0.025
10	0.474	0.474	0.482	0.477	0.791	-0.437	-0.424	-0.410	-0.359	-0.261

The values of the energy difference of HOMO and LUMO (ΔE) for various computational methods are in Table 2. They can be regarded as an approximate and general stability index and they qualitatively follow the differences in stability of the calculated set

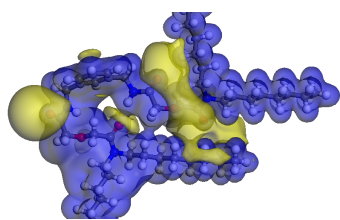


Figure 2: ESP isosurface of **1** (isovalue = $0.816 \text{ JC}^{-1} = 0.030 \text{ Ha } e^{-1}$, positive values by blue, negative by yellow color, DMol³ / BLYP)

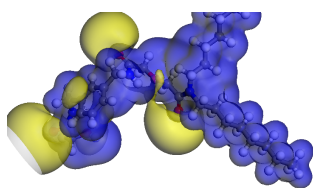


Figure 3: ESP isosurface of **3** (isovalue = $0.816 \text{ JC}^{-1} = 0.030 \text{ Ha } e^{-1}$, positive values by blue, negative by yellow color, DMol³ / BLYP)

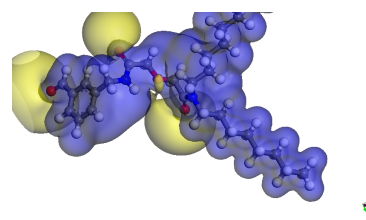


Figure 4: ESP isosurface of **10** (isovalue = $0.816 \text{ JC}^{-1} = 0.030 \text{ Ha } e^{-1}$, positive values by blue, negative by yellow color, DMol³ / BLYP)

of molecules. The most stable molecule is **3** while having the largest ΔE for all the employed computational methods. The eigenenergies of HOMO are also presented (Table 2).

The primary selective stability indicator related to the electrophilic attack is ESP, for our case. In the visualization of the isosurfaces, the band of negative values between the three oxygens can be clearly seen, including also the ether group $O_{(2)}$ (Figure 2). This agrees with the fact that the reactive location is on the ether group. On the less reactive **3**, the tendency to reduce the amount of negative ESP values is also apparent (Figure 3). These facts are common for all the employed computational methods and are in agreement with the experimental observations. The negligible difference between the ESP spatial distribution of the DGA group in **3** and **10** (Figure 4) suggests that the stability decrease of **10** is caused by another mechanisms than the DGA behavior.

The results of the partial atomic charges are not conclusive and therefore are not presented here. The MPA charges in **1** calculated by DMol³ / BLYP are in agreement with the Anderson's theory [9] and also with the hypothesis of the reactive ether group, but the results of DMol³, Gaussian / PBE, RPBE are more indecisive.

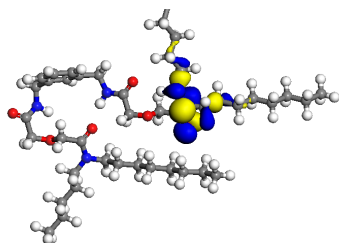


Figure 5: HOMO isosurface of **1** at the isovalue $30 e \cdot \text{nm}^{-3}$, Gaussian / B3LYP

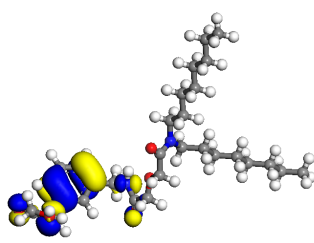


Figure 6: HOMO isosurface of **3** at the isovalue $30 e \cdot \text{nm}^{-3}$, Gaussian / B3LYP

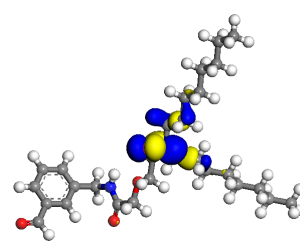


Figure 7: HOMO isosurface of **10** at the isovalue $30 e \cdot \text{nm}^{-3}$, Gaussian / B3LYP

Since the primary stability indicator ESP does not provide decisive results, the secondary indicator should be used as well. According to the frontier molecular orbital theory [10], HOMO is related to the reactivity of a donor molecule. The visualized results clearly show the distribution of the HOMO density on **1** and **10** very unified for all the computational methods. It is localized in the area of the DGA group (mainly on the amide group; Figures 5 and 7). On the other hand, the results for **3** are not so much consistent for the different methods. Nevertheless, compared to **1**, they show transfer to the opposite side of the molecule (DMol³ / PBE, RPBE, BLYP; Gaussian / BLYP) or even delocalization over the aromatic ring (DMol³, Gaussian / B3LYP; Figure 6). This outcome is in good

agreement with the experimental results of stability, even though the data differ slightly for the different xc-functionals. The localized HOMO in the vicinity of the DGA group can be interpreted as the site preference of the enhanced reactivity. In the contrary, the delocalization of HOMO lowers the reactivity preference, and the tendency to delocalize over the aromatic ring even stabilizes the molecule. This agrees with the higher stability of **3**.

Conclusion

For molecules **1**, **3**, and **10**, various theoretical DFT-based chemical stability descriptors were investigated. Some of them are in good agreement with the observed reality, some of them are less decisive. Generally, with exceptions, the results of the two different types of basis functions were in good agreement with each other. Finding the suitable descriptors can help to apply such theoretical methods to other DGA-type extractants in future.

Among the chemical stability indicators, the volumetric data of the calculated primary indicator ESP showed significant difference between **1** and **3**, which agrees with the experiment. The observed difference in stability of **10** was not found. For **1** also the bond order calculation pointed out the experimentally observed weakest bond in the ether group.

As a general index of stability, the HOMO-LUMO energy gap was calculated. This quantity matches qualitatively well to the stability behavior of the investigated molecules (**3** is the most stable from the set).

As the secondary stability indicator, the spatial distribution of HOMO was used. The results agree with the experiment (high stability of **3**, low stability of **1** and **10**). The delocalization or the transfer out of the DGA group was interpreted as an indication of higher stability.

References

- [1] H. A. C. McKay, *The PUREX Process, Part I, Introduction in Science and Technology of Tributyl Phosphate*, W. W. Schulz, J. D. Navratil (eds.), CRC Press, Boca Raton, Florida (1984).
- [2] J. H. Miles, *The PUREX Process, Part II, Separation of Plutonium and Uranium in Science and Technology of Tributyl Phosphate*, W. W. Schulz, J. D. Navratil (eds.), CRC Press, Boca Raton, Florida (1984).
- [3] O. Courson, M. Lebrun, R. Malmbeck, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark and J.-P. Glatz, "Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX Process. Part 1. Demonstration of Extraction Performances and Hydraulic Behaviour of the Solvent in a Continuous Process," *Radiochim. Acta*, **88**, 857 (2000).
- [4] C. Madic, M. Lecomte, P. Baron and B. Boullis, "Separation of Long-lived Radionuclides from High Active Nuclear Waste," *C. R. Physique*, **3**, 7, 797 (2002).
- [5] H. Galán, M. T. Murillo, R. Sedano, A. Núñez, J. de Mendoza, A. González-Espartero, P. Prados, "Hydrolysis and Radiation Stability of *m*-Xylylene Bis-Diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC-APCI+," *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 20-21, 3959 (2011).
- [6] R. M. Martin, *Electronic Structure: basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, New York, NY (2004).
- [7] R. G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry," *J. Org. Chem.*, **54**, 6, 1423 (1989).

- [8] R. G. Pearson, "Chemical hardness and density functional theory," *J. Chem. Sci.*, **117**, 5, 369 (2005).
- [9] J. S. M. Anderson, J. Melin, P. W. Ayers, "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," *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, 2, 358 (2007).
- [10] W. Yang, R. G. Parr, "Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 20, 6723 (1985).
- [11] R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies," *J. Chem. Phys.*, **23**, 10, 1833 (1955).
- [12] I. Mayer, "Bond Orders and Valences from Ab Initio Wave Functions," *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 3, 477 (1986).
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, Connecticut (2010).
- [14] B. Delley, "An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules," *J. Chem. Phys.*, **92**, 1, 508 (1990).
- [15] B. Delley, "From molecules to solids with the DMol³ approach," *J. Chem. Phys.*, **113**, 18, 7756 (2000).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 18, 3865 (1996).
- [17] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, "Improved Adsorption Energetics Within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals," *Phys. Rev. B*, **59**, 11, 7413 (1999).
- [18] A. D. Becke, "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, **88**, 4, 2547 (1988).
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron," *Phys. Rev. B*, **37**, 2, 785 (1988).
- [20] A. D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange," *J. Chem. Phys.*, **98**, 7, 5648 (1993).
- [21] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, "Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis," *Can. J. Phys.*, **58**, 8, 1200 (1980).
- [22] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, **98**, 45, 11624 (1994).
- [23] M. Weinert and J. W. Davenport, "Fractional Occupations and Density-Functional Energies and Forces," *Phys. Rev. B*, **45**, 23, 13709 (1992).

Acknowledgement

This work has been carried out under the European ACSEPT Project (FP7-CP-2007-211 267). Kind support of the grant SGS10/296/OHK4/3T/14 is also acknowledged.

Optimalizace zpracování obtížných difrakčních dat proteinového krystalu

Leona Švecová¹, Tomáš Koval², Tereza Skálová²

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

²Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v.v.i.

Abstrakt

Zpracování difrakčních dat proteinového krystalu není vždy snadné, obzvláště když difrakční snímky obsahují rozštěpené reflexe. Právě takový soubor dat byl zpracován v programech HKL2000, Mosflm a XDS. V práci jsou porovnávány různé přístupy programů ke zpracování a jejich vliv na výslednou mapu elektronové hustoty. Difrakční data se podařilo zpracovat ve všech jmenovaných programech, ovšem s různou kvalitou. Výstupní data byla použita pro výpočet map elektronových hustot, avšak dále byla upřesňována pouze mapa zkonstruovaná na základě dat z programu XDS, která vykazovala nejlepší statistiky.

Klíčová slova: proteinová krystalografie, upřesňování proteinových struktur

Úvod

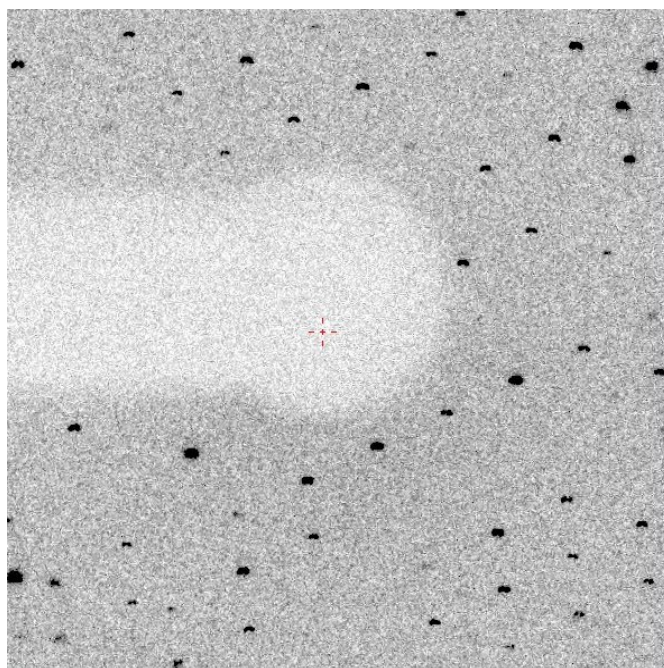
Kromě přípravy proteinu a jeho krystalizace je rozhodujícím krokem v procesu určení struktury proteinu správné zpracování získaného souboru difrakčních dat, která poskytují experimentální pozorování užívaná během celého procesu řešení struktury a při jejím upřesňování.

Kvalita difrakčních dat závisí na faktorech souvisejících nejen s fyzikálními a biochemickými vlastnostmi samotného krystalu, ale také s přístroji a parametry experimentu. Bohužel v mnoha případech získáme pro řešení struktury pouze méně kvalitní difrakční snímky, například snímky obsahují rozštěpené reflexe (obrázek 1). Naskytá se proto otázka, který z dosud vyvinutých programů na zpracování difrakčních dat bude nejvhodnější v takovém případě použít.

Cílem této práce je na tuto otázku odpovědět a dále zjistit, jaký vliv mají jednotlivé přístupy programů ke zpracování na výslednou mapu elektronové hustoty.

Teorie

Proces zpracování difrakčních dat je soubor přesně definovaných procesů, které se skládají z několika kroků. Program nejdříve hledá vhodné silné reflexe a indexuje je pomocí Rychlé Fourierovy transformace. Na základě těchto dat a vstupních parametrů popisujících geometrii experimentu program hledá vyhovující Bravaisova mřížky, stanovuje příslušné mřížkové parametry a odhaduje mozaicitu, tedy rozorientování jednotlivých bloků v krystalu. Následuje upřesňování všech dosud získaných parametrů, tj. jak parametrů buňky, tak také parametrů měření.



Obrázek 1: Difrakční snímek oxidázy s rozštěpenými reflexemi

Za předpokladu korektního provedení předchozích kroků je na řadě integrace difrakčních maxim, která je realizována buď sumací přes pixely jednotlivých reflexí, nebo na základě integrace pod dvourozměrným či trojrozměrným profilem získaným profilovou analýzou.

Posledním krokem je tzv. škálování, kdy jsou intenzity ekvivalentních reflexí kombinovány do sady strukturních faktorů a normovány.

Pro zpracování difrakčních dat bylo vyvinuto několik programů přičemž a nejpoužívanějšími jsou HKL2000 [?], Mosflm [?],[?] a XDS [?].

Kromě škálování probíhají zmíněné kroky ve všech třech programech. V případě programů Mosflm a XDS je proces škálování prováděn obvykle až v navazujícím programu Aimless. [?].

Zatímco v programu Mosflm je autoindexace prováděna pomocí jednorozměrné Fourierovy transformace založené na Rossmanově algoritmu [?], v programu HKL2000 je pro indexaci realizována trojrozměrná Fourierova transformace. Pro integraci difrakčních profilů se v obou případech využívá dvojrozměrné fitování profilů.

Program XDS může provádět, na rozdíl od zbylých dvou programů, indexaci na celém souboru dat, a již při ní probíhá trojrozměrná konstrukce profilů, kterou používá na vyhodnocení celkové intenzity jednotlivých reflexí.

I když jsou přístupy jednotlivých programů k indexaci a integraci různé, výsledné soubory obsahují stejné informace o každé reflexi jednotlivých snímků.

Zpracování je vyhodnocováno pomocí indikátorů kvality zpracování difrakčních dat. Nejširěji používanými statistikami jsou faktory R_{meas} , R_{merge} a I/σ_I , které jsou definovány pomocí vztahů:

$$R_{merge} = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \sum_{i=1}^N |I_{(\mathbf{h})i} - \bar{I}_{(\mathbf{h})}|}{\sum_{\mathbf{h}} \sum_{i=1}^N \bar{I}_{(\mathbf{h})i}}$$

$$R_{meas} = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left(\frac{N_h}{N_h-1}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N |I_{(\mathbf{h})i} - \bar{I}_{(\mathbf{h})}|}{\sum_{\mathbf{h}} \sum_{i=1}^N \bar{I}_{(\mathbf{h})i}}$$

$$I/\sigma(I) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{h}} \frac{|I_{(\mathbf{h})}|}{\sigma(I_{(\mathbf{h})})}$$

N_h v uvedených vztazích vyjadřuje multiplicitu, $\bar{I}_{(\mathbf{h})}$ průměr všech inenzit $I_{(\mathbf{h})i}$ s Millerovými indexy (hkl) a N redundanci, která vyjadřuje průměrný počet nezávislých měření každé reflexe.

Před počítáním map elektronové hustoty je potřeba vyřešit fázový problém, tedy určit fázové posuny difraktovaných vln. Tato informace, nezbytná pro rekonstrukci map, se při difrakčním experimentu ztrácí. Nejpoužívanější metodou pro řešení fázového problému je metoda molekulárního nahrazení, která využívá podobnosti s již vyřešenou strukturou pro odvození počáteční fázové informace.

Po získání mapy elektronové hustoty může začít tvorba modelu struktury molekuly. Upřesňování tohoto modelu se provádí jak výpočetně (Refmac5 [?], Phenix [?]) tak manuálně v některém z grafických programů (Coot [?]).

Upřesňování modelu struktury je sledováno počítáním R -faktoru a faktoru R_{free} , které vyjadřující míru shody mezi simulovaným difrakčním obrazem a difrakčním obrazem získaným experimentálně. R_{free} je počítán stejně jako R -faktor, ale pouze na skupině testovacích reflexí, na nichž se neupřesňuje model a které tvoří 5 – 10% celkového počtu nezávislých reflexí.

Čím jsou tyto faktory nižší, tím je shoda lepší, proto by se měly během upřesňování snižovat.

Výsledky

Měření difrakčních dat na krystalu oxidázy proběhlo při vlnové délce $\lambda = 0.91841\text{nm}$ na svazku BM 14.1 synchrotronového zdroje BESSY II v Berlíně (Helmholz Zentrum, Berlin). Data byla zaznamenána pomocí plošného CCD detektoru.

Vstupní soubor o 400 difrakčních snímcích, obsahujících rozštěpené reflexe, se podařilo zpracovat ve všech diskutovaných programech, avšak s různou kvalitou. Vstupní parametry popisující geometrii experimentu jsou zaznamenány v tabulce 1.

Programy Mosflm a HKL2000 se při zpracování potýkaly s problémem rozeznat jednotlivé reflexe z různých mřížek. To se pak odrazilo na průběhu zpracování dat (program

počet snímků	400
λ [nm]	0.91841
$\Delta \varphi$ [°]	0.5
pozice prim. svazku [mm]	$x = 111.55$ $y = 111.55$
d [mm]	313.54

Tabulka 1: Vstupní parametry, λ je vlnová délka záření, $\Delta \varphi$ oscilační úhel a d vzdálenost vzorku od detektoru

	HKL2000	MOSFLM	XDS
difrakční limit [Å]	43.24 – 2.65	43.43 – 2.65	43.33 – 2.65
parametry elementární buňky [Å]	$a = 134.43$ $b = 204.5$ $c = 225.6$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 134.58$ $b = 204.8$ $c = 227.5$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 134.43$ $b = 203.8$ $c = 226.7$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
počet reflexí	342108	369617(33054)	375370(32110)
počet nezávislých reflexí	44971(4244)	45551(4414)	45105(4347)
kompletnost [%]	98.69	100.0(100.0)	99.9(98.8)
redundance	7.6	8.1(7.5)	8.3(7.4)
mozaicita[°]	0.79 – 1.07	1.02	0.22
$I/\sigma(I)$	14.4(2.15)	7.0(1.7)	15.8(2.8)
R_{merge}	0.160(0.841)	0.231(1.204)	0.139(0.743)
R_{meas}	0.147(0.771)	0.264(1.398)	0.159(0.863)
CC(1/2)	-	0.987(0.622)	0.996(0.781)

Tabulka 2: Statistické výsledky ze zpracování difrakčních snímků

	HKL2000	MOSFLM	XDS
R	0.166	0.173	0.164
počet reflexí v R_{free} setu	2310	2290	2307
R_{free}	0.236	0.237	0.236
průměrný B -faktor [\AA^2]	38.1	35.0	33.4
celkový CC	0.948	0.943	0.949

Tabulka 3: Parametry z upřesňování modelu struktury

HKL2000 počítal s proměnlivou vzdáleností vzorku od detektoru, mozaicitou i mřížkovými parametry, které měly být přibližně konstantní) a výsledných hodnotách kontrolních parametrů (vysoké hodnoty parametrů R_{meas} , R_{merge} a nízká hodnota I/σ_I v případě programu Mosflm (tabulka 2)). Statistické výsledky získané po zpracování dat ve zmíněných programech jsou uvedeny v tabulce 2.

Všechny tři programy se shodly na prostorové grupě F222 a s malými nuancemi i na kompletnosti dat, korelačním koeficientu CC(1/2), rozlišení a redundanci, která udává průměrný počet nezávislých reflexí. V ostatních parametrech se značně liší, přičemž program Mosflm vykazuje nejhorší statistiky. Mozaicita v tabulce 2 se značně liší, neboť ji každý z programů definuje jinak. Mozaicita počítaná v programu XDS odpovídá přibližně polovině hodnoty mozaicity spočítané ze zbylých dvou programů.

Fázový problém byl vyřešen metodou molekulárního nahrazení v programu Molrep [?].

Výstupní data ze všech tří programů byla použita pro výpočet map elektronových hustot. Upřesňování modelu struktury bylo prováděno jednak manuálně v grafickém programu Coot, ale také výpočetně v programu Refmac5.

Indikátory kvality modelů struktur jsou zaznamenány v tabulce 3, ze které je vidět, že se od sebe statisticky jednotlivé modely příliš neliší.

Hodnota faktoru B v tabulce 3, vyjadřující míru neurčitosti určení polohy atomu v čase a prostoru krystalu, je nejnižší pro model vytvořený na základě výstupních dat z programu XDS. Tento model nám proto, při porovnání se zbylými modely, dává nejlepší informaci o poloze atomů.

Ani vizuálně (v programu Coot) nebyly zaznamenány patrné rozdíly. Modely se lišily pouze v intenzitách píků molekul vody.

Vzhledem k tomu, že programy HKL2000 a Mosflm měly problémy se zpracování dat a byly nestabilní při určování velikosti mřížkových parametrů, byla zvolena za nejméně pravděpodobnější struktura vytvořená na základě výstupních dat z programu XDS, který se ukázal být nej-univerzálnějším pro řešení těchto obtížných dat.

Závěr

Všechny použité programy na zpracování difrakčních dat byly schopny vstupní soubor difrakčních snímků, obsahujících reflexe z více mřížek, zpracovat. Program XDS se jako jediný během procesu zpracování nepotýkal s žádnými zásadními problémy. Výsledná data z tohoto programu a programu HKL2000 vykazovala nejlepší statistiky. Ovšem vzhledem

k tomu, že se při integraci pomocí programu HKL2000 příliš měnila vzdálenost vzorku od detektoru (až o centimetr), mozaicita i mřížkové parametry, nelze toto zpracování považovat za korektní. Program XDS se proto zdá být nejuniverzálnější a pro řešení daného problému.

Mapy elektronových hustot zkonstruované na základě výstupů z diskutovaných programů se od sebe vizuálně v podstatě nelišily. Pokud jde o statistické parametry, z tabulky 3 je vidět malý rozdíl pouze v hodnotách faktoru B , který je nejnižší pro model vytvořený na základě výstupních dat z programu XDS. V tomto modelu je tedy průměr odchylek vypočtených koordinát atomů od rovnovážné polohy nejmenší.

Zpracování difrakčních dat v různých programech tedy nemělo podstatný vliv na mapu elektronové hustoty.

Reference

- [1] manuál programu HKL2000 [online][cit.: 25.6.2013],
URL:http://www.hkl-xray.com/sites/default/files/HKL2000_Manual_Edition2.6.pdf
- [2] Gilski M.: Data Processing Programs for Analysis of Diffraction Images of Macromolecular Crystals Recorded using Synchrotron Radiation, ACTA PHYSICE POLONICA A 121, 2012, str 871 – 875.
- [3] Kabsch W.: XDS, Acta Crystallographica D66, 2010, str 125 – 132.
- [4] Geoff T., Battye G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H. R. Leslie A. G. W.: iMOS-FLM: a new graphical interface for diffraction image processing with MOSFLM, Acta Crystallographica D69, 2013, str 1260 – 1273.
- [5] Powell H. R.: The Rossmann Fourier autoindexing algorithm in MOSFLM, Acta Crystallographica D55, 1999, str 1690 – 1695.
- [6] manuál programu Aimless [online][cit.: 25.6.2013]
URL:<http://www.ccp4.ac.uk/html/aimless.html>
- [7] P. Emsley P., Lohkamp B., Scott W. G., Cowtan K.: Features and Development of Coot, Acta Crystallographica D66, 2010, str 486 – 501.
- [8] Garib N. Murshudov G. N., Skubák P., Lebedev A. A.: REFMAC5 for the refinement of macromolecular crystal structures, Acta Crystallographica D67, 2011, str 355 – 367.
- [9] Echols N., Grosse-Kunstleve R. W., Afonine P. V.: Graphical tools for macromolecular crystallography in PHENIX, Acta Crystallographica D45, 2012, str 581 – 586.
- [10] Vagin A., Teplyakov A.: Molecular replacement with MOLREP, Acta Crystallographica D66, 2010, str 22 – 25.

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mého výzkumného úkolu RNDr. Tereze Skálové, PhD. a Mgr. Tomáši Kovalovi, PhD. za cenné rady a čas strávený na konzultacích.

STRUKTURA A FUNKCE BAKTERIÁLNÍCH NUKLEÁZ

Jan Stránský^{1,2}, Jan Dohnálek²

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

²Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i.

Abstrakt

Nukleázy jsou široká skupina enzymů, které zajišťují hydrolyzu esterových vazeb v nukleových kyselinách. Význam této reakce spočívá ve velkém množství dotčených biologických procesů, čemuž odpovídá i rozmanitost struktur a reakčních mechanismů. Nukleázy hrají roli při replikaci DNA, transkripci DNA na RNA, opravách nukleových kyselin, apoptotických procesech a řízení smrti buněk nebo při rozkladu nukleových kyselin jako zdroje důležitých látek. Vlastní katalytické mechanismy lze rozdělit na základě konstituce reakčních center, zda vyžadují přítomnost kovu, deprotonované vody nebo určitých aminokyselin, typicky serinu, tyrosinu nebo histidinu. V rámci studia bakteriálních nukleáz proběhla úspěšná krystalizace a sběr difrakčních dat jednoho z enzymů. V současné době probíhá řešení fázového problému.

Klíčová slova: bacterial nuclease, protein crystallography, anomalous scattering, single-wavelength anomalous dispersion

Úvod

Nukleázy jsou skupina enzymů zodpovědná za štěpení nukleových kyselin DNA a RNA. Škála procesů, které vyžadují štěpení nukleových kyselin (NK), je velmi široká: jsou částí replikace DNA, rekombinace a opravných procesů, degradace nukleových kyselin, podílejí se na programované smrti buněk a další. Rozdílné požadavky na funkci nukleáz vedou ke strukturní diverzitě i k rozdílným mechanismům štěpení fosfodiesterové vazby. Jelikož nukleové kyseliny jsou esenciální složkou živých organismů, jejich degradace má fatální následky. Produkce a funkce nukleáz je proto v buňkách silně regulována.

Z této skupiny enzymů byla vybrána malá bakteriální nukleáza (MBN), přičemž cílem jejího studia je určit její prostorovou strukturu metodou proteinové krystalografie a poznat její reakční mechanismus.

Teorie a experiment

Mechanismus štěpení fosfodiesterové vazby

Nukleázy katalyzují rozpad jedné z vazeb P – O, které spojují jednotky nukleových kyselin. Na tento proces lze nahlížet jako na acido-bazickou katalýzu, kde báze deprotonací aktivuje nukleofil a kyselina protonací stabilizuje výsledný produkt. Přiblížením nukleofilu k fosfátové skupině se vytvoří vysoce záporně nabitý meziprodukt, ve kterém fosfor tvoří 5 kovalentních vazeb, a následuje rozpad fosfodiesterové vazby. Štěpení vazby P – O₃, které vede ke vzniku 5'-fosfátového a 3' – OH produktů, vyžaduje orientaci nukleofilu proti této vazbě. Přechodem systému přes pětivazný meziprodukt dochází ke změně stereokonfigurace

fosforu. V případě vazby P – O₅, proces probíhá obdobně, štěpení této vazby však není tak obvyklé.

Nukleofilem, který je iniciován deprotonací, je většinou molekula vody, která tak přechází v hydroxylový anion, nebo hydroxylové skupiny serinu a tyrosinu, přičemž vzniká kovalentní sloučenina nukleové kyseliny a proteinu. V tomto případě následuje druhý krok reakce, kdy dojde k rozpojení tohoto komplexu. Jako nukleofil může také vystupovat 3'-konec nukleové kyseliny, zde tedy dochází k přepojení řetězců (např. splicing) [5].

Bakteriální nukleázy

V databázi proteinových sekvencí UniProt lze nalézt 8 996 (291 462 nerevidovaných; 28. 6. 2013) sekvencí bakteriálních nukleáz¹, přitom známých struktur je pouze 645 (Protein Data Bank; 28. 6. 2013). Jejich dělení je proto náročným úkolem.

Nukleázy lze dělit podle mnoha kritérií. Základní dělení je podle místa štěpení nukleové kyseliny, na exonukleázy a endonukleázy. Exonukleázy odštěpují jednotlivé nukleotidy od konců NK, endonukleázy rozpojují řetězce za vzniku delších produktů. Podle reakčního substrátu se nukleázy dělí na DNázy a RNázy a podle specifity vzhledem k jednovláknovým (ss) a dvouvláknovým (ds) substrátům. Některé enzymy preferují katalýzu štěpení určité sekvence nukleotidů. Celá řada enzymů splňuje více možností v daných kritériích, např. nukleázy zodpovědné za degradaci NK nevykazují specifitu vzhledem k substrátu nebo se jejich aktivita jen málo liší.

Detailnější členění pak může být učiněno na základě reakčních mechanismů. Detailní přehled všech známých nukleáz publikoval Yang, 2011 [5].

Krystalizace a měření difrakce

Krystalizace malé bakteriální nukleázy (MBN) probíhá metodou visící kapky. Hledání vhodné krystalizační podmínky bylo provedeno v krystalizačních deskách utěsněných silikonovým tukem a pomocí roztoků krystalizační sady Index, Hampton Research. Optimálními se ukázaly podmínky číslo 2 a 6, které obsahují vysokou koncentraci síranu amonného. Následně probíhala optimalizace koncentrace síranu amonného.

Krystaly byly vyloveny do nylonové smyčky a vitrifikovány ponořením do kapalného dusíku při teplotě 77 K. Kryoprotekce nebyla zapotřebí vzhledem k vysoké koncentraci síranu amonného v krystalizačním roztoku. Některé krystaly byly před vylovením máčeny v roztoku jodidu amonného.

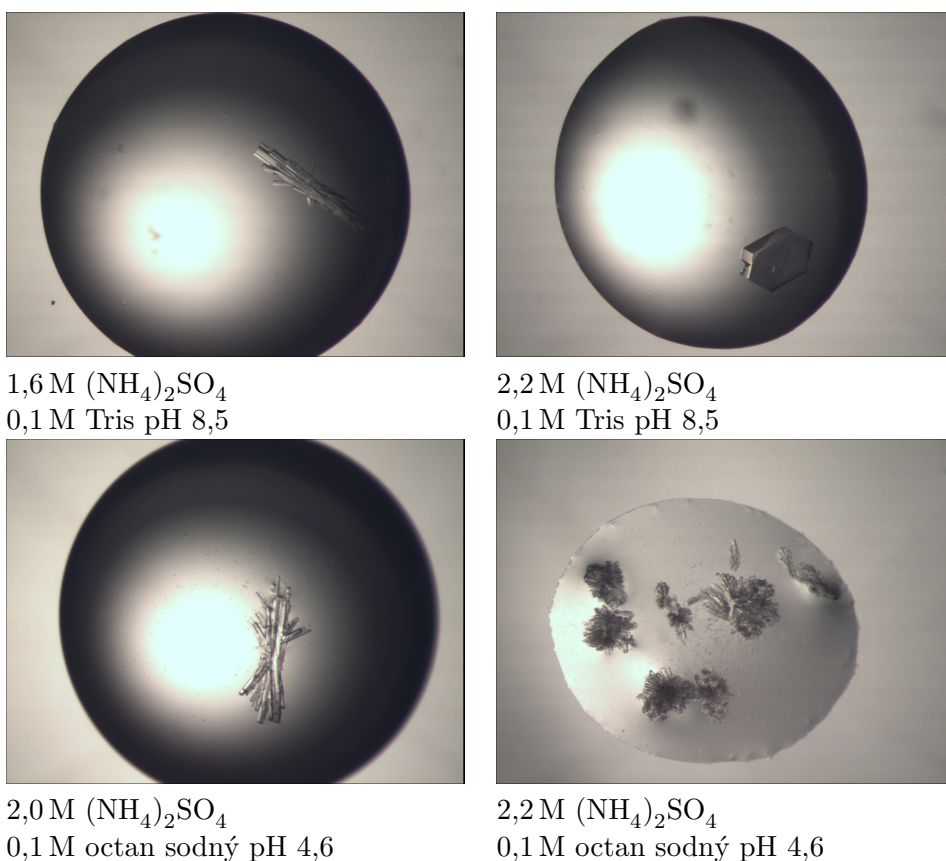
Difrakce rentgenového záření byla měřena na synchrotronu BESSY II v Berlíně, na svazku 14.1 a 14.2 [4]. Pro rozorientování krystalu z krystalograficky významných směrů, za cílem usnadnění indexace reflexí, byl použit minikappa goniometr. Jako detektor byl použit MARCCD 225 a PILATUS 6M. Měření probíhala při vlnové délce 1,9 Å kvůli významnému anomálnímu rozptylu síry a jódu při této vlnové délce.

Zpracování difrakčních dat bylo provedeno programem XDS [2, 3].

Výsledky a diskuze

Krystaly MBN rostou v intervalu koncentrací síranu amonného od 1,6 M do 2,4 M (obr. 1). Krystaly obvykle tvoří srostlice tyčinek o tloušťce v desítkách mikrometrů a délkách stovek

¹Celkový počet publikovaných sekvencí nukleáz napříč organismy je 11 314 (341 001 nerevidovaných).

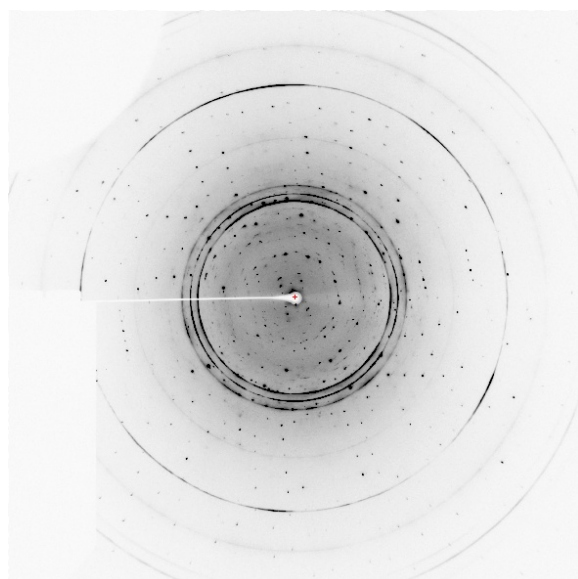


Obrázek 1: Příklady krystalů MBN vyrostlých v podmínkách se síranem amonným.

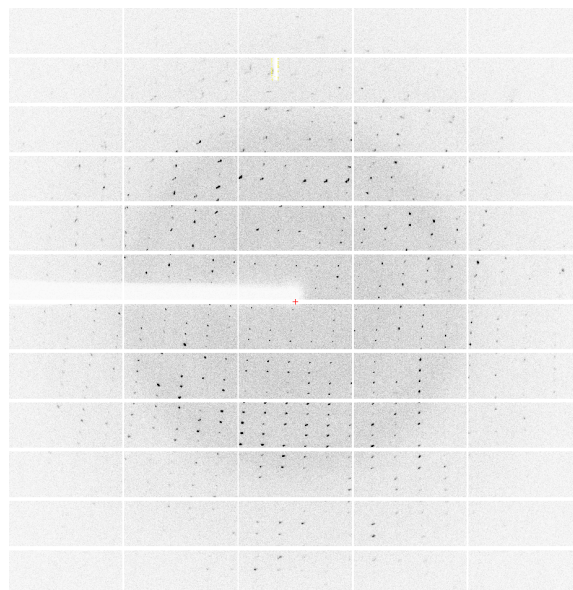
mikrometrů. Charakter tyčinek je zachován napříč různými krystalizačními podmínkami. Pouze v jednom případě vyrostl monokrystal hexagonálního tvaru (obr. 1; vpravo nahoře). Ze srostlic lze obvykle oddělit jednotlivé krystalky, často však je viditelné jejich rozštěpení. Na vypěstovaných krystalech byla měřena difrakce rentgenového záření. Některé difrakční snímky obsahují kroužky, způsobené práškovou difrakcí vody. Difrakční snímky často vykazují přítomnost několika krystalových mříží. Na vybraných krystalech, které netrpí tímto jevem, byla nasbírána kompletní data. Difrakci lze obvykle naměřit do vysokého rozlišení, i pod $1,8 \text{ \AA}$. Data do vyššího rozlišení však zatím nebyla měřena, jelikož to vzhledem ke zvolené vlnové délce synchrotronového záření $1,9 \text{ \AA}$ neumožňuje geometrie experimentu. Ta byla zvolena za cílem změření anomálního rozptylu rentgenového záření na atomech síry a jódu, jelikož základním cílem je řešení fázového problému.

V programu XDS byla zpracována difrakční data z krystalu s hexagonální morfologií a z tyčinkového krystalu máčeného v jodidu amonném (tab. 1).

Difrakční snímky z měření hexagonálního krystalu (obr. 2, vlevo) vykazují jak silné ledové kruhy, tak více krystalických mřížek proteinu. Reflexe převládající mřížky však lze indexovat a intenzity reflexí integrovat. Na základě indexování a analýzy vyhasínajících reflexí byla určena prostorová grupa $P2_12_12_1$ s mřížkovými parametry $a = 47,6 \text{ \AA}$, $b = 54,1 \text{ \AA}$, $c = 32,5 \text{ \AA}$. Odstup signál-šum ($I/\sigma(I)$) i v nejvyšším zpracované slupce je velmi vysoký a anomální signál přesahuje $I/\sigma(I)$ hodnotu 1, při vysokém korelačním koeficientu. Nízká kompletnost dat ve vysokém rozlišení je způsobena chladícím systémem a držákem lapače



hexagonální morfologie



tyčinková morfologie

Obrázek 2: Vybrané difrakční snímky získané měřením krystalu MBN s hexagonální morfologií a krystalu MBN s tyčinkovou morfologií.

morfologie krystalu	hexagonální	tyčinka
zdroj záření	BESSYII, BL 14.2	BESSYII, BL 14.1
detektor	MARmosaic CCD 225	PILATUS 6M
vlnová délka (Å)	1,9	1,9
vzdálenost detektoru (mm)	70	140
počet snímků	2 160	32 400
expoziční čas na 1° (s)	0,8	1,5
oscilační úhel (°)	1	0,1
prostorová grupa	$P2_12_12_1$	$P1$
parametry základní buňky (Å)	$a = 47,6, b = 54,1, c = 32,5$	$a = 22,8, b = 48,8, c = 51,1$ $\alpha = 105,6^\circ, \beta = 95,1^\circ, \gamma = 89,9^\circ$
rozsah rozlišení (Å)	47,0 – 1,85 (1,89 – 1,85)	47,0 – 1,98 (2,03 – 1,98)
počet pozorovaných reflexí	503 131 (7 842)	367 755 (10 283)
počet nezávislých reflexí	6893 (248)	13373 (625)
celková redundance	73,0 (31,6)	27,5 (16,5)
kompletnost dat (%)	88,1 (54,1)	90,4 (59,1)
průměrné $I/\sigma(I)$	115,2 (29,5)	17,5 (5,7)
R_{sym}	0,04 (0,10)	0,20 (0,68)

Tabulka 1: Parametry a statistiky zpracovaných difrakčních dat naměřených na krystalu s hexagonální morfologií. Údaje v závorkách charakterizují nejvyšší slupku.

primárního svazku, které části snímků stíní. Experimentální fázování metodou SAD však nebylo úspěšné. Rozdíly v intenzitách Friedelových párů nemusí mít původ v anomálním rozptylu atomů síry, ale v systematickém překrývání reflexí s rellexemi z některé z dalších slabších mříží v krystalu.

V případě krystalu ve tvaru tyčinky byla difrakční data měřena s nastavením κ -osy do polohy 45° a pro dostatečné opakování měření bylo krystalem celkově otočeno o 3240° kolem ω -osy. Difrakční snímky nevykazují žádnou patologii (obr. 2, vlevo). V difrakčních datech nebyla zjištěna žádná symetrie, proto byla zvolena prostorové grupa $P1$. Úspěšně byl naměřen anomální signál, hledání jódů v asymetrické jednotce a fázování metodou SAD však nebylo úspěšné.

Závěr

Malá bakteriální nukleáza byla úspěšně vykrystalizována, růst krystalů s vyšší symetrií však zatím nebyl reprodukován. Na získaných krystalech bylo naměřeno několik sad difrakčních dat, které však zatím nevedly k řešení fázového problému a řešení prostorové struktury enzymu. Experimentální fázování pomocí anomálního rozptylu na atomech síry je náročná technika, jelikož rozdíly mezi Friedelovými páry se blíží velikosti chyby měření a proto je zapotřebí měření tomuto cíli přizpůsobit. Cestou ke zlepšení měření může být metoda obráceného svazku (inverse beam) nebo využití κ -geometrie pro měření „pravé redundance“ [1].

Reference

- [1] Debreczeni, J.; Bunkoczi, G.; Ma, Q.; a spol.: In-house measurement of the sulfur anomalous signal and its use for phasing. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 59, č. 4, APR 2003: str. 688–696.
- [2] Kabsch, W.: Integration, scaling, space-group assignment and post-refinement. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 66, č. 2, FEB 2010: str. 133–144, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444909047374.
- [3] Kabsch, W.: XDS. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 66, č. 2, FEB 2010: str. 125–132, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444909047337.
- [4] Mueller, U.; Darowski, N.; Fuchs, M. R.; a spol.: Facilities for macromolecular crystallography at the Helmholtz-Zentrum Berlin. *Journal of Synchrotron Radiation*, sv. 19, č. , 2012: str. 442–449.
- [5] Yang, W.: Nucleases : diversity of structure, function and mechanism. *Quarterly Reviews of Biophysics*, sv. 44, 2011: str. 1–93.

Poděkování

Práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky, projektem číslo P302110855. Děkujeme Dr. U. Müllerovi z Helmholtz-Zentrum, Albert-Einstein-Str. 15, Berlín za podporu při měření na pracovišti BL14.1 a 14.2 synchrotronu Bessy II.

Terahertzové excitace a magnetoelektrický jev v hexaferitech

Jakub Vít¹, Veronica Goian², Dmitry Nuzhnyy², Josef Buršík³ a Stanislav Kamba²

¹ Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Trojanova 13, 120 00, Praha 2

² Oddělení dielektrik, Fyzikální ústav Akademie věd ČR, Na Slovance 2, 182 21, Praha 8

³ Ústav anorganické chemie, Akademie věd ČR, 25068 Řež

Abstrakt

Některé hexaferity, tedy ferity s hexagonální strukturou, vykazují vlastnosti multiferoik. Tyto materiály mají silnou magnetoelektrickou vazbu, kdy je polarizace ovlivňována magnetickým polem a magnetizace elektrickým polem. Příčinou této vazby je modulovaná nekolineární spinová struktura. Aplikací takových materiálů by mohly být stálé magnetické RAM paměti, kde by zápis dat probíhal pomocí elektrického pole, a čtení by bylo založeno na magnetickém principu. Předmětem výzkumu bylo 5 keramických vzorků třech různých strukturních typů hexaferitů. Byla změřena teplotní závislost infračervených a THz spekter od 10 do 300 K. Pozorovali jsme snížení tlumení většiny polárních fononů s ochlazením vzorků a navíc jsme zaznamenali vzrůst absorpce ve vysokofrekvenční části THz spektra, které je způsobeno buď měknutím fononů nebo pravděpodobněji postupnou aktivací magnonu či elektromagnonu ve spektrech při nízkých teplotách.

Klíčová slova: multiferoika; hexaferity; magnetoelektrický jev; infračervená spektroskopie; fonon; magnon

Úvod

V minulé dekádě se díky objevu spinově indukované feroelektřiny v TbMnO₃ dramaticky zvýšil zájem o materiály zvané multiferoika. Takovým termínem nazýváme látky, které současně vykazují feroelektrické a fero-, feri- či antiferomagnetické uspořádání. Feroelektrika jsou materiály, které jsou v nulovém elektrickém poli spontánně elektricky zpolarizované, a směr této polarizace je možné překlápět vnějším elektrickým polem. Ze symetrického hlediska, krystalová struktura feroelektrik nemůže mít centrum symetrie. Fero-, feri- či antiferomagnetické materiály jsou magneticky uspořádané a směr jejich magnetizace je možné ovlivňovat vnějším magnetickým polem. Multiferoika tyto efekty kombinují: Magnetickým polem lze ovlivňovat polarizaci a elektrickým polem magnetizaci. Jinými slovy, takové materiály vykazují magnetoelektrickou (ME) vazbu. Toho by šlo využívat ve stálých magnetoelektrických pamětech, kde by se do magnetického čipu zapisovalo elektrickým polem. Takové paměti by mohly v budoucnu nahradit dynamické RAM paměti nebo, v případě vyřešení technologie s vysokou hustotou magnetoelektrických součástek, i pevné disky. Jedná se však o velmi vzdálenou budoucnost, protože dnešní multiferoické materiály vykazují buď nízkou magnetoelektrickou vazbu, nebo je jejich ME vazba silná jen při nízkých teplotách (typicky pod 50 K). Dalším problémem může být vysoká vodivost vzorků při pokojové teplotě neumožňující pracovat s vysokými elektrickými poli.

Teorie

Původ spinově indukované feroelektřiny lze vysvětlit pomocí třech různých příspěvků. Je-li ligandový iont umístěn uprostřed mezi dvěma magnetickými ionty, magneticky indukovaná polarizace způsobená posunutím ligandu je dána vztahem [1]

$$P_{ij} = \Pi(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + A\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + B[(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i)\mathbf{S}_i - (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j)\mathbf{S}_j], \quad (1)$$

kde A a B jsou vazebné koeficienty, Π je směrově závislý výměnný integrál příslušící konkrétní krystalové struktuře a \mathbf{e}_{ij} je jednotkový vektor ve směru od spinu \mathbf{S}_i k spinu \mathbf{S}_j [2]. První člen rovnice (1) vyjadřuje vliv magnetostricce, tedy změny objemu materiálu, které provázejí proces magnetizace. Ke změnám objemu může dojít například tak, že se změní vazby v důsledku změn magnetické struktury.

Jedná se o symetrickou interakci a vznik polarizace nesouvisí se spin-orbitální interakcí. První člen v (1) vysvětluje ME efekt u některých materiálů s kolineární magnetickou strukturou.

Druhý člen v (1) vystihuje spin-orbitální vazbu prvního řádu, tedy inverzní Dzyaloshinskiiho-Moriyovu (DM) vazbu [3], kdy je polarizace připisována nekolineárním magnetickým strukturám [4]. Tento člen bude nenulový, pokud bude spinové uspořádání vykazovat cykloidální nebo příčně kónickou strukturu. Multiferoické chování hexaferitů budeme odůvodňovat především DM vazbou.

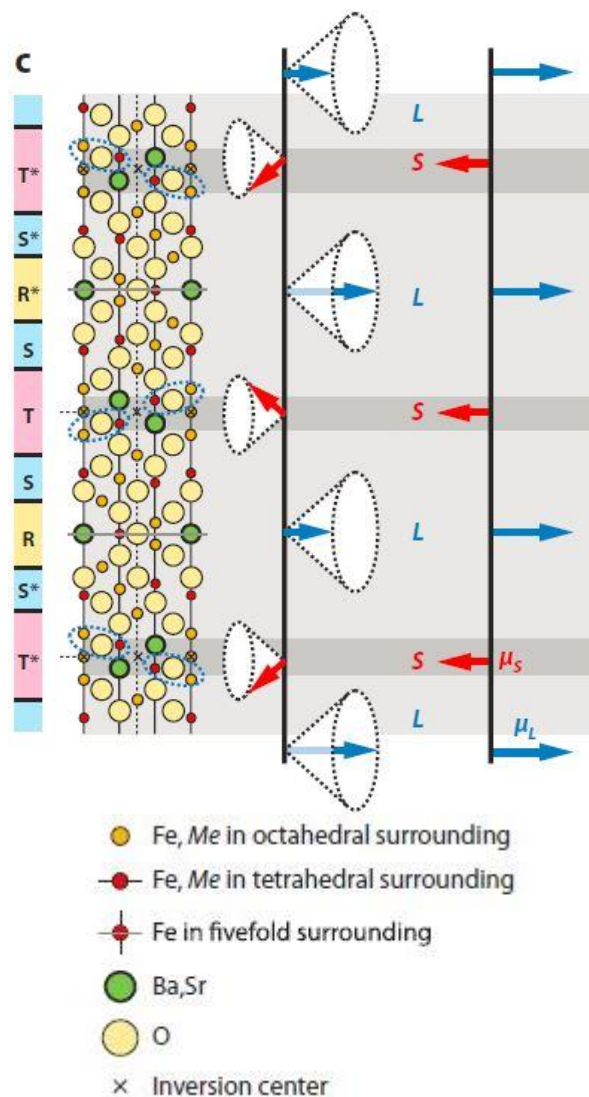
Třetí člen vychází ze spinově závislé modulace kovalentní vazby mezi d stavy kovu a p stavy kyslíku. Je tedy taktéž jako druhý člen závislý na spin-orbitální interakci. Na rozdíl oproti druhému členu, tento člen bude nenulový, pokud bude spinové uspořádání vykazovat strukturu vlastní šroubovice nebo podélně kónickou strukturu. Podstata ME vazby je již tedy dobře pochopena, je však v různých materiálech, v závislosti na jejich struktuře, různá. Její síla se kvantitativně popisuje lineárním ME koeficientem, případně koeficienty vyšších řádů (ty ale zpravidla přispívají málo a jsou málo důležité).

Unikátními multiferoické vlastnosti disponují hexaferity, tj. ferity s hexagonální strukturou. Některé z nich vykazují oproti jiným typům multiferoik silnou ME vazbu i nad pokojovou teplotou. Dříve velký problém spočíval v tom, že pro indukování feroelektriny v hexaferitech bylo třeba vysokých magnetických polí ($\geq 1T$). Dnes však již existují hexaferity, u kterých stačí pro vytvoření feroelektriny velmi slabá pole ($\approx 0,01T$), a navíc zde po prvním zpolarizování feroelektrina zůstává i v nulovém magnetickém poli. Cílem je ovládat magnetizaci jen elektrickým polem, tj. bez přiloženého pomocného magnetického pole. Závislost polarizace na magnetickém poli je zpravidla taková, že polarizace při malých polích rychle roste, při vysokých polích ale klesá k nule, neboť všechny spiny jsou natočené rovnoběžně s magnetickým polem, a druhý člen rovnice (1) je nulový.

Z hlediska krystalové struktury se hexaferity dělí na 6 typů značených písmeny: M-, Y-, Z-, W-, U- a X-hexaferity [4], z nichž my jsme měřili pouze hexaferity prvních třech typů. Strukturu hexaferitů lze popsat jako posloupnost třech různých bloků ve směru hlavní hexagonální osy: blok **S** je složen z $Me^{2+}Fe_4O_8$, kde Me^{2+} značí dvojmocný kovový iont, **R** značí $[(Ba,Sr)Fe_6O_{11}]^{2-}$ a **T** $(Ba,Sr)_2Fe_8O_{14}$ [5]. Tyto bloky mohou být navíc vůči sobě pootočené okolo hlavní hexagonální osy. Také jsou možné různé modifikace chemického složení, například substituce železa i kyslíku. Za magnetismus hexaferitů jsou samozřejmě zodpovědné atomy železa. Typická struktura hexaferitu, konkrétně Z-hexaferitu, který budeme níže podrobně studovat, je na Obr. 1.

Hexaferity zpravidla vykazují vysokoteplotní kolineární ferimagnetickou fázi, se snižováním teploty dochází k ustanovení složitějších nekolineárních struktur, klíčových pro ME efekt. K němu totiž přispívá především druhý člen rovnice (1). Magnetická struktura se ustanovuje poměrem barya a stroncia s různými atomovými poloměry nebo substitucí železa; substituce železa nebo kyslíku může také pomoci snížit elektrickou vodivost.

V nedávném výzkumu [6] polykrystalického $Sr(CoTi)_2Fe_8O_{19}$ s M-hexaferitovou strukturou se povedlo při pokojové teplotě elektrickým polem ovládat magnetizaci, přičemž nebylo potřeba žádné vnější magnetické pole. Tento materiál také vykazoval spontánní polarizaci, což byl zcela přelomový objev, protože dosud existoval jen jeden



Obrázek 1 (převzato z [4]): Struktura Z-hexaferitu. * značí otočení bloku o 180° okolo osy z. Vpravo kolineární ferimagnetická spinová struktura, uprostřed je zobrazena příčně kónická spinová struktura.

multiferoický materiál s kritickými teplotami nad pokojovou teplotou, a to byl BiFeO₃. Přejít do kolineární ferimagnetické fáze nastává u SrCo₂Ti₂Fe₈O₁₉ při teplotě T_C=740 K a při T_S=420 K nastává přechod do kónického spinového uspořádání, které indukuje feroelektrickou polarizaci, a vzniká tak multiferoický stav, ve kterém bylo dokonce možné měnit směr polarizace magnetickým polem [6].

Polykrystalický BaSrZnAlCoFe₁₁O₂₂ s Y-hexaferitovu strukturou, jehož spektra zde budeme také prezentovat, přechází do kolineární ferimagnetické fáze při T_C≈400 K a do kónické fáze při T_S=365 K [7]. Stejně jako předchozí, i tento vzorek vykazoval spontánní polarizaci, jejíž směr šlo obrátit magnetickým polem (již přibližně při 0,02 T a současně při elektrickém poli 500 kV/m). Lineární magnetický koeficient dosáhl při přepolarizování hodnoty 3000 ps/m [7]. Zároveň byly pozorovány magnetické fázové přechody spinových uspořádání indukované magnetickým polem. Tato měření byla provedena jen pod 200 K, protože při vyšších teplotách je vzorek vodivý a není tedy na něj možné přikládat elektrické pole.

Další keramický vzorek, který zde budeme podrobně studovat, je Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ se Z-hexaferitovou strukturou. Ten přechází do ferimagnetické fáze se spiny rovnoběžnými s hlavní hexagonální osou při T_C blízko 680 K. Při T_{S1}<500 K pak přechází do kolineární ferimagnetické fáze, kdy jsou spiny orientované v rovině xy, a při T_{S2}<400 K do příčné kónické struktury (Obr. 1), ve které je možné indukovat feroelektrickou polarizaci [8]. Monokrystal (Ba_{0,52}Sr_{0,48})₃Co₂Fe₂₄O₄₁ vykazuje podobné vlastnosti jako Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁, navíc do příčné kónické struktury přechází již při T_{S2}=410 K a do téže teploty má vysokou rezistivitu [9]. Pod touto teplotou rychle roste polarizace v závislosti na magnetizaci již v rozmezí 5-50 mT. U tohoto materiálu byla naměřena nejvyšší hodnota lineárního ME koeficientu vůbec při pokojové teplotě: 3200 ps/m při poli 10,5 mT.

Experiment

Infračervená spektroskopie slouží k měření především fononů, dále pak magnonů. Z reflexního spektra potom lze spočítat frekvenčně závislá komplexní dielektrická funkce neboli komplexní permitivita. Pro fitování spekter jsme použili tzv. tříparametrový Lorentzův model, vycházející z klasického harmonického oscilátoru. J-tý polární fonon popisujeme třemi parametry: frekvencí ω_{0j} , amplitudou $\Delta\varepsilon_{0j}$ a tlumením γ_j . Amplituda $\Delta\varepsilon_{0j}$ udává příspěvek j-tého fononu do permitivity. Frekvenční závislost komplexní dielektrické funkce jsme fitovali vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_{0j}\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (2)$$

kde ε_∞ je permitivita, za kterou zodpovídají absorpce vyšších frekvencí než fononových. Měřili jsme reflektivitu R a obě složky komplexní dielektrické funkce jsme získali fitováním ze vztahu

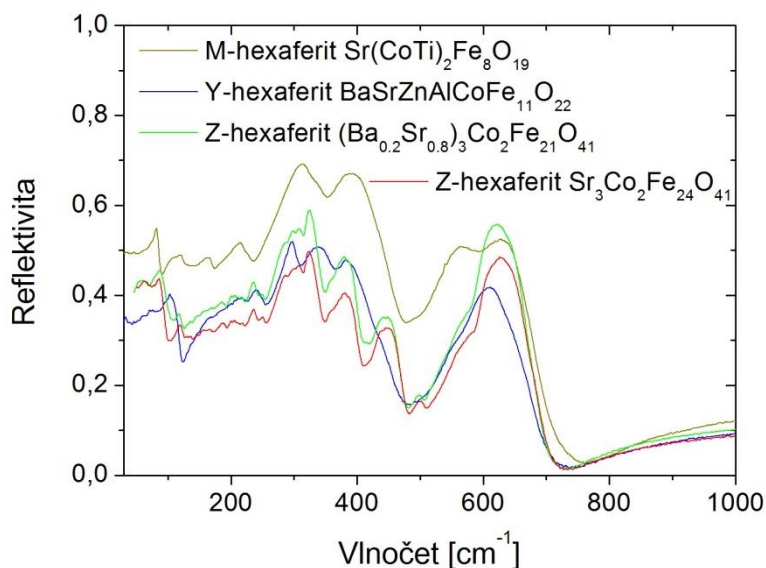
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (3)$$

Měření probíhala na Fourierovském spektrometru Bruker IFS 113v fungujícím na principu Michelsonova interferometru. Spektra byla měřena od 300 do 10 K a jako detektor jsme používali He chlazený Si bolometr (operační teplota 1,6 K). Infračervená reflexní spektra jsme fitovali společně s komplexními THz dielektrickými spektry, které jsme také měřili. Fázová čistota vzorků byla ověřena rentgenovou difrakcí.

Výsledky/Diskuze

Předmětem výzkumu byly teplotní závislosti fononů a magnetických excitací v 5-ti keramických vzorcích třech různých krystalových typů hexaferitů. Konkrétně jsme studovali $\text{Sr}(\text{CoTi})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ s M-hexaferitovou strukturou, $\text{BaSrZnAlCoFe}_{11}\text{O}_{22-x}\text{F}_x$, $x=0; 0,045; 0,09$ s Y-hexaferitovou strukturou a Z-hexaferitové $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ a $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

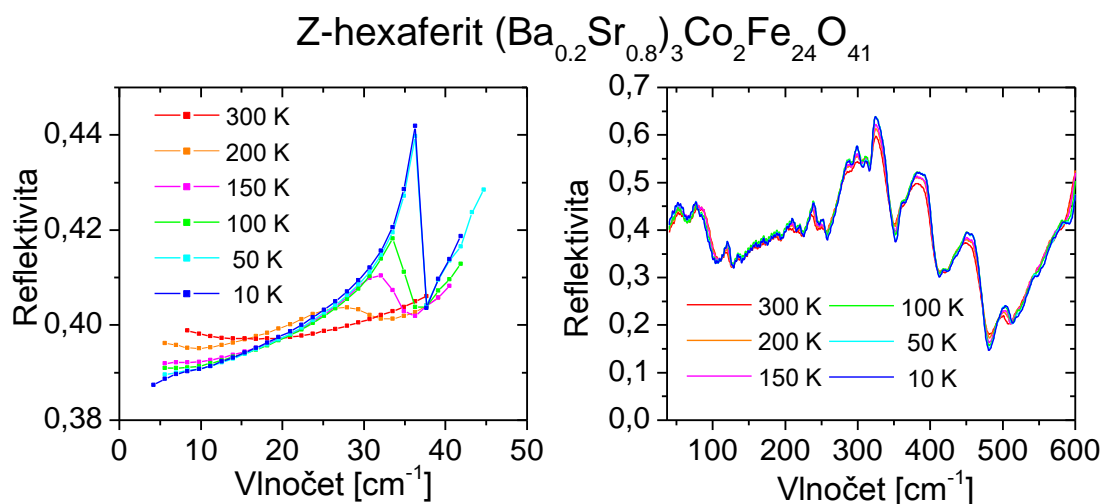
Na Obr. 2 je porovnání infračervených reflektivit různých typů hexaferitů při pokojové teplotě. Je vidět, že fononové absorpce se vyskytují v oblasti $50\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Čím více atomů obsahuje molekula studované látky, tím více fononů (tj. reflexních pásů) je možné očekávat ve spektrech. Z obrázku 2 je patrné, že M-hexaferit $\text{Sr}(\text{CoTi})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ vykazuje celkově vyšší reflektivitu než ostatní vzorky. Díky tomu má $\text{Sr}(\text{CoTi})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ také podstatně vyšší permitivitu než ostatní hexaferitové vzorky. Do kyslíkových pozic $\text{BaSrZnAlCoFe}_{11}\text{O}_{22}$ jsme přidávali fluor, abychom snížili elektrickou vodivost pocházející z možných kyslíkových vakancí. Vodivost se nám bohužel nepodařilo redukovat, nicméně jsme zjistili, že fluor dále zvyšuje permitivitu daného materiálu, a tedy i jeho infračervenou reflektivitu (není zobrazeno).



Obrázek 2: Porovnání infračervené reflektivity různých hexaferitů změřených při pokojové teplotě.

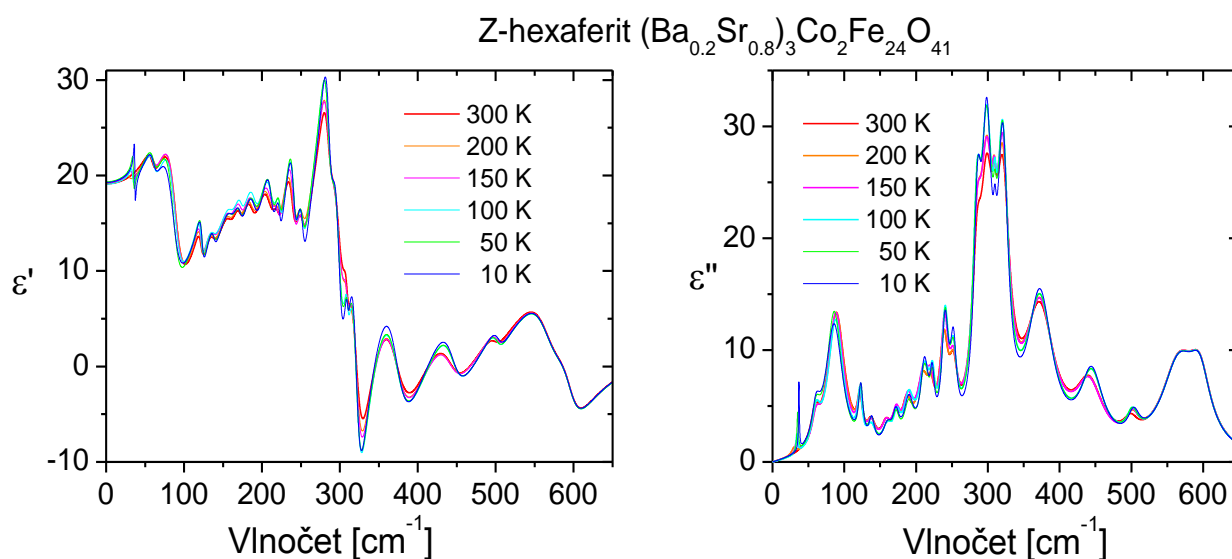
Dále podrobně rozebereme teplotní závislost reflexních spekter Z-hexaferitu $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Obr.

3). Z parametrů fitů je zřejmé, že tlumení fononů klesá se snižující se teplotou. To se projeví rostoucí intenzitou reflexních pásů s ochlazováním. Taková závislost byla potvrzena ve spektrech všech námi studovaných vzorků. Navíc jsme v THz spektrech $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ pozorovali výraznou a silně teplotně závislou excitaci (Obr. 3 vlevo). Jelikož se frekvence této excitace s klesající teplotou zvyšuje a tlumení výrazně klesá, mohlo by se jednat o magnetickou excitaci (magnon či elektromagnon), která zanikne v paramagnetické fázi. Podobné chování by mohl teoreticky vykazovat i feroelektrický měkký mód, tj. polární fonon, který způsobuje feroelektrickou distorzi krystalové mřížky ve „vlastních“ feroelektrikách tzv. posuvného typu. Nicméně hexaferity nepatří do této třídy feroelektrik, nýbrž patří do



Obrázek 3: Teplotní závislost reflexního spektra $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ krystalizujícího v Z-hexaferitové struktuře. Vpravo data z infračervené oblasti, vlevo THz reflexní spektra vypočítaná z elektrických spekter pomocí (3).

tzv. „nevlastních“ feroelektrik, kde feroelektrina není vyvolána nestabilním fononem. Zde je feroelektrická distorze mřížky způsobena magnetickým uspořádáním a inverzní Dzyaloshinskiiho-Moriyovou interakcí. Pro potvrzení magnetického původu pozorované excitace plánujeme THz měření s externím magnetickým polem.



Obrázek 4: Frekvenční závislost reálné (vlevo) a imaginární (vpravo) složky komplexní dielektrické funkce pro Z-hexaferit ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}$) $_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Teplotní závislost reálné a imaginární složky komplexní dielektrické funkce vypočítané z reflexních spekter pomocí (2) a (3) je zobrazena na obr. 4. Frekvence maxim $\epsilon''(\omega)$ odpovídají frekvencím polárních fononů. Celkově jsme dostali 21 fononů. Faktor-grupová analýza Z-hexaferitu předpovídá 42 fononů. Nevidíme všechny fonony, protože některé z nich mají malé intenzity, jiné jsou navzájem překryté.

Měřili jsme teplotní závislosti reflexních a THz transmisních spekter i v ostatních vzorcích, které jsou zobrazené na obr. 2. V M-hexaferitu jsme pozorovali 13 fononů, v Y-hexaferitu 18 fononů. Z faktor-grupové analýzy se však dá očekávat 22, respektive 34 infračerveně aktivních fononů [10]. Rozdíl v počtu teoreticky povolených a experimentálně pozorovaných fononů se dá opět vysvětlit jako v předchozím případě jejich malou intenzitou a možným vzájemným překryvem. V M a Y-hexaferitu jsme přímo nepozorovali magnetickou excitaci jako v Z-hexaferitu, nicméně zdá se, že tato excitace v těchto materiálech také existuje, ale při frekvencích těsně nad našimi THz spektry. My potom vidíme, jak intenzita této excitace roste s ochlazením, což se projeví růstem absorpce na vysokofrekvenční straně THz spekter. Teplotně závislá IČ a THz spektra M a Y-hexaferitů se nevešla do této práce, a proto budou předmětem další publikace.

Závěr

Infračervenou a THz spektroskopii jsme zkoumali spektra keramických vzorků krystalizujících v M, Y a Z-hexaferitových strukturách. Rozdílná spektra potvrzují různou krystalovou strukturu studovaných látek. Počet pozorovaných fononů je nižší, než je ze symetrie dovoleno, což je způsobeno překryvem některých reflexních pásem a nízkou infračervenou aktivitou některých z nich. Klesající tlumení fononů s ochlazením vzorků se projeví růstem intenzit reflexních pásem. V THz spektru ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}$) $_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ jsme objevili excitaci, jejíž frekvence výrazně roste s klesající teplotou. Jedná se buď o ferimagnetickou rezonanci (tj. spinovou vlnu excitovanou *magnetickou* komponentou THz záření) nebo o elektromagnon, což je spinová vlna excitovaná *elektrickou* komponentou THz záření. Druhý typ excitace vzniká v multiferoickém stavu díky dynamickému magnetoelektrickému jevu. Elektromagnon by šlo využít v magnonických aplikacích řízených elektrickým polem, kdy by magnony fungovaly jako nositelé informace.

Reference

- [1] JIA, C., ONODA, S., NAGAOSA N., HAN JH., Microscopic theory of spin-polarization coupling in multiferroic transition metal oxides, Phys. Rev. B **76**, 2007, 144424
- [2] SEKI, S., KIDA, N., KUMAKURA, S., SHIMANO, R., TOKURA, Y., Electromagnons in the Spin Collinear State of a Triangular Lattice Antiferromagnet, Phys. Rev. Lett. **105**, 2010, 097207
- [3] KATSURA, H., NAGAOSA, N., BALATSKY, A. V., Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, Phys. Rev. Lett. **95**, 2010, 057205
- [4] PULLAR, R. C., Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in mat. Science 57, 2012, 1191 – 1334
- [5] KIMURA, T., Magnetoelectric hexaferrites, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 3, 2012, 93-110
- [6] WANG, L., WANG, D., CAO, Q., ZHENG, Y., XUAN, H., GAO, J., DU, Y., Electric control of magnetism at room temperature, Scient. Rep., 2:223, 2012
- [7] FEN, W., TAO, Z., LI-QUIN, Y., YI, L., YOUNG, S., Low magnetic field reversal of electric polarization in Y-type hexaferrit, Appl. Phys.Lett. **100**, 2012, 122901
- [8] WU, J., SHI, Z., XU, J., LI, N., ZHENG, Z., GENG, H., XIE, Z., ZHENG, L., Synthesis and room temperature four-state memory prototype of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ multiferroics, Appl. Phys.Lett. **101**, 122903, 2012
- [9] CHUN, S. H. a kol, Electric field control of nonvolatile four-state magnetization at room temperature, Phys. Rev. Lett. **108**, 177201, 2012
- [10] KAMBA, S. a kol., Dielectric, magnetic and lattice dynamics properties of Y-type hexaferrite: Comparison of ceramics and single crystals, J. Appl. Phys. **107**, 104109, 2010

Práce byla podpořena Grantovou agenturou ČR, projekt č. P204/12/1163.

Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors

Martin Koštejn^{1,2}

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

² Department of Aerosols and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals of the
ASCR, v. v. i.

Abstract

The paper reports on experiments of preparation Mn diluted in Si or Ge. These materials are potential ferromagnetic semiconductors. Thin layers have been prepared by reactive pulsed laser deposition of Mn target under small pressure of volatile precursor (silane or germane). We estimate initial temperature 1mm above surface as 1.9 eV. The prepared layers can contain 1-40% of Mn atoms in form of amorphous mixture of Mn and Si or nano-crystallized mixture of Mn and Ge. High temperature annealing or rapid laser annealing is needed for recrystallization of Mn:Si layers.

Key words: room temperature ferromagnetism; pulsed laser deposition; diluted magnetic semiconductors; silicides; germanides

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.

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 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ and in 1996 in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. In such materials, the CT can reach 160K with precise fabrication by molecular beam epitaxy technique (MBE). Using metal organic vapour 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 seems 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 nanometer 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 analyse 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 or germanium. As a source of laser beam, we used ArF excimer laser with wavelength 193nm and energy in pulse 50mJ with repetition frequency 10Hz.

For preparation we used the reactive pulsed laser deposition when 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 volatile precursor, in our case silane or germane. After laser pulse, the target receives high dose of energy and a small local hot spot is heated to a temperature of several tens of thousands kelvin. In this spot there are highly non-equilibrium conditions and some of the target material is ablated in the form of plasma plume. Highly ionized atoms in the plume interact with molecules of volatile precursor, destroy them and produce small particles. 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 temperature 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), electron paramagnetic resonance (EPR) and Superconducting quantum interference device (SQUID). 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 which can be measured by SQUID. The substrates can be thermally annealed to enhance crystallization.

Results and discussion

During laser ablation of Mn target under 20Pa of silane, UV-VIS spectra of plasma plume were measured. Sensor was set-up perpendicular to laser beam approximately 1mm above target in order to minimize the spectra from heated surface of the target. In range 190-900nm several emissions of Mn and up to twice ionized Mn and Si atoms were identified in 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^{19}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).

Samples for FTIR and Raman spectroscopy were prepared under several different pressures. FTIR is able to detect even small amount of Si-H bond in the layer, however, no sign of Si-H bond was detected, so we presume that during deposition all Si-H bond is destroyed, and pure Mn:Si was prepared. Crystallization of silicon can be measured by Raman spectroscopy. A Raman spectrum for crystalized silicon should contain signal at 525cm^{-1} but no such signal was observed. So we presume that no crystallization is in the prepared layers.

EDX is detector in scanning electron microscope (SEM) and it can determine ratio between Si, Ge and Mn atoms. In prepared layers, the ratios of Mn atoms to Si or Ge atoms were determined. Dependence of Mn concentration on pressure of volatile precursor is on Fig. 2. Substrates were kept 5cm away from target. Volatile precursor pressure is variable and it is necessary to keep it constant during ablation, especially with germane as volatile precursor. Mn concentration quickly declines in dependence on pressure due to collisions of Mn atoms with molecules of volatile precursor. Ionized Mn atoms pass part of their energy on the others molecules and thus destroy them. Four hydrogen atoms were completely detached from silane and germane molecules.

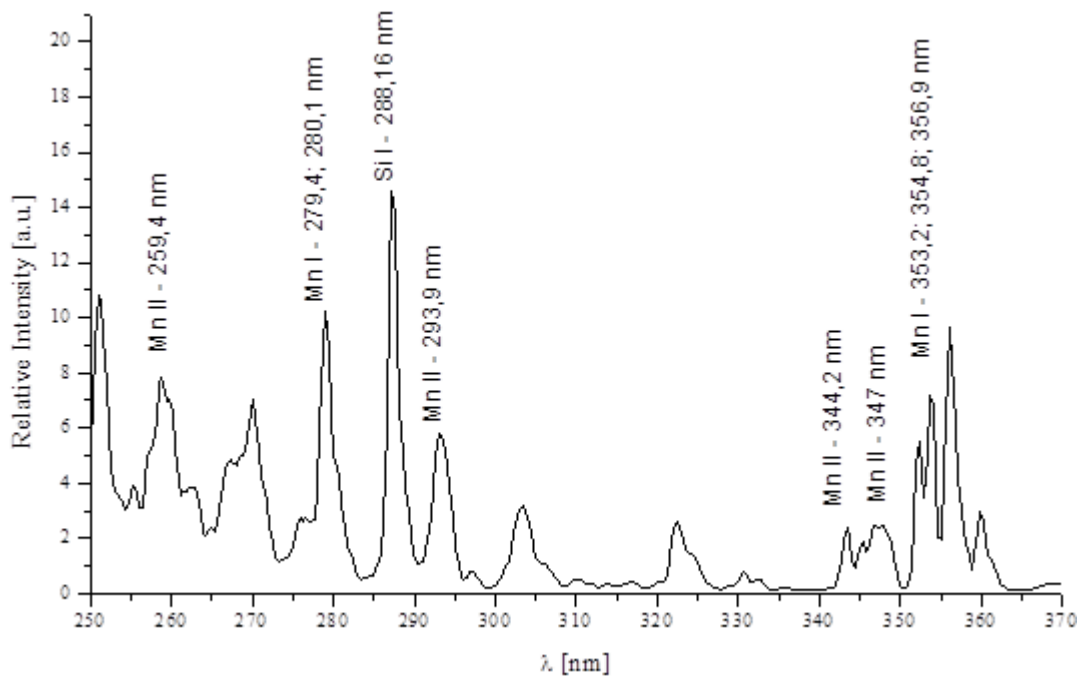


Fig.1: Optical spectra of the plasma plume 1 mm above Mn target in 20 Pa silane pressure.

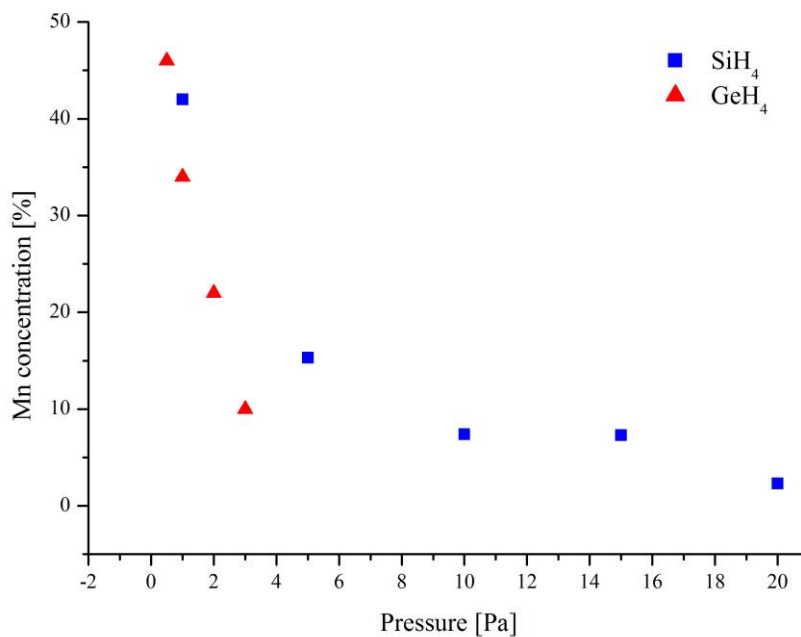


Fig. 2: Dependence of Mn concentration on volatile precursor pressure.

The layer had not high adhesion to the used substrates and it was easy to remove it and image it by SEM. On the Fig. 3 there is a layer after deposition under 20Pa of silane after 30min of deposition which was partially removed. Fig. 3 was measured under tilt 10°. The thickness was approximately 760nm and thus deposition rate was 0.4nm/s. Prepared layers had large surface roughness.

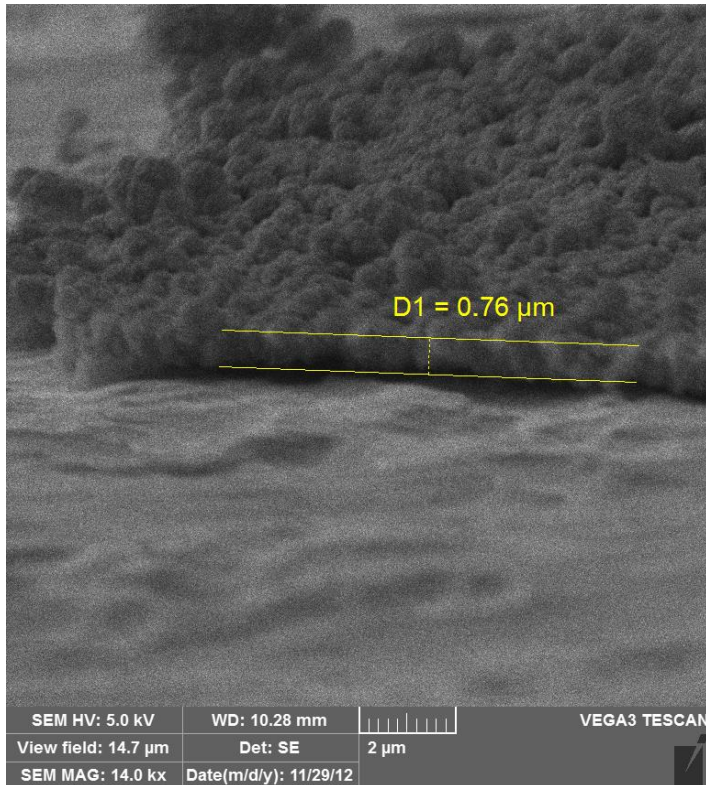


Fig. 3: SEM image of partially removed layer deposited under 5Pa of silane.

Diffraction of prepared layers was measured on TEM. Mn:Si layers without annealing were composite of small particles with diameter below 10nm. Diffraction image of these layers showed no clear point diffraction (Fig. 5). Two different annealing was tried to obtain crystallization in Mn:Si layers. By annealing to the high temperature 1100°C, higher adhesion and growing of the particles (to diameter 20-40nm) in the layer can be achieved (Fig. 4). The diffraction images were also changed, but expected separation of phases is not so clear (Fig. 6). There was diffraction pattern but mainly due to Si or Mn crystallization with only small possible amount of MnSi silicides.

The other type of annealing was rapid laser annealing. Few laser pulses from CO₂ TEA laser was enough for recrystallization of deposit. The diffraction image (Fig. 7) shows clear diffraction pattern with good agreement with Mn_{0.83}Si_{0.11} silicide reference.

EPR spectra of Mn:Si deposited onto alumina powder showed unpaired Mn electrons. Splitting factor g was determined as 2.05. Substrates with Mn:Si layers with two Mn concentration (10 and 23%) were measured by SQUID. Both layers were amorphous and only paramagnetic properties were measured. Substrate with 23% concentration of Mn showed magnetization up to 20K in contrast with the other concentration which shows magnetization only at temperature 2K. At this temperature, sample with 23% Mn had saturated magnetic moment 13 emu/g and sample with 10% Mn 11.7 emu/g.

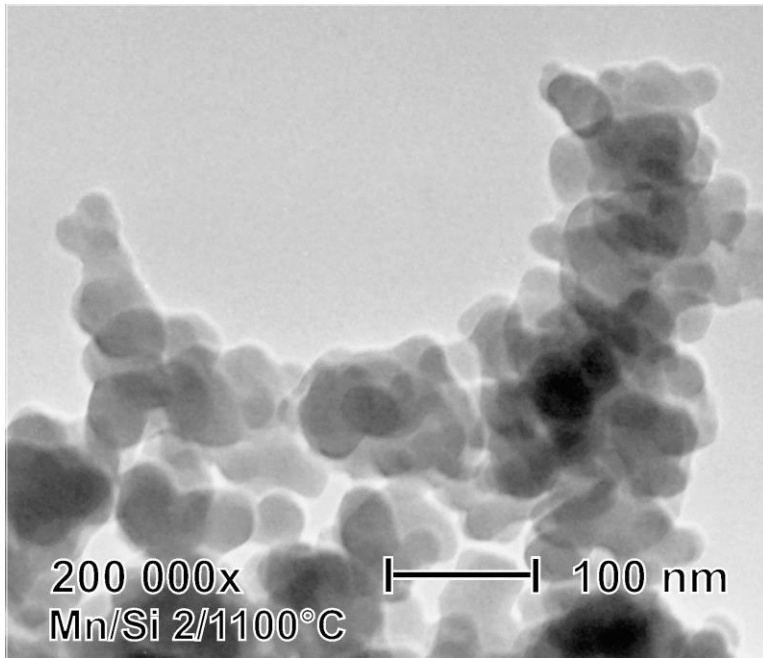


Fig. 4: TEM image of deposit annealed at 1100°C.

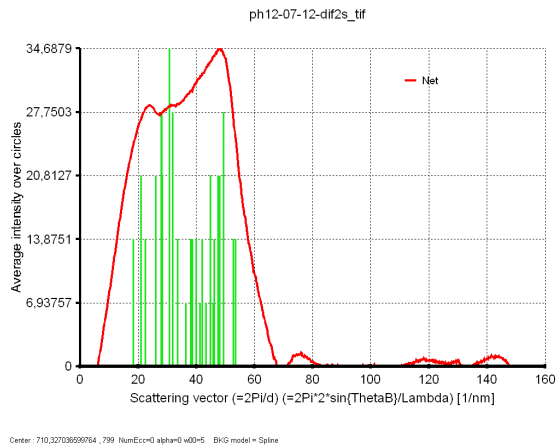


Fig. 5: Diffraction image of Mn:Si deposit as prepared with reference Mn_5Si_3 .

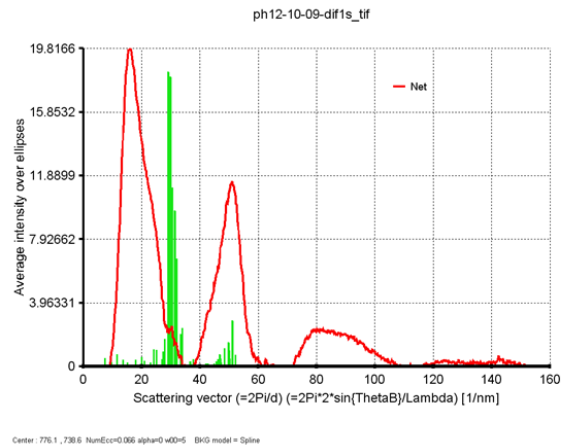


Fig. 6: Diffraction image of Mn:Si deposit after thermal annealing at 1100°C with $Mn_{0.83}Si_{0.11}$ reference.

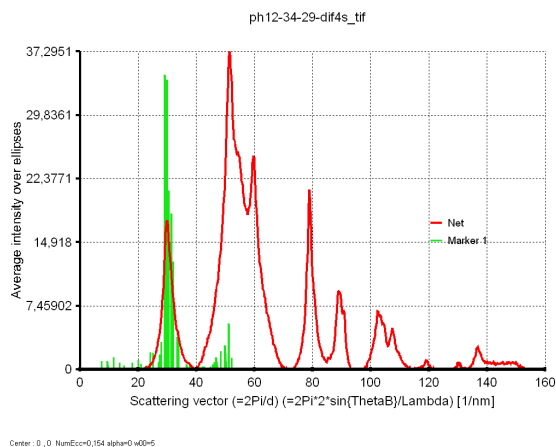


Fig. 7: Diffraction image of Mn:Si deposit after rapid laser annealing with $Mn_{0.83}Si_{0.11}$ reference.

Conclusions

The Mn:Si layers after deposition are amorphous or contain only very small crystallites below electron diffraction limit (1nm). The Mn:Ge layers after deposition exhibits signal from nano-crystallite Ge in Raman spectra. No Si-H bonds were detected in the layers, so we assume that hydrogen is not present in them.

Mn concentration can be tuned in broad range by varying the pressure of volatile precursor; however, it is needed to keep precise pressure of volatile precursor in order to obtain homogeneously doped layers. Molecule of germane has greater weight so the Mn concentration is decline more steeply as Mn ions lose their energy much faster.

Amorphous layers can be processed by thermal or laser annealing. Thermal annealing leads to germanium and manganese precipitation as well as emerging of silicides. Few pulses of laser annealing prepare silicide with clear diffraction pattern.

EPR measurement showed unpaired electron but only paramagnetic properties from Mn incorporated in Si matrix were observed in amorphous layers up to 20K.

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 Mn_xGe_{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 $(Ge_{1-x}Si_x)_{1-y}Mn_y$ 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.

Growth and electronic properties of antiferromagnetic semiconductor LiMnAs

Stepán Svoboda^{1,2}

¹Katedra fyzikální elektrkoniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

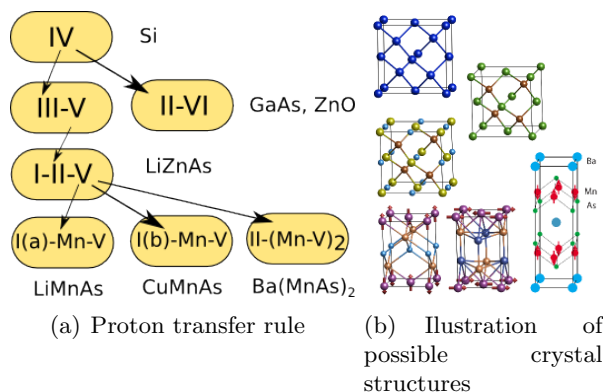
²Oddělení spintroniky, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstrakt

Elemental Lithium from thermal source has recently been used as the first alkali metal ever in Molecular Beam Epitaxy technique when preparing the room-temperature antiferromagnetic semiconductor LiMnAs.⁴ We observed and analyzed the growth oscillations in the RHEED image at the early stages of the film growth. Combined with the SEM and XRD structural analysis this allowed us to identify coexistence of two close phases of the material. At the same time, Li was shown to penetrate deep into the substrate material during the epitaxial growth, significantly changing its electrical and optical properties. We demonstrate that Li behaves as a shallow donor in InAs, whereas it acts as a deep compensating impurity in GaAs. We present a systematic study of diffusion of Li atoms and by comparing to numerical simulation, Li diffusion coefficients are obtained.

Keywords: LiMnAs, antiferromagnetic semiconductor, structure, electronic properties

Introduction

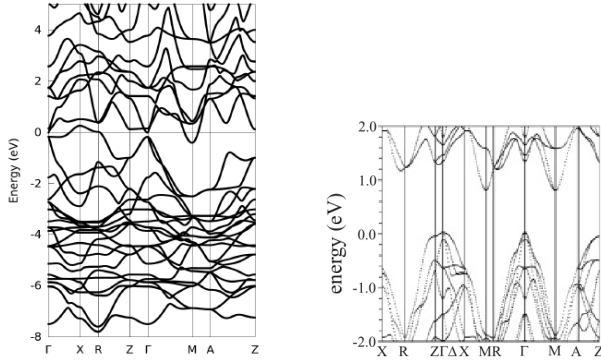


Obrázek 1: *Illustration of proton transfer rule and replacement by isovalent ions*

Molecular Beam Epitaxy (MBE) has unique position amongst other experimental techniques such as MOVPE, CVD, sputtering, etc. because of high purity, precision, simplicity, and versatility. MBE is suitable for growing monocrystalline layers based on group IV elements (Si, Ge), based on groups III-V (Ga, In, Al - As, P, Sb, N), and based on groups II-VI (Hg, Zn, Cd - Te, O, S).

Introducing new element to MBE growths may require special conditions and/or treatment (P, As, O, N). Alkali metals and alkali earths has been used only as ionic compounds (NaCl, LiF, CaF₂, etc.) in thermal sources;^{3,9} both

components evaporate at the same time. Alkali metals and alkali earths are both extremely reactive and have low vapor pressure which complicates their use in UHV MBE. Due to low vapor pressure they evaporate at low temperature and form constant material background in UHV and cover every instrument inside UHV eventually influencing its behavior. Due to their high reactivity chemical attack on instrumentation can not be excluded.



(a) CuMnAs band structure (b) LiMnAs band structure

Obrázek 2: $I(b)MnAs$ compared to $I(a)MnAs$ band structures

devices.

In our work we present successful use of elemental Li in standard effusion cell on old Kryovac MBE system for growth of LiMnAs as a member of I-Mn-V class. We report preliminary experimental results on LiMnAs structure, electronic and optical properties, and phase behavior. Moreover we have observed effects of Li on electrical properties of common substrates InAs and GaAs and its diffusion in those.

Theoretical background

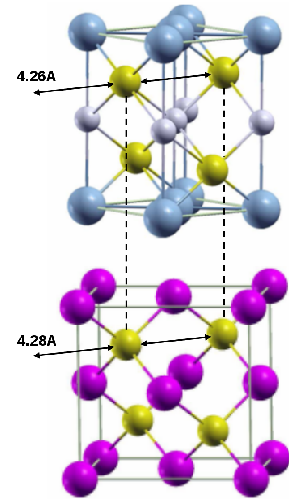
It has been proved that spintronics based on antiferromagnets⁸ is a good alternative to ferromagnetic spintronics which suffer a lot of disadvantages like sensitivity to external fields. **Semiconducting** magnetic materials are required for compatibility with our semiconductor device technology.

As depicted in Figure 1 we can derive new possible semiconductors from group IV elements by proton transfer rule. According to Figure 1 we can obtain I-Mn-V or II-(Mn-V)₂ possible magnetic semiconductors more or less compatible with current industry.

Proton transfer rule is a guide but does not guarantee the crystal structure, semiconductivity or stability. Stable crystalline structure is known only for limited number of possible materials^{1,2} and their properties, namely band-gap, are unknown. Calculations based on Full-electron DFT shows that I(b) based crystals exhibit half-metallic band structure as depicted in 2(a), where example of tetragonal CuMnAs⁷ band structure is plotted. On the other hand, the same calculation predicts I(a) based crystals to be semiconductors with antiferromagnetic (AFM) ordering of moments. As example LiMnAs bands structure is chosen and depicted in 2(b).

Because of previous experience with growth of arsenides As has been chosen as group

Using alkali metals and alkali earths was suggested to study ionic bond materials that are third interesting class of materials beyond metals and semiconductors.^{3,9} But recently Tomáš Jungwirth proposed class of experimentally and theoretically interesting compounds based on I-Mn-V system with I being alkali metals or I-B metals and V being usual V-A group (N, As, P, Sb) for use in spintronics.⁵ This class of materials is supposed to exhibit mostly antiferromagnetic ordering of Mn atoms and it is likely that they are semiconductors. This is a unique combination required for future gateable spintronic



Obrázek 3: $LiMnAs$ structure and orientation with respect to InAs

V element. As explained in introduction no group I element has ever been used in MBE in elemental form. Alkali metals have extremely low evaporation temperature, high vapor pressure, and high reactivity, Li is most suitable of them for use in UHV MBE. From the group I(b) Cu is most suitable one because of price as well as stability issues.

LiMnAs structure is known,^{1,2} it is supposed to be tetraedric with As sublattice (nearly) identical to As sublattice of InAs as illustrated in Figure 3. Therefore InAs is first choice material for epitaxial LiMnAs growth. GaAs is another possible choice but with strain about 8%.

Sample preparation

LiMnAs samples has been grown using old cryopumped Kryovac MBE system equipped with six standard Knudsen cells, RHEED imaging system, pyrometer, in situ reflection measurement, and background vacuum of $10^{-9} Torr$ during growth. Prior to growth oxide layer was desorbed from InAs substrates with or without overpressure of As. Desorbed surface was 2D so no buffer layer has been grown.

LiMnAs is grown at about 200°C of substrate temperature that is controlled using pyrometer. This is so called *Low temperature* regime that requires stechiometric ratio of elemental fluxes i.e.: Li:Mn:As \approx 1:1:1. Prior to growth elemental source fluxes were calibrated using floating fluxmeter (i.e. ionisation vacuum gauge) and Li calibration has been verified via InAs doping. The growth has been monitored by Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) during all the growth.

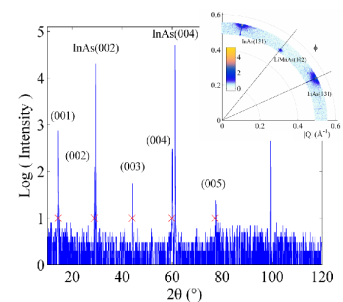
LiMnAs is known to be very reactive and moisture sensitive.^{1,2} In order to prevent fast sample degradation InAs cap has been grown on top of LiMnAs layer by MBE and/or capping by PolyMethylMetaAcrylate (PMMA) has been performed immediately upon sample leaving vacuum.

Experimental results

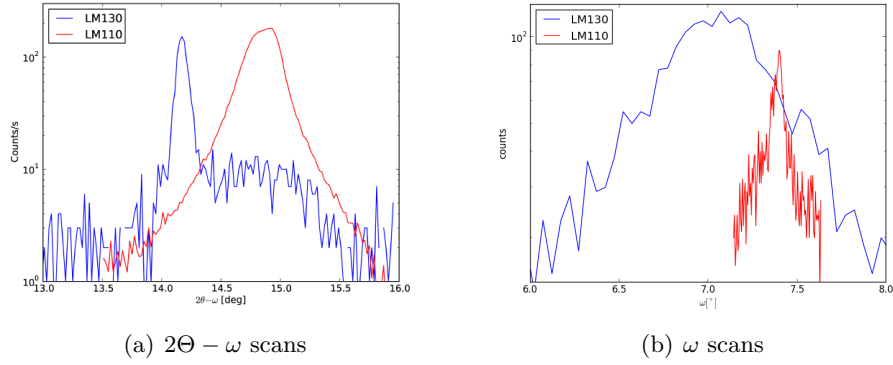
As grown samples were characterized using X-ray diffraction to identify crystallographic structure and sample quality. SQID (Superconducting Quantum Interference Device) was used as indirect proof of antiferromagnetism and for distinguishing between two different phases. Cross-sectional STM (XSTM) together with in situ optical reflectometry was used to identify band-gap width. The growth was monitored using RHEED, and RHEED growth oscillations have been recorded.

X-ray diffraction and reflection are used to evaluate crystal quality. Symmetric ($2\Theta - \omega$) scans serve to identify epitaxially grown material i.e. z-spacing. ω scans deliver information on layer quality. Typical symmetric scan is represented in Figure 4, high peaks at 14.2° (100) and 47.4° (003) are believed to be proof of good LiMnAs structure.

Two different peaks around (100) and (300) of LiMnAs can be found in our samples. (100)s are illustrated in Figure 5(a) where $2\Theta - \omega$ scans clearly shows two layers with different z-spacing and with peaks at 14.17° and 14.8° for

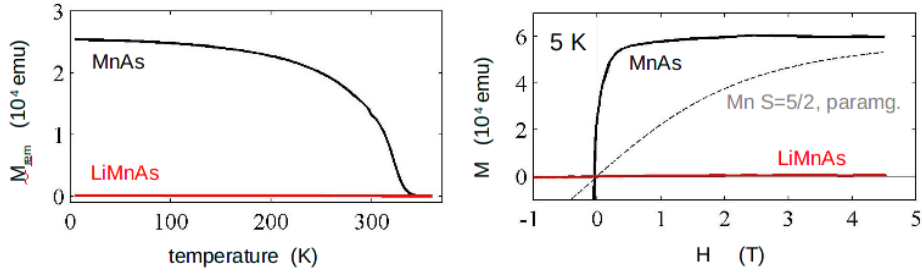


Obrázek 4: *Typical XRD spectra of LiMnAs with onset showing the orientation of LiMnAs to InAs*



Obrázek 5: X-ray details of (100) diffraction peaks

two different samples grown at 180°C and 220°C respectively. For both peaks ω scans have been measured and are presented in Figure 5(b). It can be noticed that while for sample LM110 (180°C) $2\Theta - \omega$ is broad and ω is sharp, for LM130 (220°C) $2\Theta - \omega$ is sharp and ω is broad. It has been concluded that in case of LM110 it is laterally high quality crystal with defects in z-spacing, and in case of LM130 it is island like growth with well defined z-spacing but inhomogeneous laterally.

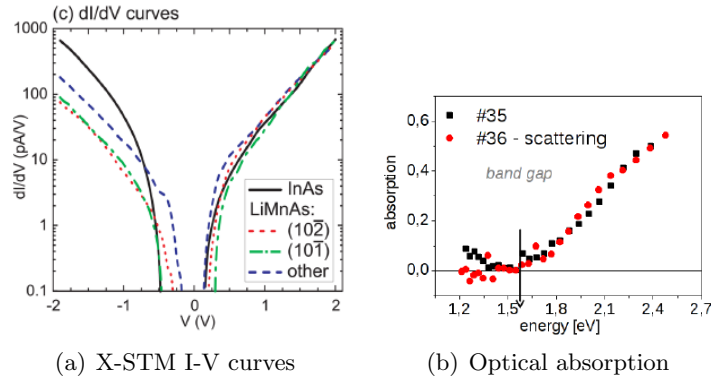


Obrázek 6: Typical SQUID temperature dependence of remanent moment and hysteresis loop

SQUID magnetometry is used as indirect proof of antiferromagnetism. In antiferromagnetic case it is expected to obtain no hysteresis loop and flat temperature dependence of remanent moment as seen in Figure 6. That is usually observed for samples with growth temperature 220°C and with clear diffraction peak at 14.2° . However, if peak at 14.8° is present samples exhibit ferromagnetic behavior with remanent magnetic moment between that of pure MnAs and no moment.

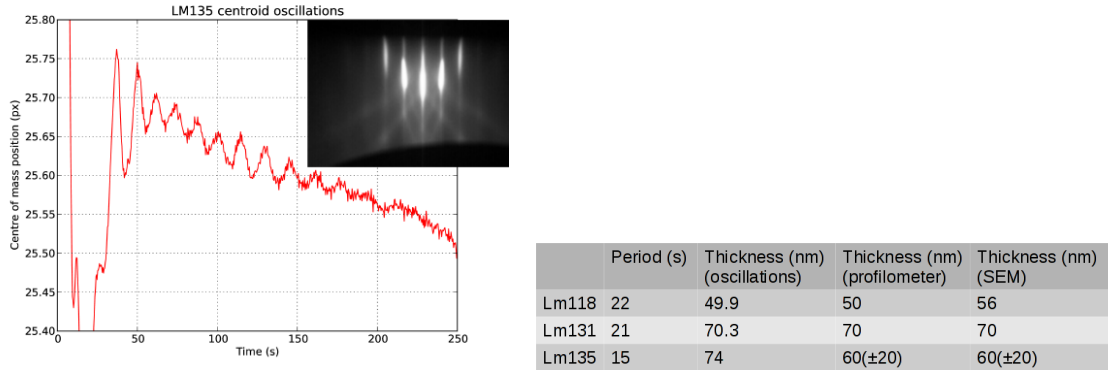
X-STM and **in-situ optical reflectometry** were used to examine band gap. X-STM determined band-gap by analyzing I-V curves of selected areas of LiMnAs. Measured I-V curves are presented in Figure 7(a). We can see drop of conductivity that is band-gap of about 0.4eV that is comparable to band-gap of InAs. In-situ (during growth) optical reflectometry is an indirect tool to analyze band-gap. Band-gap width is evaluated from onset of absorption of reflected light. Absorption is obtained by fitting reflection intensities by reflection on bilayer on substrate.⁶ Obtained absorption is plotted in Figure 7(b); clear onset of absorption is visible at 1.6eV . Measured band-gaps roughly correspond to direct (X-STM 0.4eV) and indirect (Absorption 1.6eV) to band-diagram as depicted in Figure 2(b).

RHEED diffraction pattern ([110] of InAs orientation is depicted in onset of Fi-



Obrázek 7: Band-gap measurement of *LiMnAs*

figure 8(a)) has square symmetry, is bright, and streaky pattern indicate good 2D growth. Moreover for the first time we were able to observe RHEED spots oscillations in both intensity as well as centroid position; RHEED oscillations occur only in some cases of 2D growth. Typical oscillation is depicted in Figure 8(a). It is usual (in GaAs growths) that pair order of RHEED diffraction oscillates in opposite phase to impair RHEED diffraction order. It has been observed that all diffraction orders of *LiMnAs* oscillates in phase.



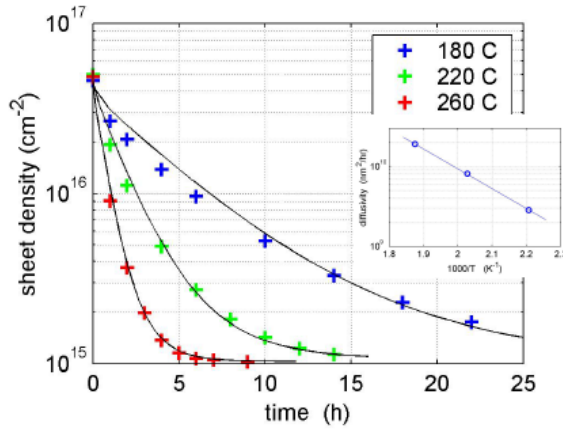
(a) RHEED centroid oscillations and typical RHEED pattern of 110 direction

(b) Three different methods of measuring thickness

LiMnAs thickness is estimated using three different techniques, SEM of layer cross-section, DEKTAK profilometer, and RHEED oscillations analysis. Figure 8(b) summarizes results for samples where all three sets of thickness data were available. GaAs is known to have two oscillations per unit cell; one per GaAs layer. Analyzing correlations of *LiMnAs* oscillation periods and thicknesses as measured by SEM and profilometer we come to conclusion that in case of *LiMnAs* there is only one RHEED oscillation per unit cell. That is *LiMnAs* grows by entire unit cell at once and not by half unit cells as in case of GaAs. This seems to be further confirmed by growth defects in *CuMnAs*, twin material of *LiMnAs*.

Li related electrical properties

Lithium in its nature is very similar to hydrogen; similar behavior can be expected. While attempting to measure LiMnAs transport properties it has been found that InAs substrate is heavily N doped and dominates all transport measurements on LiMnAs. It followed that Li acts as shallow donor with donor energy $E_D < 0.5meV$ in InAs and is highly diffusive. P-type InAs can easily be turned to N-type by Li doping and and thanks to high diffusivity of Li annealed again to P-type. Li is without effect on intrinsic and N-type GaAs. Whereas in P-type it compensates holes. Therefore it can be concluded that Li acts as deep compensating impurity in GaAs.



(c) Diffusion of Li in InAs

	Mobility (cm ² /s)
<i>p</i> in GaMnAs	$\sim 10^{-1}$
<i>Li</i> in InAs	$\sim 10^{-8}$
<i>Li</i> in GaAs	$\sim 10^{-10}$ - 10^{-9}
<i>H</i> in GaAs	$\sim 10^{-12}$
<i>Mn_i</i> in GaMnAs	$\sim 10^{-15}$

(d) Diffusivities and mobilities of different species in common semiconductors

Out diffusion of Li from InAs and GaAs samples has been measured by analyzing Li content by hall measurements of carrier concentration in doped and annealed samples. Due to high reactivity it has been assumed that all Li atoms in sample are ionized in the bulk of semiconductor and that reaction at the surface is immediate and Li reacts into stable oxides and calcites. Results for diffusion in InAs are plotted for three different diffusion temperatures in Figure 8(c). Activation energy of diffusion can be estimated by $D \approx (-Q/k_bT)$; by fitting to measured data we obtained activation energy $\approx 0.49eV$. Similar measurements performed for P-type GaAs indicates Li diffusion constant to be at least one order of magnitude lower.

Conclusions

We have been able to successfully grow with elemental Li thermal source under conditions of ultrahigh vacuum. We have been able to produce antiferromagnetic LiMnAs with expected magnetic and structural properties and for the first time we have been able to monitor RHEED oscillations of LiMnAs that are proof of good 2D growth. Depending on growth condition second ferromagnetic phase has been prepared. Structurally is this faze very close to LiMnAs.

In addition to successful growth with elemental Lithium we have been able to measure and determine the electrical nature of Li in InAs where it acts as shallow donor and in

GaAs where it acts as deep compensating impurity. Diffusion constants were measured and are $2e^{-8}cm^2/s$ and about $1e^{-10} - 1e^{-9}cm^2/s$ in InAs and GaAs respectively.

Reference

- [1] G. Achenbach and H.-U. Schuster. *Z. anorg. allg. Chem.*, 475:9, 1981.
- [2] W. Bronger et al. Zur charakterisierung der magnetischen eigenschaften von namnp, namnas, namnsb, namnbi, limnas und kmnas über neutronenbeugungsexperimente. *Z. anorg. allg. Chem.*, 539:175, 1986.
- [3] X. M. Fang and et al. Molecular beam epitaxy growth of eu-doped CaF_2 and BaF_2 on si. *Phys. Rev. B*, 41:8500–8508, 1990.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] D.B. Kushev, N.N. Zheleva, Y. Demakopoulou, and D. Siapkas. A new method for the determination of the thickness, the optical constants and the relaxation time of weakly absorbing semiconducting thin films. *Infrared Phys.*, 26:385–393, 1986.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] M. H. Yang and C.P. Flynn. Growth of alkali halides by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 41:8500–8508, 1990.

ANALÝZA STAVU ZBYTKOVÉ NAPJATOSTI TEXTUROVANÝCH MATERIÁLŮ

Jiří Čapek¹, Zdenek Pala¹, Martin Černík²

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

²U. S. Steel Košice, s.r.o., Slovensko

Abstrakt

Určení stavu zbytkové napjatosti v pevných látkách rentgenovou difrakcí představuje příkladné využití fyzikálního inženýrství, tedy aplikaci fyzikálních metod na řešení inženýrské problematiky. Většina doposud v praxi využívaných metod difrakčních měření a algoritmů výpočtu zbytkových napětí předpokládá ideální případ izotropního polykrystalického materiálu, což není splněno v případě existence krystalografické textury neboli přednostní orientace. Vzhledem k relativně častému výskytu přednostní orientace nejen v kovových materiálech je více než žádoucí mít k dispozici metodu, postup a případně též výpočetní program pro korektní určení zbytkových napětí. Cílem této práce bylo vybrat vhodnou metodu pro výpočet tenzoru makroskopické zbytkové napjatosti v texturovaném ocelovém materiálu a následně navrhnout postup měření i vyhodnocení difrakčních dat. Hlavním výsledkem je program *stress.m*, který byl úspěšně aplikován pro výpočet tenzoru napětí v silně texturovaném válcovaném vzorku.

Klíčová slova: zbytková napětí; textura; metoda Winholtze-Cohena

Úvod

Problematika reálné struktury pevných látek nabývá v posledních letech na aktuálnosti, neboť je úzce spojena s poruchami v materiálu. Textura neboli přednostní orientace je často skloňovaným pojmem v různých oblastech průmyslu. Její význam je značný, jelikož při její existenci má materiál v různých směrech různé vlastnosti.

Problém nastává, pokud je zapotřebí zjistit zbytková napětí v texturovaném materiálu. Zde jsou klasické metody nekorektní, neboť předpokládají elasticky izotropní materiál. Je tedy třeba použít speciální měřicí i výpočetní postupy, které budou brát zřetel i na vlastnosti materiálů vyplývající z existence daného typu textury. Ovšem každá metoda má určité meze použitelnosti.

Výstupem provedené práce je program *stress.m*, který byl úspěšně aplikován pro výpočet tenzoru napětí v silně texturovaném válcovaném vzorku.

Teorie/experiment

V praxi se s ideálně polykrystalickým materiálem téměř nelze setkat. Většina polykrystalických materiálů má v určitém směru orientovaný větší počet krystalitů než v ostatních (tj. určitý krystalografický směr v krystalitech je přednostně orientován vůči geometrickému směru ve vzorku). Texturovaný materiál si lze proto představit jako mezistupeň uspořádání krystalitů neboli stav mezi polykrystalickým a monokrystalickým charakterem pevné látky.

Při vytváření programu *stress.m*, viz obr. 1, na výpočet stavu zbytkové napjatosti v texturovaných materiálech bylo čerpáno z [1], kde H. Dölle uvádí vztah pro určení XSF konstant (X-ray stress factor — anizotropní elastické konstanty):

$$R_{ij}(hkl, \varphi, \psi) = \frac{\lambda^i r_{ij}(hkl) + \lambda^a \langle s_{33ij} \rangle}{\lambda^i + \lambda^a}, \quad (1)$$

kde R_{ij} jsou XSF konstanty závislé na hkl a úhlech φ, ψ . Dále λ^i (resp. λ^a) je podíl netexturované (resp. texturované) složky ve vzorku, r_{ij} jsou kombinace XEC konstant (X-ray elastic constants — rentgenografické elastické konstanty) a $\langle s_{33ij} \rangle$ jsou monokrystalické elastické konstanty v laboratorní souřadné soustavě L , váhově průměrované přes ideální orientace. Váha se určuje z PPO (přímých pólových obrazců), tedy z relativních intenzit

Obrázek 1: Grafické prostředí programu *stress.m*

jednotlivých náklonů ψ a rotací φ vzorku, viz [2] str. 191. Převod konstant z laboratorní souřadné soustavy L , která je spojena s difraktujícími krystalitami, do soustavy souřadné vzorku S je podrobně popsán v [1, 3].

Pro takto zvolený postup je nutností splnit určitou podmínku, při jejíž zanedbání chyba výpočtu rapidně roste. Jedná se o limitní případy textury. Buď musí být přítomen malý počet silných reflexí (tedy přítomnost silné a ostré textury), nebo samozřejmě naopak vzorek bez textury (nebo s velmi slabou).

Samotný výpočet tenzoru zbytkových napětí se provádí dle zobecněné napěťové rovnice (2) *metodou Winholtze-Cohena* [4].

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = R_{ij}(hkl, \varphi, \psi) \sigma_{ij}. \quad (2)$$

Program *stress.m*, viz obr. 1, vyžaduje výběr mezi texturovaným a netexturovaným kubickým materiálem, zadání monokrystalických a XEC konstant. Existuje možnost zadat výpočet XEC konstant pomocí lineárních elastických metod (*Reussova*, *Voigtova* nebo

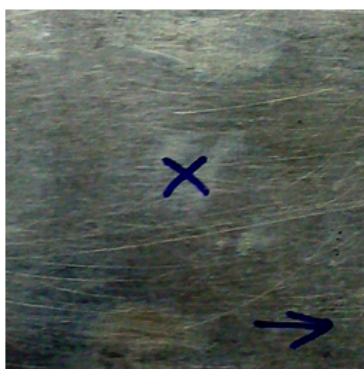
Eshelby-Krönerova). Dále je nutné zadat celkový počet náklonu ψ , ve kterých se materiál měřil, a do připraveného souboru parametry měření napětí a naměřené hodnoty difrakčních úhlů rovin $\{hkl\}$. Nakonec do textového souboru je nutné vložit relativní intenzity PPO rovin $\{hkl\}$, z jejichž deformací bylo vypočteno napětí. Je důležité, aby tyto roviny vykazovaly silnou texturu a materiál nebyl hrubozrný, jelikož z těchto relativních intenzit program určuje jak váhové faktory ideálních orientací tak podíl texturované části v materiálu.

Pro nutnost přítomnosti velmi silné textury byl použit vzorek válcovaného plechu na výrobu konzerv, viz obr. 2.

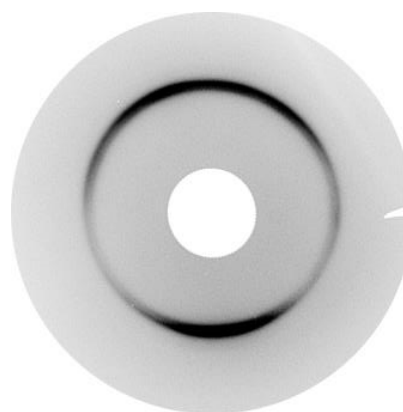
Určování zbytkových napětí vzorku probíhalo na vertikálním θ/θ difraktometru *X'Pert PRO* v Braggově-Brentanově geometrii s rentgenkou s chromovou anodou ($\lambda(\text{CrK}\alpha) = 0,2291062$ nm) a s čárovým ohniskem. Texturní měření také probíhalo na θ/θ difraktometru *X'Pert PRO* ovšem v Schulzově reflexní geometrii s rentgenkou s kobaltovou anodou ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 0,1790307$ nm) a s bodovým ohniskem.

Výsledky/diskuze

Fázovou analýzou byly v cca 10 μm povrchové vrstvě zjištěny fáze: α -Fe, FeSn₂, SnO. Z jejich relativních intenzit je patrná přítomnost silné textury. Z Debyeova-Scherrerova experimentu na zpětný odraz, viz obr. 3, plyne silná textura rovin $\{211\}$ a vhodná velikost krystalitů pro další měření a počítání.



Obrázek 2: Vzorek plechu na výrobu konzerv s vyznačeným směrem válcování



Obrázek 3: Debyeův kroužek rovin $\{211\}$ vzorku plechu na výrobu konzerv

XEC konstanty byly vypočítány na základě *Eshelby-Krönerova modelu*, z databáze XEC byly vybrány monokrystalické elastické konstanty α -Fe: $s_{1111} = 7,6 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{1122} = -2,8 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{1212} = 2,15 \text{ TPa}^{-1}$. Hodnota mezivrstevné vzdálenosti nenapjatého materiálu rovin $\{211\}$ určena: $d_0 = 0,11702$ nm.

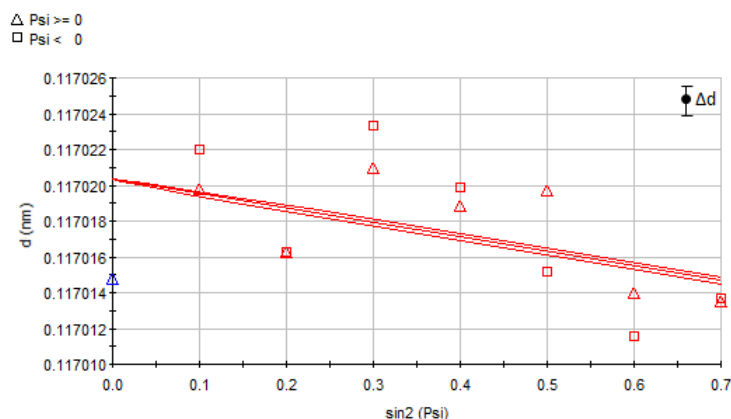
Pro pozdější porovnání výsledků byl ovšem napřed určen tenzor zbytkové napjatosti se zanedbáním přítomnosti textury (standardní výpočet trojosého stavu napjatosti *metodou*

Winholtze-Cohena a s použitím XEC konstant), viz následující tenzor (3).

$$\sigma = \begin{pmatrix} -124 & & \\ -8 & -62 & \\ 1 & 0 & -52 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 5 & & \\ 1 & 3 & \\ 1 & 2 & 5 \end{pmatrix} \text{ MPa.} \quad (3)$$

Z tohoto výsledku je patrné, že stav napjatosti v ozářeném objemu vzorku je trojosý s nenulovou hodnotou tzv. hydrostatického napětí σ_{33} .

Závislost $d(\sin^2 \psi)$, obr. 4, která je nelineární a v rentgenové tenzometrii se často označuje jako oscilující, značí přítomnost textury. Je zřejmé, že standardní metoda výpočtu tenzoru zbytkových napětí byla v tomto případě zcela nekorretní.



Obrázek 4: Graf závislosti $d(\sin^2 \psi)$ vzorku plechu na výrobu konzerv při úhlu $\varphi = 90^\circ$ s odhadem přesnosti Δd

Pro kvantitativní určení přednostní orientace byly určeny IPO (inverzní pólové obrazce) a PPO. Důkaz stupně přítomné textury rovin $\{211\}$ ve vzorku je uveden na obr. 5, kde je IPO ve směru $\langle 001 \rangle$, s majoritní orientací rovin $\{211\}$ (a rovin s podobnou pozicí ve stereografické projekci). Pro výpočet stavu zbytkové napjatosti texturovaného vzorku programem *stress.m* je zapotřebí PPO rovin $\{211\}$, viz obr. 6. Ze škály intenzit tohoto PPO je patrná silná textura.

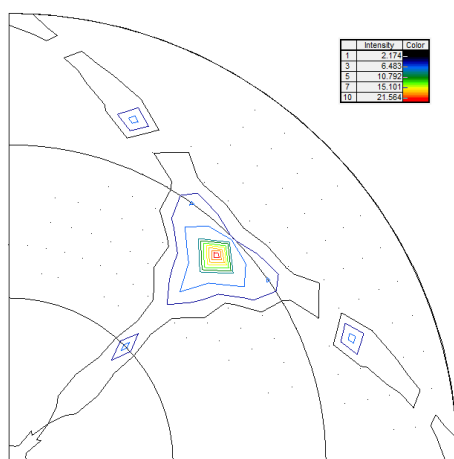
Nyní již byla k dispozici všechna potřebná vstupní data pro výpočet tenzoru zbytkové napjatosti se započítáním přítomnosti textury (určení trojosého stavu napjatosti *metodou* Winholtze-Cohena ale s použitím XSF konstant), viz následující tenzor (4).

$$\sigma = \begin{pmatrix} -163 & & \\ -13 & -112 & \\ 1 & 0 & -7 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 12 & & \\ 3 & 8 & \\ 3 & 3 & 13 \end{pmatrix} \text{ MPa.} \quad (4)$$

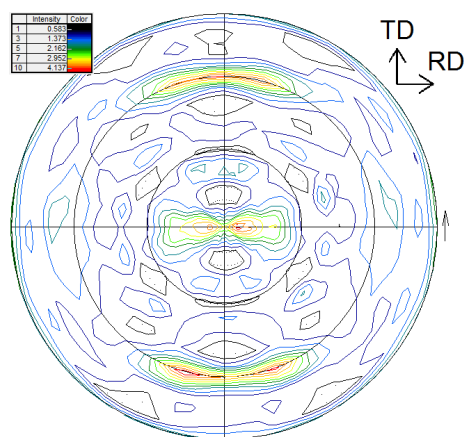
Z tohoto výsledku je patrné, že v rámci zmíněných aproximací lze stav napjatosti ve vzorku charakterizovat jako dvojosý.

Program *stress.m* dle pólové hustoty odhadl podíl texturovaného materiálu na 81 %. Tato hodnota je dostatečně velká na to, aby tento výsledek mohl být brán v rámci zmíněných aproximací jako korektní.¹ Při porovnání tenzorů zbytkové napjatosti se zanedbáním přítomnosti textury (3) a se započítáním textury (4) je patrné že se hodnoty složek

¹H. Dölle, viz [1], pracuje s hodnotou 80 %.



Obrázek 5: Inverzní pólový obrazec $\langle 001 \rangle$



Obrázek 6: Přímý pólový obrazec rovin $\{211\}$ s vyznačeným válcovacím (RD) a transverzálním (TD) směrem

tenzorů liší. Hodnoty normálových napětí σ_{11} , σ_{22} jsou v případě započítání textury o 40–50 MPa v absolutní hodnotě větší a složka σ_{33} je v případě předpokladu započítání textury v rámci chyby nulová. S ohledem na hodnotu složky σ_{33} u předpokladu zanedbání textury (–52 MPa) lze usoudit, že výsledný tenzor s korekcí na přítomnost textury je správnější. Takováto hodnota složky σ_{33} , u případu zanedbání textury, by totiž znamenala, že na povrchu vzorku je tato hodnota nulová a v absolutní hodnotě exponenciálně roste do hloubky cca 4 μm k hodnotě 52 MPa, což značí nezanedbatelný gradient napětí. Navíc experimentálně změřená závislost $d(\sin^2 \psi)$, viz obr. 4, nemá typický průběh, pokud by ve vzorku byl přítomný gradient napětí. Je patrné, že korekce má na smykové složky napětí menší vliv než na normálové.

Závěr

Ze změřené závislosti $d(\sin^2 \psi)$, viz obr. 4, Debyeova kroužku rovin $\{211\}$ na obr. 3 a PPO rovin $\{211\}$ na obr. 6 vyplývá, že v ozářené oblasti vzorku je přítomná přednostní orientace a nelze tedy použít standardní metody výpočtu stavu makroskopické zbytkové napjatosti. Byl tedy vytvořen program *stress.m* na výpočet tenzoru zbytkových napětí v kubických silně texturovaných materiálech, jehož použití nás vede k vyslovení následujících závěrů:

- vypočtený podíl texturované složky v ozářené oblasti vzorku je dostatečný pro splnění předpokladu korektního výsledku v rámci daného přiblížení (81 %),
- srovnání tenzorů napětí vypočtených se zanedbáním přítomnosti textury (3) i pro případ započítání textury (4) bylo zjištěno, že normálová napětí σ_{11} , σ_{22} jsou v případě předpokladu přítomnosti textury v absolutní hodnotě větší,
- hodnota σ_{33} v rámci chyby statisticky nevýznamná, což je pravděpodobnější a korektnější hodnota v porovnání s hodnotou při předpokladu zanedbání textury, tj. –50 MPa.

Reference

- [1] DÖLLE, H.: The Influence of Multiaxial Stress Gradients and Elastic Anisotropy on the Evaluation of (Residual) Stresses by X-rays, *Journal of Applied Crystallography*, 12, 1979, 489–501.
- [2] HAUKE, V.: *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, Amsterdam, Elsevier, 1997.
- [3] BUNGE, H. J.: *Texture analysis in material science: Mathematical Methods*, London, Butterworth & Co, 1983.
- [4] WINHOLTZ, R. A. a J. B. COHEN: Generalised Least-squares Determination of Tri-axial Stress by X-ray Diffraction and the Associated Errors, *Australian Journal of Physics*, 41, 1988, 189–199.

Poděkování

Výzkum spojený s činností na tomto příspěvku byl prováděn v rámci projektů TA02011031 Technologické agentury České republiky a GA101/09/0702 Grantové agentury České republiky.

Měření elektrických vlastností křemíkových nanostruktur s použitím mikroskopie atomárních sil

Matěj Hývl¹, Antonín Fejfar², Aliaksei Vetushka²

¹ Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

² Oddělení fyziky tenkých vrstev a nanostruktur, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstrakt

Mikroskop atomárních sil (AFM) je možné použít ke komplexní charakterizaci materiálů, mimo jiné i k měření lokálních změn povrchového potenciálu (resp. výstupní práce) či lokální vodivosti. Právě tyto vlastnosti jsou obzvláště zajímavé při studiu křemíkových struktur určených k fotovoltaickým aplikacím, mezi které patří v našem případě například polykrystalický křemík či křemíkové dráty. V článku budou popsány jednotlivé měřicí metody a ukázány výsledky těchto měření.

Klíčová slova: AFM; fotovoltaika; polykrystalický křemík; křemíkové nanodráty

Úvod

Pro fotovoltaické účely je třeba prozkoumávat elektrické vlastnosti vhodných materiálů. Pro určování lokální účinnosti fotovoltaického článku, což je v době nanoinženýrství nových materiálů velmi důležité, je potřeba znát nejen jeho výstupní práci, respektive její změnu vlivem osvětlení vzorku, ale i jeho lokální vodivost. Ideálním nástrojem pro určování těchto veličin je mikroskop atomárních sil, který umožňuje měření na škále mikrometrů, dokonce i nanometrů. Pokusili jsme se demonstrovat použitelnost speciálních modů mikroskopu atomárních sil (AFM) – Kelvinovské sondy (KPFM) a vodivostního AFM (C-AFM) na dvou různých křemíkových vzorcích s odlišnou mikrostrukturou. Měření povrchového potenciálu (resp. výstupní práce) na polykrystalickém křemíku, měření lokální vodivosti na křemíkových drátech.

Teorie/experiment

Při měření mikroskopem atomárních sil využíváme primárně silové interakce mezi měřicí sondou a vzorkem. Nejde ovšem pouze o interakce typu sil Van der Waalových. Specifická geometrie AFM umožňuje implementaci některých dalších technik, známých z makroskopických experimentů. Mezi tyto patří například metoda kelvinovské sondy, která se využívá ke studiu výstupní práce měřeného vzorku.

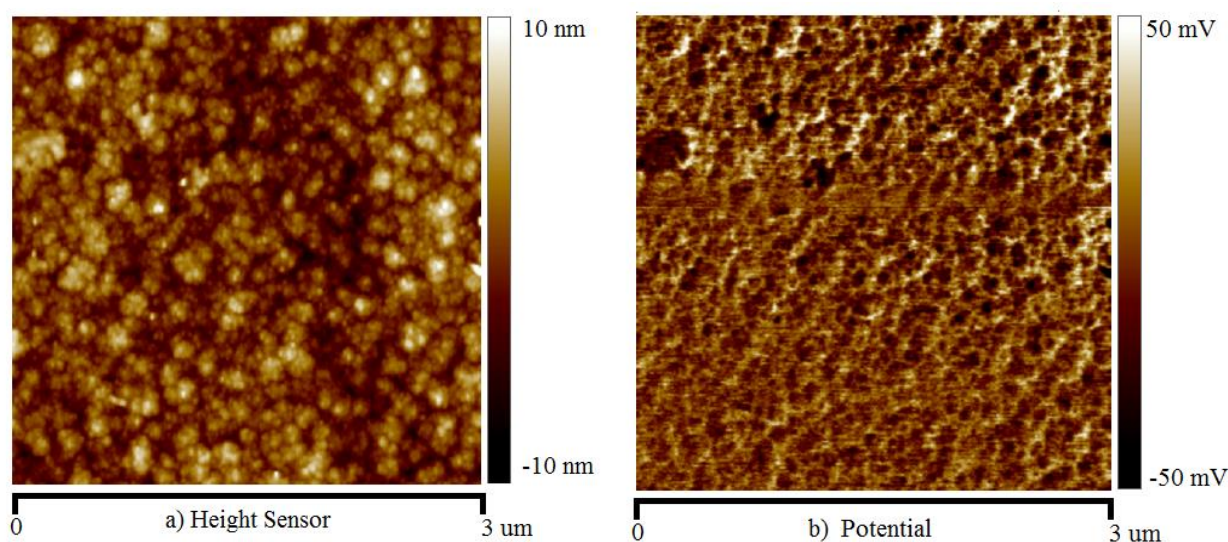
Mód KPFM (Kelvin probe force microscopy) využívá tzv. dvouprůchodovou metodu, během které nejprve změříme topografii vzorku a posléze opisuje hrot dráhu, která odpovídá konstantní vzdálenosti od povrchu. Během tohoto druhého průchodu je hrot rozkmitáván na frekvenci blízké rezonanční. Tato frekvence je modulována interakcí s povrchem, která se liší právě v závislosti na odlišnosti výstupních prací hrotu a vzorku. Následným přikládáním napětí se počítač snaží tyto rozdíly vykompenzovat a udržet hrot i s nosníkem v klidu. Mapováním napětí potřebného k vynulování pohybu hrotu získáváme mapu rozdílu výstupních prací hrotu a vzorku. Tato metoda byla již dříve použita například k měření hranic zrn multikrystalického křemíku během pasivace vodní parou v [1].

Dalším módem, který je možné využít k měření vlastností relevantních pro fotovoltaické aplikace je tzv. C-AFM, vodivostní AFM. Při použití tohoto módu měříme současně s topografií proud, který protéká mezi hrotem a vzorkem po přiložení napětí. K tomu potřebujeme nejen vodivý hrot, ale také speciální detektor a zesilovač, protože měřené proudy mohou být velmi malé (\sim pA). Detekovaný proud se lokálně liší v závislosti na tloušťce a dielektrických vlastnostech daného místa.

Měření KPFM jsme prováděli na vzorku polykrystalického solárního tenkovrstevnatého článku firmy CSG Solar, jehož struktura je popsána v [2]. Primárním objektem zájmu byly v tomto případě hranice zrn, místa, kde dochází vlivem kombinace fyzikálních jevů ke vzniku potenciálového valu a tedy i změně výstupní práce oproti její hodnotě v zrnech křemíku.

Měření C-AFM jsme prováděli na křemíkových nanodrátech. Tyto vznikají depozicí cínových částic na křemíkový substrát a následnou depozicí (detail viz [3]). Ideálním výsledkem tohoto experimentu by bylo naměření vodivosti jednotlivých drátů tak, aby mohla být později např. provedena korelace jejich vodivosti a dalších vlastností. Pro tato měření jsme použili celoplatinový hrot RMN-25PT300B, který umožňuje větší stabilitu kontaktu a pomáhá tak eliminovat artefakty vzniklé opotřebením vodivého pokovení apod.

Výsledky/diskuze

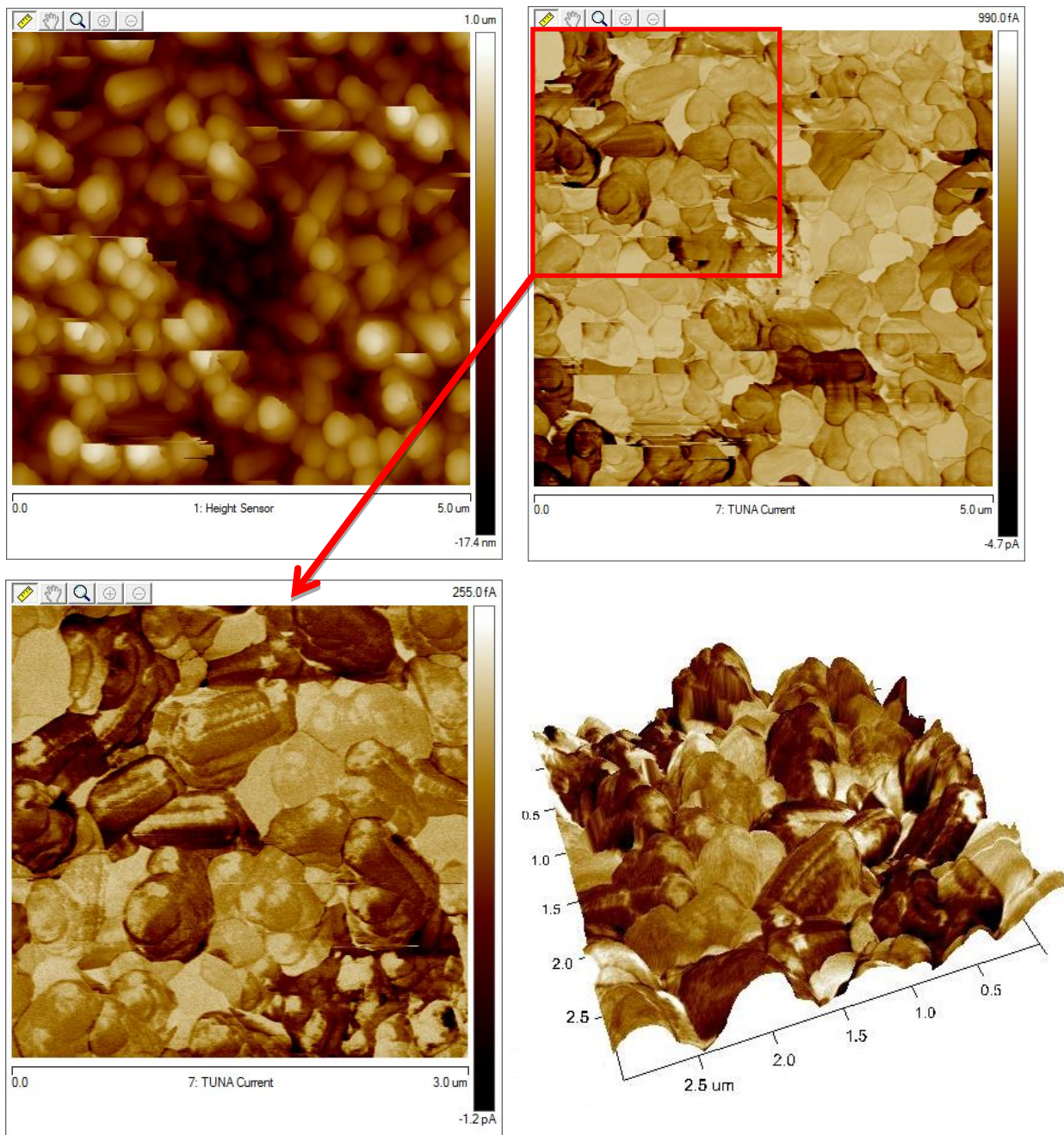


Obrázek 1: Signál topografie (a) a povrchového potenciálu (b) naměřený na polykrystalickém křemíku

Na obrázku (1) vidíme výsledek měření KPFM na našem polykrystalickém křemíkovém vzorku. Tmavé oblasti odpovídají obecně zrnům, oblasti světlejší hranicím mezi nimi, jak můžeme soudit z porovnání se signálem topografie měřeném při prvním průchodu hrotu. Interpretace toho výsledku je však poněkud problematická. Především se ukazuje, že vliv hranice zrna na elektrické vlastnosti není omezen pouze na samotnou oblast hranice. Podle [4] se tento vliv propaguje až do vzdálenosti několika mikrometrů.

V případě našeho polykrystalického křemíku ovšem jednotlivá zrna dosahují velikostí několika stovek nanometrů, je tedy pravděpodobné, že signál KPFM měřený v oblastech těchto zrn je silně ovlivněn veškerými hranicemi zrna obklopující.

Při měření lokální vodivosti se nám podařilo naměřit odlišné hodnoty vodivosti pro jednotlivé dráty na našem vzorku, jak vidíme na obrázku (2), kde můžeme opět porovnat topografický signál (vlevo nahoře) se signálem lokální vodivosti (vpravo nahoře). Tmavší místa odpovídají vyššímu naměřenému proudu (vyšší vodivosti) – při měření jsme přikládali záporné napětí. Obrázek je doplněn o detail několika drátů a jejich trojrozměrnou topografickou reprezentaci překrytou signálem vodivosti pro větší názornost. To ukazuje na to, že odlišné charakteristiky jednotlivých drátů – poloha, tloušťka, délka atd. ovlivňují přímo jejich elektrické vlastnosti a tedy i jejich schopnost působit jako fotovoltaické materiály.



Obrázek 2: Signál topografie (vlevo nahoře) a lokální vodivosti (vpravo nahoře) naměřený na křemíkových drátech. Dole vidíme detail jednotlivých drátů.

Závěr

Provedením těchto měření jsme potvrdili, že AFM je vhodný nástroj pro charakterizaci elektrických vlastností materiálů určených k fotovoltaickým aplikacím. Měření KPFM na hranicích zrn je v případě polykrystalických materiálů silně ovlivněno malými rozměry jednotlivých zrn a bylo by proto vhodné, v případě, že chceme pozorovat například změnu potenciálu na hranicích vlivem pasivace podrobněji, využít k měření jiného modelového materiálu. Zde se nabízí multikrystalický křemík, tak, jak byl využit

v [1]. Velikosti zrn v tomto typu křemíkového materiálu přesahují často centimetry a jednotlivé hranice a jejich vlivy by tak měly být snadno rozlišitelné.

Měření C-AFM na křemíkových drátech se ukázalo jako účinné při porovnávání vodivosti jednotlivých drátů. Pokud bychom doplnili toto měření měřením množství energie absorbované jednotlivými dráty při dopadu světelného záření, bylo by možné se dopracovat až k nástroji pro určování lokální účinnosti světelné konverze. To je parametr, který je pro fotovoltaické materiály naprosto zásadní. V takovém případě bychom mohli charakterizovat sluneční články z hlediska jejich účinnosti v mikroskopickém měřítku, což by jistě prospělo dalšímu vývoji nanostrukturovaných křemíkových materiálů.

Reference

- [1] Honda S. et al. *Microscopic study of the H₂O vapor treatment of the silicon grain boundaries*. Journal of Non-Crystalline solids. 2008, roč. 364, č. 19-25, 2310-2313. ISSN 0022-3093
- [2] Keevers, M.J. et al. *10% Efficient CSG minimodules*. WIP –Renewable Energies, 22nd European Photovoltaics Solar Energy Conference, Milan, Italy. 2007, 1783-1790
- [3] L. Yu, B. O'Donnell, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, *Radial junction amorphous silicon solar cells on PECVD-grown silicon nanowires*, Nanotechnology 23, 2012, 194011.
- [4] Rumler, M. at al. *Characterization of grain boundaries in multicrystalline silicon with high lateral resolution using conductive atomic force microscopy*, Journal of Applied Physics. 2012, č. 112, 034909

Tento článek vznikl za podpory grantu Studentské grantové soutěže Českého vysokého učení technického SGS SGS12/062/OHK3/1T/13 a infrastrukturního projektu MŠMT Laboratoř nanostruktur a nanomateriálů LM2011026

Příprava tenkých vlnovodných vrstev a jejich charakterizace metodou ATR

Petr Levinský¹

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

Abstrakt

Tento příspěvek se zabývá metodou zeslabené totální reflexe (ATR) a jejím využitím při studiu tenkých vlnovodných vrstev. Je nastíněna příprava vzorků obnášející napařování zlatých vrstev na skleněný substrát a nanášení tenkých polymerních vrstev metodou spin coatingu. Kromě přímé charakterizace takto získaných vzorků lze metodu ATR využít i pro sledování dynamičtějších jevů jako například difuze molekul do vlnovodné vrstvy.

Klíčová slova: ATR; plasmon; spin coating; difuze

Úvod

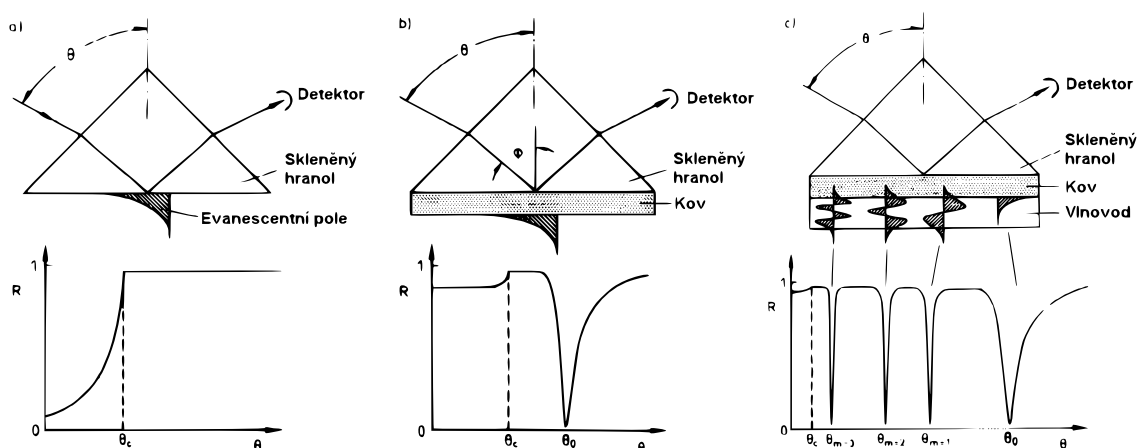
Plasmonika je v dnešní době velice populárním oborem. A metoda zeslabené totální reflexe (ATR) by se dala nazvat základním kamenem tohoto oboru. Ač byla existence povrchového plasmonu popsána již na začátku minulého století, uplynulo dalších 60 let, než A. Otto a E. Kretschmann demonstrovali jeho optické buzení. To nastartovalo první vlnu zájmu o tuto oblast fyziky. Nejen pro svou vysokou citlivost představují právě biosenzory založené na povrchových plasmonech nejširší oblast využití plasmoniky v dnešní době. [1]

Přibližně ve stejné době se díky pionýrské práci Charlese K. Kao začala rozmáhat i optická vlákna. Ač jsou notoricky známá díky svému masivnímu využití v telekomunikacích, jejich použitelnost není zdaleka omezena pouze na tuto oblast. S výhodou je lze využít i jako senzory fyzikálních i chemických veličin. Podstatou této aplikace je ovlivnění schopnosti vlákna přenášet světlo detekovanou veličinou. K tomu může docházet jak přímo, například ovlivněním indexu lomu obalu daným analytem, tak i nepřímo, kupříkladu pomocí barviva v obalu vlákna, které mění své optické vlastnosti v závislosti na přítomnosti detekovaných molekul. Právě tento případ je motivací pro výzkum stojící za tímto článkem a klade si za cíl pomocí dále uvedených metod popsat difuzi plynu polymerním obalem optického vlákna.

Teorie/experiment

Metoda ATR

Zkratka ATR pocházející z anglického Attenuated Total Reflection značí zeslabený úplný odraz. Intuice napovídá, že jejím základem bude úplný (vnitřní) odraz, který nastává při odrazu paprsku od opticky řidšího prostředí, pokud je úhel dopadu větší než tzv. kritický θ_C . Pokud se na tuto situaci podíváme očima vlnové optiky, zjistíme, že se podél rozhraní šíří harmonická vlna, jejíž amplituda exponenciálně klesá směrem od povrchu – tzv. evanescentní vlna, viz obr. 1a.



Obrázek 1: Uspořádání a spektrum a) úplného vnitřního odrazu, b) zeslabeného úplného odrazu (ATR) využitého k excitaci povrchových plasmonů v Kretschmannově uspořádání a c) vlnovodných módů v dielektrické vrstvě. [2]

Pokud na hranol napaříme vrstvu zlata o tloušťce několika desítek nm (viz 1b), můžeme dopadající elektromagnetickou vlnou vybudit nucené kmity v něm obsažených elektronů, které se chovají jako elektronový plyn. Zákony zachování energie a hybnosti určují úhel θ_0 , při kterém dochází mezi dopadajícími fotony a kmitajícími elektrony k rezonanci a nastává vybudění tzv. povrchového plasmonu na rozhraní kov-dielektrikum:

$$k_{pp} = k_{f\parallel} = n_{hr}k_0 \sin \phi_0 ,$$

kde k_{pp} je vlnový vektor povrchového plasmonu, $k_{f\parallel}$ podélná složka vlnového vektoru fotonu, n_{hr} index lomu hranolu a k_0 vlnové číslo fotonu ve vakuu. Vzhledem k tomu, že se energie budících fotonů využije na excitaci povrchových plasmonů, které jsou v kovu rychle disipovány, objeví se ve spektru minimum. Je třeba zmínit, že s-polarizace (TE) dopadající EM vlny (tedy ta, jejíž vektor elektrického pole kmitá rovnoběžně s rozhraním) nedokáže povrchový plasmon vybudit.

Pokud půjdeme dále a na hranol s kovovou vrstvou přidáme dielektrickou vrstvu o vhodné tloušťce (řádově jednotky až desítky mikrometrů), můžeme v ní vybudit vlnovodné módy (viz 1c). To se nám povede tehdy, pokud se bude vedená vlna totálně vnitřně odrážet na rozhraních tohoto asymetrického vlnovodu a bude splněna self-konzistenční podmínka [2]

$$k_m d + \beta_0 + \beta_1 = m\pi ,$$

kde k_m je vlnový vektor módu m -tého řádu, d tloušťka vlnovodu a β_i lze vyjádřit pomocí komplexních koeficientů odrazu $r_i = r'_i + ir''_i$ jako $\beta_i = r''_i/r'_i$. Stejně jako v předchozím případě bude při vazebních úhlech θ_i docházet k přenosu energie z dopadající EM vlny do módů vlnovodu, což se projeví ostrými minimy v ATR spektru. V tomto případě dochází k excitaci vlnovodných módů jak TE, tak TM polarizací dopadající vlny.

Vakuové napařování

Tenká kovová vrstva je připravována napařováním na skleněný substrát (metoda PVD – Physical Vapour Deposition). Substrát představují 1 mm tlustá sklíčka ze sodnovápenatého

skla s indexem lomu $n = 1,52$. Sklíčka jsou před napařováním mechanicky očištěna v saponátu, kyselině chromsírové a metanolu; mezi jednotlivými procesy jsou důkladně proplachována destilovanou vodou.

Samotný proces napařování probíhá za vysokého vakua, které se pohybuje v řádu 10^{-6} Torr (10^{-4} Pa). Ve spodní části recipientu se nachází wolframové lodičky s deponovaným materiálem, které jsou zahřívány průchodem vysokého elektrického proudu nad teplotu tání. Po dosažení vhodného tlaku par deponovaného kovu je otevřena clona kryjící lodičku a páry se tak dostanou na substrát umístěný nad lodičkou, kde kondenzují. Substráty jsou zde uchyceny v rotujícím držáku.

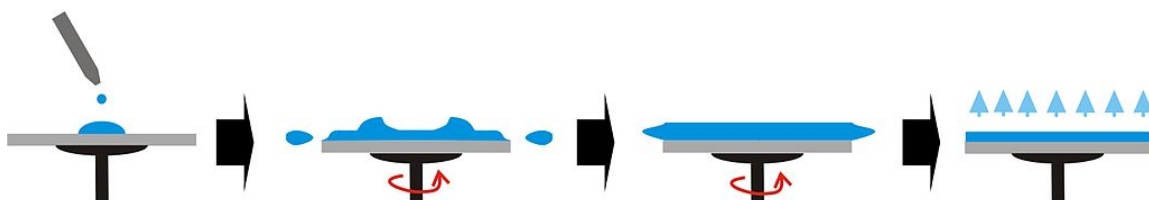
Pro sledování tloušťky je používán křemíkový krystal, konkrétně je sledována frekvence jeho vlastních kmitů (ta je v řádu jednotek MHz). Při depozici par je krystal též pokrýván vrstvou nanášeného materiálu, což se odráží na snižování frekvence kmitů. Pro krystal, který ještě není pokryt příliš silnou vrstvou, je tato změna frekvence přímo úměrná tloušťce deponované vrstvy.

V našem případě jsou na skleněný substrát nanášeny dva kovy: titan a zlato. Titan (teplota tání $1668\text{ }^{\circ}\text{C}$) je nanesen jako první v tloušťce několika málo atomových vrstev a slouží pro lepší adhezi zlata k substrátu. Následuje depozice zlata (t.t. $1064\text{ }^{\circ}\text{C}$), které je nanášeno rychlostí $2\text{--}3\text{ nm/s}$ až do celkové tloušťky vrstvy okolo 50 nm . Vysoká rychlost napaření je důležitá proto, aby se do vrstvy stihlo během napaření zabudovat co nejméně cizích atomů z okolní atmosféry.

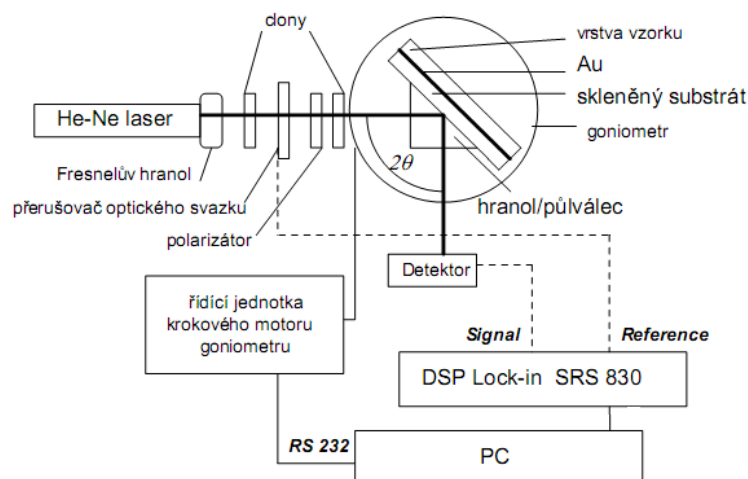
Spin coating

Taktéž známý jako rotační lití z roztoku, spin coating slouží k přípravě tenkých, homogenních a rovných vrstev. Tloušťka takto nanášených vrstev se pohybuje okolo $1\text{ }\mu\text{m} \pm$ dva řády. Schematicky proces znázorňuje obr. 2. V první fázi je substrát umístěn na střed držáku, kde je podtlakem uchycen. Následuje nanesení dostatečného množství roztoku nanášeného materiálu ve vhodném rozpouštědle. Vzorek je poté roztočen na rychlost zhruba 1000 otáček za minutu, což způsobí odstříknutí přebytečného roztoku a zploštění vrstvy vlivem odstředivé síly. Zároveň dochází k odpařování obsaženého rozpouštědla, což vede k dalšímu ztenčování a tvrdnutí vrstvy. Po ukončení procesu, jehož délka se pohybuje v desítkách vteřin, je vzorek sušen od zbylého rozpouštědla za zvýšené teploty anebo sníženého tlaku.

Výše uvedený postup je pouze schematický, ve skutečnosti je mnoho dalších faktorů a zásad, které je třeba dodržet. Jen namátkou několik z těch, které se během optimalizace celého procesu ukázaly jako vhodné či nezbytné: spin coater musí být přesně vyvážen, je třeba ho po každém použití důkladně vyčistit (používán aceton), na zdroj vysokotlakého



Obrázek 2: Schematická příprava vrstev pomocí spin coatingu.
převzato z http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg



Obrázek 3: Schéma měřicí aparatury ATR. [4]

vzduchu na profukování byl třeba umístit filtr, vzorek musí být před nanesením roztoku několikrát opláchnut použitým rozpouštědlem, veškeré použité chemikálie je vhodné několikrát filtrovat, zejména pak samotný roztok s polymerem určený k nanesení, a v neposlední řadě je potřeba pracovat čistě, tj. opatrně a v dostatečném tempu, aby se snížila možnost kontaminace vrstvy všudypřítomným prachem nebo nečistotami.

V našem případě byl nanášeným materiálem polymer polydimetylsiloxan (PDMS) vyrobený z komerčně dostupné formule Sylgard 184 firmy Dow Corning. Ta se skládá z polymerní báze a tvrdidla, jež se těsně před použitím smíchají v poměru 10:1 a po dokončení manipulace tepelně vytvrdí. Jako rozpouštědlo byl používán n-heptan.

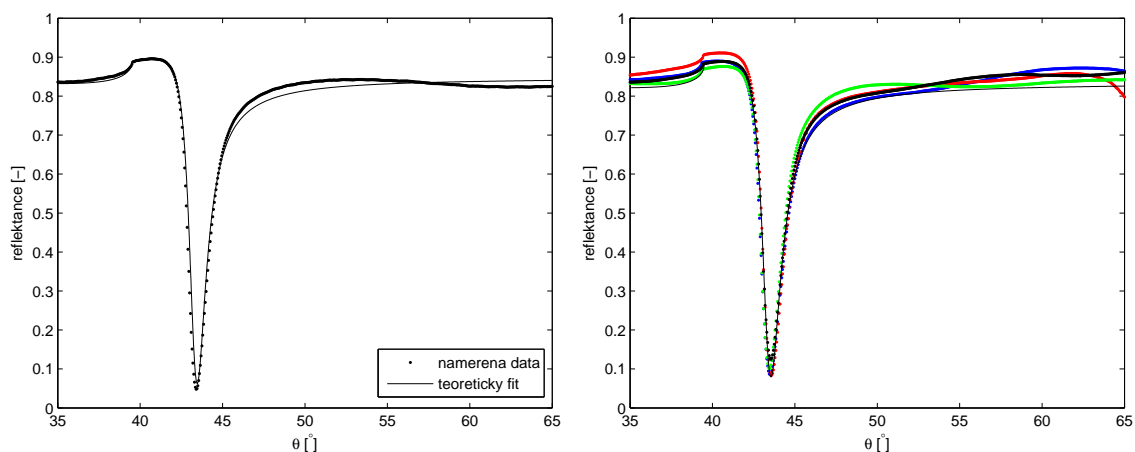
Experimentální aparatura

Experimentální aparatura je vyobrazena v obr. 3. Lineárně polarizovaný svazek z 10mW He-Ne laseru o vlnové délce $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ je kruhově zpolarizován, načež před dopadem na hranol prochází dvojicí clon, přerušovačem paprsku pro lock-in detektor a polarizátorem. Po výstupu z hranolu umístěném na 2θ goniometru prochází paprsek analyzátozem a dopadá na detektor představovaný křemíkovou PIN diodou. Signál z detektoru je vyčištěn za pomoci lock-in detektoru Stanford Research System SR830 a veden do počítače. Ten krom sběru dat také ovládá otočný goniometr pomocí krokového motoru.

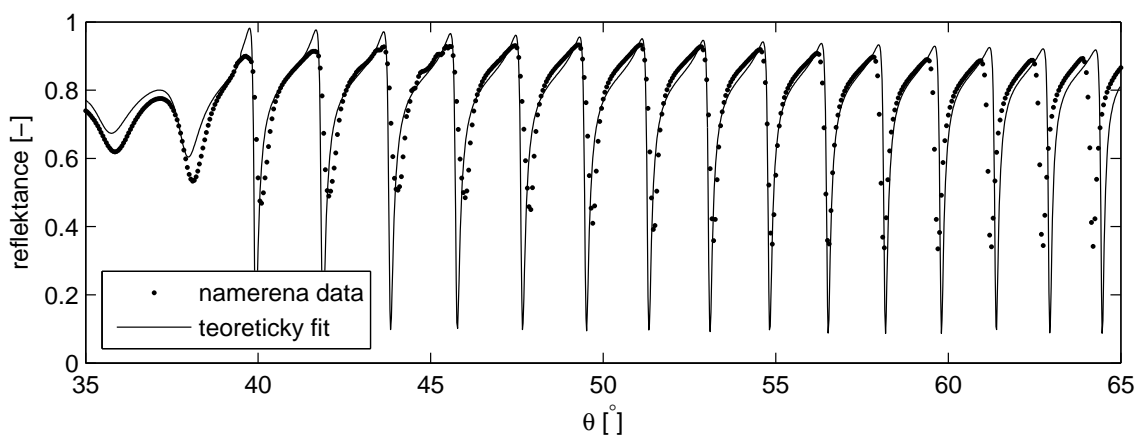
Pro sledování difuze je na vlnovodnou vrstvu vzorku silikonem přilepena teflonová difuzní komůrka. Tak vzniká uzavřený prostor o objemu cca. 0,25 ml, jehož jedna, citlivá, strana je vystavena vlivům testovaného plynu. Dovnitř vedou dvě na hadičky napojené jehly, jež zajišťují dávkování plynu.

Výsledky/diskuze

Prvním krokem byla příprava vhodných zlatých vrstev. Výsledky po optimalizaci procesu jsou zobrazeny v grafu 4. Tloušťka zlaté vrstvy z levého grafu činí $d = 60 \text{ nm}$. Komplexní permitivita (na vlnové délce 633 nm) pak dle fitování vyšla $\epsilon = -10.9 + 1.0i$. Pro srovnání [5] udává $\epsilon = -11.8 + 1.2i$. Pravý graf zobrazuje čtyři vzorky z jedné várky a ukazuje, že se



Obrázek 4: Vlevo: plasmon na zlaté vrstvě. Vpravo: srovnání vrstev ze stejné várky.



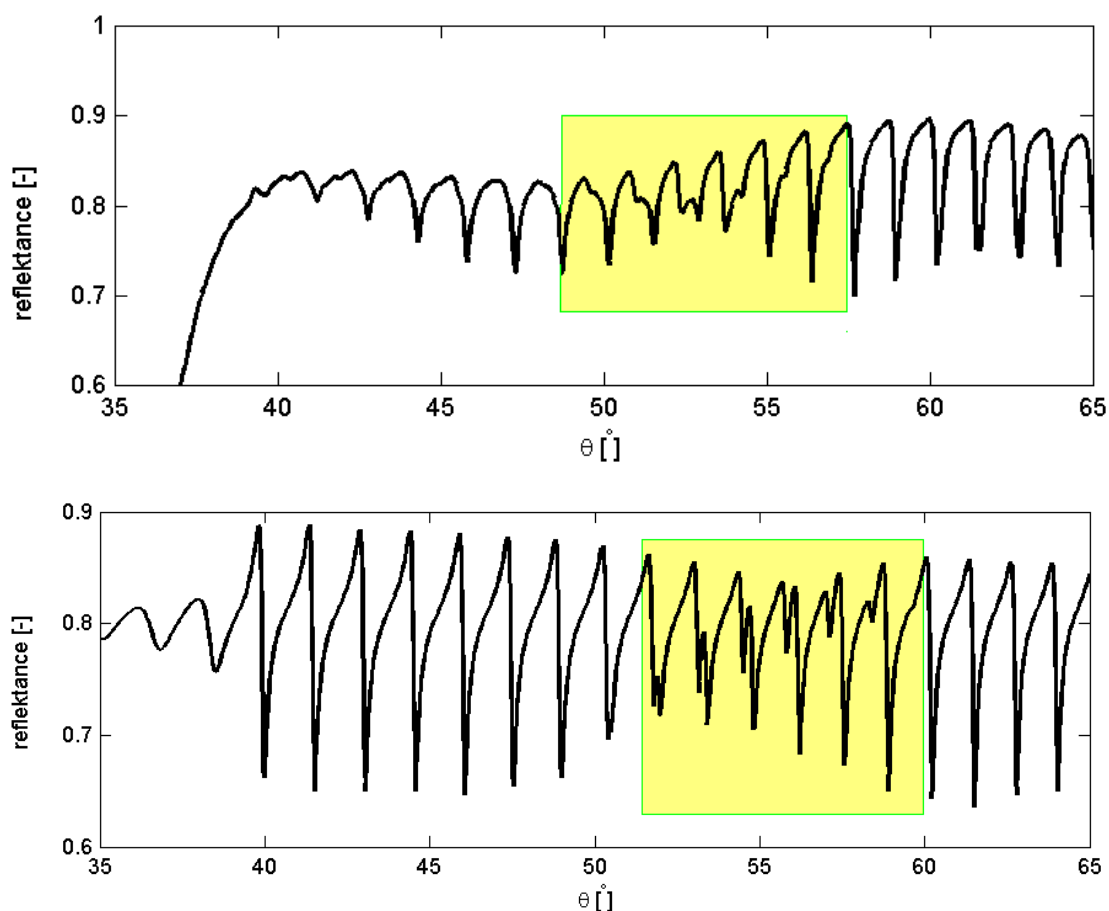
Obrázek 5: Vrstva z 60% roztoku PDMS v n-heptanu o tloušťce 11,3 μm .

v rámci jednoho napaření moc neliší. Teoretický fit dává hodnotu tloušťky opět $d = 60$ nm a pro komplexní permitivitu pak $\varepsilon = -10.7 + 1.1i$.

Ve druhé fázi bylo třeba na připravené zlato nanést vlnovodnou vrstvu. Optimalizace procesu spin coatingu vedla k nalezení vhodného rozpouštědla, snížení otáček i prodloužení doby točení. Výsledek nanášení 60% roztoku PDMS v n-heptanu 30sekundovou rotací rychlostí 1500 ot./min a tvrzení/sušení po dobu 2 hod při 80 °C je v grafu 5, který zobrazuje ATR spektrum při p-polarizaci (TM). Parametry zlatého substrátu byly dříve určeny na $d = 47$ nm, $\varepsilon = 9.3 + 3.0i$. Fitem vlnovodné vrstvy byla její tloušťka stanovena na 11,3 μm a index lomu $n = 1,421$. Datasheet výrobce¹ udává hodnotu 1,4225.

Dosud byla řeč pouze o pěkných hladkých vrstvách. Ne vždy se však takový vzorek povede, a tak může mít vrstva na různých místech různou tloušťku. Vzhledem k tomu, že při použití optického hranolu se stopa paprsku po vzorku pohybuje (posuv během běžného scanu je v řádu jednotek mm), může nastat případ, kdy bude přecházet mezi dvěma oblastmi s různou tloušťkou. Takový případ je vyobrazen v grafu 6 (p-polarizace, TM), barevně je vyznačena oblast, kde k tomuto přechodu dochází. Horní graf představuje

¹Dow Corning, 184 Silicone Elastomer: <http://www1.dowcorning.com/DataFiles/090007c8802d7bc4.pdf>

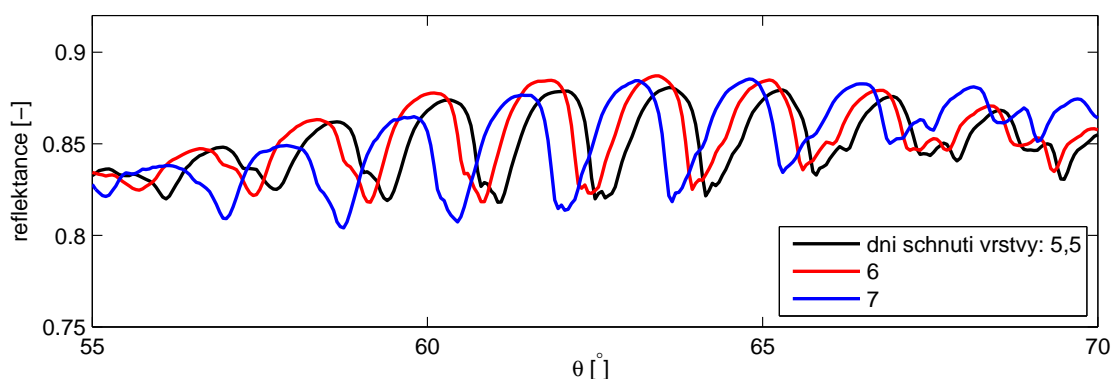


Obrázek 6: Vliv přechodu stopy laseru mezi oblastmi s rozdílnou tloušťkou – 14 a 14,5 μm .
Nahoře měření, dole simulace. Začátek měřeného spektra je deformován vinou špatné justace.

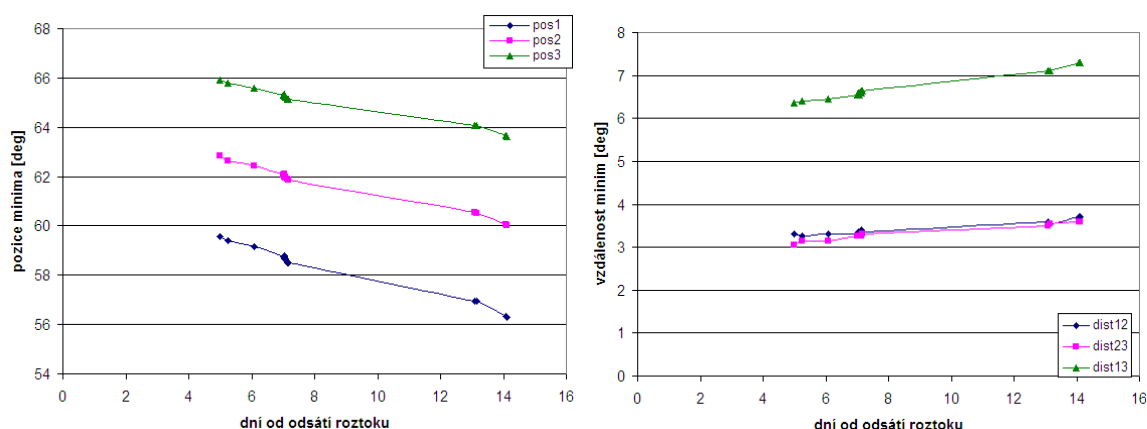
experimentální data, teoretickým fitem byla zjištěna tloušťka vrstvy 14, resp. 14,5 μm . Simulované spektrum bylo získáno složením dvou spekter pro dvě dané tloušťky vrstvy. Výsledné spektrum je váženým průměrem dvou dílčích spekter, kde váhou je pozice stopy vůči oběma vrstvám. (Tedy vně sledované oblasti 1 a 0, resp. 0 a 1, a uvnitř lineárně se měnící mezi těmito hodnotami.)

Sledování difuze amoniaku proběhne za pomoci organometalického komplexu barviva, který na výskyt jeho molekul reaguje posunem svého absorpčního pásu ke kratším vlnovým délkám. Přítomnost barviva ve vlnovodné vrstvě vzorku tak má schopnost ovlivnit vlastnosti ATR spektra. Jeho umístění do vrstvy probíhá difuzí z roztoku: difuzní komůrka byla na 15 hodin napuštěna roztokem komplexu ve směsi heptanu a isopropanolu. Tato rozpouštědla PDMS vrstvu nabobtnala a umožnila tak průchod molekul barviva dovnitř. Poté byl roztok odsát, což má za následek postupné odbobtnávání a vysoušení rozpouštědel z vrstvy, barvivo již však v polymerní matici zůstává.

Průběh vysoušení se dá pozorovat z ATR spekter, například obr. 7 ukazuje, jak se spektrum v p-polarizaci (TM) mění v časovém horizontu dní. O krok dále můžeme jít, pokud se zaměříme na pozice minim a budeme je vynášet na časovou osu. Zde je ovšem třeba jistě obezřetnosti, pokud nemáme žádné další informace, nemůžeme totiž ze dvou spekter určit,



Obrázek 7: Průběh schnutí vrstvy spřažený s její tloušťkou lze pozorovat na spektru ATR.



Obrázek 8: Vývoj pozice módů a jejich vzájemné vzdálenosti v čase.

kteřé minimum patří kterému módu. Je tedy třeba měřit v dostatečně krátkých časových intervalech, abychom při porovnání dvou následných spekter mohli s jistotou říci, že dvě konkrétní minima patří s jistotou stejnému módu. Graf 8 zobrazuje časový vývoj pozic tří minim odpovídajícím třem módům v čase. Tato data patří stejnému vzorku jako spektra 6 a 7, tedy s tloušťkou přibližně $14 \mu\text{m}$. Vidíme, že se během vysychání celé spektrum posouvá k nižším úhlům, tedy nižším vlnovým vektorům módů. Taktéž si můžeme všimnout poklesu v sedmém dni – ten byl způsoben 2hodinovým profukováním difuzní komůrky dusíkem. Vzhledem k relativně zdlouhavému vysychání byl 13. den zapnut profuk vzduchem, což se projevilo rychlejším posunem – rychlejším vysycháním.

Světlo mezi tyto grafy vnáší provedené simulace. Omezíme-li se pouze na velmi malé změny, můžeme říci, že zmenšení tloušťky vlnovodné vrstvy způsobí oddálení módů zatímco změna jejího indexu lomu nikoli. To je konzistentní s grafem 8b, který tak potvrzuje, že se vrstva ztenčuje. Tato změna však nedosahuje ani $0,1 \mu\text{m}$ za den.

Výše uvedená vlastnost vzdálenosti minim přijde vhod, uvážíme-li, že v reálném světě nejde, na rozdíl od simulací, zafixovat jeden z dvojice parametrů tloušťka vrstvy–index lomu a měnit pouze ten druhý. Ztenčení vrstvy vlivem vysychání je spjato se zvýšením její hustoty, což způsobí zvýšení indexu lomu, jak praví Lorentz-Lorenzova rovnice. Pokud využijeme možností simulací, zjistíme, že (výhradní) ztenčení vrstvy způsobuje po-

sun minim k nižším úhlům, zatímco zvýšení indexu lomu má účinek opačný. Vlivy těchto svázaných parametrů tedy působí proti sobě, nicméně jinou měrou, a my tak přesto můžeme pozorovat posuv spektra.

Závěr

Optimalizací parametrů napařování se podařilo získat pěkné plasmonické zlaté vrstvy s komplexní permitivitou stabilně okolo $\varepsilon = -10.8 + 1.1i$, což je v dobré shodě s literaturou. Optimalizací procesu spin coatingu se též daří připravovat stále lepší a homogennější PDMS vrstvy s ostrými minimy.

Teoretické fitování ATR spekter je přesný nástroj, jímž se daří určovat tloušťky vlnovodných vrstev s přesností na desetiny μm . Jeho pomocí se podařilo popsat anomálii ve spektru způsobenou přechodem stopy laseru mezi dvěma oblastmi s různou tloušťkou (14 a 14,5 μm).

ATR spektroskopii bylo pozorováno postupné ztenčování rozpouštědlem nabobtnalé vlnovodné vrstvy v řádu několika dní. Zvětšování vzdálenosti minim ve spektru bylo přisouzeno právě snižování tloušťky vrstvy.

Reference

- [1] University College Dublin: Surface Plasmons. www.ucd.ie/biophysics/surfaceplasmons.html
- [2] W. Knoll: Optical Characterization of Organic Thin Films and Interfaces with Evanescent Waves, MRS Bulletin/July 1991, pp. 29–39.
- [3] R.P. Podgorsek et al: Monitoring the diffusion of vapour molecules in polymer films using SP-leaky-mode spectroscopy, Sensors and Actuators B 51 (1998), pp. 146–151.
- [4] L. Kalvoda, A.S. Parshin: Vybraná témata z fyziky povrchů: vícevrstevné systémy a tenké organické filmy, skriptum, Praha 2000.
- [5] P. B. Johnson, R. W. Christy: Optical Constants of the Noble Metals, Phys. Rev. B 6, 1972, pp. 4370–4379.

Tímto děkuji doc. Ing. Ladislavu Kalvodovi, CSc., za trpělivé vedení a bezpočet cenných a podnětných rad, komentářů a připomínek.

Vývoj opto-chemického senzoru na bázi optických vláken

Jan Aubrecht¹, Ladislav Kalvoda

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

Abstrakt

Tento příspěvek se zabývá vývojem opticko-vláknového senzoru na plynný amoniak. Pro účely detekce plynných látek se používají hybridní optická vlákna s křemenným jádrem a polymerním pláštěm. V našem případě je podstata činnosti senzoru založena na specifické absorpci evanescentních vln vhodným opto-chemickým převodníkem. Chemická reakce mezi analytem a absorpčním reagentem způsobuje změnu jeho chemické struktury a tím i pozorovatelné optické změny ve viditelné oblasti spektra. Organokovové reagenty usazené v polymerním plášti optického vlákna jsme testovali s ohledem na jejich reaktivitu na daný analyt. Experimentálně jsme zjistili, že vhodně modifikovaná optická vlákna mohou být použita k detekci plynného amoniaku o dostatečné citlivosti a nízkého limitu detekce.

Klíčová slova: opticko-vláknový senzor; evanescentní vlna; absorpce; amoniak; organokovový reagent

Úvod

V posledních letech dochází k masivnímu rozvoji senzorů na rozličné chemické či biochemické látky, které slouží k ochraně životního prostředí. Perspektivní podskupinou pak jsou opticko-vláknové senzory, které využívají interakce světla procházejícího optickým vláknem s okolním prostředím. Takové vláknové struktury pak specifickou změnou optických vlastností mohou opakovaně detekovat zvolený analyt.

V současné době existuje mnoho umělých zdrojů amoniaku, který se používá např. v chemickém průmyslu nebo v různých chladicích systémech [1]. Využívá se zejména jeho nízké teploty varu či značného výparného tepla. Jelikož se většinou amoniak používá v čisté formě, jeho případný únik pak způsobuje vážné zdravotní nebezpečí. Hygienicky dlouhodobě povolená koncentrace amoniaku v atmosféře je okolo 25 ppm, přičemž nejnižší limit pro lidské čichové vnímání je okolo 50 ppm. Vyšší koncentrace amoniaku pak jsou příčinou okamžitých zdravotních problémů a koncentrace nad 5000 ppm způsobuje lidskou smrt během několika minut [2]. Toto jsou hlavní důvody, proč je rychlá a citlivá detekce úniků plynného amoniaku nezbytným prvkem mnoha bezpečnostních systémů.

V nedávné době se vyvíjely mnohé měřicí systémy na detekci amoniaku. Byly to např. polovodičové senzory založené na SnO₂ vrstvách, které se však vyznačovaly nedostatečnou selektivitou a limitovanou dlouhodobou stabilitou [3]. Pro zlepšení selektivity se dále využívalo změn vodivosti tenkých polymerních vrstev [4].

Opticko-vláknové senzory mají naproti tomu řadu důležitých vlastností, pro které se používají k detekci a monitorování řady fyzikálních jevů, které jsou za běžných podmínek komplikované nebo nemožné. PCS (Polymer Clad Silica) vlákna s křemenným jádrem a polymerním pláštěm jsou používána pro účely nepřímých optických senzorů. Tyto senzory jsou založené na změnách optických vlastností ve viditelné (VIS) a blízké infračervené (NIR) oblasti spektra, které jsou způsobené chemickou reakcí mezi začleněnými opto-chemickými převodníky v plášti a analytem. Výhodou je, že absorpční pásy organokovových reagentů odpovídají emisním vlnovým délkám komerčně dostupných světelných zdrojů [5]. Opticko-vláknové senzory jsou obecně citlivější a mají vyšší selektivitu ve srovnání s jinými senzory amoniaku.

Tento příspěvek se zabývá optickou charakterizací opto-chemických převodníků, jejich usazováním do polymerního pláště a testováním optických vláken k detekci plynného amoniaku.

Experiment

Příprava a optická charakterizace reagentů

Postupně jsme testovali 3 výchozí organokovové ligandy, které se lišily délkou vedlejšího alifatického řetězce ($L_1 - L_3$) [6], jejichž výroba je popsána v [7]. Sůl CoBr_2 a vodný roztok NH_4OH jsme získali od firmy Sigma-Aldrich. Roztoky organokovových komplexních sloučenin jsme připravili smícháním daného množství ligandu v nepolárních rozpouštědlech a přidáním roztoku kovové soli v polárním rozpouštědle při pokojové teplotě.

Připravené roztoky ligandů i komplexních sloučenin jsme testovali ve VIS-NIR oblasti spektra s ohledem na polohy absorpčních pásů. Experimentální uspořádání se skládalo ze širokopásmového světelného zdroje, spojovacích optických patchcordů, držáku kyvety s kyvetou na kapalné vzorky a optického vláknového spektrometru (Ocean Optics S100, rozsah 200 – 1200 nm).

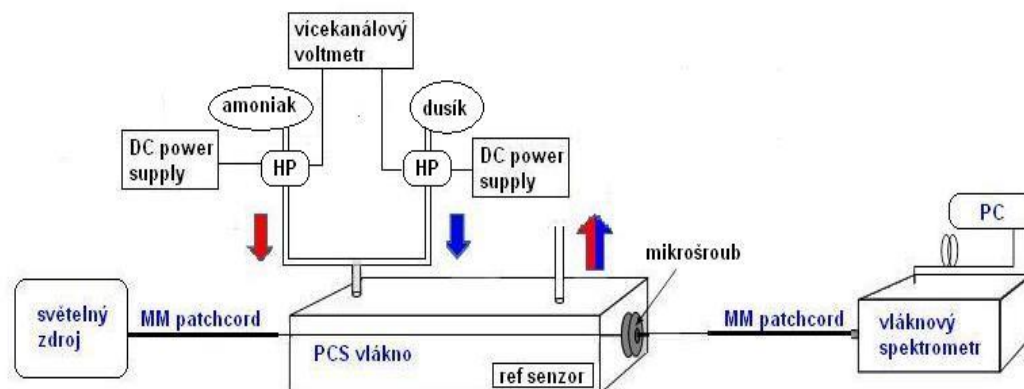
Příprava a spektrální charakterizace polymerních vrstev

Polydimetylsiloxanové (PDMS) vrstvy jsme připravili ze Sylgardu 184, který se skládá z 2 částí, báze a vytvrzovacího činidla. Tyto složky jsme smíchali v hmotnostním poměru 10:1 a vzniklou směs jsme nanесли na křemenné mikroskopické sklíčko. Vzorky jsme poté žihali přibližně 1 hodinu při teplotě 80°C . Dokonale vytvrzené vzorky jsme myli po dobu několika hodin ve směsi rozpouštědel (heptan, 2-propanol), abychom z jejich objemu odstranili zbytkové síťovací katalyzátory. Takto předpřipravené polymerní vrstvy jsme ponořili do roztoků ligandů a komplexních reagentů a nechali probíhat difúzní proces po dobu několika desítek hodin. Objemové absorpční vlastnosti těchto vrstev po vytažení z roztoků jsme kontrolovali spektrometrem Perkin Elmer (Lambda EZ210, rozsah 190 – 1100 nm).

Příprava a charakterizace PCS optických vláken

Používali jsme krátké úseky (cca 30 cm) komerčně dostupného PCS optického vlákna (rozměry 200/280 μm). Jednotlivé úseky vláken jsme předpřipravili stejným způsobem jako PDMS vrstvy. Poté jsme optická vlákna vložili do roztoku reagentu, který jsme rozpustili opět ve směsi rozpouštědel (heptan, 2-propanol). Absorpční reagent difundoval do polymerního pláště optického vlákna. Po skončení difúze jsme optická vlákna očistili etanolem a ponechali v argonové atmosféře.

Změny absorpčních vlastností testovaných vláken při interakci s amoniakem jsme měřili pomocí VIS-NIR absorpční spektroskopie. Citlivost PCS vláken na plynný amoniak jsme testovali pomocí experimentálního uspořádání, viz obr. 1, které se skládalo ze širokopásmového světelného zdroje (rozsah 200–1100 nm), spojovacích mnohovidových patchcordů, testovací komory s odděleným přívodem a odvodem směsi testovacích plynů a optického vláknového spektrometru.



Obr. 1: Experimentální vláknově optické uspořádání

Součástí testovací komory byl napěťově referenční senzor amoniaku. Dávkovací koncentrace amoniaku v dusíku jsme nastavovali pomocí programovatelného DC lineárně regulovatelného napájecí zdroje (Manson) a skutečnou koncentraci analytu v testovací komoře jsme určovali z napěťových výstupů

jednotlivých hmotových průtokoměrů (měřeno 4-kanálovým měřicím přístrojem Drak 4). Jednotlivé hodnoty absorbance byly počítačově vypočítávány pomocí vztahu

$$A = -\log \frac{SAM - DARK}{REF - DARK}$$

kde SAM je transmisní intenzita po průchodu testovacím vzorkem, DARK je hodnota při vypnutém zdroji a REF je transmisní hodnota po průchodu referenčním vláknem bez usazeného reagentu.

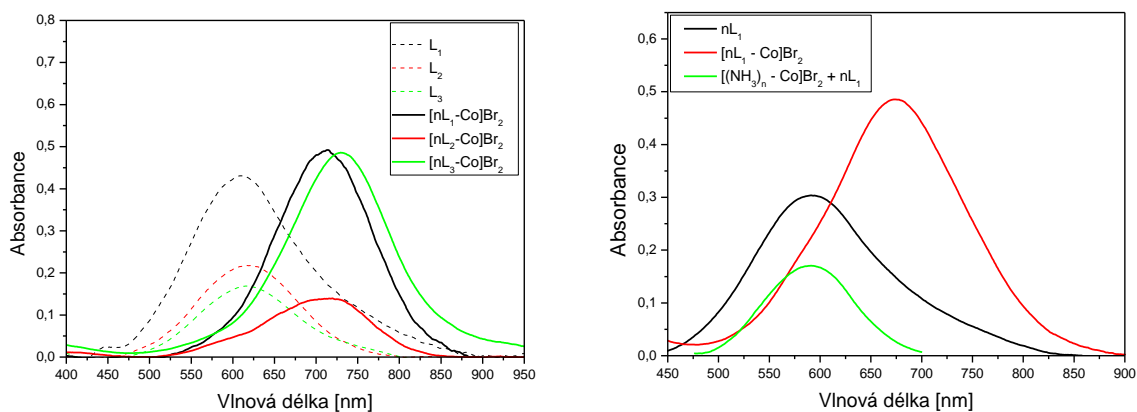
Do komory s testovacím vláknem jsme postupně injektovali různé koncentrace analytu a sledovali reakční charakteristiky optického vlákna v čase. Mezi jednotlivými cykly jsme vždy nechali systém regenerovat dodáváním pouze nosného plynu. Během časového vývoje jsme sledovali hodnoty absorbance na zvolených vlnových délkách. Z naměřených absorpčních změn v závislosti na koncentraci dodávaného analytu jsme sestrojili koncentrační závislost a vypočítali z ní citlivost (S), resp. limit detekce (LOD). V intervalu malých koncentrací (0-750 ppm) jsme sestrojili lineární fity použitím obecné rovnice $y = A + Bx$, kde x je koncentrace analytu. Pro celý rozsah koncentrací (0-4000 ppm) jsme použili exponenciální rovnici ve tvaru $y = A - B \cdot C^x$. Parametry proložených lineárních křivek jsme shrnuli v Tab. 1.

Tab. 1: Parametry lineárních fitů

Parametry	A		B		R ²
	hodnota	stand.odchylka	hodnota	stand.odchylka	
kanál (740-630)	0,00044	±0,00034	$9,99 \cdot 10^{-6}$	$\pm 7,44 \cdot 10^{-7}$	0,978
kanál (770-630)	0,00021	±0,00015	0,00002	$\pm 3,39 \cdot 10^{-7}$	0,998

Výsledky a diskuze

Pomocí spektroskopických měření v kapalně fázi jsme určili polohu absorpčních pásů testovaných ligandů. Maxima těchto pásů se vyskytovala v intervalu vlnových délek od 560 – 630 nm, v závislosti na typu ligandu a použitého rozpouštědla. Ze skupiny přechodových kovů vytvářející vhodné komplexní sloučeniny s testovanými ligandy jsme vybrali kobalt, jako vhodný centrální kov. V tomto případě jsme však byli omezeni limitovanou rozpustností kovové soli v nepolárních rozpouštědlech. Typ anionu jsme vybrali z důvodu relativně slabé elektronové afinity. Po přidání kovové soli do roztoku ligandu a vytvoření komplexní sloučeniny se absorpční maximum posunulo k vyšším vlnovým délkám, viz obr. 2a (souvislé křivky). Po přidání NH₄OH do roztoku komplexní sloučeniny došlo k ligandové výměně a vzniku nového amonného iontu, což se projevilo opětovným posunem absorpčního pásu k původním vlnovým délkám, které odpovídají optickým vlastnostem volného ligandu, viz obr. 2b (zelená křivka). Podobné vratné chování jsme pozorovali u všech testovaných reagentů.

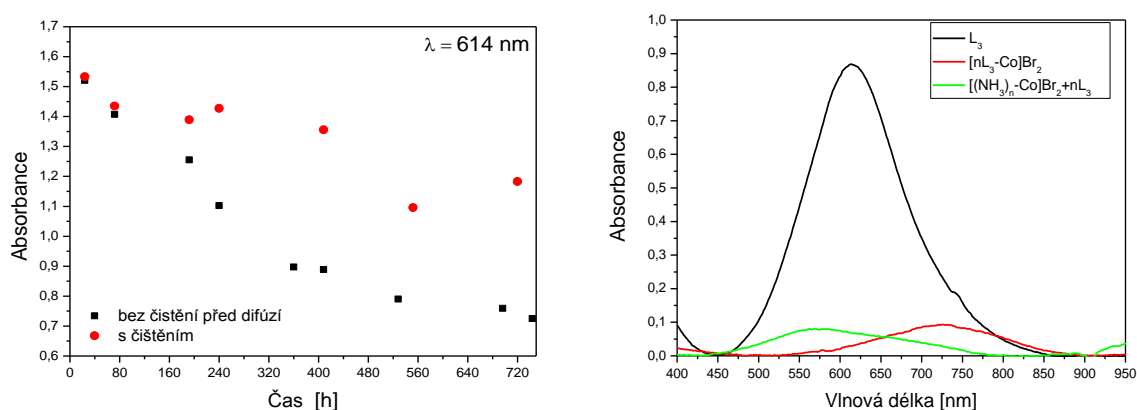


Obr. 2: Spektrální posuny v kapalně fázi, a) po vytvoření komplexů, b) po interakci s analytem, [6]

Připravené PDMS vrstvy byly opticky transparentní ve VIS oblasti spektra a jejich povrch byl silně hydrofobní. Tyto vrstvy jsme studovali z důvodu podobných vlastností, jaké mají polymerní pláště optických PCS vláken. Aby došlo k úspěšné difúzi spíše hydrofilních reagentů do PDMS vrstev, museli jsme částečně změnit chemickou kompatibilitu polymerních vrstev. Zjistili jsme, že ve výše zmíněné směsi heptan/2-propanol dochází k intenzivnímu bobtnání těchto vrstev a že rychlost difúze molekul reagentu do objemu polymeru je výrazně ovlivňována stupněm bobtnání polymeru. PDMS vrstvy, které neprošly procesem čištění před difúzí, se vyznačovaly intenzivním poklesem absorpčního maxima v čase, viz obr. 3a. Tato skutečnost limituje dlouhodobé využití těchto polymerních vrstev.

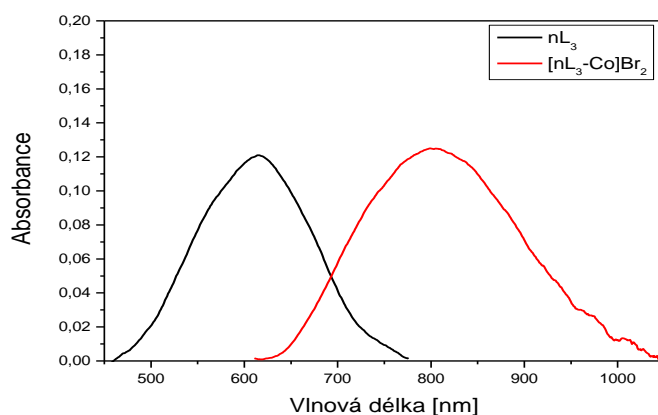
V případě PDMS vrstev jsme opět testovali polohy absorpčních pásů odpovídající jak volným ligandům, tak komplexním reagentům. Intenzivnější absorpční pásy, které vykazují polymerní vrstvy obsahující volné ligandy, jsou způsobeny nižší polaritou ligandových roztoků ve srovnání s roztoky komplexních reagentů.

Stejně jako v kapalně fázi, tak i v PDMS vrstvách jsme pozorovali chemický rozklad organokovových komplexních reagentů po vložení do roztoku NH_4OH , který se projevil posunem absorpčních pásů ke kratším vlnovým délkám, viz obr. 3b. Po několikadenním uskladnění při pokojové teplotě docházelo ve vrstvách k relaxačním procesům, které se projevily posunem maxima opět k vyšším vlnovým délkám.



Obr. 3. Absorpční vlastnosti PDMS vrstev, a) časový vývoj absorbance, b) spektrální posuny, [6]

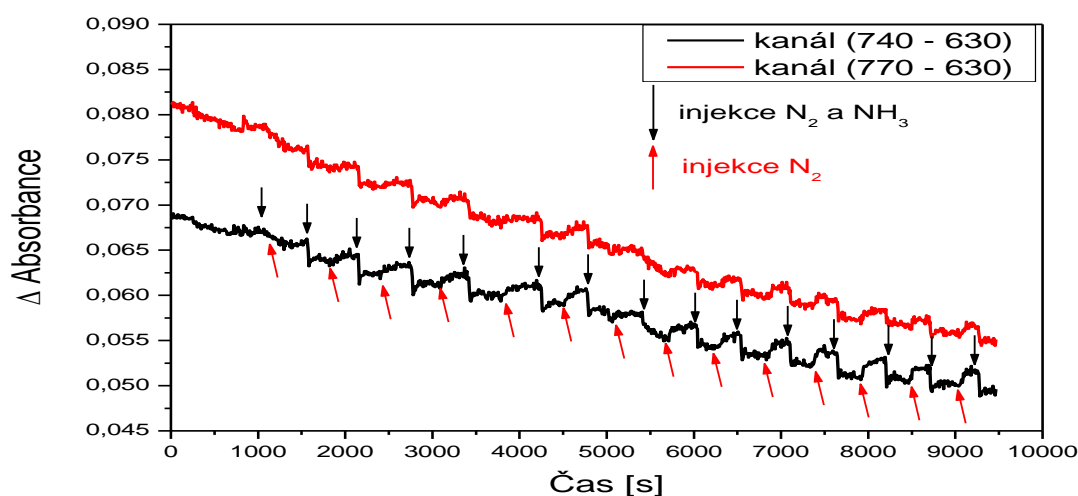
Již z absorpčních charakteristik PDMS vrstev je zřejmé, že difúze komplexních reagentů probíhá složitěji ve srovnání s organickými ligandy. Tako skutečnost je patrná z velikosti absorbance pro tyto polymerní vrstvy. Tento trend je podobný i při difúzi do polymerního pláště PCS vlákna. Pouze reagent obsahující L_3 ligand vykazoval dostatečně silné absorpční pásy, viz obr. 4.



Obr. 4: Absorpční spektra PCS vlákna s usazeným reagentem $[\text{nL}_3\text{-Co}]\text{Br}_2$

Tento jev lze vysvětlit tím, že tento reagent se ze všech testovaných vyznačuje nejvíce lipofilní povahou. Pro testování citlivosti PCS vláken jsme proto dále používali $[\text{nL}_3\text{-Co}]\text{Br}_2$ reagent. Citlivost testovaného vlákna na amoniak jsme určovali z časového vývoje změn absorbance na zvolených vlnových délkách, které odpovídaly maximu resp. minimu absorpčního pásu PCS vlákna s usazeným komplexním

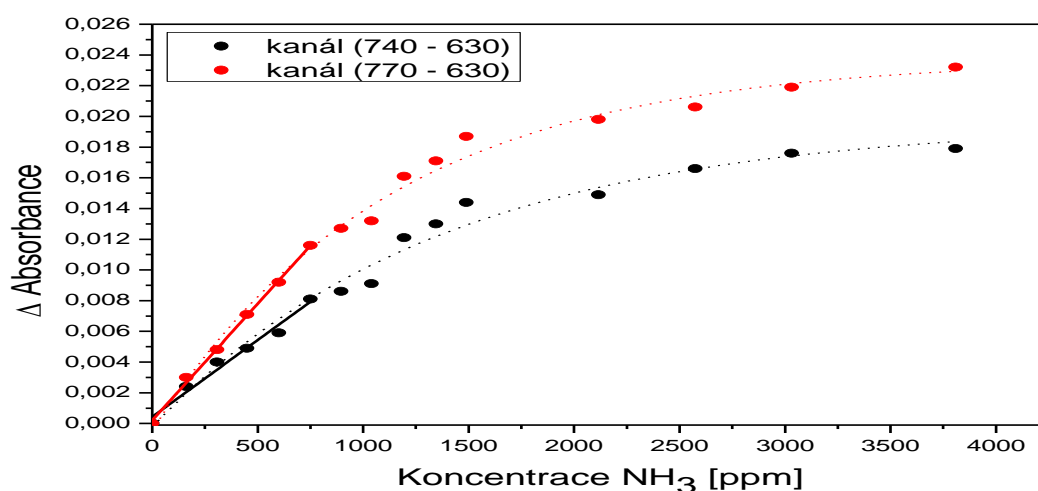
reagentem. Hodnoty absorbance na sledovaných kanálech jsme od sebe odečítali, abychom eliminovali okolní vlivy. Při injektích analytu docházelo k poklesu absorbance, což odpovídá chemické reakci reagentu s amoniakem, při které dochází k ligandové výměně a rozkladu původních komplexních iontů, viz obr. 5.



Obr. 5: Časový vývoj absorbance na vybraných kanálech při opakovaných injektích analytu

Klesající počet nezreagovaných molekul reagentu se projevuje poklesem absorbance na vlnové délce odpovídající komplexní formě reagentu. Rychlost odezvy senzoru na injektci amoniaku jsme určili na přibližně 25 s. Při aplikaci pouze nosného plynu dochází k částečné relaxaci systému, která se projevuje dílčím nárůstem absorbance v uvedeném časovém intervalu. Tato částečná vratnost systému nastává po přibližně 5 minutách.

Z obr. 5 jsme sestrojili závislost změny optické odezvy na koncentraci amoniaku. Získané body této závislosti jsme proložili matematickými funkcemi v jednotlivých intervalech koncentrací analytu, čímž jsme získali kalibrační křivky pro sledované kanály, viz obr. 6.



Obr. 6: Kalibrační křivky závislosti optické odezvy na koncentraci analytu

Citlivost S optického senzoru jsme na zvolených vlnových délkách stanovili na $9,99 \cdot 10^{-6} \pm 7,44 \cdot 10^{-7}$ ppm⁻¹, resp. $2 \cdot 10^{-5} \pm 3,39 \cdot 10^{-7}$ ppm⁻¹. Senzor reagoval opakovaně po dobu 15 cyklů, přičemž dochází k částečné vratnosti chemické rovnice.

LOD jsme vypočítali jako trojnásobek šumu základní linie a hodnoty citlivosti z rovnice

$$LOD = \frac{3 * \text{\textit{\textit{šum}}}}{S} = \frac{3 * 0,000232}{0,00002} = 35 \text{ ppm}$$

Závěr

Pro optickou detekci plynného amoniaku jsme vyvinuli opticko-vláknový senzor, který je založen na absorpci evanescentních vln opto-chemickými převodníky. Vhodné organokovové reagenty usazené v polymerním plášti se vyznačují silnými absorpčními pásy ve VIS oblasti spektra a dobrou chemickou reaktivitou na páry amoniaku. Nejúčinnějším procesem imobilizace reagentu je difúzní proces, jehož efektivita je ovlivněna lipofilními vlastnostmi reagentů a typem rozpouštěcího roztoku. Vyvinutý opticko-vláknový systém reagoval opakovaně na jednotlivé injekce amoniaku po dobu 15 cyklů. Citlivost daného senzoru jsme pro vlnovou délku odpovídající maximu absorpčního pásu určili v intervalu malých koncentrací na $2 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ a limit detekce na 35 ppm. Reakční časy na přítomnost analytu jsme stanovili na 25 s a neúplná relaxace systému nastává po asi 5 minutách. Saturační hodnotu systému jsme odhadli na přibližně 4000 ppm.

Reference

- [1] Timmer, B., Olthuis, V., van den Berg, A.: Ammonia sensors and their applications—a review, *Sensors and Actuators B* (107), 2005, 666–677.
- [2] Bürck, J., Sensfelder, E., Ache, H.-J.: Distributed measurement of chemicals using fiber optic evanescent wave sensing, *Proc. SPIE* vol. 2836, 1996, 1-11.
- [3] Aslam, M., Chaudhary, V.A., Mulla, I.S., Sainkar, S.R., Mandale, A.B., Belhekar, A.A., Vijayamohanam, K.: A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide, *Sensors and Actuators* 75, 1999, 162-167.
- [4] Hong, K.H., Oh, K. W., Kang, T. J.: Polyaniline–Nylon 6 Composite Fabric for Ammonia, *Journal of Applied Polymer Science* (92), 2004, 37-42.
- [5] Šimon, P., Landl, M., Breza, M., Kvasník, F.: New NIR dyes for ammonia sensing, *Sensors and Actuators B* (90), 2003, 9-14.
- [6] Aubrecht J., Kalvoda L.: Development of absorption fiber optic sensor for distributed measurement of ammonia gas, *Proc. SPIE* 8774, Optical Sensors 2013, 877417 (May 3, 2013); doi:10.1117/12.2017281; <http://dx.doi.org/10.1117/12.2017281>
- [7] Šimon, P., Landl, M., Breza, M., Sekretár, S., Budoš, A.: Synthesis, Spectral Properties and Stabilities of Selected Near Infrared Dyes, 1996.

Poděkování

Projekt byl finančně podpořen granty Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. MSM6840770040 a RVI68407700 a grantem SGS13/219/OHK4/3T/14 ČVUT v Praze.

Studium přednostní orientace metagabro mylonitu pomocí neutronové difrakce

M. Kučeráková¹, S. Vratislav¹, L. Kalvoda¹, M. Machek²

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

² Geofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v. v. i.

Abstrakt

Neutronová difrakce byla využita při vyšetřování krystalografické přednostní orientace a strukturních parametrů čtyř vzorků metagabro mylonitu odebraných z východní části pohoří Starého Města, Český masiv, Česká republika. Vzorky byly vybrány, aby tvořily deformačně-uspořádanou sérii od nedeformovaného protolitu k silně deformovanému ultramylonitu a na amfibol bohatému ultramylonitu. Vzorky použité pro neutronografické experimenty byly obrobeny do tvaru přesné koule o průměru 50 ± 0.1 mm. Naměřená experimentální data byla korigována na nelineární pozadí a zpracována užitím programového balíku GSAS (Rietveldova metoda). Práškový vzorek byl získán namletím horniny a použit pro určení strukturních parametrů plagioklasu (labradoritická struktura, prostorová grupa C-1) a amfibolu (prostorová grupa C2/m). Experimenty byly provedeny na neutronovém difraktometru KSN-2 na výzkumném reaktoru LVR-15 v Laboratoři neutronové difrakce KIPF FJFI ČVUT v Řeži u Prahy. Na základě naměřených dat byla vypočítána orientačně distribuční funkce (ODF) užitím Rietveldovy harmonické analýzy (koeficienty $C(l,m,n)$ byly vypočteny do řádu $L = 8$) pro obě minerální fáze - amfibol and plagioklas – a poté byly vypočteny přímé pólové obrazce rovin (001), (020), (021), (110), (111) (plagioklas) and (001), (11-1), (020), (110), (200) (amfibol). Pro výpočet inverzních pólových obrazců plagioklasické fáze byl použit programový balík ResMat. Zjištěná textura byla poté porovnána a diskutována s výsledky jiných autorů.

Klíčová slova: neutronová difrakce; metagabro mylonite; texturní analýza

The influence of the buffer InGaAs and top GaAsSb SRL on the properties of InAs/GaAs quantum dots

M. Zíková^{1*}, A. Hospodková¹, J. Kubištová¹, J. Pangrác¹, Ph. Komninou²
J. Kioseoglou², N. Florini², I. Drbohlav¹

¹Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague 6, 162 53, Czech Republic

²Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, GR-54124 Thessaloniki, Greece

* zikova@fzu.cz

ABSTRACT

The influence of the lower and upper strain reducing layer (SRL) on InAs quantum dot (QD) formation, shape and size was investigated. QD properties were studied by photoluminescence, reflectance anisotropy spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). All structures were prepared by low pressure metal organic vapour phase epitaxy. The SRL reduces the misfit on the interface, which improves the InAs QD properties. The buffer SRL influences the size homogeneity and space distribution of the QDs, the top SRL affects the QD shape and size. For the buffer SRL, InGaAs with 8% of In was used, which positively influenced the overall homogeneity. The InAs QDs grew with narrower size distribution in comparison to the QDs grown on GaAs. In Fig. 1 the improvement is shown by the AFM measurement.

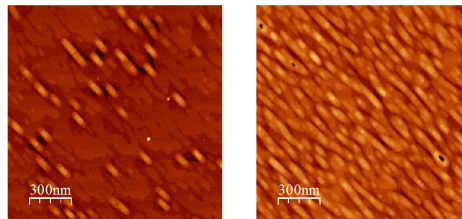


Figure 1: AFM images of InAs quantum dots grown on GaAs only (on the left) and on GaAs with InGaAs SRL (on the right).

The top SRL is a five-nanometer thin GaAsSb layer subsequently covered by thick GaAs layer. In Fig. 2 on the left, the InAs layer is covered only by GaAs and In atoms migrate into GaAs and creates a blurred interface of InAs/InGaAs/GaAs. In Fig. 2 on the right, it is shown how the GaAsSb layer prevents the In atoms from the penetration into the GaAs layer thus keeping the InAs interface with covering layer sharp. This exact effect helps to preserve the shape and size of QDs while covering by GaAsSb.

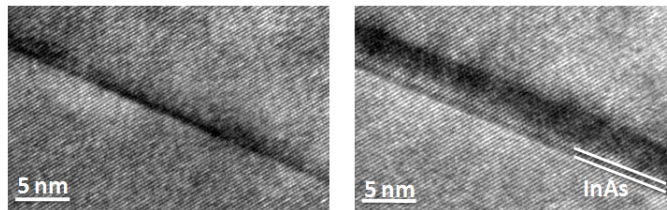


Figure 2: HRTEM images of InAs layer covered by GaAs only (on the left) and covered by GaAsSb SRL and then by GaAs (on the right).

Je těžké rozhodnout, co zveřejnit

text a foto Ivan Větvička, volný novinář, absolvent KIPL FJFI

Do konce roku by mělo být jasné, kdo postaví další dva jaderné reaktory v Temelíně. Bude nás to stát 200 až 300 miliard korun (může to být i více) a neobejdeme se bez zahraničních dodavatelů. Kolem dostavby Temelína je mnoho otázek. Odpovědi jsem hledal v *rozhovoru s Danou Drábovou*, předsedkyní Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (SÚJB). Čí nabídka je nejvýhodnější? Vyplatí se nám postavit nové reaktory? Pochybuje o tom i ministr financí Miroslav Kalousek. Dana Drábová však namítá, že nelze brát ohled jenom na vysokou cenu jaderné elektrárny, ale i na její hodnotu, která je ještě vyšší. Peníze mohou ztratit hodnotu třeba hyperinflací, ale elektrárna bude dál dodávat megawatty do sítě.

Naši předkové před tisíciletími opředli hutnictví a zpracování železa krásnými mýty. Kovář byl pán ohně, kouzelník a někdy léčitel. Nic však není zadarmo, a tak i bohové (například Héfaistos) za tyto zvláštní schopnosti často platili fyzickou újmou. Mircea Eliade v *Dějínách náboženství* v tom vidí podobu s utrpením budoucího šamana. Nepřevzal aureolu kouzelné a zároveň nebezpečné technologie jaderný průmysl?

Do určité míry ano. Je tu však rozdíl v moci toho koncentrovaného ohně: jadernými reakcemi z hmoty získáme až milionkrát více energie než obyčejným hořením. Pojí se s tím stigma Fausta nebo čarodějova učně, protože zacházíme se superkoncentrovanou energií. Tomu odpovídají mimořádné možnosti, které nám to dává, ale i skryté mimořádné nebezpečí. Toto riziko však není ohrožení – to vzniká až ve chvíli, kdy lidé ztratí respekt k přírodním zákonům i k technice. Se vším se ale dá zacházet tak, aby to přineslo více užitku než škody.

První otázka neměla naznačit, že jaderní odborníci pokládají sami sebe za šamany, ale že na ně tak pohlíží okolí.

Ano, je to jedna z věcí, která činí jádro pro část společnosti nepřijatelným. Člověk se nerad spoléhá na někoho jiného, špatně snáší, když sám něčemu nerozumí, nebo má pocit, že situaci nedokáže vnímat tak, aby mohl rozhodovat sám za sebe. Radiaci nedokážeme vnímat žádným ze svých smyslů, musíme důvěřovat přístrojům a lidem, kteří tomu rozumějí.

Náš úřad hodně spolupracuje s integrovaným záchranným systémem, nejvíce s hasiči. Právě oni jsou tady od toho, aby pomohli, kdyby se něco stalo. Často s nimi mluvím, radím se i s jejich psychology. A vím, že hasič půjde raději do ohně nebo do vody, než aby šel likvidovat drůbežárnu s ptačí chřipkou, protože nebezpečí živlů může sám posoudit, zatímco viry jsou neviditelné... Ještě větší psychické problémy by nastaly při zásahu v objektu se zvýšenou radiací. Hasiči by tam šli, protože jsou profesionálové, ale bylo by to pro ně těžké.

Ten strach nepramení jenom z neviditelné hrozby a obav z nemoci z ozáření či rakoviny, ale také z historických zkušeností: Ať už se vážná havárie reaktoru stala v USA, SSSR či v Japonsku, lidé měli pocit, že záměrně nedostávají dostatek informací. Tento pocit byl často oprávněný.

V takových situacích je velmi těžké rozhodnout, kolik informací zveřejnit, aby případná neopodstatněná panika nenadělala další škody. Ať udělá krizový štáb cokoli, bude to s odstupem času hodnoceno špatně. Při havárii elektrárny ve Three Mile Islandu v USA bylo zveřejněno hodně informací a způsobilo to paniku. Bezprostředně po havárii v Černobyli sovětský režim mlčel. Žádný komunistický režim se nechlubí neúspěchy a v Sovětském svazu byla horší situace než u nás.

U nás dodnes většina lidí neví o existenci reaktoru A1 v Jaslovských Bohunicích, natož, že na něm 22. února 1977 došlo k závažné havárii v důsledku selhání chlazení (více v poznámce), jejíž následky se budou odstraňovat přinejmenším do roku 2030.

Likvidace zpočátku vázla, protože nebylo technicky vyřešené, jak naložit s jaderným palivem, které nemělo ve světě obdobu. Nakonec bylo odvezeno do Ruské federace. Nyní pokračuje rozebírání reaktoru. Musíme si uvědomit, že demontáž aktivní části jaderné elektrárny po ukončení provozu trvá 15 – 20 let, i když tam nedošlo k žádné havárii.

Jaderné reaktory, které nyní slouží v českých i slovenských elektrárnách, stejně tak jako uvažované nové bloky v Temelíně, jsou podstatně bezpečnější. Pokud by se objevily potíže s chlazením a voda v reaktoru se začala vařit nebo úplně unikla, štěpná reakce se samovolně zastaví (podrobnosti v poznámce „Když prasknou pouta“). Nelze však zpomalit samovolný rozpad radioaktivních izotopů v palivu, při kterém se uvolňuje hodně tepla. Za jak dlouho je nutné obnovit chlazení reaktoru, aby nedošlo k závažnému poškození palivových prutů?

Na to není jednoduchá odpověď, protože existuje mnoho záložních možností, jak chlazení obnovit. Nejhorší situace nastává, pokud se elektrárna ocitne bez proudu. Je nutné zajistit napájení záložních bezpečnostních systémů, jinak se aktivní zóna roztaví a za několik hodin dojde k poškození reaktorové nádoby. Proto požadujeme, aby každá elektrárna měla záložní zdroje elektrické energie, které vydrží 72 hodin bez jakýchkoli dodávek zvenčí.

Tady se ukazuje, jak silný a vzteklý démon je v reaktoru uvězněný. Jediná tableta uranového paliva, jejíž velikost je srovnatelná s pilulkou léku, dokáže uvolnit energii odpovídající spálení 800 kg uhlí. Přitom ho na uzdě drží pouta mistrů, trubičky o průměru 9 milimetrů, jejichž stěna je silná pouhých 0,7 mm. Jsou vyrobené ze slitiny zirkonia, kovu, který vypadá jako nerezová ocel, ale je prostupný pro neutrony a dobře odolává agresivnímu prostředí v reaktoru. Pokud však selže chlazení, začnou se trubičky s rostoucí teplotou rychle deformovat a během deseti sekund hrozí jejich protržení.

Havárie může mít různé příčiny, ale v jejím průběhu v reaktoru většinou popraskají palivové trubky a následuje tavení aktivní zóny, teprve další vývoj se liší podle okolností. Palivové pruty praskaly a tavily se v Jaslovských Bohunicích, na Three Mile Islandu, v Černobyli i ve

Fukušimě. Za jak dlouho by popraskaly a začaly se tavit v Temelíně, kdyby ze současných reaktorů unikla voda?

Mohou to být desítky minut či hodiny, záleží na iniciační události a na prostředcích, které budou k dispozici pro její zvládnutí. Simulace ukazují, že pokud by selhaly všechny záložní systémy a personál nereagoval (což je krajně nepravděpodobné), může palivo popraskat již v prvních minutách havárie. I při velké ztrátě vody je třeba zabránit tavení paliva. Pokud se to nepodaří a teplota v aktivní zóně překročí 1200 °C, nastává těžká havárie. Zirkoniové obalové trubky bouřlivě reagují s vodní parou i kyslíkem, uvolňuje se teplo a velké množství výbušného vodíku. Hrozí exploze a požár. Vzniká tavenina, v níž se mísí zirkoniová slitina s palivem, uvolňují se radioaktivní štěpné produkty. Za takové situace je palivo obětováno a obsluha se soustředí na udržení těsnosti reaktorové haly a všemi dostupnými prostředky (ve Fukušimě posloužila mořská voda) se snaží chladit degradovanou aktivní zónu – i za cenu dalšího poškození reaktoru, který je v tuto chvíli odepsaný. Prioritou se stává ochrana okolí elektrárny.



Jaderná elektrárna Temelín, foto Ivan Větvicka, 2013

Nechme nyní stranou katastrofické scénáře. Jaké klady a slabiny mají navrhované reaktory jednotlivých uchazečů o dostavbu Temelína?

Na to jsem zatím nikomu neodpověděla konkrétně, protože se bez podrobné technické argumentace neumím vyjádřit tak, aby to bylo pravdivé, férové a neutrální ke všem uchazečům.

Máte k dispozici 5 normostran, ostatní otázky mohou jít stranou. Žádné noviny vám nedají řádově větší prostor. Pokud ani tak nemůžete nic říci, znamená to, že veřejnost informace získá až když bude o dostavbě rozhodnuto. To budí nedůvěru, zvláště, když žádný z nabízených reaktorů není nikde na světě v provozu.

V každém případě půjde o tlakovodní reaktor moderovaný a chlazený lehkou (tedy obyčejnou) vodou. Ty koncepty jsou velmi podobné a vyvíjejí se už 60 let, takže nic nás už nemůže nijak výrazně překvapit. Bylo by výhodné vidět pracovat referenční blok, ale není to nezbytné. Reaktory z různých projekčních kanceláří jsou zabezpečeny každý trochu jinými technickými prostředky, ale výsledná úroveň jejich bezpečnosti je srovnatelná a vyhovuje vysokým požadavkům. Všechny mohou po jistých úpravách dostat licenci od SÚJB. Ty úpravy však nejsou vynuceny slabiny projektů, ale tím, že je třeba zařízení přizpůsobit konkrétní lokalitě. Konečné rozhodnutí ovlivní stát a jeho aktuální politika. Ať už si investor společně se státem vybere jakékoli řešení, ten hlavní faktor v rozhodování nebude odviset od slabin v otázce bezpečnosti.

Proč byla ze soutěže vyřazena Areva?

To se musíte ptát zadavatele.

Areva staví jaderný reaktor ve finském Olkiluoto. Měl být dokončen v roce 2009, nyní je zřejmé, že nebude hotový ani v roce 2014, byl také podstatně překročen rozpočet. Je chyba na straně Arevy nebo Finů?

Kus pravdy i kus viny je určitě na obou stranách, zvenčí to není snadné odhadnout. Moje hodnocení je takové, že Areva chtěla za každou cenu vyhrát výběrové řízení, přestože se přihlásila s neúplným projektem, který však sebevědomě představila jako hotový. Je to první reaktor svého druhu a oni projektují během stavby. Z toho se odvíjejí všechny problémy.

Nicméně, když TVO, finský investor, pozastavil Arevě platby, byla z toho mezinárodní arbitráž, kterou Finové v prvním stání prohráli a měli by zaplatit nejen dlužných sto milionů eur, ale i úroky a náklady na soud ve výši 25 milionů eur.

Je velmi důležité, zda investor dokáže s dodavatelem sepsat dobrou smlouvu. My vidíme do detailů jenom z menší části, ale mysleli jsme si, že se Finové ve smlouvě s Arevou takřka geniálně pojistili proti případným potížím. Jak se ukazuje, obchodní zákoníky vždycky mají – jak to říci slušně – jistou míru flexibility. Ve smlouvě jsme viděli příklad toho, jak dobře může malý stát ochránit své zájmy proti velké Francii. Ono to nakonec není tak jednoduché.

České republice se v mezinárodních arbitrážích nedaří. To je znepokojivé.

Na naše skóre se zeptejte na Ministerstvu financí. Řekla bych to tak, že jsme řadu významných arbitráží prohráli a některé naopak vyhráli, ale o těch se tolik nepíše.

Kdo chce u soudu vyhrát, musí vědět, koho žalovat. Pokud by soutěž o dostavbu Temelína vyhrálo konsorcium se spleťnými vlastnickými vztahy Škoda JS, ZAO Atomstrojexport a OAO OKB Gidropress, mohou v případě nesnázi nastat potíže s tím, po kom žádat náhradu ztrát. „Škodovku jaderné strojířny“ koupila holandská pobočka ruské strojířenské firmy OMZ, kterou ovládá Gazprom, zatímco Atomstrojexport a Gidropress jsou součástí Rosatomu. Gazprom i Rosatom kontroluje ruský stát. Nehrozí však, že jednotliví partneři v konsorciu budou svalovat odpovědnost za případné škody jeden na druhého a ve výsledku bude pohledávka nedobytná?

Tímto problémem se SÚJB nezabývá. Smluvní vztahy si musí ohlídat ČEZ.

Další z uchazečů o dostavbu Temelína, firma Westinghouse, 30 let nestavěla jaderné reaktory (tuto činnost přerušila po havárii elektrárny na Three Mile Islandu). Není to nevýhoda?

Do určité míry ano, protože se budou muset hodně věcí učit znovu, ale jejich spolupráce s Čínou je úspěšná, stavba reaktorů v Sanmenu a Changjangu se výrazně nezpožďuje (maximálně o měsíce, což je po Fukušimě pochopitelné) a nepřekračuje rozpočet. Na druhou stranu Westinghouse staví i ve Vogtlu ve Spojených státech a tam už začali rozpočet navyšovat.

Nejsou Číňané ochotní více riskovat?

Navštívila jsem tamní elektrárny a úroveň jejich zabezpečení nevybočuje z dobrých mravů ve světě. Rozdíl vidím v jejich centrálním plánování a v ochotě brát mnohem menší ohledy na lidi na stavbě. Je to však jediná země na světě, kde zvládnou postavit jaderný reaktor od prvního kopnutí do země do připojení k síti za 5 až 7 let. Evropa to dokázala jedině v období prvního boomu jaderné energetiky v 70. letech, od té doby ne. Stavba jaderné elektrárny je dobrodružství na hraně možností evropské civilizace. Vyžádá si ohromné úsilí a investice, neustále se budou objevovat nějaké technické potíže, stavba nabere zpoždění a překročí rozpočet. Investor i stavitelé budou ze všech stran otloukáni, že stát okradli. Elektrárna však nakonec bude stát a za 35 let se zaplatí, včetně nákladů na likvidaci. Nás čekají především starosti a výdaje, ale další generace z ní bude mít užitek. Dnes se všichni zajímají o cenu, ale málokdo myslí na hodnotu. Cena atomové elektrárny je vysoká, ale její hodnota je ještě vyšší. Peníze mohou ztratit hodnotu třeba hyperinflací, ale elektrárna bude dál dodávat megawatty do sítě.

Jenomže i ministr financí Miroslav Kalousek 24. 5. 2013 připustil, že výstavba dvou nových bloků v Temelíně může být prodělečná a vláda i ČEZ mohou začít hledat jiný zdroj energie. Nebylo by nakonec levnější a jednodušší postavit místo jaderných elektráren paroplynové? V roce 2012 jste na přednášce na Jaderné fakultě ČVUT řekla, že právě v nich se vyrábí elektřina s nejnižšími náklady.

Investor si musí spočítat, co se mu vyplatí a stát se musí rozhodnout, z jakých zdrojů chce získávat energii. Cena zemního plynu může v budoucnosti stoupnout. Nové jaderné reaktory jsou nejlepší způsob, jak do sítě dlouhodobě zajistit příkon 2000 megawattů za cenu, která sice není nízká, ale je stabilní a předvídatelná.

Na Temelín bychom však neměli hledět jako na „kouzlo bílého muže,“ jež vyroste pod dohledem bratrstva vědoucích, zatímco ostatní mohou výsledek uctívat, nebo mu hrozit pěstí, ale nemají do toho co mluvit. Před několika lety jsem mluvil s panem profesorem Šimáněm a překvapilo mě, jak je evropská komunita špičkových odborníků na jaderný výzkum těsně provázaná, nepojí je jenom kolegalita ale často i rodinné svazky. Během desetiletí počet jaderných odborníků výrazně vzrostl, přesto se například v České republice stále jedná o velmi malé společenství. Nehrozí takto výlučné a částečně uzavřené „nukleární vesnici“, že upadne do myšlenkových stereotypů?

To je jedna z možných slabín, „jaderná“ komunita je opravdu relativně malá, zejména v zemích jako Česká republika. Proto všichni zdůrazňují nutnost mezinárodní spolupráce a výměny zkušeností. Naše zařízení například navštěvují a hodnotí mise pokud možno nezávislých odborníků z Mezinárodní agentury pro atomovou energii. Je třeba ocenit také působení nevládních organizací, které „jaderníky“ popichují a nedopustí, aby se uzavřeli do svého světa. Málomocné odvětví je nuceno k takové otevřenosti jako jaderná energetika.

Poznámky

Ing. Dana Drábová, Ph.D. je předsedkyně Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (SÚJB). V letech 2006 – 2009 předsedala Západoevropské asociaci jaderných dozorových orgánů (WENRA).

V minulosti řídila Státní ústav radiační ochrany (SÚRO) a vedla Krizový štáb SÚJB. Vystudovala obor dozimetrie na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské v Praze (1985), doktorskou práci obhájila tamtéž v roce 2000.



Dana Drábová, foto Ivan Větvicka, 2013

Reaktor A1 byl prototyp světově unikátní československé konstrukce, zásadně odlišné od sovětských reaktorů. Jeho výhodou bylo, že štěpná reakce probíhala v neobohaceném uranu a palivo bylo možné měnit bez odstávky reaktoru. Avšak právě při výměně paliva zde 22. února 1977 došlo k havárii, během níž z banální příčiny selhalo chlazení jednoho palivového článku: Mezi palivové pruty se během skladování vysypaly kuličky silikagelu, které měly absorbovat vlhkost. Do reaktoru se však nikdy neměly dostat; zabránily proudění chladiva, palivové pruty článku se roztavily, což rychle vedlo k závažnému poškození reaktoru a zamoření elektrárny i nejbližšího okolí radioaktivními izotopy.

Když prasknou pouta

Lehkoodní jaderné tlakové reaktory slouží ve všech českých atomových elektrárnách a převládají i ve světě. V aktivní zóně, kde probíhá štěpná reakce, se ohřívá voda, která je odváděna do parogenerátoru, kde vzniká pára pohánějící turbínu. Kontaminaci vody uranem a produkty jeho štěpení brání zirkoniové obalové trubky, v nichž je palivo zapouzdřeno. Palivo a trubka tvoří prut. Pruty jsou uspořádány do souborů – palivových článků. Voda v reaktoru zároveň slouží jako moderátor – brzdí neutrony, které vznikají při štěpení uranových jader a způsobují rozpad dalších atomů. Štěpení však probíhá jenom v případě, že neutrony letí přiměřenou rychlostí. Pokud jsou příliš rychlé, uniknou z aktivní zóny reaktoru bez užitku. Proto se u nás nemůže zopakovat černobylská havárie, kde jako moderátor sloužil pevný grafit, jenž v reaktoru zůstal i v kritické situaci a štěpení mohlo nekontrolovaně zrychlit.

Nastala havárie RIA (z anglického reactivity-initiated accident) s bleskovým průběhem, palivové pruty se roztrhly ve zlomku sekundy, což se laboratorně simuluje s použitím výbušniny. Na počátku vývoje se takto vymkly kontrole některé pokusné reaktory, například v roce 1952 reaktor NRX v Chalk River v Kanadě a roku 1961 reaktor SL-1 v Idaho Falls v USA. V jaderné elektrárně se taková katastrofa stala pouze jednou – v Černobylu.

Nicméně i v našich jaderných elektrárnách může nastat vážná havárie. Její scénář je dostupný ve zprávě Agentury pro jadernou energii (NEA) při Organizaci pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (OECD) z roku 2009: Pokud by bylo v Temelíně na reaktoru VVER-1000 přeraženo hlavní potrubí o průměru 85 cm, v němž obíhá voda mezi reaktorem a parogenerátorem, vyřine se z reaktoru velké množství chladiva. Štěpná reakce se sice okamžitě utlumí, jak bylo řečeno výše, ale palivo se začne přehřívat zbytkovým teplem. Teplota obalových trubek každou sekundu vzroste o 100 °C, roste i tlak plynů v trubkách, které se začnou za 3 až 9 sekund nafukovat a praskat, trhlinami unikají radioaktivní plyny i palivo. Jak zareagují bezpečnostní systémy? Poplach by byl vyhlášen již setinu sekundy po přeražení potrubí. Za 7 až 9 s klesne tlak v reaktorové nádobě natolik, že se dovnitř z takových zásobníků samovolně nahrne první dávka roztoku kyseliny borité, která dobrzdí štěpnou reakci (atomy bóru zachycují neutrony) a zároveň reaktor poněkud ochladí – růst teploty se dočasně zastaví na 1000 °C. Nejpozději za 40 sekund se zapnou čerpadla a začnou do reaktoru chrlit další kyselinu boritou a

vodu. Palivové pruty se přesto ohřívají rozpadem radioaktivních štěpných produktů, byť mnohem pomaleji: 1 – 5 °C za vteřinu a teplota do tří minut dosáhne maxima 1100 °C. Za takových podmínek se na povrchu rozžhavených zirkoniových trubek rozkládá vodní pára, uvolňuje se nebezpečné množství vodíku a trubky křehnou. Nejpozději za 6,5 minuty je reaktor opět zaplaven vodou a teplota palivových prutů prudce klesne, což poškozeným zirkoniovým trubkám způsobí teplotní šok, jehož následkem se mohou rozpadnout. Během této havárie zvané LOCA (z anglického loss-of-coolant accident) by nemělo dojít k úniku radiace z elektrárny, poškozené palivo by však bylo nutné z reaktoru s velkými obtížemi vyvézt a provést odmoření.

Jaderné reaktory VVER-440 v Dukovanech mají oproti temelínským blokům méně než poloviční výkon a z jejich paliva se po zastavení štěpné reakce uvolňuje méně tepla. Velká ztráta vody by tam měla podstatně mírnější průběh, palivo by se sice přehřálo, ale nepředpokládá se, že by se palivové pruty začaly nafukovat a praskat.

Tento scénář ovšem počítá s tím, že všechna záchranná zařízení budou fungovat správně, což se zpočátku dělo i ve Fukušimě, kde sice pracovaly odlišné reaktory, ale během havárie měly stejný problém – jak se zbavit přebytečného tepla: Reaktory byly po prvních ořísech odstaveny a začalo chlazení aktivní zóny, které však selhalo následkem tsunami. Palivové pruty se přehřály nad výše uvedené meze, vzplály, začaly se tavit a v reaktorových halách několikrát vybuchl vodík. Elektrárna zamořila okolí.

Je nezbytné po uchazečích o stavbu nových reaktorů v Temelíně žádat informace o tom, jaký průběh by na jejich blocích měla havárie doprovázená velkou ztrátou chladiva a jakými prostředky hodlají mírnit její následky.

Rozhovor byl otištěn 28. 2. 2013 Literárních novinách (XXIV., 9, str. 4-5), v tomto sborníku vychází jeho aktualizovaná verze s rozšířeným doprovodným textem.

Program:

čas		28.6.2013 (pátek)	29.6.2013 (sobota)	30.6.2013 (neděle)	1.7.2013 (pondělí)	2.7.2013 (úterý)
8:00 – 9:00			Snídaně			
9:00 -12:00	9:00 – 9:30		Kopecký	Dočekalová	Kraus	Hývl
	9:30 – 10:00		Kopeček	Kubištová		Levinský
	10:00 – 10:30		Seiner	Zíková	Větvička	Aubrecht
	10:30 – 11:00		Coffee break	Coffee break	Coffee break	Coffee break
	11:00 – 11:30		Ashcheulov	Dragounová	Švecová	Poster session
	11:30 – 12:00		Galle	Sedlák	Stránský	Kalvoda Slovo závěrem
			Focení			
12:00 – 14:00			Oběd			
14:00 – 19:00	14:00 – 14:30		volno	Kalvoda	Zajac	
	14:30 – 15:00			Dráb	Vít	
	15:00 – 15:30			Fojtíková	Koštejn	
	15:30 – 16:00			Koubský	Coffee break	
	16:00 – 16:30		Kalvoda úvodní slovo	Coffee break	Butkovičová	
	16:30 – 17:00		Vratislav	Stráník	Svoboda	
	17:00 – 17:30		Kučeráková	Pfleger	Coffee break	
	17:30 – 18:00		Coffee break	Neugebauer	Kolařík	
	18:00 – 18:30		Richterová	Diskuze	Čapek	
	18:30 – 19:00		Drahokoupil		Štěpánková	

Obsah

Analýza texturního vývoje zirkoniových slitin deformovaných jednoosým tahem pomocí rentgenové a neutronové difrakce (M. Kučeráková).....	5
Studium teplotního vývoje mřížkových parametrů Ni ₂ MnGa metodou rentgenové difrakce (K. Richterová).....	11
Hranice dvojčatění v materiálu Ni-Mn-Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti (V. Kopecký).....	16
Investigation of the boron role in the conductivity of the boron- doped diamond (P. Ashcheulov).....	21
Investigation of Drain to Source Leakage Current in Power MOSFET (J. Galle).....	28
Nízkoteplotní zpožděná rekombinace ve scintilačních materiálech (Z. Dočekalová).....	33
Luminescence of quantum dot heterostructures in applied electric field (J. Kubištová).....	40
GaAsSb strain reducing layer covering InAs/GaAs quantum dots (M. Zíková).....	46
Optická spektroskopie defektů a příměsí v oxidech s perovskitovou strukturou (K. Dragounová).....	51
Simulations of Gas Diffusion Through Polymer Matrix (J. Fojtíková).....	57
Ab-initio simulations of chemical stability of the bis-dga-type molecule and its radiation degradation products (T. Koubský).....	64
Optimalizace zpracování obtížných difrakčních dat proteinového krystalu (L. Švecová).....	70
Struktura a funkce bakteriálních nukleáz (J. Stránský).....	76
Terahertzové excitace a magnetoelektrický jev v hexaferitech (J. Vít).....	81
Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors (M. Koštejn).....	87
Growth and electronic properties of antiferromagnetic semiconductor LiMnAs (Š. Svoboda).....	98
Analýza stavu zbytkové napjatosti texturovaných materiálů (J. Čapek).....	101
Měření elektrických vlastností křemíkových nanostruktur s použitím mikroskopie atomárních sil (M. Hývl).....	107
Příprava tenkých vlnovodných vrstev a jejich charakterizace metodou ATR (P. Levinský).....	111
Vývoj opto-chemického senzoru na bázi optických vláken (J. Aubrecht).....	119
Studium přednostní orientace metagabro mylonitu pomocí neutronové difrakce (M. Kučeráková, poster).....	125
The influence of the buffer InGaAs and top GaAsSb SRL on the properties of InAs/GaAs quantum dots (M. Zíková, poster).....	126
Je těžké rozhodnout, co zveřejnit (I. Větvička, rozhovor s Danou Drábovou).....	127

Autor (editor): J. Aubrecht, L. Kalvoda, M. Kučeráková, A. Štěpánková
Název díla: Sborník příspěvků 3. Studentské vědecké konference fyziky pevných látek,
Dvorská bouda 2013
Vydalo: České vysoké učení technické v Praze
Zpracovala: Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00 Praha 2
Tel.: +420 22435 8611
Tisk: Česká technika - nakladatelství ČVUT, výroba
Adresa tiskárny: Zikova 4, 166 36, Praha 6
Počet stran: 137 Náklad: 40 kusů Vydání: 2013