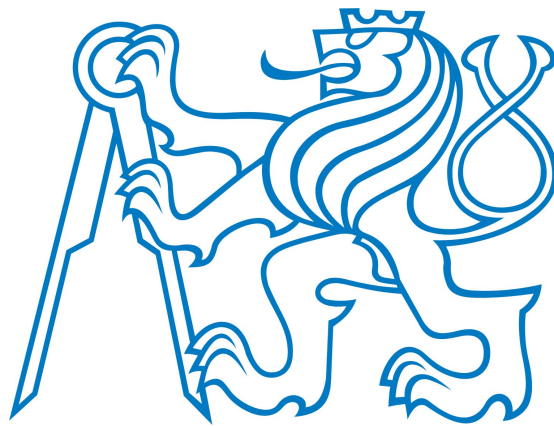


ISBN 978-80-01-05565-6

Děkujeme sponzorům!

Hlavní sponzor:



PANalytical

The Analytical X-ray Company



měřicí technika - morava
messtechnik - moravia
measurement technic - moravia



Fisher Scientific

Part of Thermo Fisher Scientific

Vážený a milý čtenáři,

rok se s rokem sešel a na světě je sborník studentských příspěvků presentovaných na v pořadí již **čtvrté Studentské vědecké konference fyziky pevných látek (SVK FPL 4)** pořádané Katedrou inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze.

V protikladu k předchozím třem "severním" ročníkům jsme letos vyrazili z Prahy směrem jižním, do krásné přírody Novohradských hor. Místem konání naší konference se stal Penzion Kamínek nacházející se na samotě nedaleko státní hranice s Rakouskem, ca 5 km od místního správního centra Nové Hradky. Opět jsme zachovali tradiční termín SVK FPL na přelomu června a července, i když, z důvodů organizačních, se nám nepodařilo "trefit" samotný předěl obou měsíců a museli jsme vzít za vděk dny pracovními, od pondělí 23. do pátku 27. 6. 2014.

S velkým potěšením, zvláště po zkušenostech z loňska, můžeme konstatovat, že volba penzionu Kamínek se ukázala být volbou dobrou, ba výtečnou. Všechny "externí" podmínky nutné pro úspěšný průběh vědecké konference byly na vynikající úrovni: příjemné ubytování účastníků, chutné a vydatné stravování a "coffeebreaky", rozsáhlý a dobře temperovaný konferenční sál, služby sympatického personálu i pružná a bezproblémová spolupráce s vedením penzionu. Úspěch konference tak byl zcela v rukou jejích účastníků.

Úroveň presentovaných příspěvků, jak studentských tak lektorských, byla i letos na tradičně vysoké úrovni. Bylo předneseno celkem 35 přednášek v celkové době trvání 21 hodin (17 studentských a 18 lektorských příspěvků). Tradiční součástí programu byla poutavá přednáška pana profesora Krause z historie fyziky věnovaná letos, v souvislosti se stým výročím Sarajevského atentátu na rakouského nástupníka trůnu Františka Ferdinanda d'Este, osudům slavných světových fyziků v průběhu První světové války.

Škála presentovaných a diskutovaných odborných témat byla velmi pestrá, patrně nejširší ze všech proběhlých ročníků a zahrnovala aktuální problémy související s přípravou, analýzou, vlastnostmi a potenciálními aplikacemi širokého spektra

krystalických, amorfních, molekulárních, polymerních a biologických látek. Zřetelný nárůst zaznamenal především počet příspěvků věnovaných polymerním a biologickým systémům. Šíře odborného zaměření účastníků konference podnítila v několika případech vznik synergického efektu vedoucího k formulaci nových interdisciplinárních spoluprací a studentských výzkumných projektů.

Doprovodný program konference byl vzhledem ke značnému rozsahu odborné části omezen na jedno odpoledne, za což se účastníkům i krásné přírodě Novohradských hor omlouváme. Procházka na Červené blato krásnými borovými lesy však byla esteticky velmi příjemná a též výživně hodnotná díky hojnosti lesních jahod a borůvek, které cestu lemovaly.

Čtyři ročníky letní Studentské vědecké konference fyziky pevných látek pořádané KIPL FJFI ČVUT v Praze již tvoří pevnou tradici. Náš dík za její vznik patří všem studentům, lektorům, organizátorům a sponzorům, a především pak Studentskému grantovému systému naší Alma Mater, z jehož laskavé grantové podpory jsou naše SVK FPL financovány.

Čtvrtý ročník SVK FPL je za námi, ať žije ročník pátý! Na přelomu června a července 2015 se těšíme na shledanou! ☺

Váš kolektiv organizátorů SVK FPL.

Application of Ab-initio Simulation Methods in Chemical Reprocessing of Nuclear Waste

Tomáš Koubský

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

Abstract

One of the fields of application of the quantum mechanical simulation methods is development of the chemical reprocessing of the nuclear waste, where the experiments are very expensive and security demanding. The presented work concerns with the application of Density Functional Theory for evaluation of the chemical properties of organic agents used for chemical separation of the spent nuclear fuel. One of the aims is to evaluate the general chemical stability of organic extractants in a highly acidic and radioactive environment.

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 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) and lanthanides 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. For the process development it is also necessary to demonstrate their hydrolytic and radiolytic stability. One of the currently well known families of organic extractants is the diglycolamide-type (DGA), such as TODGA (**1**) developed by Sasaki et al. (figure 1; [5]). Its advantages are mainly the fulfilment of the CHON principle [6] (ligands that only contain elemental C, H, O, and N, and therefore are incinerable without producing additional toxic waste), easy synthesis or strong extraction ability against An and Ln from HNO₃. Thanks to its octyl groups it is also hydrophobic and therefore can be used for An and Ln extraction from the water phase to the organic phase.

One of the disadvantages is its lower hydrolytic stability. As was shown by Galán et al. [7], the weakest location (it applies also for other DGA-type extractants) is the ether function. Many other alternatives have also been developed, e. g. the compounds developed at the University of Twente. [8] In order to stabilize the ether function, the addition of a methyl group was implemented (see compounds TWE-21 and TWE-14 denoted as **2** and **3** respectively, figure 1). The stability studies show enhanced stability for the TWE-21 and

TWE-14. The disadvantage is slight weakening of the extraction ability but does not make significant problems.

Another alternative within the DGA-family of ligands is the *m*-xylylene-bis-diglycolamide (**4** in Figure 2) and was introduced by Galán et al. [9] together with the stability study and quantitative study of its degradation products. **4** is interesting mainly for its high extraction properties against Eu and Am thanks to its double DGA group, but the stability in the radioactive and acidic environment is low again. Its prevailing degradation product (**5**) is related to the possible application thanks to its high distribution coefficients together with significantly higher resistance against hydrolysis and radiolysis.

The purpose of the research conducted at the Department of Solid State Engineering is to perform the quantum mechanical simulations according to which we can estimate chemical stability of the developed extractants without the need to synthesize them and perform the stability experiments.

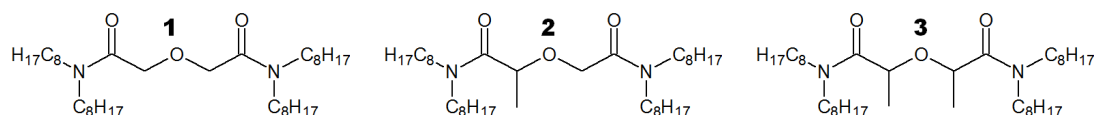


Figure 1: Chemical formulae of TODGA (**1**), TWE-21 (**2**), and TWE-14 (**3**).

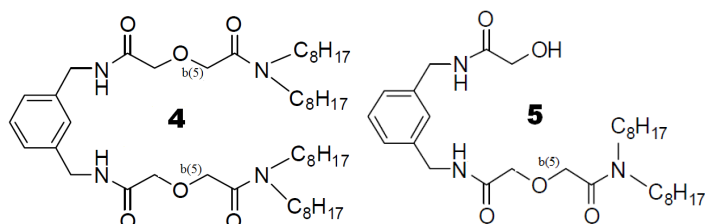


Figure 2: Chemical formulae of *m*-xylylene-bis-diglycolamide (**4**) and its prevailing degradation product (**5**).

Besides the above mentioned DIAMEX procedure, one of the possibility to separate the minor actinides from the inactive lanthanides is separation using a selective solvent extraction process (SANEX) [4]. This separation is necessary since the lanthanides have higher neutron capture cross sectional areas than the actinides and will thus absorb neutrons, which are required in the transmutation process, in preference to the actinides. For this purpose the BTP-type and BTBP-type (see figure 3) ligands have so far shown the most promising properties. [10] The question waiting for a complete answering is, what the nature of the An/Ln selectivity is. This is another problem which could be resolved by a detailed investigation of the orbital structure of the simulated ligand-metal complexes.

Theory and computational details

It has been shown that for the theoretical stability studies it is already relevant to perform ground state gas phase calculations of the investigated ligands to obtain qualitative results

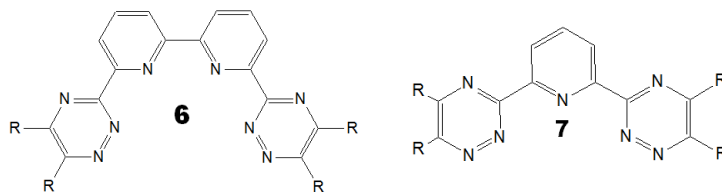


Figure 3: Chemical formulae of BTBP (**6**) and BTP (**7**).

of chemical stability by means of electronic structure properties. [11]

Since the related DIAMEX and SANEX procedures take place in the HNO_3 solution and similar conditions have been applied during the experimental studies, we assume that the tested molecules are exposed to high concentration of H^+ ions. Therefore, the stability against an electrophilic attack is tested.

There are several electronic structure based factors, which can be used for assessment of the general or selective stability. The spatial distribution of the highest occupied molecular orbital (HOMO) was used as a convincing (but still only qualitative) indicator of chemical stability. HOMO is relevant for the chemical reactivity since it shows the density and localization of the electrons, which directly participate in chemical reactions during an electrophilic attack. [12]

As another approximate general stability indicator the energetic separation between the highest and lowest molecular orbital (HOMO-LUMO gap) showed consistent qualitative results, although there are several theoretical problems with interpretation of Kohn-Sham molecular orbitals in Density Functional Theory. Higher HOMO-LUMO gap represents higher stability. [13] As for the HOMO spatial distribution, it has been shown that higher localization of HOMO in the vicinity of DGA group distinguishes the less stable ligands from the more stable ones with higher delocalization of HOMO. [11]

In the case of selective stability indicators, the electrostatic potential (ESP) serves as a good first guess. Since we are interested in the electrophilic attack, the negative values of 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; [14]). 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 [15], the bond orders can be calculated as well. It serves as a good quantitative evaluation of a bond strength.

The calculations have been carried out by Gaussian 09 [16] and DMol³ codes [17, 18] within the Accelrys Materials Studio 6.1 package using the methods of Density Functional Theory. The molecules were optimized using the exchange-correlation functionals PBE [19], RBPE [20], BLYP [21, 22], and B3LYP [22, 23, 24, 25], and the DNP (numerical; DMol³) / 6-31G(d,p) (Gaussian) basis sets. In the calculations of DMol³ the thermal smearing [26] 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 and on the computing facilities of MetaCentrum. Graphical displays were generated with Materials Studio Visualiser.

The great advantage of numerical basis sets is extremely low basis set superposition error (BSSE) [27]. Unfortunately the current problem does not take advantage of this fact because BSSE takes place only during interaction of more molecules. The calculations of

DMol³ are significantly more time consuming than the calculation of Gaussian, especially for the hybrid functional. We also faced the fact, that DMol³ tended to find harder the proper geometrical minimum. Therefore the results of DMol³ are mostly used as a second step verification only, after Gaussian calculations.

Much more relevant study of chemical stability than the ground state gas phase simulations is the calculation of energy profiles of the particular degradation reactions with the related transition states. Unfortunately the exact degradation pathways are mostly not known and therefore only substitute model cases could be simulated.

For discovering the nature of An/Ln selectivity of some molecules, the ligand-metal complexes have to be simulated. Several difficulties emerge during this type of problem. The An and Ln elements bring the f-shells into the system which makes the electronic structure more complicated and harder to converge in the selfconsistent field (SCF) calculation. The complexity of finding the proper orbital structure makes the calculations much more time consuming and therefore not very large basis set can be used to keep the speed of calculations considerable.

Conclusion

In [11] the simulations of *m*-xylylene-bis-diglycolamide (**1**) were performed. Despite the fact that molecule **1** and its prevailing degradation product **3** both contain the unstable ether function, it was shown that the differences in chemical stability can be seen from the theory-based indicators. The qualitative differences of stability between **1** and **3** were demonstrated on the HOMO-LUMO gap and HOMO spatial localization. While for the unstable ligand **1** the HOMO-LUMO gap was smaller and HOMO was localized within the DGA group (figure 4), **3** showed greater energetic gap and significantly delocalized HOMO (figure 5). As for the site selective indicators, the weakest bond was assessed as b(5) ether bond (see the figure 2) by ESP and the calculated bond orders.

This method of estimating the chemical stability is currently being applied for other DGA-type organic ligands. The calculations of TODGA and its derivatives (TWE-21, TWE-14) is in progress and calculation of the transition states of the degradation reactions is planned. Calculations of selective agents with Am and Eu are in progress.

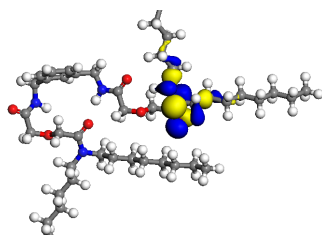


Figure 4: HOMO isosurface of **1** at the isovalue $30 e \cdot \text{nm}^{-3}$, Gaussian / B3LYP

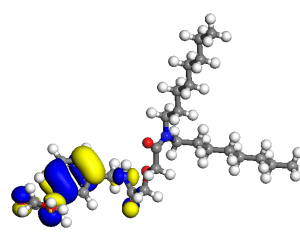


Figure 5: HOMO isosurface of **3** at the isovalue $30 e \cdot \text{nm}^{-3}$, Gaussian / B3LYP

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. J. Hudson, J.-O. Liljezin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *R. Prog. Nucl. Energy*, **40**, 523 (2002).
- [5] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, T. Asakura, T. Kimura, *Chemical Separation of Actinides from High Level Radioactive Liquid Waste Using Diglycol-amide (DGA) Compounds*, p. 1117, American Nuclear Society – ANS, La Grange Park, United States (2007).
- [6] C. Madic, M. J. Hudson, *High-level Liquid Waste Partitioning By Means Of Completely Incinerable Extractants: Eur 18038*, European Communities, Luxembourg, Luxembourg (1998).
- [7] M. H. Galán, A. Amparo, G. Espartero, R. Sedano, A. Durana, J. de Mendoza, "Radiolytic Stability of TODGA: Characterization of Degraded Samples under Different Experimental Conditions," *Proc. Chem.* **7**, 195 (2012).
- [8] M. Iqbal, J. Huskens, W. Verboom, M. Sypula, G. Modolo, "Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives," *Supramol. Chem.* **22** 11, 827 (2010).
- [9] 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).
- [10] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, V. Hubscher-Bruder, V. Videva, F. Arnaud-Neu, K. Stamberg, S. Vyas, "BTBPs versus BTPHens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPHens," *Inorg. Chem.*, **52**, 4993 (2013).
- [11] T. Koubský, L. Kalvoda, "Ab-initio Simulations of Chemical Stability of the Bis-DGA-Type Molecule and its Radiation Degradation Products", Proceedings of the 3rd Students' Science Conference on Solid State Physics, Dvorské boudy 2012, Czech Technical University in Prague, Prague, p. 30–35 (2012).
- [12] 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).
- [13] R. G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry," *J. Org. Chem.*, **54**, 6, 1423 (1989).
- [14] 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).
- [15] I. Mayer, "Bond Orders and Valences from Ab Initio Wave Functions," *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 3, 477 (1986).
- [16] 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).
- [17] B. Delley, "An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules," *J. Chem. Phys.*, **92**, 1, 508 (1990).
- [18] B. Delley, "From molecules to solids with the DMol³ approach," *J. Chem. Phys.*, **113**, 18, 7756 (2000).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 18, 3865 (1996).
- [20] 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).
- [21] A. D. Becke, "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, **88**, 4, 2547 (1988).
- [22] 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).
- [23] A. D. Becke, "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange," *J. Chem. Phys.*, **98**, 7, 5648 (1993).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] M. Weinert and J. W. Davenport, "Fractional Occupations and Density-Functional Energies and Forces," *Phys. Rev. B*, **45**, 23, 13709 (1992).
- [27] Y. Inada, H. Orita, "Efficiency of Numerical Basis Sets for Predicting the Binding Energies of Hydrogen Bonded Complexes: Evidence of Small Basis Set Superposition Error Compared to Gaussian Basis Sets," *J Comput Chem.*, **29**, 2, 225 (2008)

Acknowledgement

Access to computing and storage facilities owned by parties and projects contributing to the National Grid Infrastructure MetaCentrum, provided under the programme "Projects of Large Infrastructure for Research, Development, and Innovations" (LM2010005), is greatly appreciated.

This work has been carried out under the European SACSESS Project (FP7-CP-2012-323282). Kind support of the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14) is also acknowledged.

Photogeneration of free charge carriers in poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene]

Michal Jex

Doppler Institute for Mathematical Physics and Applied Mathematics,
Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 11519 Prague, Czech republic
and Department of Physics, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering,
Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 11519 Prague, Czech republic
jexmicha@fjfi.cvut.cz

Abstract

We describe a model of charge carrier photogeneration designed for π -conjugated polymers with bulky side groups based on the model of Arkhipov. We present several simplifications derived from results based on quantum effects which affects the creation of charge transfer states. We apply the model to experimental data of the charge carrier photogeneration efficiency in poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene] to explain its dependence on applied electric field.

Keywords: π -conjugated polymers; charge carrier photogeneration; photoconductivity

Introduction

We study photogeneration of free charge carriers in poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene]. Our results are based on the Arkhipov model which was presented in [1] and revisited in [2, 3, 4]. The Arkhipov model was derived for one dimensional semiconductors with weak intermolecular interactions. An example of such a material is poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene] which is a polymer with well separated π -conjugated system on the polymer backbone. We introduce several simplification based on quantum effects calculated in [4].

The importance of photogeneration of free charge carriers is due to the fact that it is a principal process in photovoltaic cells, various photovoltaic sensors and xerographic layers. Transport and generation of free charge carriers work differently in organic materials when compared to inorganic semiconductors. The well known model based on the energy band structure, which is used for inorganic materials, can not be applied for organic semiconductors. Weaker interaction between the molecules in organic materials leads to too narrow energy bands which can not describe photogeneration of free charge carriers nor the conductivity of the material. Another difference is that the photoexcitation of the organic materials does not lead to free electron and the hole but to exciton as a primary quasiparticle. The exciton is electron-hole pair bounded by Coulomb interaction. The dissociation of the bounded pair is done via further energy activation.

Theory

In this section we introduce model of photogeneration of free charge carriers which we use. Our model is based on the model of Arkhipov presented in [1]. Certain modifications of

the model were done in [2], where the effects of resonant coupling between the exciton and charge transfer state were added. The model was further modified in [4], where quantum effects were taken into account.

This generalized model is designed to explain photogeneration of free charge carriers in conjugated polymers with bulky sidegroups. In the first step the molecule is excited after the absorption of a photon. The created exciton can travel along the π -conjugated segment of the polymer. It can transform into the charge transfer state (CT state) at the point where two polymer chains come close to each other. The transformation of the exciton to CT state is realized by an intermolecular electron jump. At this point we have a Coulomb bound electron-hole pair. In our model the hole escapes from the potential well formed around the less mobile electron. The hole escapes the potential well via further thermal activation. Our model assumes that the CT state can transform back to an exciton. There is also the possibility that the exciton and CT state can relax into the ground state. In Figure 1 we have all the elementary processes in our model summarized.

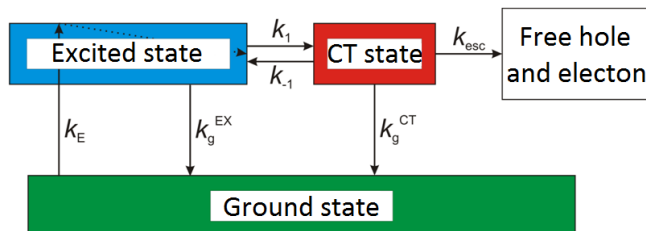


Figure 1: Processes of the photogeneration of free charge carriers with included resonant coupling with their respective rate constants; CT state and exciton coupling (k_1 , k_{-1}), loss channels (k_g^{EX} , k_g^{CT}), photogeneration of excited state (k_E) and creation of free charge carriers (k_{esc}).

The quantum yield of the photogeneration of free charge carriers η can be calculated as a ratio of the concentration of the created free charge carriers and the absorbed photons per unit volume.

$$\eta = \frac{k_{esc}[CT]}{\Phi_{abs}} \quad (1)$$

where Φ_{abs} denotes the rate of photon absorption per unit volume and $[CT]$ is the concentration of CT states. To calculate the concentration of the CT states we need to solve the kinetic equations describing our system. They can be written as

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[EX] &= f\Phi_{abs} - k_1[EX] - k_g^{EX}[EX] + k_{-1}[CT] \\ \frac{d}{dt}[CT] &= k_1[EX] - k_{esc}[CT] - k_{-1}[CT] - k_g^{CT}[CT], \end{aligned} \quad (2)$$

where f is a rate constant describing the initial singlet state transformation S_1 into exciton and $[EX]$ is the concentration of the excited states. Equations (2) can be solved using the steady state assumption, i.e. $\frac{d}{dt}[EX] = 0$ and $\frac{d}{dt}[CT] = 0$. After a straightforward calculation which we omit for the sake of simplicity of the paper we obtain the following

expression for the total quantum yield

$$\eta = \eta_{eff} \frac{1}{1 + A_{eff} \exp(\frac{E_b}{kT})} \quad (3)$$

where η_{eff} is the effective primary quantum yield, A_{eff} is the effective pre-exponential factor and E_b is the height of the energy barrier trapping hole to the electron. For a detailed discussion see [3].

The energy of the barrier can be calculated as follows. The hole is trapped on the polymer backbone in the potential expressed as

$$U(r) = -eFzr - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{(r^2 + d^2)}} \quad (4)$$

where $z = \cos(\theta)$, θ is the angle between the direction of the external electric field and the polymer backbone, r is the distance measured along the polymer backbone, F is the absolute value of the external electric field and d is the initial distance between the hole and the electron. We note that the second term corresponds to the Coulomb interaction between the hole and the electron.

In [4] it was shown that the potential generated by an anion radical can be approximated sufficiently well by the Coulomb potential. The energy barrier can be calculated as a difference between the local energy maximum E_{max} of the potential $U(r)$ and the energy E_{min} which corresponds to the energy of the hole in the potential well. The energy E_{min} is calculated in [4] as follows. We assume that the hole can jump between the discrete set of sites along the polymer chain. As sites we take the monomer units of the polymer. The energy of the site is calculated as an average of the total electrostatic potential over the site. We assume that the hole can be delocalized on sites with the energy lower than E_{max} . The probability of the jump can be expressed by the transfer integral between the nearest sites \mathcal{T} . As E_{min} we take minimum of the spectrum of the following matrix

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & \mathcal{T} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \mathcal{T} & E_2 & \mathcal{T} & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{T} & E_3 & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & E_{n-1} & \mathcal{T} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \mathcal{T} & E_n \end{pmatrix} \quad (5)$$

where E_i denotes the energy of the i -th site and n denotes the number of sites among which the hole is delocalized. The analysis based on the results presented in [4] suggests that we can consider E_{min} to be independent on the external electric field in the interval which we are interested in. We note that for sufficiently large external fields the potential well disappears and in such a situation we take $E_b = 0$.

Results

In this section we compare the curves of photogeneration of free charge carriers obtained in [3] and [4] for poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene] with our proposed model. We show that our proposed model gives better results than the original model proposed in [2] which neglected quantum effects. However our proposed simplifications lead to the worse results than the model presented in [4].

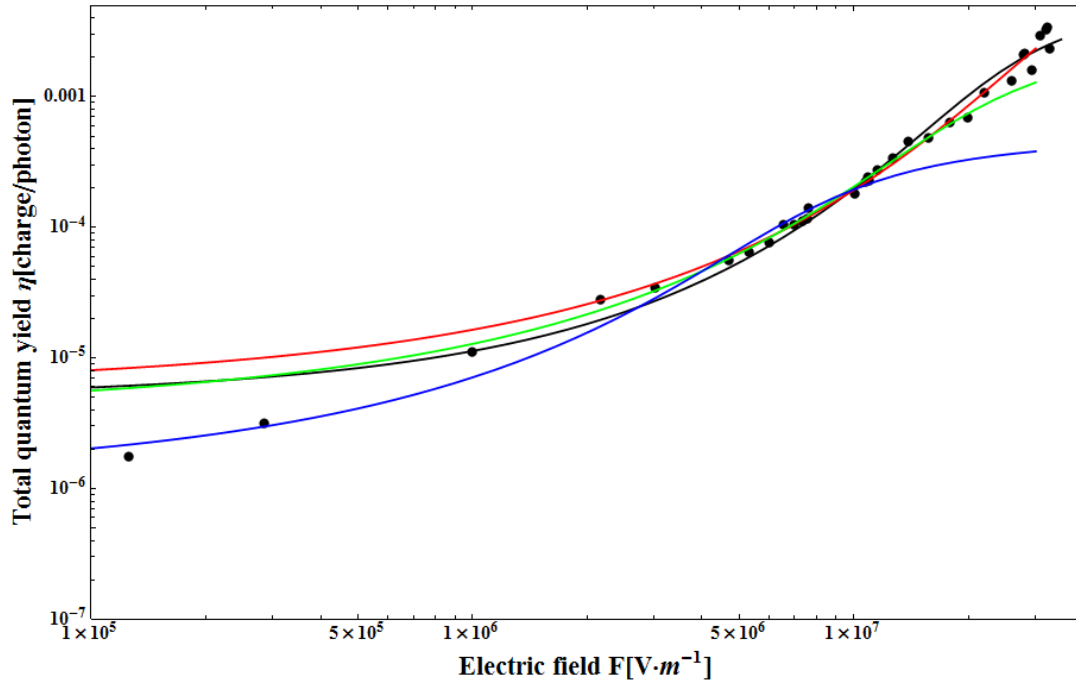


Figure 2: The comparison of the total photogeneration quantum yield calculated within the modified Arkhipov model on the applied electric field (blue, green and red curve) and within our new model (black curve).

We fit the experimental data in the logarithmic scale. We are minimizing the following functional

$$f(\eta_{eff}, A'_{eff}, d, \epsilon_r) = \sum_{i \in I} [\log(\eta_{exp}(F_i)) - \log(\eta_{theo}(F_i))]^2 \quad (6)$$

where $\eta_{exp}(F_i)$ is the experimentally measured total quantum yield of the photogeneration of the free charge carriers and η_{theo} is theoretical total quantum yield depending on parameters of the model η_{eff}, A'_{eff}, d and ϵ_r . Parameter A'_{eff} can be expressed by effective pre-exponential factor and energy minimum as $A'_{eff} = A_{eff} \exp(-\frac{E_{min}}{kT})$. We obtained minimal value of the functional f for the values summarized below.

Parameter	Value
η_{eff}	0.052
A'_{eff}	$3.1 \cdot 10^3$
d	1.9 nm
ϵ_r	2.5

We note that a similar value of f can be obtained for wide range of parameters $d \in (1.4, 1.9) \text{ nm}$ and $\epsilon_r \in (2.4, 2.7)$. It is worth mentioning that the initial separation distance $d = 1.9 \text{ nm}$ is unrealistically large from the physical point of view.

In Figure 2 we have comparison of the modified Arkhipov model with the proposed one. In the modified Arkhipov model it was necessary to fit several intervals of external electric field separately. Our model is able to fit experimental data by one set of parameters. In Figure 3 we compare the model derived in [4] with our proposed one. It can be seen that our model gives worse results, but we were able to obtain them without quantum-chemical calculations of the polymer structure.

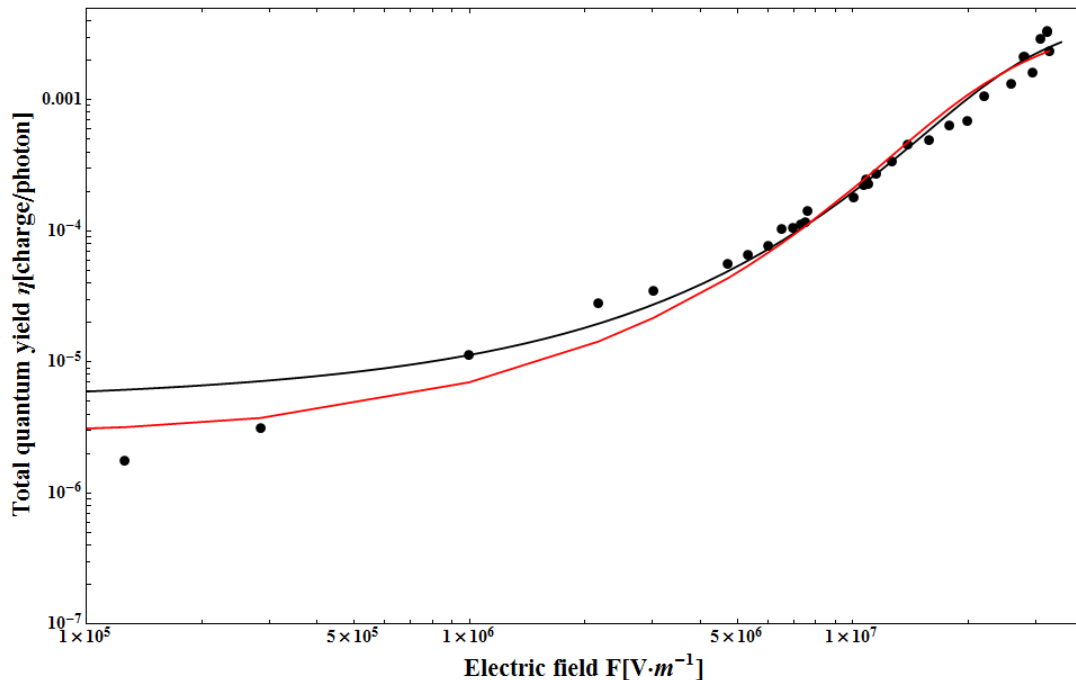


Figure 3: The comparison of the total photogeneration quantum yield calculated within the modified Arkhipov model presented in [4] on the applied electric field (red curve) and within our new model (black curve).

Conclusion

We proposed two simplifications of the model of photogeneration of free charge carriers presented in [4]. First simplification was that we did not use real potential generated

by an anion-radical but we used Coulomb potential between the test charge and electron. Second simplification was that we assumed that the energy of the delocalized hole is independent on the electric field. These simplification leads to significantly lower demands on computational time, because we are able to completely skip all the quantum-chemical calculations of the structure. The drawback of these approximations is that we have to introduce another parameter into the model. This parameter corresponds to the initial separation distance. Also the model gives slightly worse results than the one using quantum-chemical calculations.

References

- [1] Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Bäessler H.: *Dopant-assisted carrier photogeneration in conjugated polymers*, Chem. Phys. Lett. 372 (2003), 886-892
- [2] Menšík M., Pflieger J., Rybak A., Jung J., Ulański J., Halašová K., Vohlídal J.: *Photogeneration of free charge carriers in tenuously packed π conjugated polymer chains*, Pol. Adv. Technol. 22 (2010), 2075-2083
- [3] Menšík M., Jex M., Pflieger J., Jung J.: *Photogeneration of free charge carriers in π -conjugated polymers with bulky side groups*, Chem. Phys. 404 (2012), 48-55
- [4] Jex M.: *Photogeneration of charge carriers in substituted polyacetylenes*, Master Thesis (2013), Charles University

Acknowledgments

The research was supported by Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/217/OHK4/3T/14.

Spinová rezonance a magnetoelektrický jev v multiferoickém Z-hexaferitu ($\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}$) $_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Jakub Vít¹, Filip Kadlec², Christelle Kadlec², Veronica Goian², Jan Prokleška³
Dmitry Nuzhnyy², Josef Buršík⁴ 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 Katedra fyziky kondenzovaných látek, Matematicko-fyzikální fakulta, Karlova Univerzita, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

⁴ Ústav anorganické chemie, Akademie věd ČR, Řež 1001, 250 68

Abstrakt

V THz spektru polykrystalického ($\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}$) $_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Z-hexaferitová struktura) jsme pozorovali slabě tlumenou rezonanci, která mizí s vnějším magnetickým polem, což značí její spinový charakter. Teplotní měření magnetizace odhalilo tři magnetické přechody u přibližně 300, 500 a 700 K. Měření permitivity a feroelektrické polarizace v magnetickém poli prokázalo magnetoelektrický efekt pod 100 K, dielektrická měření při vyšších teplotách však byla znemožněna poměrně vysokou vodivostí vzorku.

Klíčová slova: multiferoika; hexaferity; magnetoelektrický jev; terahertzová spektroskopie; magnon; elektromagnon

Úvod

Multiferoika jsou materiály, které se vyznačují aspoň dvojnásobným spontánním uspořádáním zároveň. Některé hexaferity se řadí mezi tzv. magnetoelektrická multiferoika. Je u nich tedy možné pozorovat zároveň feroelektřinu a určitý typ magnetického uspořádání. Oproti tradičním magnetoelektrickým multiferoikům s perovskitovou strukturou (TbMnO_3 , BiFeO_3) se hexaferity vyznačují následujícími odlišnostmi: 1) Jejich magnetické uspořádání se vyskytuje již nad pokojovou teplotou. 2) Hexaferity disponují výraznou magnetoelektrickou (ME) vazbou: Lze ovlivňovat magnetické uspořádání elektrickým polem a naopak feroelektřinu magnetickým polem. Tato vlastnost je aplikačně mimořádně zajímavá. Pro uchování informace je totiž magnetický záznam významně efektivnější a stálejší než elektrický. Na druhou stranu, snadněji lze ovládat součástky elektrickým než magnetickým polem. Proto by ovládnutí magnetické informace elektrickým polem bylo velmi žádané a přineslo by velký průlom v uchovávání informace. Nedávno se také objevila možnost léčit pomocí hexaferitových nanočástic rakovinové nádory [1].

Teorie

Původ spinově indukované feroelektřiny lze vysvětlit pomocí třech různých příspěvků. Je-li nemagnetický iont (v našem případě O^{2-}) umístěn uprostřed mezi dvěma magnetickými ionty (v našem případě Fe^{3+}), magneticky indukovaná polarizace způsobená posunutím ligandu je dána vztahem [2]

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

kde A a B jsou vazebné koeficienty, $\mathbf{\Pi}$ je směrově závislý výměnný integrál příslušící konkrétní krystalové struktuře a \mathbf{e}_{ij} je jednotkový vektor ve směru od spinu $\boldsymbol{\mu}_i$ k spinu $\boldsymbol{\mu}_j$ [3]. První člen rovnice (1) vyjadřuje vliv magnetostrikce, tedy změny objemu materiálu, které provázejí proces magnetizace. 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 [4], kdy je polarizace připisována nekolineárním magnetickým strukturám [5].

Tento člen bude nenulový, pokud bude spinové uspořádání vykazovat cykloidální nebo příčně kónickou strukturu. Multiferoické chování studovaného Z-hexaferitu budeme odůvodňovat především DM vazbou.

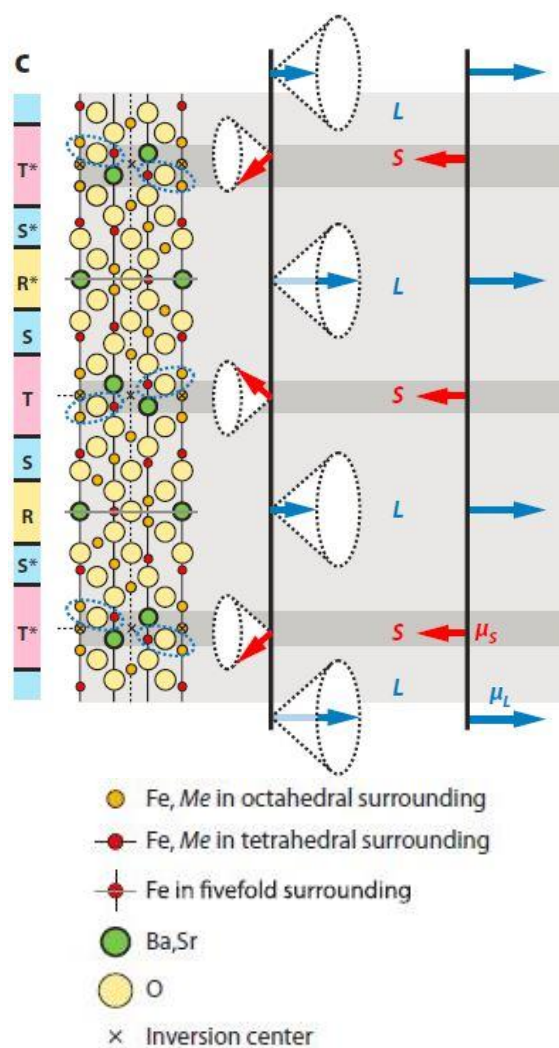
Třetí člen vychází ze spinově závislé modulace kovalentní vazby mezi d stavy kovu a p stavy kyslíku. Je taktéž jako druhý člen závislý na spin-orbitální interakci. Na rozdíl oproti druhému členu, tento člen bude nenulový, pokud bude spinové uspořádání vykazovat strukturu vlastní šroubovice nebo podélně 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 vlastnostmi disponují hexaferity, tj. ferity s hexagonální krystalovou strukturou, která významně ovlivňuje strukturu magnetickou. Projevuje se zde mechanismus tzv. magnetické frustrace. Mezi nejbližšími sousedními magnetickými ionty působí antiferomagnetická interakce. Nicméně v důsledku krystalové struktury není možno požadavku, aby vždy nejbližší sousedé měli opačný spin, vyhovět. V důsledku toho se vytvoří nekolineární magnetické struktury (viz Obr. 1).

Z hlediska krystalové struktury se hexaferity dělí na 6 typů značených písmeny: M-, Y-, Z-, W-, U- a X-hexaferity [5], zde budeme prezentovat výsledky $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ se Z-hexaferitovou strukturou. Strukturu Z-hexaferitu lze popsat jako posloupnost třech různých bloků ve směru hlavní hexagonální osy: blok **S** je složen z $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$, kde Me^{2+} značí dvojmocný kovový iont, **R** značí $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$ a **T** $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$ [6]. Z-hexaferitová struktura je popsána posloupností **RSTSR*S*T*S***, kde * značí otočení bloku o 180° okolo hexagonální osy. Pro popis spinové struktury je výhodnější bloky **R**, **S**, **T** formálně nahradit zcela jinými bloky **L** a **S** (Obr. 1) taktéž na sebe navazující ve směru osy z . V blocích **L**, resp. **S**, se vyskytují velký (μ_L), resp. malý (μ_S) magnetický moment (Obr. 1). Ty mohou být uspořádány kolineárně antiparalelně (Obr. 1 vpravo) nebo nekolineárně. Jako příklad je uvedeno příčně kónické uspořádání na Obr. 1 uprostřed.

Magnetická struktura hexaferitů závisí na teplotě a chemickém složení. 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 jinými kovy; substituce železa nebo kyslíku může také pomoci snížit elektrickou vodivost.

O polykrystalickém Z-hexaferitu $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ s podobným chemickým složením jako námi studovaný vzorek, je známo následující [7]: Přebíhá z paramagnetické do ferimagnetické fáze se spiny rovnoběžnými s hlavní hexagonální osou při T_C blízko 670 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 příčně kónické struktury (Obr. 1), ve které je možné indukovat feroelektrickou polarizaci [7]. Monokrystal $(\text{Ba}_{0,52}\text{Sr}_{0,48})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, tedy vzorek téměř totožného složení, jako námi studovaný polykrystal, vykazuje podobné vlastnosti jako $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Z paramagnetické do kolineární ferimagnetické přechází při $T_C = 680$ K, při 490 K nastává změna snadné osy magnetizace a do příčně kónické struktury přechází při $T_{S2} = 410$ K, přičemž do téže



Obrázek 1 (převzato z [6]): Struktura Z-hexaferitu. * značí otočení bloku o 180° okolo osy z . Vpravo kolineární ferimagnetická spinová struktura, uprostřed příčně kónická spinová struktura.

teploty má vysokou rezistivitu [8]. Pod touto teplotou lze indukovat feroelektrickou polarizaci magnetickým polem. Přiložíme-li magnetické pole ve směru (120), roste polarizace ve směru (100). Vzhledem k směru modulačního vektoru $e_{ij}||\langle 001 \rangle$ odpovídá mechanismus DM interakci, popsaného 2. členem v rovnici (1). Maximální nárůst polarizace byl pozorován v rozmezí 5-50 mT, přičemž byla naměřena nejvyšší hodnota lineárního ME koeficientu vůbec při pokojové teplotě: 3200 ps/m při poli 10,5 mT. Interpretace autorů [8] je následující: Jelikož při nulovém magnetickém poli je polarizace nulová, znamená to, že osa kužele není stabilizovaná, tj. všechny kužele nemíří stejným směrem. Ke stabilizaci však stačí slabé magnetické pole 5-50 mT. Na druhou stranu, z magnetizační křivky je vidět slabá spontánní magnetizace, což by napovídalo, že částečná stabilizace os kuželů zůstává zachována, a to by dovolovalo nenulovou polarizaci i po odejmutí magnetického pole. Při vyšším magnetickém poli (~2T) nastává kolineární ferimagnetické uspořádání a polarizace mizí.

Experiment

Naším cílem je zjistit dielektrické, magnetické a především magnetoelektrické vlastnosti vzorku. Měření probíhala jak ve statických, tak proměnných vnějších polích, čímž jsme zjišťovali statické a dynamické závislosti, to vše v závislosti na teplotě.

Při popisu dynamických vlastností se využívá formalismu kvazičástic jakožto elementárních excitací. Fonony jsou kvanta kmitů krystalové mříže. Elektrickou složkou elektromagnetického (EM) záření lze vybudit polární fonony, tj. takové, jejichž excitace je spojena se vznikem elektrického dipólového momentu. Takové fonony přispívají do dielektrické permitivity. Pro spinové vlny se užívá název magnony, klasické magnony přispívají do magnetické permeability. Také existují tzv. elektromagnony, což jsou spinové vlny, které mohou být vybudeny elektrickou složkou EM záření, a jsou svázány s fonony. Elektromagnony tedy na rozdíl od magnonů přispívají do dielektrické permitivity.

Uvedené excitace lze vybudit rezonančním způsobem, přičemž jejich obvyklé rezonanční frekvence leží v oblasti infračervené (IČ) a terahertzové (THz). THz oblast se nachází v nižších frekvencích než IČ, což je na pomezí elektrických a optických frekvencí. Teprve v nedávné době byly vyvinuty dostatečně silné zdroje a účinné detektory THz záření.

Vzorek jsme studovali THz transmisní spektroskopii, která pracuje na principu časově synchronních laserových svazků, a dovede díky tomu změřit intenzitu i fázi záření prošlého vzorkem. Díky tomu lze přepočítat tyto hodnoty na obě složky některé z dielektrických funkcí, například indexu lomu. V principu ale THz spektroskopie není schopna odlišit excitace přispívající do dielektrické permitivity a magnetické susceptibility v případě polykrystalických vzorků. Naopak, díky tomu, že THz záření je lineárně polarizované, lze v případě různých orientací monokrystalu vůči elektrické a magnetické složce záření zjistit, kterou ze složek byla daná excitace vybudena. Tím jsme schopni rozlišit magnon od elektromagnonu. Odlišení magnetické excitace (magnonu či elektromagnonu) od fononu je velmi snadné – stačí změřit spektra v magnetickém poli. V případě fononu se spektrum takřka nemění, naopak magnetická excitace reaguje velmi výrazně.

U polykrystalických vzorků lze odlišit fonon od magnonu nepružným neutronovým rozptylem. Využívají se přitom znalosti teoretického modelu – spektra magnonů a fononů nabývají výrazně odlišných tvarů.

Magnetické vlastnosti jsme měřili na magnetometru se skvidovým zesilovačem (SQUID) a na vibračním magnetometru (VSM), což jsou běžné komerční přístroje. Magnetodielektrická měření jsme provedli na přístroji PPMS, průběh měření zde stojí za zmínku.

Naším cílem bylo změřit závislost polarizace na magnetickém poli. Kvůli tomu, že náš vzorek je polykrystalický, není možné indukovat měřitelnou polarizaci pouze magnetickým polem. Vzorek má totiž doménovou strukturu, polarizace by v jednotlivých doménách měla různý směr a makroskopicky bychom změřili velmi malou hodnotu. Proto je třeba před každým měřením přiložit dostatečně silné konstantní elektrické pole, které vzorek zpolarizuje v jednom směru.

Vzorek tvaru desky jsme opatřili elektrodami, jednalo se tedy o deskový kondenzátor. Měřili jsme dvěma různými postupy. V prvním postupu (odpolarizace) jsme na vzorek připojili vysoké elektrické pole (2,2 kV/cm) a zároveň v kolmém směru magnetické pole, u nějž jsme dle výsledků měření na monokrystalu [8] předpokládali nenulovou polarizaci (1 T). Následně jsme magnetické pole snižovali a posléze zvyšovali až na 10T, přičemž jsme měřili změnu náboje na elektrodách, tedy elektrický, v našem případě tzv. magnetoelektrický proud. Změna polarizace je úměrná tomuto proudu, výslednou závislost

bylo proto třeba zintegrovat. Předpokládali jsme, že při nulovém magnetickém poli je též polarizace nulová, z této krajní podmínky jsme zjistili počáteční polarizaci jako integrační konstantu.

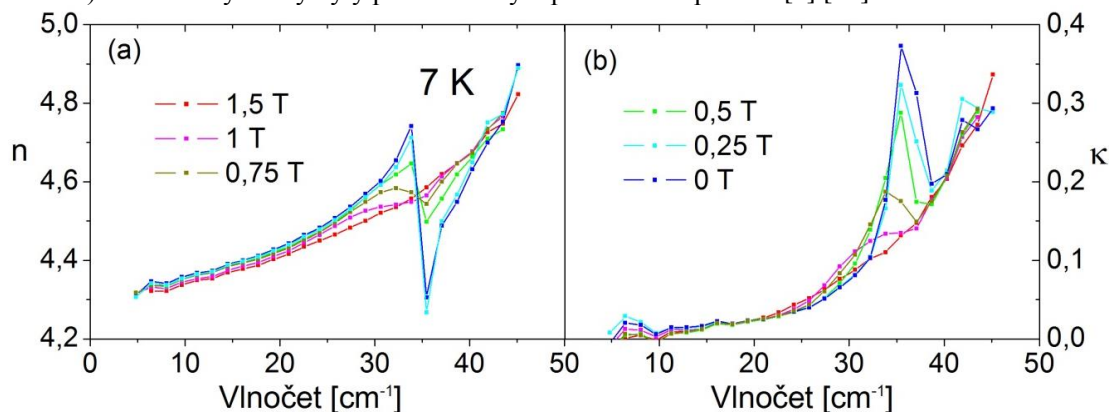
V druhém postupu (polarizace i odpolarizace) jsme při elektrickém poli 2,2 kV/cm zvyšovali magnetické pole na 1 T, kdy vzorek vykazoval spontánní polarizaci. Následně jsme elektrické pole vypnuli, abychom umožnili odpolarizaci a zvyšovali magnetické pole až do 10 T, abychom změřili odpolarizaci celou až do nulové hodnoty, která se předpokládá ve vyšších polích.

Výsledky/Diskuze

Cílem výzkumu je charakterizace vzorků materiálů potenciálně vhodných pro magnetoelektrické paměti. Celkem jsme vyrobili 6 polykrystalických vzorků třech různých typů hexaferitů (M, Y a Z). Fázová čistota vzorků byla ověřena rentgenovou fázovou analýzou, výsledná čistota dosahovala řádově 95 %. Kvalita povrchů byla prozkoumána skenovací elektronovou mikroskopií. Velikost zrn činila řádově 20 μm , v případě zde prezentovaného vzorku se povrch jevil poměrně homogenní.

Základním bodem výzkumu bylo změření infračervených (IČ) reflexních a terahertzových (THz) transmisních spekter od pokojových do nízkých (10 K) teplot. IČ spektra změřená na Fourierovském spektrometru *Bruker IFS-113v* jsou spolehlivě interpretovatelná řádově od 70 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . THz spektra jsou dobře interpretovatelná od 10 cm^{-1} do 40 cm^{-1} až 100 cm^{-1} , přičemž jejich interpretovatelnost silně závisí na tloušťce vzorku. Proto v případě tlustých vzorků může být problém s návazností spekter.

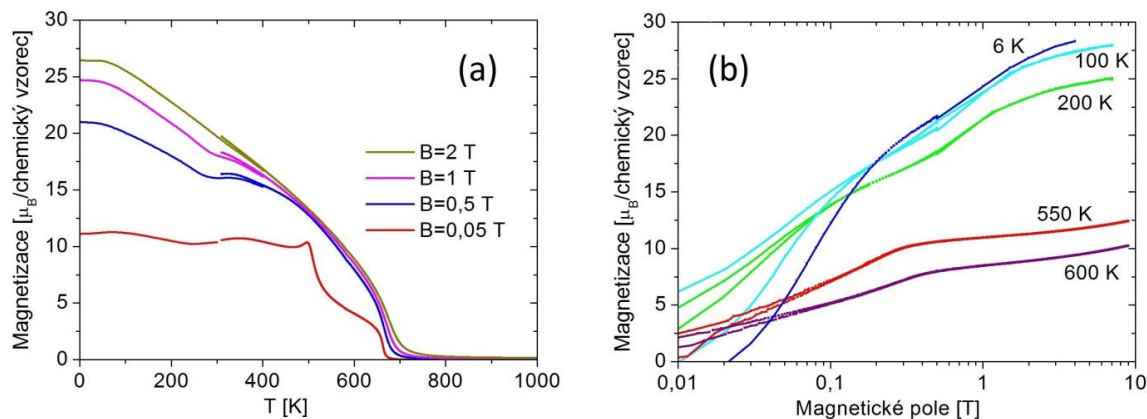
V IČ spektrech jsme pozorovali reflexní pásy odpovídající polárním fononům. V THz spektru jsme pak u všech strukturních typů hexaferitů viděli rezonance s velmi výraznými teplotními závislostmi. Avšak jen ve spektru Z-hexaferitu ($\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}$) $_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ jsme mohli sledovat danou rezonanci celou v celém teplotním oboru, proto jsme jej vybrali pro další studium. (Ostatní vzorky byly příliš málo průhledné.) Uvedené výsledky byly prezentovány v předchozích pracích [9] [10].



Obrázek 2: THz spektra (a) reálné a (b) imaginární složky indexu lomu při teplotě 7 K v různých magnetických polích.

Uvedená rezonance byla při pokojové teplotě přetlumená a nacházela se ve velmi nízkých frekvencích (přibližně 10 cm^{-1}), při snižování teploty se výrazně podtlumovala a její frekvence se zvyšovala až na 35 cm^{-1} při 10 K. Uvedené chování je typické pro spinovou vlnu, proto jsme změřili THz spektra s vnějším magnetickým polem. V THz spektrech při 7 K je patrné ztlumení rezonance magnetickým polem (Obr. 2) při poli 1,5 T. To dokazuje, že se jedná o rezonanci spinovou. Navíc Chun prezentoval nedávno na konferenci polarizovaná spektra monokrystalu dokazující existenci elektromagnonu při podobných frekvencích ve vzorku velmi podobného chemického složení [11]. Je tedy namísto se domnívat, že i námi změřená rezonance je elektromagnon.

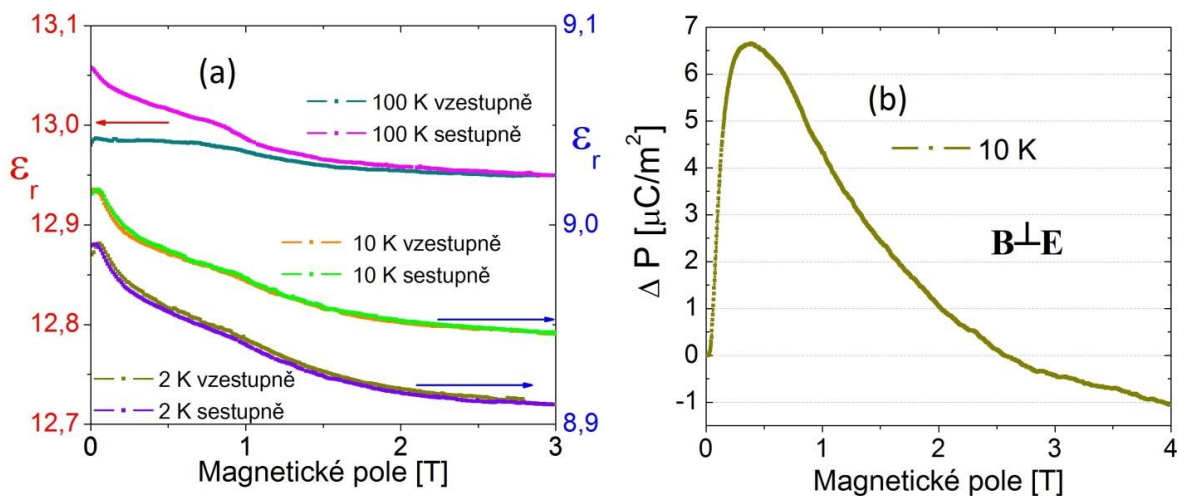
Pro zjištění magnetických vlastností jsme změřili teplotní závislost magnetizace a magnetizační křivku (Obr. 3). Porovnáním našich závislostí s výsledky publikovanými v článku [8] můžeme učinit závěry ohledně magnetické struktury. Z teplotní závislosti magnetizace (Obr. 3a) je patrné, že vzorek je magneticky uspořádaný až do 700 K. Maximum při 500 K odpovídá změně osy snadné magnetizace, anomálie u 300 K nejspíš odpovídá další změně magnetické struktury. Lze se domnívat, že při nižších teplotách nastává příčně kónické uspořádání. Absolutní hodnoty magnetizace odpovídají hodnotám uvedeným v článku [8] na monokrystalu.



Obrázek 3: (a) Teplotní závislost magnetizace. (b) Magnetizační křivka v logaritmicke měřítku pro různé teploty.

Na Obr. 3b je magnetizační křivka zobrazena v logaritmicke měřítku, aby vynikla jinak slabá hysterese, ukazující, že se jedná o magneticky měkký materiál. Při vyšších teplotách je vidět anomálie (saturace) v polích 0,1 až 0,3 T. Při nižších teplotách je anomálií víc – např. při 200 K nastávají změny sklonu u 0,1 T, 0,4 T a 1 T. Při teplotě 100 K je dokonce zřetelná dvojitá hysterese. Uvedené anomálie zřejmě znamenají změny magnetických struktur, které způsobí ztlumení elektromagnonu, viz Obr. 2.

Hlavním obsahem výzkumu je změření magnetoelektrické vazby, tedy magneto-dielektrických vlastností. Nejprve jsme změřili závislost nízkofrekvenční permitivity v magnetickém poli (Obr. 4a). Opět dle výzkumu publikovaného v článku [8] můžeme usuzovat následující: Při velmi nízkých polích je vidět maximum, které by mohlo znamenat vznik elektrické polarizace indukované magnetickým polem. Široké zhrounutí u 1 T by pak znamenalo zánik polarizace.



Obrázek 4: (a) Závislost permitivity na magnetickém poli. Pro 100 K je měřítko vlevo, pro 10 K a 2 K vpravo. (b) Závislost změny polarizace na magnetickém poli připojeném kolmo k elektrickému při 10 K.

Uvedené hypotézy jsme ověřili přímo změřením změny polarizace v magnetickém poli pomocí magnetoelektrického proudu (Obr. 4b). Uvedený graf se týká druhého měřicího postupu popsaného v předešlém oddíle. Výsledky získané pomocí prvního postupu nepřinášejí novou informaci, proto postačí rozbor závislosti na Obr. 4b.

Magnetické pole jsme zvyšovali od nulové hodnoty a měřili jsme změnu polarizace vůči hodnotě při nulovém magnetickém poli. Magnetické pole jsme přiložili kolmo k elektrickému o hodnotě 2,2 kV/cm. Při poli 1 T jsme elektrické pole vypnuli. Ukázalo se, že jsme tuto hodnotu nezvolili ideálně, neboť maximální změna polarizace nastává již při 0,4 T. V rozmezí 0,4-1 T byla ztlížena depolarizace, což bylo patrné z průběhu proudu, který se po vypnutí elektrického pole zvýšil.

Při porovnání našeho měření s měřením publikovaným v [8] na monokrystalu vyplývají následující nevýhody našeho měření: 1) Polarizace při vyšších polích by měla být rovna polarizaci při nulovém poli, v našem případě tomu tak není, s největší pravděpodobností kvůli nenulové stejnosměrné vodivosti vzorku. Polarizační proudy jsou totiž velmi malé, relativní chyba při jejich určení je vysoká a vodivost volných nosičů náboje může zkreslit měření. Čím déle proces probíhá, tím je výsledek více

zkreslen. Jelikož odpolarizace probíhala déle než polarizace, je hodnota při vyšších polích nižší než při poli nulovém. Nabízí se možnost měření urychlit, v tom případě by ale hrozilo, že elektrometr nedetekuje veškerý prošlý náboj, což by znehodnotilo měření ještě více.

2) Co se týká parametrů měření, maximální hodnota ΔP nastává při poli 0,4 T, to je srovnatelný výsledek jako v [8]. Zcela jiné jsou však absolutní hodnoty ΔP . Zatímco v našem případě jsme naměřili $\Delta P_{\max}=6,5 \mu\text{C/m}$, Chun [8] naměřil hodnoty o celý dekadický řád vyšší. Je to pochopitelné z důvodu, že pracoval s monokrystalem, kde směry elektrického, resp. magnetického pole byly shodné se směry elektrické polarizace, resp. magnetizace. Navíc jsme uvedený způsob měření prováděli poprvé, musíme tedy ještě zapracovat na zdokonalení měřicí techniky.

Závěr

V polykrystalickém $(\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ krystalizujícím v Z-hexaferitové struktuře jsme pomocí THz spektroskopie pozorovali magnetickou rezonanci, podtlumenou při nízkých teplotách a snadno potlačitelnou magnetickým polem. Díky nedávnému objevu [11] se pravděpodobně jedná o elektromagnon, tedy spinovou vlnu excitovanou elektrickou složkou THz záření.

Magnetické vlastnosti odpovídají předchozím měřením [7] [8], vzorek je magneticky uspořádaný až do 700 K. Teplotní závislost magnetizace vykazuje anomálie u 300 a 500 K, což značí magnetické fázové přechody. Konkrétní magnetické struktury by však bylo třeba zjistit neutronovou difrakcí na monokrystalech, které zatím nemáme k dispozici. Proto magnetické struktury odvozujeme z předchozích prací [7] [8].

U vzorku se očekávala magnetoelektrická vazba, která by byla aplikačně zajímavá. Proto jsme provedli magnetodielektrická měření. Závislost permitivity v magnetickém poli vykazuje ostré maximum ve velmi malých polích ($\sim 0,05$ T) a pozvolné zvlnění v polích okolo 1 T. Tyto anomálie mohou být způsobeny elektrickou polarizací indukovanou magnetickým polem. Proto jsme také změřili polarizační proud indukovaný magnetickým polem. Dokázali jsme tím, že polarizace je nenulová, ovšem pro kvantitativní závěry ohledně velikosti polarizace by bylo třeba provést měření na monokrystalu.

Reference

- [1] TANG, X. a kol., Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles as precursor of magnetic fluid, *Journal of Alloys and Compounds*, **562**, 2013, 211-218
- [2] 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
- [3] 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
- [4] KATSURA, H., NAGAOSA, N., BALATSKY, A. V., Spin Current and Magnetolectric Effect in Noncollinear Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 2010, 057205
- [5] PULLAR, R. C., Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in mat. Science* **57**, 2012, 1191 – 1334
- [6] KIMURA, T., Magnetolectric hexaferrites, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 2012, 93-110
- [7] 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
- [8] CHUN, S. H. a kol, Electric field control of nonvolatile four-state magnetization at room temperature, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177201, 2012
- [9] VÍT, J., Terahertzové excitace v multiferroikách (bakalářská práce), KIPL FJFI ČVUT, 2013
- [10] VÍT, J. a kol., Terahertzové excitace a magnetoelektrický jev v hexaferitech, Třetí studentská vědecká konference fyziky pevných látek, 2013, 81-86
- [11] CHUN, S. H., March Meeting of American Physical Society, Denver, 2014

Molecular Dynamics Simulations of Poly(dimethylsiloxane) Properties

Jaroslava Fojtikova¹, Ladislav Kalvoda¹

¹Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University

Abstract

Cross-linking polymers have unique and advantageous properties due to the infinite elastic chains, e.g. thermal and chemical resistance or dimensional stability. The main topic of this paper is the diffusion study of small gas molecules in simplified atomistic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) models and the calculation elastic constants of this polymer. Models of PDMS oligomers differing in cross-linking structure are equilibrated within the pseudo-periodic boundary conditions approximation. Time evolution of the models is simulated using the molecular dynamics (MD) approach. The calculations are performed within the Materials Studio (MS) simulation environment (Accelrys Software Inc.) using the MD code MS Forcite Plus and the MS COMPASS force field.

Keywords: molecular dynamics, diffusion coefficient, mean squared displacement, elastic constants.

Introduction

Aim of the presented paper is to discuss the results of molecular dynamics (MD) computer simulations obtained on simplified models of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) elastomer network. Nowadays, the MD method is used not only in scientific research of materials, but finds its practical application also in, e.g., research and development linked to pharmaceutical and packing industry. The subject of our interest is physical properties evaluation of specific polymers that are applied in design of fiber optic sensors.

The PDMS polymer, we are concerned with, is the poly(dimethylsiloxane) (PDMS). It is widely used material (transducer layers of optical sensors, encapsulation of photovoltaic assemblies, microfluiding devices, bio-medical implants, nano-scale replicas etc.), prepared in form of cross-linked polymer networks.

The applied simulation procedure involves preparation of a cubic cell filled with the polymer and (optional, in case of diffusion simulations) small gas molecules and subsequent evolution of the model under defined thermodynamic conditions (temperature, pressure) in order to evaluate dynamic properties of the system. All published information about mixture Sylgard 184 was used [1]. This substance is applied to produce cross-linking PDMS in Laboratory of Applied Photonics at FNSPE CTU in Prague (see Figure 1, 2, 3).

Theory

For a complete, quantum-mechanical atom or molecule description, it is necessary to solve the corresponding Schrodinger equation describing movement of all involved electrons and

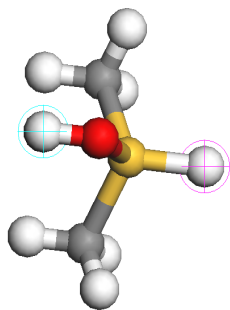


Figure 1: A monomer unit of PDMS. The red atom denotes oxygen, the yellow one silicon with joined two methyl groups.

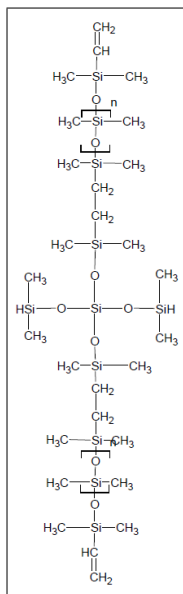


Figure 2: A cross-linked PDMS structural formula.

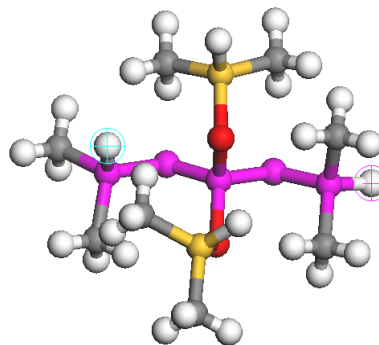


Figure 3: A tetrafunctional cross-linker molecule.

nuclei. The Born-Oppenheimer approximation permits to divide the solving into an atomic (nuclear) and electronic part. This simplification provides the ground for the molecular mechanics (MM) application.

The electronic solution part is neglected in MM simulations and the molecular structure under study is characterized only using the total energy calculation. The latter is dependent on atomic positions and mutual bondings. Atoms are the smallest particles in MM simulations displayed as balls and springs denote the mutual bonds. There are known special properties of each atom before simulation, i.e., the kind of chemical element, the type of bond and the partial charge located on the atom.

The total energy calculation can be separated into two parts - the bonding and the nonbonding energy contribution. Refinement of the atomic positions, bond lengths, angles and torsion angles belongs to the bonding energy evaluation and optimization. The evaluation of electrostatic and van der Waals interactions appertains to nonbonding energetic component.

The entire molecular description is summarized in a force field and a parameter ensemble. The force field is a collection of functions describing significant molecular interactions. Thus, the force fields vary according to molecular groups. The most remarkable differences are in the nonbonding energy specification. The inseparable part of the force field is the parameter ensemble containing force constants characterizing bond or bonding angle strength and their reference length or size. These coefficients are either calculated using a quantum mechanical method or estimated experimentally.

In the presented molecular mechanics and dynamics simulations performed on the cross-linked PDMS models we used the latest force field COMPASS. The COMPASS provides the most convenient tool for description and simulation of polymer systems [2, 3].

At first, it was necessary prepared the molecular model - a combination of the cross-

linked polymer and gas molecules. This was realized using a module MS Amorphous Cell in the Materials Studio package. The molecules are placed by a random walk method into a cubic cell with a pre-defined volume. The whole structure is several times geometrical optimized during this process to avoid atoms overlapping and the system density is controlled continuously. The periodic boundary conditions are applied on the molecular model so a bulk character of calculated physical properties is guaranteed. Ammonia and oxygen were chosen as the small gas molecules. The number of gas molecules was estimated according to the real concentration of oxygen in air and lethal amount of ammonia (see Figures 4 and 5).

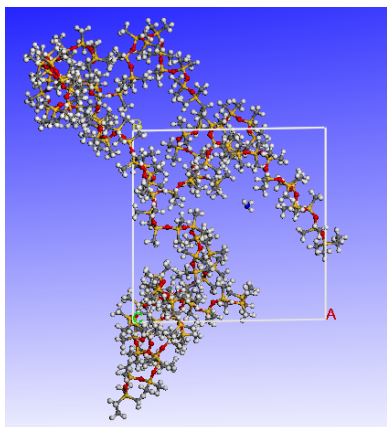


Figure 4: Generated polymer matrix with NH_3 molecule using module MS Amorphous Cell.

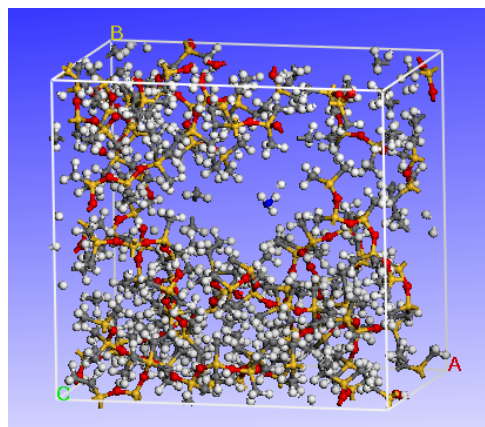


Figure 5: The same polymer cell displayed in realistic mode - periodic boundary conditions.

In order to achieve a balanced state with the minimum of the total free energy, it is necessary to let the system relax. In our case, an already tested relaxation procedure was applied [2, 3].

All relaxation steps were based on molecular dynamics principles. An initial temperature is defined at the beginning and it gives each atom an initial velocity calculated from the Maxwell-Boltzmann distribution. The first simulation step is followed by solving the equations of motion for each atom. Bonds between atoms are considered and included as constraints in the equations of motion. The Verlet algorithm was used for calculation of atomic positions. It is necessary to define constant values ensemble before each molecular dynamics simulation. The following state parameters are controlled and regulated through whole process: number of particles in system (N), cell volume (V), pressure (P), system temperature (T), total energy (E) and total enthalpy (H). We used special algorithm for this purpose, Berendsen's barostat and thermostat [4].

Our model relaxation was performed in three steps: annealing, NPT and NVT molecular dynamics. The model was regularly heated up and cooled down in the temperature interval from 250 K to 400 K. The interval should not contain the temperature of the PDMS glass transition. In the subsequent two relaxation steps, the temperature and pressure of the system was kept at 298 K and 10^{-4} GPa, respectively. The goal of the second step was to achieve a stable total energy of the system. The third step was used to stabilize the molecular system density (see Figure 6).

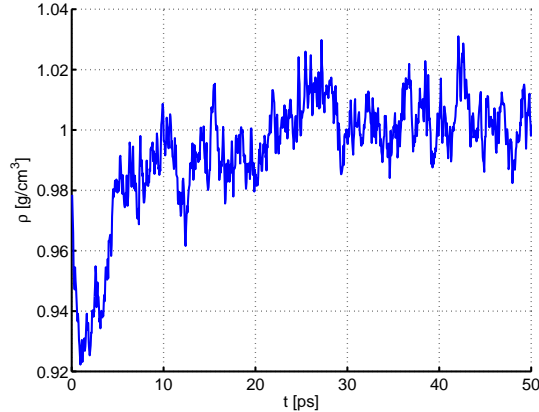


Figure 6: The graph shows polymer density stabilization during the last relaxation step.

The relaxation part is followed by a proper NVT molecular dynamics simulation performed at the temperature 298 K. The simulation time was 1 ns. The ensemble NVT was chosen because a non-zero external pressure might affect the values of diffusion coefficients.

All MD and MM simulations were performed using the module MS Forcite Plus in Materials Studio package.

Results

The diffusion coefficient (D) calculation is based on the particle mobility evaluation during NVT molecular dynamics. The mobility is determined using the mean squared displacement (MSD) function:

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

N_{α} denotes the number of gas molecules in the single cell, $\vec{r}_i(t)$ and $\vec{r}_i(0)$ are gas molecules positions at time t and $t=0$, respectively. If the MSD function is converted into the logarithmic scale, it is very simple to estimate the D from the linear fit of MSD in the logarithmic graph (see Figures 7 and 8). The diffusion coefficient for O_2 in the cross-linked PDMS matrix at 298 K is $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. The $D(O_2)$ was measured at different temperatures and our calculated value lies in the measured interval $(5,4 \cdot 10^{-6} - 3,4 \cdot 10^{-5}) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [5]. The calculated diffusion coefficient for NH_3 is $(1,56 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. The value is in good agreement with the recent measurements performed on thin layers of PDMS by means of optical ATR method [6]. From simple comparison of the oxygen and ammonia molecular masses, a higher value of the diffusion coefficient for ammonia might be expected. The discrepancy can be very likely attributed to the non-zero molecular dipole of ammonia molecule (1.42 D) which can slow down (through the related long-range coulombic interactions) the diffusion motion of the molecule in the polymer matrix.

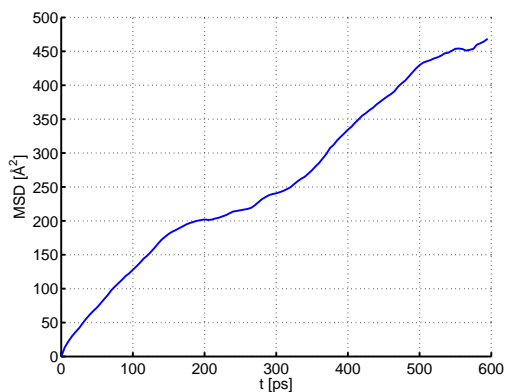


Figure 7: The graph of MSD dependent on time determined from NH_3 molecules trajectories in PDMS.

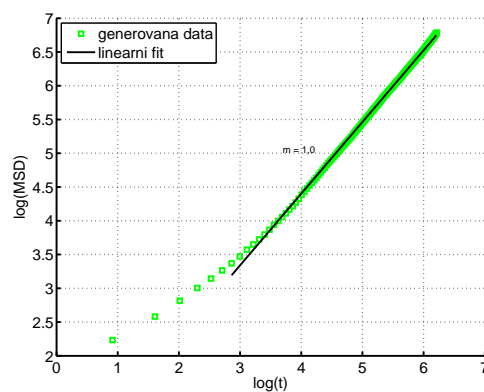


Figure 8: $\text{Log}(\text{MSD})$ vs. $\text{log}(\text{Time})$ of oxygen molecule with linear fit – m is a slope.

Conclusion

The model of the PDMS and the small gas molecules was realized using the random walk method and the molecular mechanics. The gas diffusion coefficients in the PDMS was determined from the NVT molecular dynamics simulation after preceding system relaxation. Similar MD procedure is planned to be applied to calculate a bulk elastic coefficient of the polymer. Preliminary MD results obtained on small cross-linked PDMS models did not provide consistent estimates of elastic parameters. Very likely, the restricted length of polymer chains and density of cross-links which can be defined in frame of a MM model is not sufficient for realistic simulations of elastic properties. Application of more extended meso-scale models and method will be considered in this regard.

References

- [1] Sylgard 184 — PDMS — Polydimethylsiloxane. *Deepak Rajput - personal web* [online]. [cit. 2013-07-05]. Available on: <http://drajput.com/research/sylgard184-pdms.php>
- [2] Boyd, R. H., Smith G. D., *Polymer Dynamics and Relaxation* 1st pub. Cambridge: Cambridge University Press, (2007), 70-80.
- [3] Meunier, M.: Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1,4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, Volume 123, (2005), 134906/1-134906/7.
- [4] 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.
- [5] Chowdhury, S. et al., Measurement of Diffusion Coefficient of Oxygen in FRP Using Luminescence Quenching, *Composites & Polymcon*, (2007), 1-4.

- [6] Levinsky, P.: Interaction of N₂/NH₃ mixtures with a PDMS-based chemo-optical transducer layer, *Diploma theses*, DSSE FNSPE CTU in Prague 2014

Acknowledgement

I would like to thank my supervisor specialist doc. Ladislav Kalvoda for important comments to this work and the Grant Agency of Czech Technical University in Prague for a financial support of this student conference.

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

Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors

Martin Koštejn^{1,2}

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

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

Abstract

The paper reports on experiments of preparation Si layers diluted with Mn. These materials are potential ferromagnetic semiconductors. Thin layers have been prepared by reactive pulsed laser deposition of Mn targets under small pressure of volatile precursor (silane). The work is aimed on preparation conditions and the deposition process itself. Prepared layers vary in Mn concentration in a broad range in dependence on partial pressure of volatile precursor; however, all prepared layers are completely amorphous. High temperature annealing or rapid laser annealing is needed for re-crystallization of Si:Mn layers.

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

Introduction

In the last 20 years, there is a growing effort for fabrication of a new material which will combine magnetic and semiconducting properties. Such a kind of material could be used in a new field of electronics called spintronics. Spintronics promises less power consumption of electronic devices and new devices such as magnetic storage media and non-volatile memories.

Nowadays, the main research interest is focused on ferromagnetic semiconductors (FMS). These materials combine conducting properties of semiconductors with long-range ferromagnetic order. The biggest problem of such materials is very low Curie temperature (CT), above which the ferromagnetic order is destroyed. No bulk FMS material exhibits CT above room temperature. Therefore, it is very important to propose and fabricate a material with CT above room temperature in an applicable scale.

The main idea of preparation of FMS is to induce magnetic behaviour in semiconductor matrix by an incorporation of a magnetic metal into the matrix. Usually, manganese is proposed as doping metal. Prepared materials can vary in host matrix which can be based on III-V semiconductors prepared by metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE), e.g. GaAs and InAs [1], in which the CT up to 333K is reported. Though the material possesses magnetic properties, the material lost his semiconducting properties. Another host matrix could be IV semiconductors, e.g. silicon and germanium, which seems to be very promising. 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.

In the last decade, several experiments of preparation FMS based on Si or Ge doped with Mn were carried out [2]. The maximum solubility of manganese at thermal equilibrium in Si is equal to concentration $10^{-4}\%$. So the non-equilibrium method, e.g. MBE, sputtering [3], ion implantation [4,5] and thermal evaporation, must be used to achieve higher concentration of Mn in matrix of the order of percent.

Magnetron sputtering produced Mn doped Ge layers with wide range of concentration from 5 to 29% which exhibit weak ferromagnetic behaviour up to room temperature [3]. Ion implantation technique was used for preparation of very thin doped layers. In case of Mn doped Si layers [4], even small amount of doping element causes magnetization which diminished above 640K. This drop of magnetization was assigned to Mn₄Si₇ precipitates. Similar properties were observed in case of Mn doped Ge layers in which drop of magnetization was at 300K.

Another method for preparation of the thin layers is pulsed laser deposition (PLD). With PLD, layers of Si or Ge were prepared with 15% of Mn atoms incorporated in matrix [7,8]. The prepared layers showed 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 reported 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 in which the laser is focused on the target made of polished manganese chip in a vacuum chamber. During laser ablation there is a low partial pressure of a volatile precursor, in our case silane or germane. After laser pulse, the target receives high dose of energy and a small local spot is heated to a temperature above twenty thousands of Kelvin. In this hot 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.

Optical spectroscopy was used for measurement of plasma plume spectra during the ablation. High temperature ionizes atoms which then emit light. From ratio between specific lines primary temperature can be estimated.

Glass, quartz, copper and PET substrates were used for deposition. This variety of substrates enables measuring of prepared deposit with several 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).

PLD usually produce amorphous material. For crystallization of this material, a furnace or an IR laser can be used. The furnace works at thermal equilibrium in contrast with the IR laser which produces highly non-equilibrium conditions and it is expected obtaining of different phases.

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 Si and

up to twice ionized Mn 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).

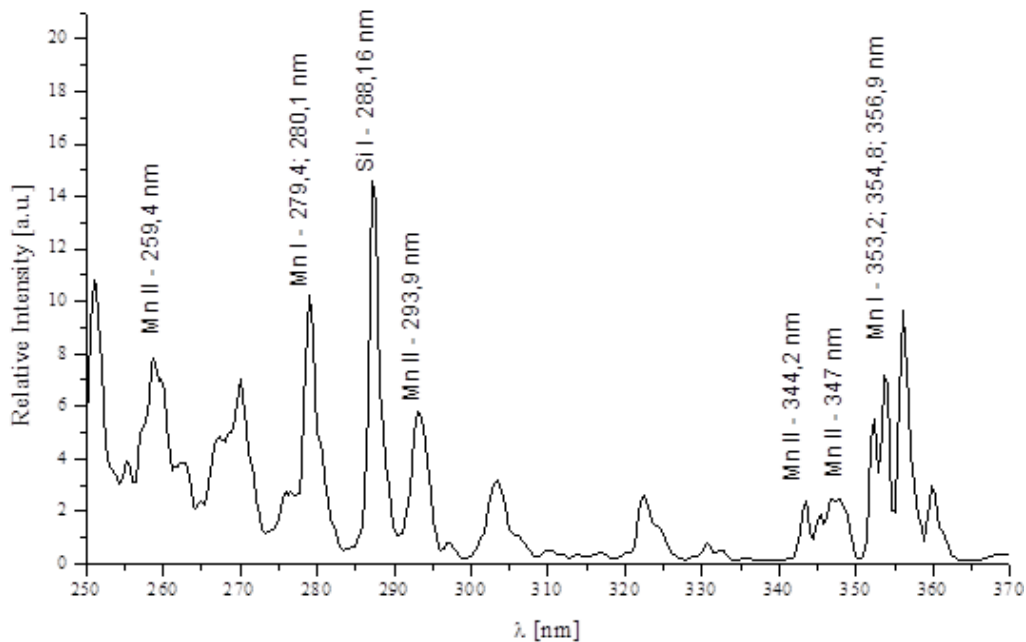


Fig.1: Optical spectra of the plasma plume 1 mm above Mn target in 20 Pa silane pressure.

Samples for FTIR and Raman spectroscopy were prepared under several pressures of silane. 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. Four hydrogen atoms were completely detached from silane and germane molecules. Crystallization of silicon can be measured by Raman spectroscopy. Raman spectrum for crystallized silicon should contain signal at 525cm^{-1} but no such signal was observed. So we presume that no crystallization is in the prepared layers.

Scanning Electron Microscope (SEM) Tescan Indusem with Quantax 200 and XFlash detector 5010 instruments from Bruker for Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy (EDX) was used for imaging the deposit and for elemental analysis. Mn concentration declines with longer distance between target and substrates (Fig. 2). For distance 5cm, dependence of Mn concentration on pressure of volatile precursor was measured (Fig. 3). A volatile precursor pressure is essential for varying Mn concentration in the layers. Mn concentration quickly declines in dependence on pressure due to collisions of Mn atoms with molecules of volatile precursor. The distance could be also used for minor change of Mn concentration, but it must be kept in certain range. Shorter range leads to small deposit diameter. On the other hand, longer range leads to lowering deposit amount.

The surface of the layer prepared under 20Pa of silane after 30min of deposition is very rough. The thickness was approximately 760nm, so the deposition rate was 24nm/min (Fig. 4). Absolute thickness depends on volatile precursor pressure. Maximum thickness is for pressure around 6Pa. Absolute amount of Mn decline with pressure, but Si or Ge grows with pressure. However, particles formed in plasma plume cannot reach substrates if pressure is too high.

Diffraction of prepared layers was measured on TEM. Mn doped Si layer without annealing was composed of small particles with diameter below 10nm and showed no clear point diffraction (Fig. 5,6). After thermal annealing at 1100°C , layer was composed of larger particles with diameter 20-40nm (Fig. 5). The diffraction pattern was also changed and it showed higher crystallization but still not clear. The diffraction pattern seems to be from precipitates of Si and Mn particles. Three pulses from CO₂ TEA laser was enough for re-crystallization of deposit. Diffraction image shows clear pattern with good agreement with $\text{Mn}_{0.83}\text{Si}_{0.11}$ silicide reference.

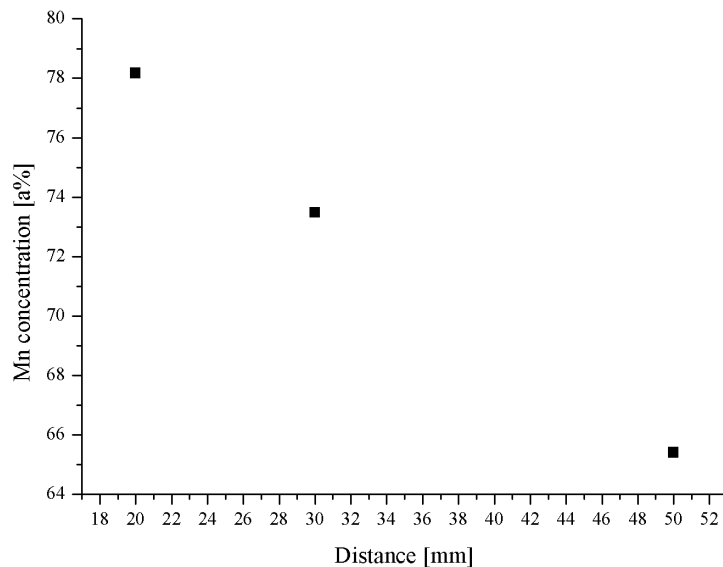


Fig. 2: Dependence of Mn concentration on distance for 1Pa of silane.

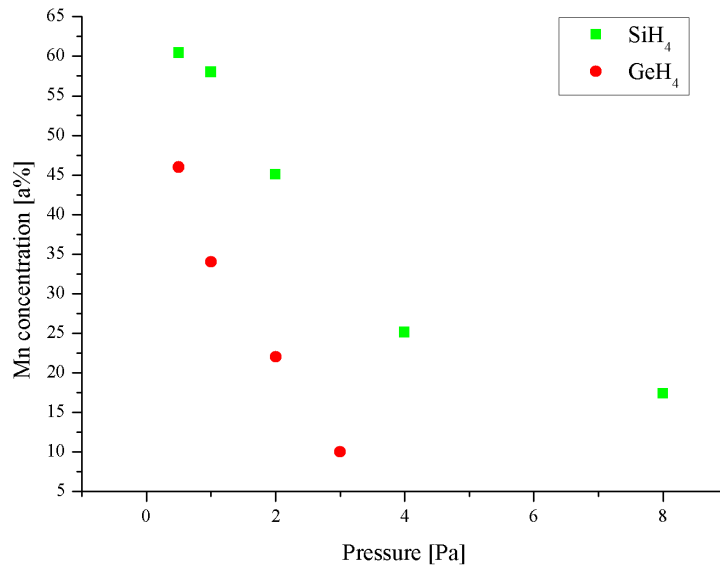


Fig. 3: Dependence of Mn concentration on volatile precursor pressure.

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. Resistance dependence on temperature (Fig. 7) shows decline with higher temperature. This indicates that amorphous layers have semiconducting properties.

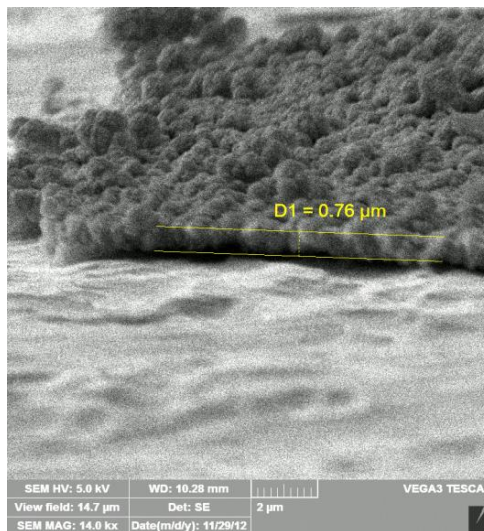


Fig. 4: SEM image of partially removed layer deposited under 5Pa of silane.

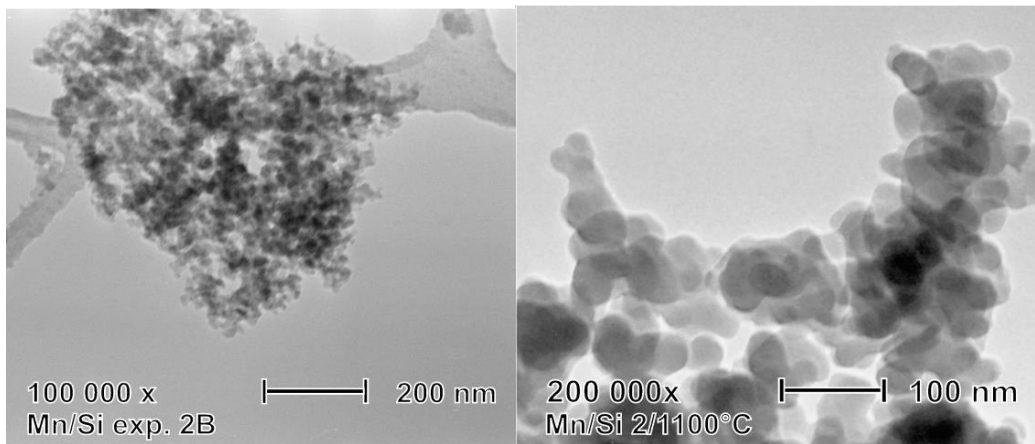


Fig. 5: TEM image of deposit as prepared (left) and thermally annealed (right) at 1100°C.

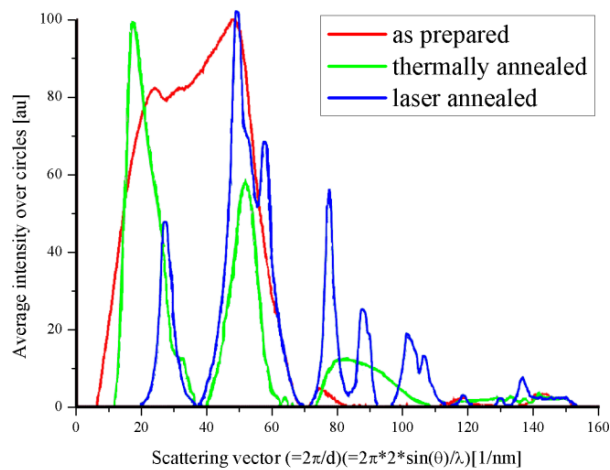


Fig. 6: Diffraction image of as prepared (red), thermally annealed (green) and laser annealed (blue) layer.

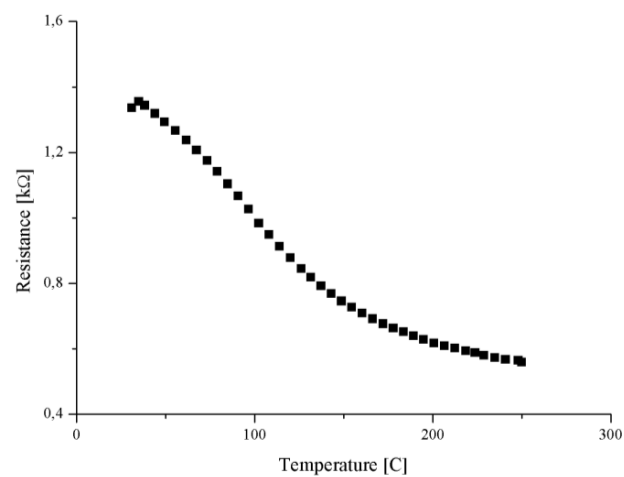


Fig. 7: Resistance-temperature dependence of layer with 26% of manganese.

Conclusions

Mn concentration can be tuned in broad range by varying the pressure of volatile precursor or distance between target and substrates. Molecule of germane has greater weight so Mn concentration declines more steeply as Mn ions lose their energy much faster.

Mn doped Si layers are amorphous after deposition and without Si-H bonds. Raman spectra of Mn doped Ge layers exhibit minor signal from nano-crystallite Ge.

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. However, the layers are composed of more than one phase and it is needed further measurement on HRTEM to resolve which phase occurs in the layer.

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, C.: 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] 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.

[7] 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.

Určení příčin svodového proudu mezi Gate a Source výkonového tranzistoru MOSFET

Jaromír Galle

Katedra Inženýrství Pevných Látek
Fakulta Jaderná a Fyzikálně Inženýrská
České Vysoké Učení Technické v Praze

Abstrakt

Hodnoty proudu mezi Gate a Source (tzv. parametry IGSS) jsou přesně definované pro každý typ tranzistoru MOSFET a výrobce deklaruje maximální hodnotu, kterou součástka nesmí překročit. Gate oxid tranzistorů byl tvořen 50 nm vrstvou SiO₂ termicky narostlou na monokrystalickém křemíku. Zkoumané výkonové tranzistory MOSFET vykazovaly nežádoucí hodnoty svodového proudu IGSS pro napětí mezi Gate a Source 27V. Proud přes 50 nm Gate oxid při napětí Gate-Source 27V protéká na základě Fowler-Nordheimova mechanismu. Vysoká hodnota svodového proudu IGSS byla zapříčiněna posuvem Fowler-Nordheimovy proudové křivky. Posun proudové křivky je pravděpodobně zapříčiněn nežádoucími nábojovými stavy na rozhraní oxid / polovodič.

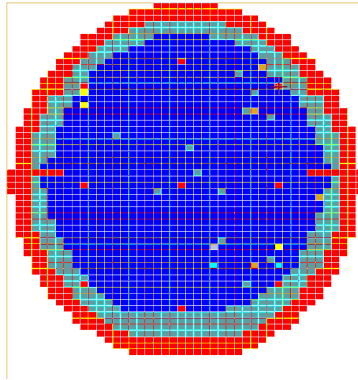
Klíčová slova: Výkonový tranzistor MOSFET; svodový proud IGSS; Fowler-Nordheim; tunelování.

Úvod

Popis problému svodového proudu IGSS

Některé typy zkoumaných tranzistorů s tloušťkou Gate oxidu 50 nm vykazují výpadky na testu proudu IGSS při napětí Gate-Source 27 V. Struktura tranzistoru a podmínky testování byly navrženy tak, aby při tomto testu součástkou neprocházel žádný proud. Zaznamenávaná hodnota při tomto testu v ideálním případě tedy odpovídá pouze šumovému proudu měřicí aparatury o velikosti řádově jednotek nA. Nými zkoumané tranzistory vykazují hodnotu IGSS řádově desítky až stovky nA při napětí 27 V Gate-Source. Mapa křemíkové desky s výpadky IGSS je na obr. 1. Z mapy desky je vidět, že výpadky se vyskytují systematicky po okraji desky.

Rozlišujeme dva základní módy výpadku svodového proudu Gate-Source. První typ výpadku je, když proudová křivka vykazuje vysoké hodnoty již od nejnižších napětí Gate-Source a strmě roste při zvyšujícím se napětí. Takovému případu říkáme tvrdý zkrat. Příčina takového typu výpadku bývají často částice cizího původu zabudované do oxidu během výroby, případně hrubé krystalografické poruchy oxidové vrstvy. Druhý typ výpadku je, že dochází pouze k posunu křivky vůči jejímu ideálnímu tvaru. [1]

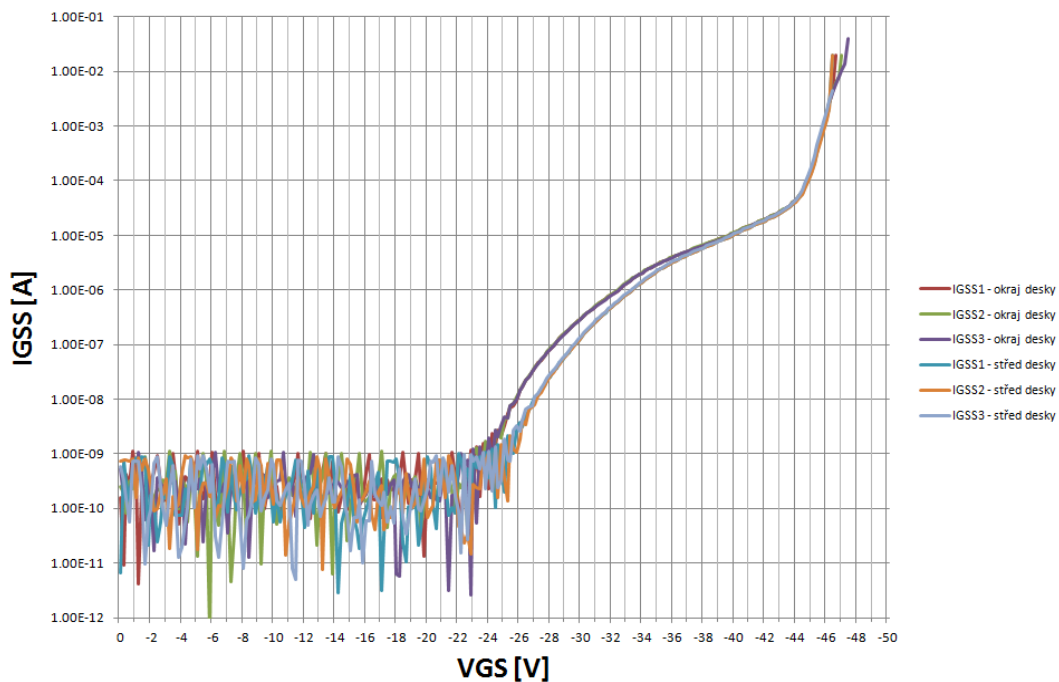


Obr. 1 Mapa křemíkové desky s výpadky IGSS. Modré čipy v prostřední části desky jsou vyhovující čipy. Fialové čipy na okraji desky jsou čipy s hodnotou proudu IGSS mimo toleranční meze.

Experiment

Postup charakterizace tranzistoru se svodovým proudem IGSS

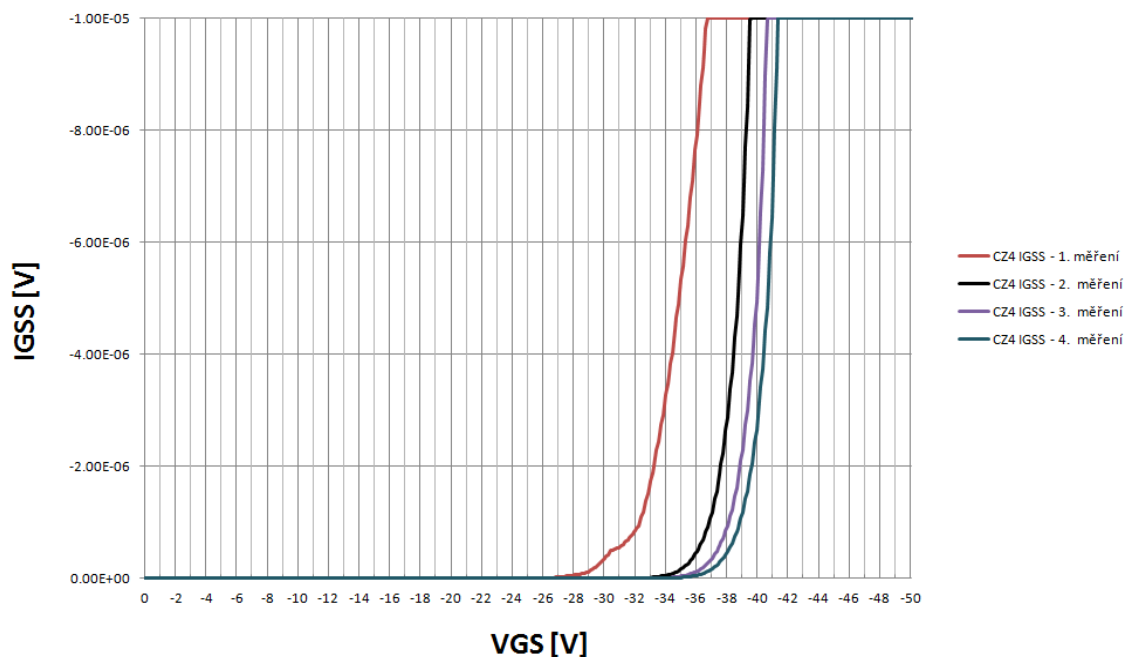
Pro detailní zkoumání příčin vysokého svodového proudu IGSS je zapotřebí změření průběhu křivky IGSS v celém rozsahu, kdy je na strukturu přiváděno napětí od nuly až po hodnotu elektrického (tzv. intrinzičského) průrazu Gate oxidu. Změřené křivky IGSS pro čipy v tolerančních mezích a pro čipy mimo meze jsou na obr. 2.



Obr. 2 Křivky IGSS pro nevyhovující čipy z okraje desky (křivky posunuty doleva vůči vyhovující křivce) a křivky pro vyhovující čipy ze středu desky.

Měřicí analýza na našich vzorků prokázala, že tranzistory nevykazují tvrdý zkrat. Na vzorcích dochází k posunu křivky, kdy nastává předčasný nástup Fowler-Nordheimova proudu pro napětí nižší, než je pro danou strukturu předpokládáno.

Dále byl pozorován posun křivky IGSS při opakovaném měření stejného čipu. Tento posun je znázorněn na obr. 3. Takovýto posun křivky může být přisuzován nabíjení oxidové vrstvy při průchodu proudu. V některých pracích je však tento posun přisuzován nabíjení nábojových stavů na rozhraní oxid polovodič. Kdy je pak možné určitým procházejícím elektrickým proudem požadované velikosti opět tyto stavy vybit. [2]



Obr. 3 Posun křivky IGSS při opakovaném měření stejného čipu.

Výsledky

Proud mezi Gate a Source je zprostředkován přestupem nosičů náboje mezi polykrystalickou křemíkovou elektrodou Gate a epitaxní vrstvou substrátu tvořící Source. Elektrický proud při tomto ději prochází přes tenkou vrstvou Gate oxidu, která odděluje Gate a Source. Základním prvkem určujícím vlastnosti procházejícího proudu jsou vlastnosti Gate oxidu a vlastnosti rozhraní oxid / epitaxní vrstva a oxid / polykrystalický křemík. [3]

Mezi základní vlastnosti Gate oxidu určující povahu procházejícího proudu patří: tloušťka oxidu, nábojová čistota oxidu, krystalografická struktura oxidu. Základní vlastností rozhraní oxid / polovodič je nábojová povaha tohoto rozhraní a krystalografická struktura. Pro názorné pochopení vlastností proudu IGSS je užitečné používat energetické pásové diagramy. Povaha elektrického proudu protékajícího přes strukturu polykrystalický křemík / oxid / monokrystalický křemík je plně určena energetickou pásovou strukturou. Nábojové stavy v oxidu, v křemíku nebo na rozhraní oxid / křemík způsobují výrazné odchylky tvaru energetické

pásové struktury od ideálního stavu bez nábojů. Tyto stavy tedy i výrazně mění povahu elektrického proudu protékajícího strukturou polykrystalický Si / oxid / monokrystalický Si. [4]

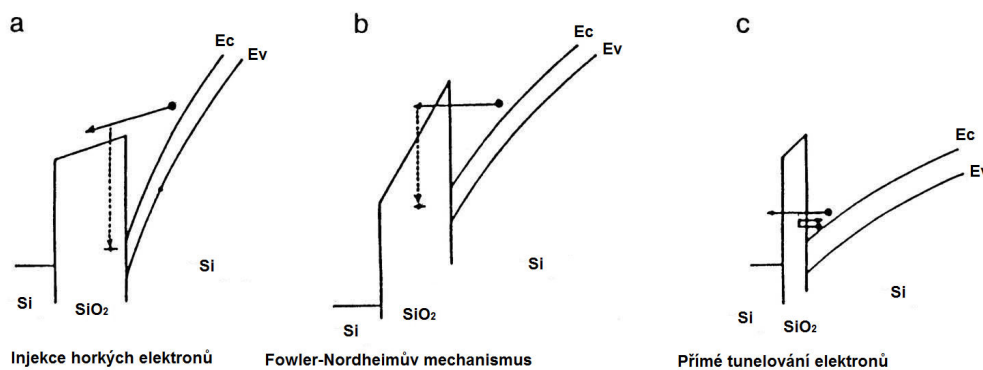
Existují tři základní mechanismy průtoku proudu přes strukturu polovodič /oxid / polovodič.

1) Pro tenké oxidové vrstvy řádově do 20 nm je přenos nosičů náboje přes oxid zprostředkován tunelovým jevem. Při tomto jevu dochází k přímému tunelování nosičů náboje z polovodiče přes tenkou oxidovou vrstvu do druhé vrstvy polovodiče na opačné straně oxidu.

2) Pro tlusté oxidové vrstvy řádově nad 100 nm je přenos nosičů náboje přes oxid zprostředkován emisí horkých elektronů. Tento jev nastává při silných elektrických polích, kdy jsou nosiče náboje v polovodiči excitovány elektrickým polem na tak vysoké hladiny, že mohou překonat potenciálovou bariéru oxidu.

3) Pro oxidové vrstvy, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí 20 až 100 nm je přenos náboje zprostředkován tzv. Fowler-Nordheimovým mechanismem. Tento jev je kombinací tunelovacího mechanizmu a injekce horkých elektronů. Při tomto jevu dochází prvně k vytvoření horkých elektronů v polovodiči prostřednictvím přiloženého elektrického pole. Tyto horké elektrony jsou tak vysoko ve vodivostním pásu, že dochází k jejich tunelování přes špičku potenciálové bariéry oxidu. Po protunelování elektronů z polovodiče do vodivostního pásu oxidu následuje standardní vedení nosičů proudu v potenciálovém spádu přes oxid. Po průchodu oxidem vstupují elektrony do vodivostního pásu polovodiče na druhé straně, kde následuje termalizace elektronů v polovodiči. [3]

Energetické pásové diagramy všech třech mechanismů vedení proudu přes strukturu polovodič / oxid / polovodič jsou na obr. 4.

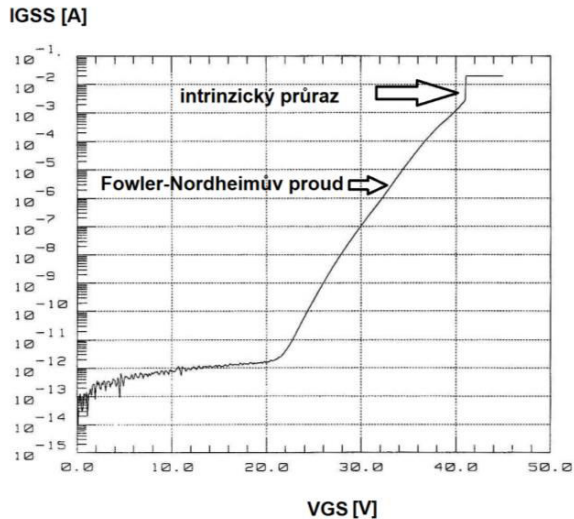


Obr. 4 Tři základní mechanismy vedení proudu přes strukturu polovodič / oxid / polovodič.

a) injekce horkých elektronů, b) Fowler-Nordheimův mechanismus, c) přímé tunelování elektronů. [5]

Křivka proudu IGSS se skládá ze tří částí. V první části křivky při napětí Gate-Source od nuly po hodnotu než jsou elektrickým polem generovány horké elektrony se křivka skládá z šumového proudu měřící aparatury. V druhé části křivky je elektrické pole Gate-Source tak vysoké, že dochází ke generaci horkých elektronů a tunelování těchto elektronů přes špičku potenciálové bariéry oxidu. Druhou část křivky nazýváme Fowler-Nordheimův proud. Třetí část křivky je oblast intrinzičského průrazu, kdy dochází k nevratnému elektrickému průrazu oxidové

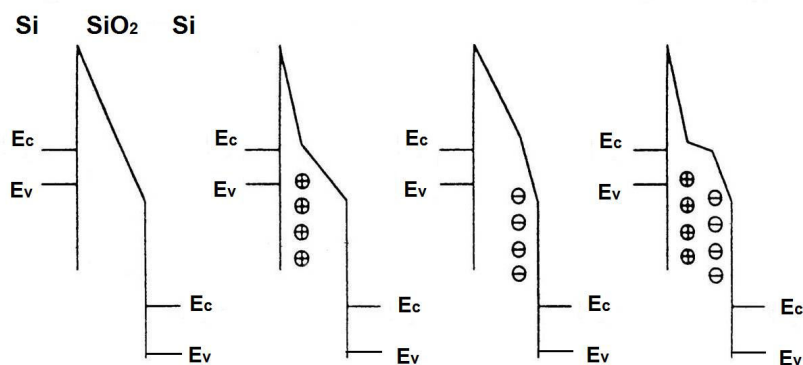
vrstvy. Typická křivka proudu IGSS v logaritmickém měřítku pro napětí Gate-Source od nuly až po hodnotu průrazu oxidu je na obr. 5.



Obr. 5 Křivka proudu IGSS v logaritmickém měřítku pro napětí Gate-Source od nuly až po hodnotu průrazu oxidu. Při hodnotě napětí Gate-Source 21 V nastupuje Fowler-Nordheimův mechanismus vedení proudu. [9]

Nábojové stavy na rozhraní oxid / polovodiče mohou zásadním způsobem pozměnit tvar potenciálové bariéry oxidu. [6] Změna potenciálové bariéry oxidu v důsledku nábojů přítomných na rozhraní oxid / polovodič je na obr. 6. Takovéto nábojové stavy mohou být zapříčiněny např. dislokacemi v křemíku pod Gate oxidem, které mohou zasahovat i do oxidu. [7, 8]

Měřením celého průběhu křivek IGSS bylo zjištěno, že výpadky tranzistorů jsou zapříčiněny posunem Fowler-Nordheimovy křivky. Takovýto posun je nejspíš zapříčiněn nábojovými stavy na rozhraní oxid / polovodič. Přesná povaha nábojových stavů ani příčina jejich vzniku však zatím není známa.



Obr. 6 Pásový diagram struktury polovodič / oxid / polovodič. Deformace potenciálové bariéry tvořené oxidem při výskytu náboje na rozhraní oxid / polovodič. [4]

Závěr

Proud přes oxid protéká na základě Fowler-Nordheimova mechanismu. Bylo zjištěno, že zkoumané tranzistory vykazují parametrické posuny hodnot svodových proudů. Za příčinu svodového proudu IGSS je možno považovat nábojové stavy v oblasti rozhraní Gate oxid / polovodič. Tento náboj může výrazně pozměnit energetickou pásovou strukturu rozhraní a tedy i výsledný elektrický proud.

Podstata vzniku svodového proudu IGSS není stále určena s úplnou přesností. Pro bližší určení povahy problému budou nutná další zpřesňující měření. Jako další vhodný postup se jeví měření kapacitních charakteristik tranzistoru a jejich teplotních závislostí, např. měření CV charakteristik struktury polykrystalický křemík / oxid / monokrystalický křemík.

Reference:

- [1] Roy K., Mukhopadhyay S., Mahmoodi-Meimand H.: *Leakage Current Mechanisms and Leakage Reduction Techniques in Deep-Submicrometer CMOS Circuits*, Proceedings of the IEEE, vol. 91, no. 2, 2003.
- [2] Su G. K., Chen Y. H.: *Effects of Dislocation and Bulk Micro Defects on Device Leakage, Semiconductor equipment and materials international*, SEMICON, Taiwan, 2001.
- [3] Saraswat K.: *MOSFET_Handout3*, Stanford University, Palo Alto, Kalifornie, USA, 2002.
- [4] Ghetti A.: *Gate Oxide Reliability: Physical and Computational Models*, Lecture Notes, Purdue University, Indiana, USA, 2003.
- [5] Houtsma V. E.: *Gate Oxide Reliability of Poly-Si and Poly-SiGe CMOS devices*, University of Twente, Enschede, Nizozemsko, 1999.
- [6] Khan M. K., Zdancewicz F., Bhalla A.: *The effect of gate doping on the electrical conduction and reliability of thick gate oxides*, International Symposium on Power Semiconductor Devices and IC's, Weimar, Germany, 1997.
- [7] Johnson J. W., Gila B. P., Luo B., Ren F.: *SiO₂/Gd₂O₃/GaN Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors*, High Speed Compound Semiconductor Devices for Wireless Applications, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, USA, 2000.
- [8] Salm C., Klootwijk J. H., Ponomarev Y., Boos P. W. M., Woerlee P. H.: *Gate Current and Oxide Reliability in p+ Poly MOS Capacitors with Poly-Si and Poly-Ge_{0.3}Si_{0.7} Gate Material*, Electron Device Letters, vol. 19, no. 7, 1998.
- [9] Nicollian E. H., Brews J. R.: *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, John Wiley & Sons, USA, 1982.

Poděkování

Děkuji všem spřízněným duším na Katedře Inženýrství Pevných Látek, FJFI, ČVUT za dlouholetou podporu, která neustále přetrvává.

Technological aspects of antiferromagnetic semiconductors preparation

Štěpán Svoboda¹

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

²Oddělení spintroniky a nanoelektroniky, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstract

With increasing interest in spintronics, demand for materials compatible with current technology rise. We will focus on summarizing current attempts to create technologically compatible magnetic/antiferromagnetic semiconductors. We describe state of the art of LiMnAs and CuMnAs and expose them as being members of large family of heusler alloys. Consequently we discuss the possibilities to exploit this family for epitaxial growth and related technology; the advantages, the drawbacks, and availability.

Klíčová slova: Heusler alloy, antiferromagnetic semiconductor, molecular beam epitaxy

Introduction

Spintronic devices starts to play key roles in development of future electronic structures. The quest for compatible spintronic material is ultimate goal of many groups in the world . Recent spintronics are based on metallic magnetic sandwich structures generally prepared by sputtering. These spintronic devices are used in read heads of hard disc drives and in magnetic random access memories as stand alone structures. Technology based on sputtered metallic spintronics offers great possibilities reaching from faster electronics to high speed, high capacity, and permanent cache memories directly on chip.

But for further merging of components on chip, for further integration we need materials compatible with basic semiconductor technology. Therefore we need spintronic materials capable of epitaxial growth on ordinary semiconductors. In ideal case, our dream spintronic material is magnetic semiconductor that can be combined with current semiconductor processing technology.

State of the art of current materials

We have already demonstrated that LiMnAs^{1,2} is supposed to have most of desired properties according to theoretical predictions and some of those key properties have been verified experimentally.^{4,5} Although being very promising material LiMnAs has a few major drawbacks preventing its massive use today.

According to previous bulk studies of LiMnAs we know its crystallographic structure to be tetragonal, antiferromagnetic order has been demonstrated and Néel temperature estimated to be about 600K.^{1,2} Those studies have also demonstrated high instability of LiMnAs under ambient conditions. Namely moisture and oxygen sensitiveness.

In 2010 we have reported first successful epitaxial growth of LiMnAs on InAs substrate by the molecular beam epitaxy. And confirmed its crystal structure. In subsequent works

we demonstrated band-gap existence and confirmed semiconductor nature. And finally by the end of last year we have been observing first RHEED growth oscillations.

Most recent results render our previous conclusions to be at-least disputable. By thorough studies of Li behaviour in InAs lattice where Li acts as shallow donor and is always ionized we were able to prove that only about one third of deposited Li is incorporated in grown layers, the rest diffuses to substrate. Therefore stoichiometry in the layer is not 1:1:1 as expected and our material may not be LiMnAs as studied previously and as predicted. Moreover most samples exhibit ferromagnetic behaviour in contrast to predicted antiferromagnetism.

Fortunately LiMnAs is not the sole candidate for magnetic semiconductor. Besides attempts to make Si magnetic, LiMnAs is part of whole family of heusler and half-heusler alloys.³ Second experimental material has been CuMnAs prepared by molecular beam epitaxy on GaAs and GaP substrates.^{7,6} CuMnAs, previously unknown material, has been shown to form tetragonal lattice on both GaAs and GaP, it is stable compound related to well known Cu₂As. Unfortunately CuMnAs is antiferromagnetic semimetal with not yet well defined properties and known spin structure.

To date there were no publishable results concerning spintronics on CuMnAs or LiMnAs. The former one produce results that are very difficult to analyze mainly because of semimetallic structure, while the later one has stability issues that are yet to be solved.

Heusler alloys

LiMnAs and CuMnAs were originally derived from LiZnAs that has been derived from InAs and GaAs as semiconductors with magnetic constituent. Another way to look at them is realizing they are half-heusler alloys, i.e. ternary compounds with stoichiometry 1:1:1 with magnetic constituent element. In excellent review on heusler and half-heusler alloys we find that half-heusler alloys are supposed to be semiconductors.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure 1: Possible heusler and half-heusler compounds³

As can be seen on example of CuMnAs not all anticipations are met. CuMnAs forms naturally rhomboedrical lattice whilst on substrates it forms tetrahedral lattice. And it should be noted that rules cited in the review are more empirical rules then exact predictions. Nevertheless we can get some inspiration for new materials. According to Figure 1 we can see that the family of heusler alloys is bigger than our expected system I-Mn-V and about 1500 possible components are possible.

Choosing the composition

In order to circumvent obstacles of lithium usage we have to choose material that fulfills several criteria. Our criteria are imposed by UHV compatibility because of preparation in MBE, by material parameters like band-gap size, magnetic moments arrangement, and Néel temperature, and by compatibility to current technology.

UHV needs

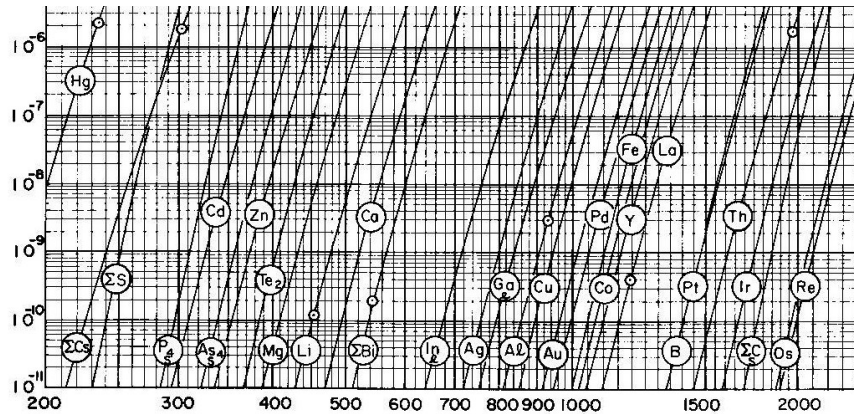


Figure 2: *Elements vapour pressures in Torr as function of temperature in Kelvin.*

Ultra high vacuum in molecular beam epitaxy reactors and need for evaporation of material from thermal Knudsen cell poses limits to element to be considered. Picture 2 presents vapour pressures in Torrs as function of temperature in Kelvins for divers elements. Pressure impose two limits; the evaporation rate i.e. the vapour pressure must reach at least 10^{-8} Torr for usefull deposition but can't exceed $10^{-7} - 10^{-6}$ Torr depending on pumping capacity of MBE machine. Other ranges are imposed by temperature range. Low limit of element might be set by room temperature, but generally lower limit is not a problem. Upper limit is imposed by limits of Knudsen cell and its thermal stability. Usually temperatures above 1000K are not exceeded.

Semiconductors

We are looking for semiconductor half-heusler alloy with significant band-gap. For known common semiconductors based on silicon (i.e. BCC or zinc-blende structure) we can plot band-gap as function of average nuclear charge to obtain plot like one on Picture 3(a).

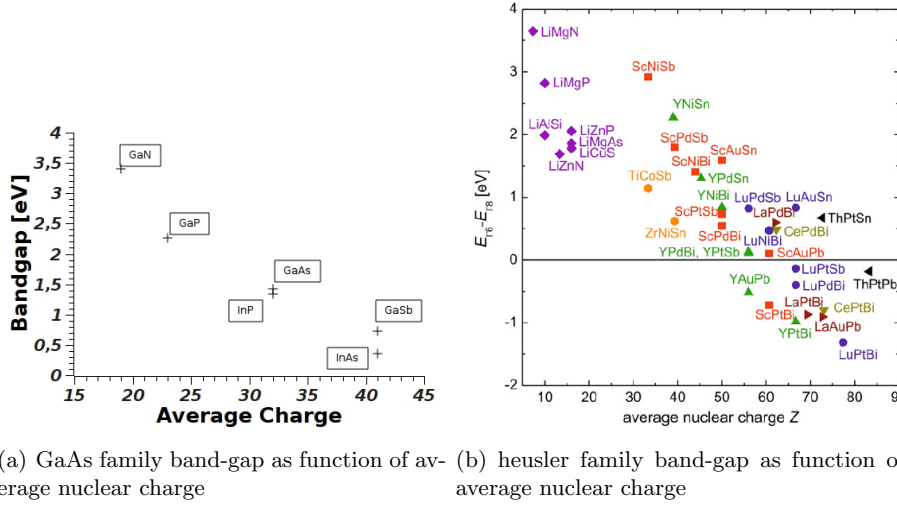


Figure 3: *Band-gap as function of chemical composition*

This plot is for GaAs related semiconductors but similar plots can be plotted for IV semiconductors, II-VI semiconductors and others. General empirical rule trend can be observed the smaller the average charge of formula the wider the band-gap. For half-Heuslers with their typical structure it is three intersecting cubical lattices similar plot can be plotted. This one is depicted on Figure 3(b). Of course not all materials with half-Heusler chemical composition will form half-Heusler crystal structure.

Decent behaviour

Our recent use of Lithium effusion cell led us to some observations to be kept in mind while looking for new possible materials in MBE. Lithium has already been used in MBE but not in its elemental form. Even if the temperature working range and pressures of Lithium are formidable for UHV as in contrast with Sodium. Nevertheless lithium is highly reactive which makes filling the material to UHV quite challenging. Another criterion might be purity. MBE requires at least 99.99% with usual 99.9999% for Ga and other common materials. High purity elements, if accessible, might be extremely expensive. And last, but not least, decent physical behaviour. During MBE growth a few physical processes are involved. Adsorption, desorption, diffusion, reactivity. In case of lithium we have observed extreme diffusivity which complicates exact stoichiometry setting.

Conclusions

To conclude, we need to choose three elements. For the anionic part the As is obvious choice in our case; all our systems are arsenic MBEs. And the same argument holds in case of magnetic element. We have experiences in using manganese which has advantages of reasonable working temperature, low pressure, and especially the highest magnetic moment per atom. For the third element, if we exclude all elements with high vapour pressure we exclude all IA elements. From the IIA elements strontium and barium are

elements to be considered for future.

References

- [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] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1):1 – 50, 2011.
- [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] 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.

Kvantové tunelování a nízkoteplotní zpožděná rekombinace ve scintilačních materiálech

Zuzana Dočekalová¹, Eva 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. Možnou příčinou je kvantové tunelování mezi luminiscenčním centrem a blízkou pastí. Navržený 2D model založený na procesu takového tunelování poskytuje při realistických vstupních parametrech několikařádové 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

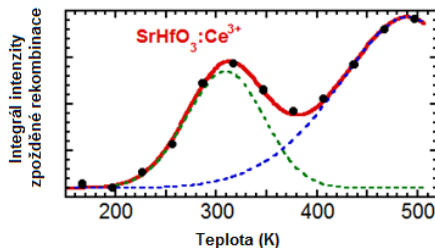
Úvod

Scintilace je fyzikální děj, při kterém se jedna vysokoenergetická nabitá částice nebo foton přemění ve velké množství nízkenergetických fotonů [1]. Tento proces lze rozdělit na tři fáze. 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.

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 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.

Detektory ionizujícího záření založené na scintilaci se uplatňují v mnoha různých odvětvích a nároky na jejich parametry, zvláště na rychlost odezvy, neustále rostou. Rychlost odezvy je však snížena termální aktivací elektronu, resp. díry z excitovaného stavu

luminiscenčního centra do vodivostního, resp. valenčního pásu. Dle výše zmíněného lze očekávat, že dlouhého dosvitu se lze zbavit při nízkých teplotách, kdy s termální aktivací již nelze počítat. Pomalé komponenty dosvitu mají ale konstantní nenulovou hodnotu i při velmi nízkých teplotách. Bude tedy existovat další, teplotně nezávislý efekt ovlivňující rychlost odezvy.



Obrázek 1: Teplotní závislost intenzity zpožděné rekombinace. Puntíky jsou experimentální data, čáry představují fit modelu I_{DR} (viz. text) na experimentální data. Podle [2, 3].

Zpožděná rekombinace vzniklá termální aktivací se měří jako pomalá složka v dosvitu fotoluminiscence a vynáší se jako funkce integrálu intenzity na teplotě (obr. 1). Pro interpretaci této závislosti byl navržen model tepelné aktivace elektronů zohledňující roli pastí [2, 3].

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

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

Teplotní závislost daná předintegrálním faktorem je boltzmannovská a zastupuje část nosičů náboje, které jsou termálně aktivované. Toto je modulováno 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, což je v rozporu s experimentem. Nízkoteplotní složka zpožděné rekombinace se zdá být teplotně nezávislá [4]. Fit na obr. 1 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 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.

Podle toho byl navržen 1D model [5]. Z jeho výsledků vyplynulo, že kvantové tunelování mezi luminiscenčním centrem a pastí řádově prodlouží dosvitovou dobu, pro vzdálenost luminiscenčního centra a pasti kolem 15 Å vychází dosvitová doba v řádu 10^{-3} s. Ovšem fakt, že se jedná pouze o 1D model, způsobuje to, že tunelování je účinnější, neboť vlnová funkce se může rozplývat pouze po přímce. Proto se očekává, že 2D model bude pro podobné vzdálenosti poskytovat delší dosvitovou dobu.

Teorie/experiment

K řešení 2D modelu systému luminiscenčního centra a pasti byla použita upravená implementace programového balíku WavePacket v programu MatLab. Tento programový balík je založen na metodě DVR (Discrete Variable Representation), zvané též Pseudospektrální metoda [6]. DVR se používá pro výpočty propagace vlnových balíků, rychlostních konstant, pravděpodobností přechodů mezi stavy atd.

Při výpočtech spekter a maticových elementů se obvykle postupuje tak, že se funkce a operátory rozvedou do určité vybrané báze funkcí, počítají se integrály jakožto maticové elementy a řeší se lineární algebraický problém. Nejdůležitější výhodou metody DVR je, že silně zjednodušuje výpočet integrálů. Maticové elementy funkcí souřadnic se totiž vůbec nemusí počítat, protože maticová reprezentace těchto funkcí je diagonální a diagonální prvky jsou přímo hodnoty těchto funkcí.

DVR vychází z maticové reprezentace VBR (Variational Basis Representation). Při řešení Schroedingerovy rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

je vlnová funkce rozvedena do vybrané konečné n -rozměrné báze (ψ_1, \dots, ψ_n) .

$$\Psi(\{q\}) = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(\{q\}) \quad (3)$$

Koeficienty rozvoje c_i splňují rovnici

$$\mathbb{H}\vec{c} = E\vec{c}, \quad (4)$$

kde \mathbb{H} je $n \times n$ matice s elementy $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$ a $\vec{c} = (c_1, \dots, c_n)$.

Při konstrukci 1D DVR maticové reprezentace Hamiltoniánu se postupuje následovně. Vyberou se VBR bazové funkce $\psi_k(z)$, např. vlastní funkce harmonického oscilátoru nebo Legendreovy funkce, a v této bázi se diagonalizuje z . Vytvoří se maticová reprezentace potenciálu V jakožto diagonální matice, kde na diagonále jsou hodnoty $V(z_\alpha)$ a z_α jsou vlastní čísla maticové reprezentace z . DVR maticová reprezentace kinetické energie se získá transformací VBR reprezentace pomocí vlastních funkcí reprezentace z . V případě vícerozměrné DVR se používá DVR s direktním součinem.

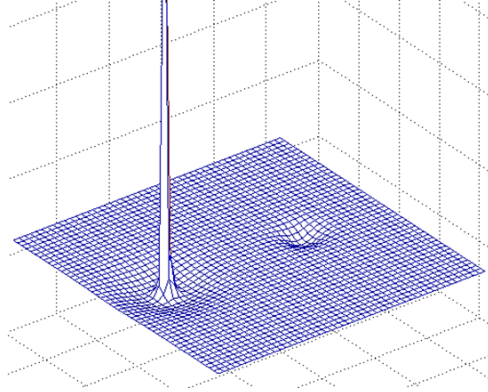
DVR bazové funkce jsou lineární kombinací VBR bazových funkcí vybraných tak, aby diagonalizovaly maticovou reprezentaci souřadnice. Narozdíl od VBR, bazové funkce DVR jsou spojené s vlastními čísly matice souřadnic (kvadraturními body mřížky) a jsou v nich lokalizované.

Je nutné zmínit, že DVR reprezentace Hamiltoniánu není unitárně ekvivalentní VBR reprezentaci, tedy jejich vlastní čísla nejsou stejná. Na tuto reprezentaci se lze dívat tak, že vznikla nahrazením maticové reprezentace součinu součinem maticových reprezentací. Rozdíly mezi VBR a DVR se smývají s rostoucí velikostí matic. Největší rozdíly jsou u stropu spektra, ale většina hodnot je vlastně správná.

Podle tvaru Hamiltoniánu je vhodné vybrat bazické funkce a jim odpovídající diskretizaci na mřížku. Nejpoužívanější jsou Fourierovská a polynomiální DVR. Fourierovská DVR jako bazové funkce používá planární vlny s periodou L a jim příslušející mřížka je ekvidistantní s celkovou velikostí L . Polynomiální DVR využívají různé typy polynomů jako jsou kulové funkce a jejich mřížky jsou složitější.

Výsledky/diskuze

Systém luminiscenčního centra a pasti je modelován následujícím způsobem. Luminiscenční centrum je modelováno záporným gaussovským píkem s odpudivou interakcí danou jako 1 lomeno kvadrát souřadnice a past je druhý záporný gaussovský pík (obr. 2).



Obrázek 2: Modelový potenciál systému luminiscenčního centra a pasti.

Tvar potenciálu je následující:

$$V(\vec{r}) = -\alpha e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} + \frac{\beta}{2r^2} - \gamma e^{-\frac{\|\vec{r}-\lambda\vec{z}\|^2}{r_1^2}}, \quad (5)$$

kde α je hloubka gaussovského píku luminiscenčního centra a r_0 určuje jeho šířku, β je síla odpudivé interakce luminiscenčního centra, γ je hloubka gaussovského píku pasti, r_1 udává jeho šířku, λ je vzdálenost pasti od luminiscenčního centra a \vec{z} je jednotkový vektor ve směru z .

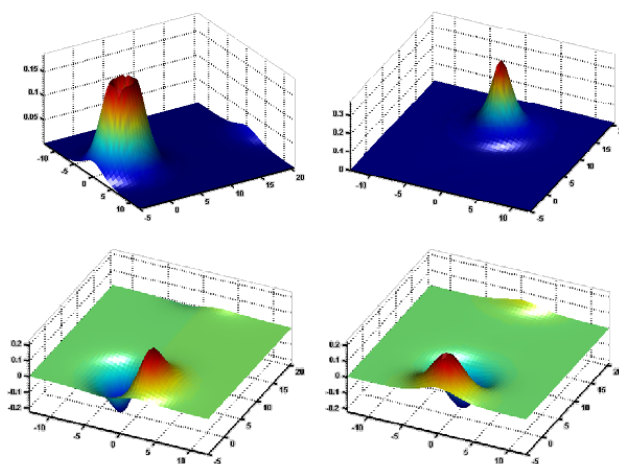
Aby výsledky odpovídaly realitě, výstupní parametry modelu by měly souhlasit s následujícím. Hladina základního stavu by od excitovaného stavu měla být vzdálena 3 až 4 eV, energie pasti musí být hlouběji než excitovaný stav, ale ne o více než cca 0.1 eV a dosvitovou dobu požadujeme v řádu jednotek milisekund.

Příklad vyhovujícího souboru vstupních a výstupních parametrů je v tabulce 1. Hodnoty v tabulce jsou v jednotkách BU – Bohrových poloměrech a E_h – Hartreeho energii. Mezi délkovými jednotkami platí 1 BU \doteq 0.529 Å. Můžeme říct, že jak vstupní, tak výstupní parametry odpovídají realitě. Pro vzdálenost luminiscenčního centra a pasti vychází pod 10 Å vychází dosvit v řádu ms, což je hodnota, ke které se předchází 1D model neměl šanci přiblížit.

Řešením daného systému jsou celkem 4 vázané stavy. Vlnové funkce náležející stavům základního a excitovaného stavu LC a pasti jsou na obrázku 3. Je vidět, že excitovaný stav LC je rozštěpen.

Tabulka 1: Vstupní a výstupní parametry modelu.

Počet bodů mřížky	n	48×48
Perioda	L	26 BU
Šířka LC	r_0	3.3 BU
Hloubka LC	α	$1 E_h$
Síla interakce LC	β	$1 E_h \cdot BU^2$
Vzdálenost pasti od LC	λ	13 BU
Šířka pasti	r_1	1.5 BU
Hloubka pasti	γ	0.776 BU
Energie základního stavu	$\Delta E = E_e - E_g $	3.11 eV
Energie pasti	$\Delta \varepsilon = E_e - E_t $	0.042 eV
Dosvitová doba	τ	2.18 ms



Obrázek 3: Vlnové funkce náležející základnímu a excitovanému stavu LC a pasti pro soubor parametrů z tabulky 1.

Závěr

Výkon scintilačních detektorů je degradován termální aktivací elektronů z excitovaného stavu luminiscenčního centra do vodivostního pásu, kde se může volně pohybovat a je opakovaně zachycován v pastech. Zdá se, že při nízkých teplotách by k tomuto jevu nemělo docházet, nicméně dlouhé komponenty dosvitu se pozorují i při velmi nízkých teplotách u mnoha materiálů. Tento jev lze vysvětlit kvantovým tunelováním mezi luminiscenčním centrem a pastí. Výsledky numerického modelu vytvořeného modifikací programového balíku WavePacket, který slouží k řešení vícerozměrné Schrödingerovy rovnice za použití metody DVR, ukazují pro realistické vstupní parametry řádové zpoždění luminiscenčního záření. Tím potvrzuje hypotézu o původu teplotně nezávislé složky dosvitu, tedy že může být důsledkem kvantového tunelování mezi luminiscenčním centrem a 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 $Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5:Ce^{3+}$ 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
- [6] J.C.Light, T.Carrington Jr., *Discrete variable representation and their utilization*, 2000, Advances in Chemical Physics 114, 263 – 310

Investigating Ammonia Diffusion and Reaction in Dye-Sensitized Polydimethylsiloxane Using Attenuated Total Reflection

Petr Levinský¹

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

Abstract

An optical fibre with sensitized PDMS cladding can be used as a gas sensor. Previous computer simulations of such system necessitated experimental investigation of diffusion coefficient (D) of ammonia and rate constant of the reaction (k). ATR measurements on thin layers lead to lower estimates of these parameters: $D > 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $k > 5 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ with more precise data in the text. Further experiments with different layer thickness and ammonia concentrations will provide improved accuracy.

Keywords: ATR; Polydimethylsiloxane; Diffusion; Rate constant; Ammonia sensing

Introduction

To many people, ammonia (NH_3) is known because of its pungent odour or as a household cleaning product. Its spectrum of use is, however, much broader. Millions of tonnes are produced annually to satisfy the needs of the fertilising, chemical and refrigeration industry as well as a wide range of other areas. The downside is its toxicity.

This work is a part of a larger project whose scope is the investigation of distributed ammonia sensing using an optical fibre and, ultimately, the development of a fully functional and commercially viable sensor.[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] The principle of the developed sensing method employs a chemo-optical transducer that reacts to the presence of ammonia by changing its optical properties. When the cladding of an optical fibre is doped with the transducer molecules, it can be interrogated with an optical pulse to tell if, where and how much ammonia is present.

The cornerstone of the experiment is the Attenuated Total Reflection (ATR) method which is used as a very sensitive probe into optical parameters of thin layers. In our case, we use it to investigate a layer of polydimethylsiloxane (PDMS) mimicking optical fibre cladding. We prepare such a layer using spin coating process and dope it with an ammonia-sensitive dye, followed by exposure to an NH_3/N_2 mixture. ATR measurements of this procedure give insight into the diffusion of ammonia and reaction with the dye, governed by the parameters D and k specific to the case of a PDMS matrix.

Theory/experiment

Attenuated Total Reflection

The ATR method is schematically depicted in figure 1. The plots show angular dependence of reflectivity of the inner surface of the glass prism. The leftmost situation shows classical total internal reflection. When coated with a thin layer of metal, collective oscillations of

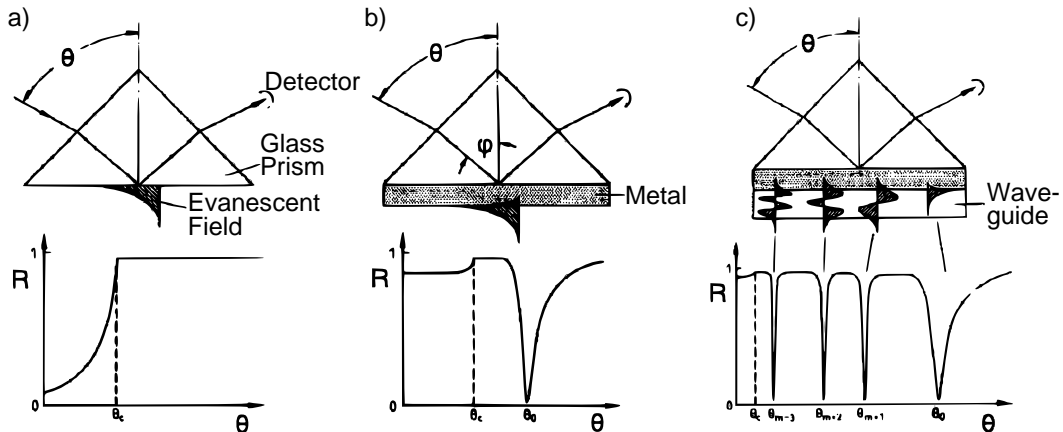


Figure 1: Total reflection (a) attenuated by a surface plasmon polariton mode (b) and dielectric layer guided modes (c). *After [8].*

electrons in the metal can be excited. This so called plasmon only arises when energy and momentum matching conditions are met and manifests itself as a dip in the reflectivity spectrum. The angular position of this minimum, where impinging photons resonantly couple with plasmons, is highly sensitive to parameters of the surrounding medium.

If we cover the gold layer with a waveguiding layer, we can also excite waveguiding modes in this layer. These will again manifest as dips in the spectrum, located at angular positions for which the energy and momentum matching conditions are met.

To measure the angular dependence, we use a 10 mW He-Ne laser at 632.8 nm. The reflected beam is registered by a silicon PIN diode. The signal is read by a Stanford Research Systems SRS830 lock-in amplifier. A computer is used to read the data and rotate a goniometer on which the sample is placed.

By matching the measured spectra with a theoretical fit, the parameters of the layers can be determined. For this we use transfer matrix formalism, which is basically a smart application of the Fresnel equations.

Sample Preparation

A thin gold layer was prepared on 1 mm thick glass substrate made of soda lime glass (refractive index of 1.522 at 632.8 nm) by means of physical vapour deposition. The deposition took place at a pressure of 5×10^{-4} Pa. First, the substrate was coated with several layers of titanium, then 99.99 % gold was deposited at the rate of 2 – 3 nm/s. The gold layer was determined to be 54 nm thick with permittivity of $\epsilon = -9.1 + 2.4i$.

The wave guiding layer was deposited by spin coating PDMS on the glass/gold substrate. The spin coater used is a model WS-650MZ-23NPP/lite manufactured by Laurell Technologies Corporation. A Makita MAC610 compressor is used to provide purge air for the spin coater.

PDMS was prepared from a commercial Sylgard 184 formulation manufactured by Dow Corning. Its two components, base and cure, were mixed with the recommended 10:1 ratio. To reduce viscosity, the mixture was diluted with n-heptane to form a 60 w% solution. After thorough mixing, filtering with a sintered glass filter and short degassing,

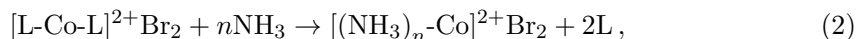
the solution was deposited on a freshly cleaned substrate and spun at 2000 rpm for 20 seconds. This was followed by curing and drying the polymer layer at 80 °C for 2 hours. The ATR spectrum of the layer (figure 2-left), was fitted to obtain the layer thickness $d = 11.3 \mu\text{m}$ and complex refractive index $n^* = n - ik = 1.4213 - 0.0005i$.

To get the sample to react to the presence of ammonia, the PDMS layer was first sensitized with an organometallic dye $[\text{L-Co-L}]\text{Br}_2$. L represents a ligand and this symbol will henceforth represent the one we used: 5-(4-(dioctylamino)phenylimino) quinolin-8-one. To sensitize the sample, it was soaked in a 0.16 mM solution of the dye in a 1:1-by-weight mixture of isopropanol and n-heptane. The dye was left to diffuse into the polymer layer for 16 hours, after which the solution was removed.

When the sensitized layer is exposed to ammonia, the NH_3 molecules undergo concurrent diffusion into the layer according to Fick's second law and reaction with the dye that is described by reaction kinetics. Fick's second law is represented by the following equation:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

where c is the concentration of diffusing molecules, t time, D diffusion coefficient and x the space coordinate. The ammonia-dye reaction is described chemically as



where n depends on the type of coordination bond of Co and was estimated using [9, §26.3.3] to be around 5. In the simplest case, this process can be mathematically represented by a second order reaction

$$\frac{d[\text{L-Me-L}]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -k[\text{L-Me-L}][\text{NH}_3], \quad (3)$$

where $[\]$ denotes concentration of the dye and ammonia and k the rate constant of the reaction. This diffusion-reaction process is modelled using finite difference method to solve the partial differential equations that govern it.

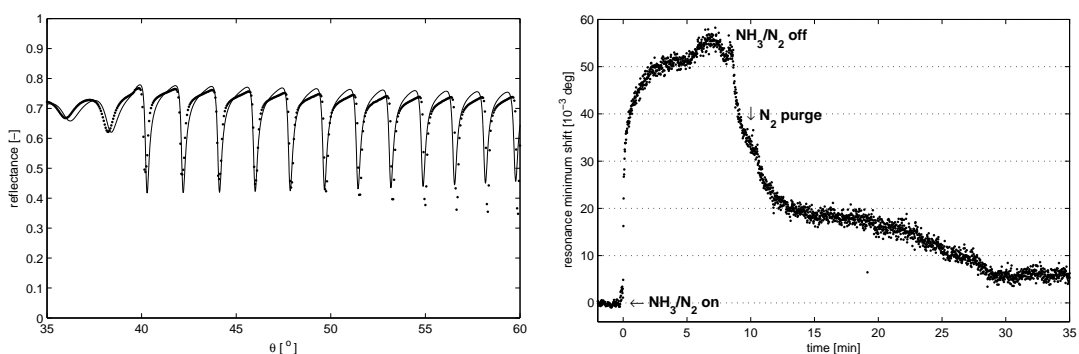


Figure 2: Left: TM polarization ATR spectrum of the PDMS layer. Right: Resonance minimum shift upon exposing the sensitized layer to ammonia.

Results/Discussion

Figure 2-right shows how the angular position of a resonance minimum located around $\theta = 61.4^\circ$ changed upon exposing the sensitized PDMS layer to a 5000 ppmw mixture of ammonia in nitrogen. The data was obtained by setting the angle in such a way that the working point would lie in the middle of a lower-angle slope of a resonance minimum. Exposure to ammonia caused a shift of the minimum which, with a fixed angle θ of the goniometer, manifested as a change of reflected intensity R . Using the local derivation of $R(\theta)$, this change was then converted into the actual angular shift of the minimum.

We see that the chemical reaction had the effect of shifting the resonance towards larger angles, meaning that the refractive index *increased*. The magnitude of this shift was determined to be $\Delta n = 10^{-3}$. We know that the reaction shifts the absorption maximum of the dye towards lower wavelengths. The observed increase of n therefore implies that we are located within the anomalous-dispersion part of the spectrum.

To study the dynamics of the experiment, it was assumed that the change of the refractive index (i.e. the ATR shift) of the PDMS layer is directly proportional to the amount of dye that has reacted. We further assumed that all the dye would eventually react. Therefore, relating the temporal progress of the measured shift to the evolution of dye concentration obtained from diffusion-reaction modelling yielded the desired parameters.

We started by assessing the lowest limit of D and k . For this we considered two extreme cases in which only one of the two parameters would determine the dynamics of the process. In the first case, we neglected the reaction and only looked at pure diffusion of ammonia. Saturation of the layer with gas molecules must happen with a rate at least as fast as that of the measurement. We let the gas numerically diffuse into an 11 μm layer and monitored the concentration that had diffused inside. We have determined that the diffusion coefficient must be *at least* $D = 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the diffusion to occur fast enough to match the observed speed. With the reaction included, the diffusion coefficient will be higher to compensate for the free ammonia molecules “lost” in the reaction. Figure 3 compares this simulated case to the measurement.¹ The curve in figure 3 had to be adjusted by disregarding the first 3 seconds of the diffusion-reaction and thus differs from the measured one (fig. 2-right) by some 18×10^{-3} deg. This is due to the influence of ammonia on a non-sensitized PDMS layer that has to be taken into account.[6]

For the second extreme case, the value of D was said to be infinite. Therefore the gas diffuses so fast that it instantly makes its way through the entire layer and keeps it fully saturated at all times, replenishing the molecules “lost” in the reaction with the dye. This case actually does not require simulations and can be solved analytically very easily. With the concentration of ammonia c_a being constant, the second-order reaction 3 becomes a pseudo-first-order reaction: $c_d(t) = c_d(0) \exp(-kc_a t)$ – an exponential decay with the time constant being $\tau = 1/kc_a$. The time constant of the measured decay is around 25 – 50 s (the measured curve is only approximately exponential, so we have τ that is only approximately well-defined). We are aiming for a lower estimate, so we use the more conservative value and arrive to $k > 5 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

To investigate the synergistic effect of D and k , we returned back to simulations. To collect the results, we created table 1 with orders of magnitude of D along one side and

¹We note that the mismatch between the curves is not a fault, but a feature. We are setting the lower/upper limit of the value, therefore it must under/overestimate the real speed.

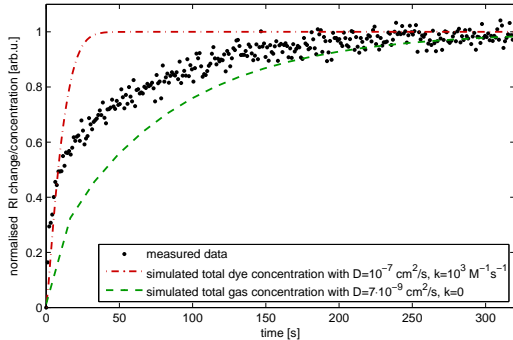


Figure 3: Diffusion-reaction simulations to match the measured the time course.

$D \setminus k$	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4
10^{-9}	-	-	-	-	-
10^{-8}	-	-	\checkmark_-	\checkmark_+	+
10^{-7}	-	-	\checkmark	+	+
10^{-6}	-	\checkmark_-	\checkmark	+	+
10^{-5}	-	\checkmark_-	\checkmark	+	+

Table 1: Simulated reaction speed compared to the experiment. D in cm^2/s , k in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

k along the other and tested the compatibility of different simulated D - k pairs with the measured result. When the pair of parameters gave an overall reaction that was too slow, a “-” sign was put in the corresponding cell, when too fast, a “+” sign. Reactions similar to the experiment were marked with \checkmark . Since the tested parameters were stepped by orders of magnitude, we also use intermediate signs \checkmark_- and \checkmark_+ for simulations that were much faster or slower, but not by *too* much.

Further experiments with thicker and thinner layers and different concentrations of ammonia and/or dye are needed to 1) determine which of the two branches of the *compatibility graph* 1 corresponds to reality and 2) to get more accurate values of D and k .

Our previous works [4, 5] concluded that both values k and D were most probably underestimated and fuelled the need for this thesis. These claims have been justified, as both values were shown to be larger than the initial ones. k was defined in another way there, so it cannot be compared directly, but the new value is at least one order of magnitude larger. As for the diffusion coefficient, the previous value $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ was taken from [2]. Our value $D > 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ is therefore an increase by an order of magnitude or more.

Molecular dynamics simulation of the diffusion of an NH_3 molecule in a crosslinked PDMS matrix [7] yielded the value of $1.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. This is a value allowed by our experiment, but would suggest that the diffusion is happening very quickly and it is the chemical reaction that is the limiting factor. Measuring a value of this magnitude would be a tricky task for we would have to prolong the time it takes for the gas to diffuse throughout the whole layer as much as possible. The only way to achieve that would be by using a thicker layer; the limiting value is around $40 \mu\text{m}$ for the used polymer and wavelength. For larger thickness, the layer supports so many modes that the dips in the spectrum blend together.

The first experiment that should be done would include very high concentration of ammonia; or alternatively lower concentration of the dye, since it is their ratio that determines the reaction speed. For the ratio high enough, the reaction time scale becomes negligible compared to the diffusion time scale and we measure the signature of the diffusion process. Simulations show that increasing the ratio by one order of magnitude should be enough.

An opposite test would be based on a low ratio (i.e. less ammonia) to slow the reaction down. The diffusion would now be happening much faster than the reaction and we would measure the reaction signature. This setup would have to be supplemented by lowering the thickness of the layer. The diffusing free gas molecules are “lost” in the reaction, so a thin layer is necessary to make sure that the gas diffuses uniformly through the whole layer faster than it is being trapped.

For $D = 10^{-6}$ cm²/s, a 10 μm layer saturates within one second, which makes extracting any dynamics data with our measurement setup *very* difficult. Diffusion is governed by a square of distance, as can be seen from the units of D . Therefore, increasing the layer thickness to 40 μm increases the saturation time to a nicely measurable time scale: 15 – 20 s. For $D = 10^{-5}$ cm²/s, the saturation occurs within 1.5 seconds, which places this value of diffusivity at the very limit of this experimental setup.

Conclusions

An 11 μm PDMS layer sensitized with an organometallic dye was used to visualize the diffusion of ammonia and its reaction with the dye. Analysis and simulations set the lower estimates to be $D > 7 \times 10^{-9}$ cm²/s for the diffusion coefficient of ammonia and $k > 5 \times 10^1$ M⁻¹s⁻¹ for the rate constant for the processes taking place in a PDMS matrix. Further constraints have been put on the two values and are displayed in table 1. In previous works [4, 5] we suggested that the values should be higher than it was thought, so these assumptions have been confirmed. The results are also in accordance with molecular dynamics simulations.[7]

We also described rather straightforward future experiments with different layer thickness and ammonia concentration. These will specify which of the two processes plays a greater role and determine more accurate values of D and k .

References

- [1] L. Kalvoda, J. Aubrecht, R. Klepáček: *Fiber Optic Detection of Ammonia Gas*. Acta Polytechnica Vol. **46(2)**, 41-46 (2006).
- [2] O. Sýkora: *Distribuovaná detekce plynů na bázi optických vláken*. [Distributed Gas Detection Based on Optical Fibers]. MSc thesis. Czech Technical University, Prague, 2008.
- [3] J. Aubrecht: *Plynové senzory na bázi optických vláken* [Gas Sensors Based on Optical Fibres]. Diss. thesis. Czech Technical University, Prague, 2013.
- [4] P. Levinský: *Počítačové simulace distribuované detekce plynů pomocí optického vlákna* [Computer Simulations of Distributed Gas Detection Using Optical Fibers]. BSc thesis. Czech Technical University, Prague, 2010.
- [5] P. Levinský: *Distribuovaná detekce plynů na bázi optických vláken* [Distributed Gas Detection Based on Optical Fibers]. Research project. Czech Technical University, Prague, 2011.

- [6] P. Levinský: *Interaction of NH₃/N₂ Mixtures with a PDMS-Based Chemo-Optic Transducer Layer*. MSc thesis. Czech Technical University, Prague, 2014.
- [7] J. Fojtíková: *Simulace procesu difuze plynu v polymerní matrici* [Simulation of Gas Diffusion Processes in Polymer Matrix]. MSc thesis. Czech Technical University, Prague, 2013.
- [8] W. Knoll: *Optical Characterization of Organic Thin Films and Interfaces with Evanescent Waves*. MRS Bulletin Vol. **16**, Issue 7, pp. 29–39 (1991).
- [9] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN 0-7506-3365-4.

I would like to thank doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., for his supervision and guidance.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14.

Studium reálné struktury laserem opracovaných ocelí

Karel Trojan^{1,a}, Kamil Kolařík^{2,b}, Jiří Čapek^{3,c}, Jiří Sís^{4,d}, Ondřej Řídký^{5,e},
Lukáš Zuzánek^{6,f}, Nikolaj Ganev^{7,g}

^{1,2,3,7}Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze;
Trojanova 13, 120 00 Praha 2

⁴SVÚM, a.s., Tovární 2053, 250 88 Čelákovice

^{5,6} Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, TU v Liberci; Studentská 1402/2,
461 17 Liberec 1

^atrojaka2@fjfi.cvut.cz, ^bkamil.kolarik@email.cz, ^ccapekjr@fjfi.cvut.cz, ^dsis@svum.cz,
^eondrej.ridky@seznam.cz, ^flukas.zuzanek@seznam.cz, ^gnikolaj.ganev@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Tento článek prezentuje výsledky mého výzkumného úkolu, ve kterém jsem se spolu s kolegy zabýval problematikou laserového opracování ocelí a následně jejich rentgenografickým difrakčním a metalografickým studiem. V textu jsou obsaženy především výsledky experimentální části práce, kde se zaměřuji na studium velikosti krystalitů, změny zbytkových napětí, výskyt martenzitu a tvrdost materiálu po laserovém svařování. Výsledků bude využito v praxi, např. při laserovém svařování v dopravním strojírenském průmyslu.

Klíčová slova: laserové svařování, ocelové desky S355J2, rentgenová tenzometrie, zbytková napětí, tvrdost

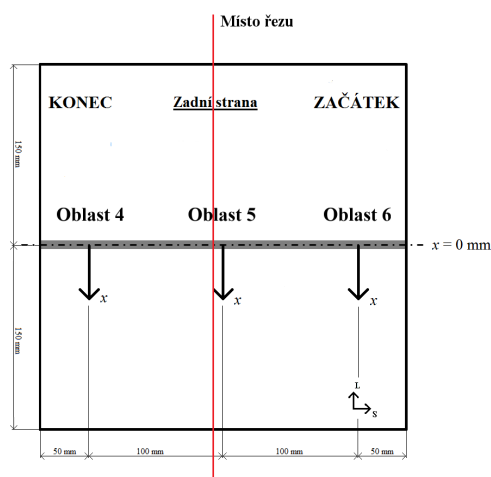
Úvod

Od události v roce 1943, kdy došlo k náhlému nečekanému rozlomení trupu nové nákladní lodi SS Shenectady, typ Liberty, jsou při svařování pečlivě sledovány hodnoty zbytkových napětí a tvrdosti svarů [1]. Při vývoji nového technologického procesu svařování je nutné zajistit, aby z důvodu výskytu tvrdých, ale křehkých fází železa, kvůli velké napjatosti materiálu a tranzitnímu chování feritických ocelí nedocházelo ke křehkým lomům oceli. Zbytková napětí jsou klíčovým parametrem, který dává indicie o chování svarů při dynamickém zatěžování během provozu. Avšak zejména v případě svarů a jejich blízkého okolí (tepelně ovlivněné zóny) platí, že zbytková napětí zjištěná z tenké povrchové vrstvy u velmi tlustých svařenců nedávají zcela úplné informace o chování celého svaru. Proto v ideálním případě by měla být zjištěna mapa zbytkových napětí v rovině kolmé ke svaru, abychom mohli zhodnotit vliv jednotlivých technologických podmínek na reálnou strukturu opracované oceli a odhadnout tak mechanické chování výrobku v praxi. K tomuto můžeme využít například neutronovou difrakci, metodu kontur anebo právě rentgenovou difrakci.

Experimentální vzorek a jeho příprava

Měření experimentálních dat proběhlo v Laboratoři strukturní rentgenografie na KIPL FJFI ČVUT, v Laboratoři aplikované strukturní rentgenografie na TU Liberec a v laboratořích SVÚM a.s. v Praze.

Měření bylo provedeno na svaru vzniklém oboustranným dvouprůchodovým svařením dvou desek z oceli S355J2+N o tloušťce 20 mm, délce 300 mm a šířce 150 mm s použitím přídavného drátu a ochranného plynu. Tím vznikla deska o rozměrech 300 mm x 300 mm x 20 mm, viz obrázek 1. Při prvním kroku proběhlo svaření tupé části spoje, z každé strany byl vyhotoven průvar 7 mm. Byl použit diodový, vláknem vedený laser se

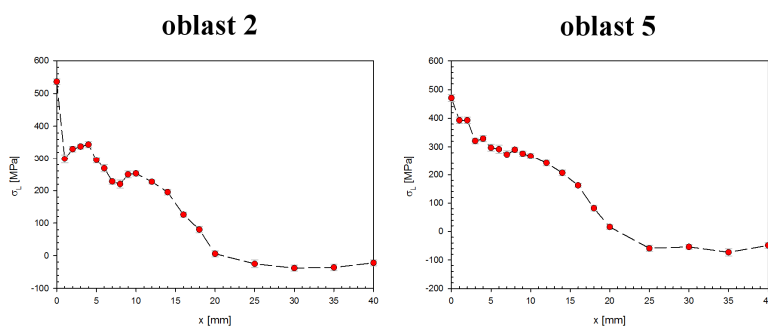


Obrázek 1 Schéma svařované desky s vyznačenými oblastmi 4 až 6 (oblasti 1 až 3 na opačné straně desky), naznačenými směry L a S , vzdáleností x od osy svaru a místem řezu

povrchových zbytkových napětí v závislosti na vzdálenosti od osy svaru v jednotlivých oblastech v obou směrech. Vysoká zbytková tahová napětí jsme zaznamenali především v bezprostředním okolí samotného svaru, viz obrázek 2. Tato napětí přesahují mez kluzu dané oceli, což by mohlo signalizovat nebezpečný výskyt pevného, ale křehkého martenzitu. Pro charakterizaci laserového svaru u takto tlustých součástí je potřeba znát kupříkladu průběh zbytkových napětí i uvnitř součástí, např. v kořeni svaru a jeho okolí. Tak lépe dokážeme předpovědět chování svaru při cyklickém namáhání, které simuluje reálné podmínky.

svařovacím výkonem 5500 W, rychlostí svařování 0,5 m/min a průtokem inertního ochranného plynu argonu 18 l/min. Při druhém kroku proběhlo vyplnění úkosů pomocí přídavného drátu EN ISO 14341-A-G3Si1, kdy byl použit stejný laser se svařovacím výkonem 1200 W, rychlostí svařování 1 m/min. Drát byl přidáván rychlostí 1 m/min. Oboustranný úkos měl velikost $15^\circ \times 3$ mm. Drát G3Si1 je určený pro svařování jemnozrnných a nelegovaných konstrukčních ocelí s pevností do 530 MPa [2]. Takto tlustou desku nelze svařit najednou ani konvenční metodou, například metoda MIG (metoda obloukového svařování tavící se elektrodou v ochranné atmosféře) dosahuje maximálního průvaru 8 mm [3].

Na povrchu svařené desky byly analyzovány oblasti označené na obrázku 1 čísly 1 až 6 a to vždy ve dvou směrech L a S (čísla 1-3 jsou na přední straně desky a čísla 4-6 jsou na zadní straně). Nejprve byla změřena pomocí rentgenografické metody $\sin^2 \psi$ distribuce

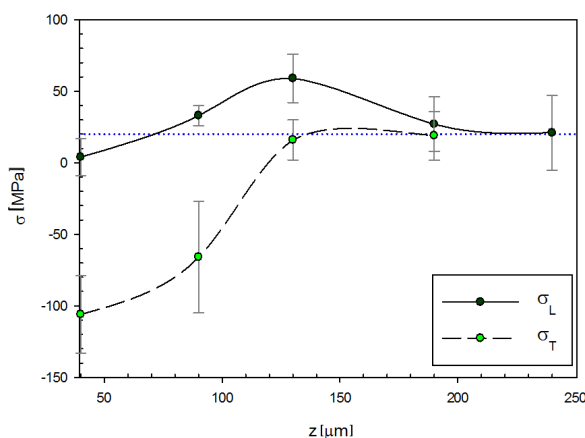


Obrázek 2 Průběh zbytkových napětí na povrchu ve směru L pro oblasti 2 a 5

Z tohoto důvodu byl experimentální vzorek (svařená deska) pomocí metalografické pily rozříznut kolmo na svar blízkosti oblasti 2, viz obrázek 1. Tento krok umožnil proměřit jednotlivé parametry reálné struktury uvnitř svaru a v jeho okolí (teplně ovlivněné zóny), a tak získat mapu jednotlivých sledovaných parametrů. Měření bylo provedeno do vzdálenosti 40 mm od osy svaru po celé tloušťce desky, viz obrázek 3.



Obrázek 3 Fotografie kolmého řezu na svar, viz obrázek 1, s vyznačenými osami x, y, směry měření L , T a s určením oblastí 2 a 5. Modrý obdélník znázorňuje analyzovanou oblast.



Obrázek 4 Průběh zbytkových napětí v závislosti na odleštěné vrstvě z řezné plochy po rozdělení vzorku metalografickou pilou. Měřená oblast byla mimo teplotně ovlivněnou zónu svaru, vznikl kroužek na obrázku 3.

Deska byla za intenzivního chlazení rozříznuta metalografickou pilou, za účelem minimalizace změn reálné struktury. I tak byl povrch značně ovlivněn silnou plastickou deformací. Aby bylo možné zjistit podpovrchový průběh zbytkových napětí vzniklých po rozdělení vzorku v plasticky deformované vrstvě řezné plochy, bylo třeba postupným bezsilovým elektrochemickým působením ovlivněnou vrstvu odstranit. Bylo zjištěno, že k tomu je potřeba odleštit bezsilově minimálně 200 mikrometrů. Zbytková napětí se v základním materiálu v obou směrech L a T ustálila, viz obrázek 4.

Použité analytické metody

Rentgenografická metoda $\sin^2 \psi$ pro určení zbytkových napětí

Na základě výsledků znázorněných na obrázku 4 byla za účelem potlačení superpozice zbytkových napětí vzniklých po svařování a po řezání z celé analyzované oblasti, vyznačené modrým obdélníkem, viz obrázek 3, bezsilově elektrochemicky odebrána vrstva o tloušťce 250 mikrometrů. Síť rozložení zvolených měřených bodů uvnitř oblasti byla následující. Do vzdálenosti 20 mm byl zvolen krok jeden milimetr na ose x i na ose y. Od vzdálenosti 20 mm byl zvolen krok po dvou milimetrech. Celkem tedy bylo analyzováno 979 měřených bodů a dle požadavku průmyslového partnera na základě dalších materiálových zkoušek (např. tahová zkouška dle normy ČSN ISO 4136 a zk. rázem v ohybu dle ČSN ISO 148-1) budou dále prezentovány výsledky měření pouze ve směru L .

Difrakční měření bylo prováděno za použití difraktometru PROTO iXRD COMBO v uspořádání ω -goniometru se zářením rentgenky s chromovou anodou při napětí 20 kV a proudu 5 mA. Byly analyzovány roviny $\{211\}$ α -Fe, kterým při použitím záření $\text{CrK}\alpha$

odpovídá difrakční maximum $2\theta \approx 156^\circ$. Difraktované záření bylo zaznamenáno dvěma lineárními detektory umístěnými na obou stranách kolimátoru.

Určení hodnot makroskopických zbytkových napětí σ_L a makroskopických smykových zbytkových napětí τ_L proběhlo za pomoci softwaru XRD Win2000, kdy pro přepočítání deformací na napětí pomocí zobecněného Hookova zákona byly použity rentgenografické elastické konstanty $s_1 = -1,25 \text{ TPa}^{-1}$ a $\frac{1}{2}s_2 = 5,76 \text{ TPa}^{-1}$ [4]. Bylo počítáno s hodnotou difrakčního úhlu rovin $\{211\}$ α -Fe nenapjatého materiálu $156,4^\circ$ 2θ , dle příslušné databáze softwaru XDR Win2000. Difrakční úhel roviny $\{211\}$ α -Fe byl stanoven jako těžiště difraktovaného dubletu $\text{CrK}\alpha$ na mřížkových rovinách $\{211\}$ α -Fe. Experimentální chyba uvedená u jednotlivých naměřených hodnot je směrodatnou odchylkou dle algoritmu výpočtu zbytkových napětí metodou $\sin^2\psi$ při zohlednění ψ -rozštěpení.

Ze získaných difrakčních dat byl vyhodnocen také parametr FWHM difrakční linie $\{211\}$ α -Fe (z anglického *Full Width at Half Maximum*, tedy šířka difrakční linie $\{211\}$ α -Fe v polovině maximální intenzity).

Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Pro tato měření byla použita druhá část vzorku po jeho rozdělení pomocí metalografické pily. Analyzovaná řezná plocha byla před vlastním měřením metalograficky broušena a leštěna dle normy EN ISO 6507. Na vzniklé ploše byla provedena měření ve více než 700 místech. Byla analyzována oblast svaru po celé tloušťce svařené desky do vzdálenosti přibližně 18 mm od osy svaru na jednu stranu, na druhou přibližně do vzdálenosti 10 mm. Krok měření mezi jednotlivými vtisky činil pro celou analyzovanou oblast 0,8 mm.

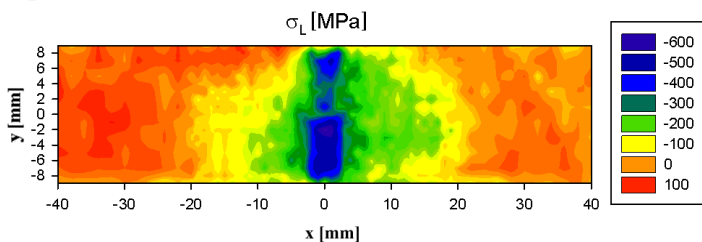
Ke zkoušce tvrdosti byl použit zkušební tvrdoměr Vickers Limited HTM, kde jako indentor slouží diamantový čtyřboký jehlan o vrcholovém úhlu 136° . Zatížení během experimentu bylo konstantní 98,07 N po dobu třinácti sekund. Výsledná tvrdost jednotlivých částí se vypočítala pomocí vztahu (1), kde d je aritmetický průměr úhlopříček vtisku dosazený v milimetrech a F je hodnota zatížení dosazená v newtonech.

$$HV = \frac{0,1891 F}{d^2} \quad (1)$$

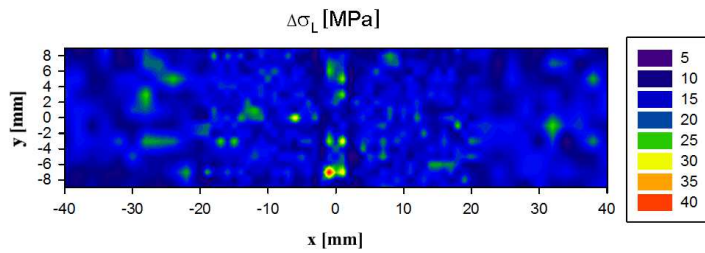
Norma ČSN EN ISO 15614-1 udává maximální přípustné hodnoty tvrdosti HV10 svaru. Pro námi zkoumanou ocel S355J2 je maximální přípustná hodnota 380 HV.

Výsledky

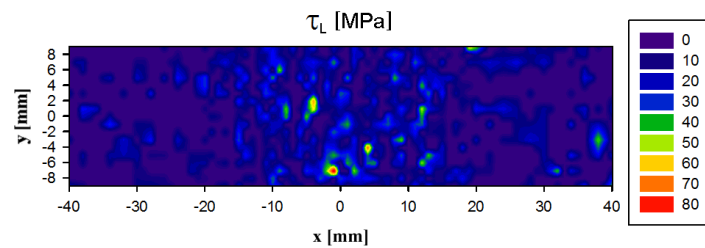
Na obrázku 5 až 8 jsou graficky znázorněny 2D mapy rozložení normálových a smykových zbytkových napětí na kolmém řezu svařených desek získané rentgenografickou tenzometrickou metodou $\sin^2\psi$. Obrázek 7 znázorňuje výslednou mapu zbytkových smykových napětí ve směru L s chybou uvedenou na obrázku 8, kdy v obou případech jsou uvedeny pouze hodnoty pro body, kde chyba nepřesahovala absolutní velikost smykového napětí. Na obrázku 9 je zaznamenána závislost parametru FWHM, kde směrodatná odchylka levého a pravého detektoru od průměrné hodnoty dosahuje $0,051^\circ$ 2θ .



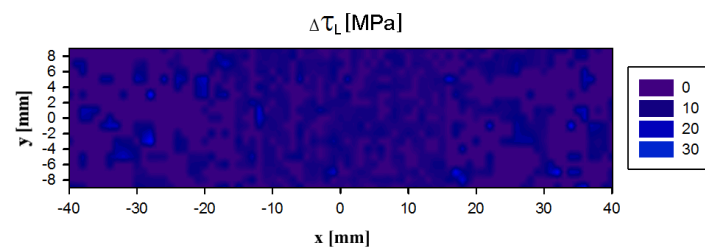
Obrázek 5 Výsledná mapa zbytkových napětí ve směru L



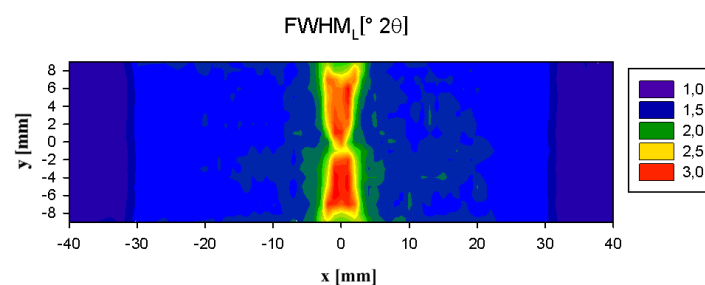
Obrázek 6 Výsledná mapa chyb zbytkových napětí ve směru L



Obrázek 7 Výsledná mapa smykových zbytkových napětí ve směru L



Obrázek 8 Výsledná mapa chyb smykových zbytkových napětí ve směru L

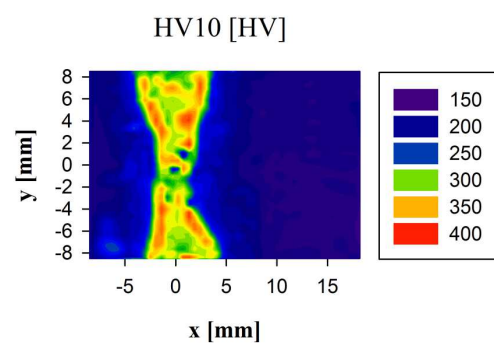


Obrázek 9 Výsledná mapa parametru FWHM ve směru L

Na obrázku 10 jsou graficky uvedeny výsledky zkoušky tvrdosti dle Vickerse. Průměrná vypočtená chyba nepřímého měření při stanovení chyby odečtu délky úhlopříčky jeden mikrometr je přibližně 1,1 HV. U výpočtu tvrdosti základního materiálu chyba nepřímého měření nedosahuje hodnoty 1 HV, pro výpočet tvrdosti nad 300 HV chyba narůstá řádově na jednotky HV. Normou požadovanou hodnotu přesahuje pouze jeden bod [1,088; 4,241] mm s hodnotou 384 ± 3 HV.

Diskuse

Na obrázku 5 je zobrazen průběh zbytkových napětí v požadovaném směru L . V základním materiálu vzdáleném více než 30 mm od svaru je dobře viditelné malé tahové napětí. Zatímco uprostřed, tedy v místě svaru, je relativně velké tlakové napětí. Tyto hodnoty parametrů jsou



Obrázek 10 Výsledná mapa tvrdosti

pro svar příznivé, neboť pak k případnému lomu dojde v základním materiálu, nikoli ve svaru. Je známo, že tlakově předpjatý materiál je více odolný vůči šíření trhlin při dynamickém namáhání. Na stejném obrázku lze pozorovat tvar svaru i s úkosy. Je patrné, že zelená oblast (tlak přibližně 200 MPa) vpravo od osy svaru je větší. To je způsobeno tím, že laserový paprsek se v tomto místě nepohyboval přímo po ose svaru. Tento fakt byl potvrzen fotografií svaru z optického mikroskopu, viz obrázek 11 vpravo.

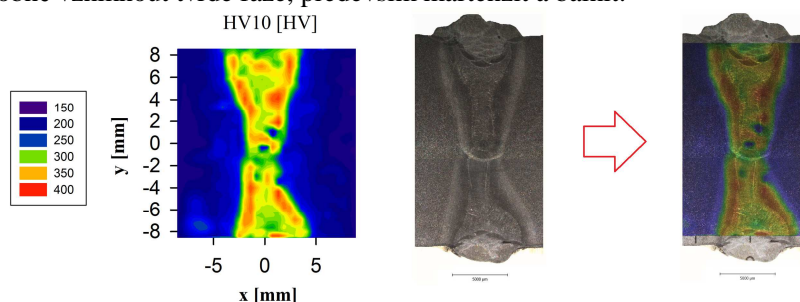
Při studiu obrázku 5 se nabízí otázka, proč jsou v horní části, tedy v oblasti 5, menší tlaková zbytková napětí. Zvýšení tlakové napjatosti v horní části svarového spoje je způsobeno předehtáním materiálu v horní části svaru (tedy v oblasti 5) během prvního kroku svařování tupé části oblasti 2.

Při porovnání těchto výsledků s průběhem zbytkových napětí na povrchu (viz obrázek 2) dojdeme k závěru, že ze získaných hodnot povrchových zbytkových napětí u svařených tlustých dílů není možné usuzovat, jaký bude průběh zbytkových napětí uvnitř vlastního spoje.

Obrázek 7 ukazuje průběh smykových zbytkových napětí v požadovaném směru L , kdy maximum je pozorovatelné ve spodní části svaru. Smyková napětí se mohou projevovat hlavně u tenkých laserem svařených desk, kde způsobují zkroucení svařence, především v případech, kdy jsou desky svařeny jen z jedné strany. Je to vidět z našich dalších měření tenčích laserem svařených desk, jejichž deformace obvykle přesahují jeden stupeň. Naopak změna tvaru analyzované desky z tohoto výzkumného úkolu nepřesahuje deset úhlových minut. Obecně je tedy možné konstatovat, že hodnota smykového zbytkového napětí je nízká a sledované makroskopické vlastnosti svaru nijak významně neovlivňuje.

Obrázek 9 znázorňuje 2D rozložení parametru *Full Width at Half Maximum* difrakční linie $\{211\}$ α -Fe ve směru L . S rostoucí hodnotou pološifky jsou krystality v ozářeném objemu menší, ale obecně vyšší hodnota pološifky může být také zapříčiněna vznikem tetragonálního martenzitu, který má nízkou hodnotu parametru tetragonality, tj. malý poměr c/a . Vliv na hodnotu pološifky má však také tzv. mikronapětí, které bude diskutováno později. Nejvyšší hodnoty pološifky jsou v dolní části svaru, podobně jako tomu je u zbytkových napětí. Tento fakt je způsoben předehtáním materiálu v horní části svaru, tedy v oblasti 5, během prvního kroku svařování tupé části desek oblasti 2.

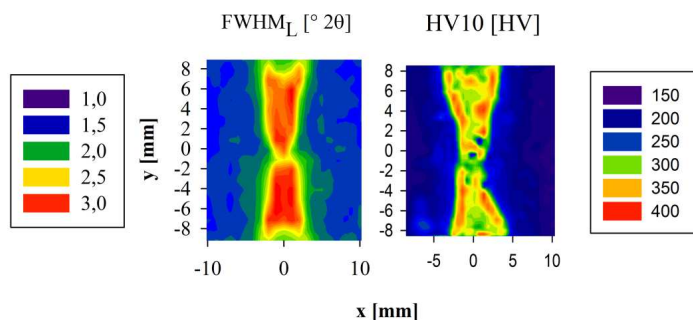
Na obrázku 11 je srovnání mapy tvrdosti s metalografickým výbrusem. Modře zobrazené oblasti s přibližnou tvrdostí 200 HV na hranici svařeného kovu jsou nejspíše způsobeny pórovitostí lokalizovanou pod povrchem výbrusu na přechodu s tepelně ovlivněnou oblastí. Lze porovnat, že nejvyšší tvrdost dosahuje svar na již zmiňovaném přechodu svařeného kovu v tepelně ovlivněnou zónu. Zde je možné vysvětlit, že ochlazování je v místě přechodu nejrychlejší v důsledku přestupu tepla do základního materiálu. Tímto mohly v dané oblasti pravděpodobně vzniknout tvrdé fáze, především martenzit a bainit.



Obrázek 11 Srovnání mapy tvrdosti HV10 s metalografickým výbrusem

Obrázek 12 znázorňuje srovnání mapy tvrdosti s mapou parametru FWHM ve směru L . V horní a spodní části svaru, kde byl použit přídavný materiál, dochází k poklesu tvrdosti a také k poklesu hodnoty FWHM. Přesto jsou, jak už bylo zmíněno, krystality přidaného materiálu

jemnější. Tento efekt je nejspíše způsoben poklesem mikronapětí a předpokládaným nižším výskytem tvrdých fází, především martenzitu a bainitu. Jako mikronapětí jsou označována zbytková napětí II. druhu, charakterizující fluktuaci napětí v objemech jednotlivých krystalitů. Zmíněná mikronapětí vznikají také při objemově omezené transformaci austenitu na martenzit, případně bainit.



Obrázek 12 Srovnání mapy tvrdosti a mapy parametru FWHM ve směru L

Závěr

Byly zkoumány desky svařeny pomocí oboustranného laserového svařování s využitím přídavného drátu. Výsledná distribuce zbytkových napětí byla analyzována pomocí rentgenografické difrakční metody. Získané 2D mapy zbytkových napětí z řezu kolmého na svar ukazují, že hodnoty zbytkových tlakových napětí v oblasti svaru ve směru k němu kolmém jsou vyšší než -500 MPa. V tepelně ovlivněné zóně jsou dané hodnoty tlakové ca -200 MPa. Tato měření prokázala nezbytnost podpovrchových měření zbytkových napětí u tlustých laserem svařovaných desek, kdy hodnoty zbytkových napětí získané rtg analýzou povrchu jsou tahové a nedávají nám kompletní představu o možném chování takového svařence. Na základě dalších testů, jako je tahová zkouška a zkouška rázem v ohybu bylo zjištěno, že právě zjištěná tlaková zbytková napětí uvnitř svařence hrají významnou roli při tvorbě lomu, který v tomto případě vznikl v základním materiálu a ne ve vlastním svaru nebo na rozhraní tepelně ovlivněné oblasti, jako je tomu v mnoha případech svařenců, jež byly svařeny laserem bez přídavného materiálu. V dalším výzkumu se zaměříme na přímé zjišťování výskytu tvrdých fází ve svaru. Především Rietveldova analýza by mohla potvrdit výskyt zbytkového martenzitu.

Reference

- [1] Paker, E. R. *Brittle Behaviour of Engineering structures*, New York: Wiley, 1957.
- [2] Fürbacher, I. *Lexikon ocelí: Materiálové listy se zahraničními ekvivalenty*. Praha: Dashöfer, 2006. ISBN 80-86897-12-5.
- [3] READY, J. F. – FARSON, D. F., [editor]. *LIA Handbook of Laser Materials Processing*. Toledo, Ohio: Laser Institute of America: Magnolia Publishing, 2001. 715 s. ISBN 0-912035-15-3.
- [4] Hauk, V.M. – Macherlauch, E. *Advanced in X-ray Analysis*. 1983. 81-99 s.

Tento výzkum byl proveden v rámci výzkumného projektu TA02011004 agentury TAČR.

Tato práce byla podpořena Studentskou grantovou soutěží ČVUT v Praze,

grant č. SGS13/219/OHK4/3T/14.

Optimalizace parametrů pro řešení fázového problému metodou S-SAD

Jan Stránský^{1,2}, Jan Dohnálek^{2,3}

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

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

³Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i.

Abstrakt

Řešení fázového problému v proteinové krystalografii je znesnadněno malými rozdíly mezi intenzitami Friedelových párů na úrovni chyby měření. Pečlivé měření a zpracování dat je tedy klíčové. Řešení fázového problému obvykle probíhá v programech, které jsou silně závislé na vstupních parametrech zadaných uživatelem. Byla testována sada programů SHELXC/D/E. V hraničních případech výchozí parametry nevedou k řešení. Systematická analýza vede k řešení fázového problému a naznačuje postupy pro rychlejší nalezení optimálních hodnot.

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

Úvod

V současnosti používané metody rentgenové strukturní analýzy nejsou fázově citlivé. Pro určení neznámé struktury zkoumané látky je tak potřeba navrhnout vhodný experiment a chybějící informace dopočítat. Pro potřeby proteinové krystalografie byly vyvinuty experimentální metody SIR a MIR, které využívají změny difrakčního záznamu specifickou vazbou těžkých atomů, metody využívající anomálního rozptylu rentgenového záření (SAD, MAD) a metody využívající specifického radiačního poškození buď intenzivním rentgenovým zářením, nebo UV LASERem. V případě již známých struktur nebo struktur s očekávanou podobností ke známým strukturám je možno použít metodu molekulárního nahrazení (MR). V případě naměřených dat do atomárního rozlišení je pak možné aplikovat i přímé metody. V neposlední řadě pak lze řadu metod vzájemně kombinovat a dále doplňovat.

S rozvojem přístrojové techniky se dostávají do popředí metody anomálního rozptylu rentgenového záření, přičemž se využívají přirozeně přítomné atomy s výrazným příspěvkem k anomálnímu rozptylu (síra, kovy). Tyto metody využívají měřitelné rozdíly intenzit mezi Friedelovými páry, které by jinak měly být na základě symetrie reciprokého prostoru stejné. Intenzivní svazky synchrotronového záření s laditelnou vlnovou délkou a rychlé vysoce citlivé plošné detektory, spolu s návratem κ -goniometrů na synchrotrony, posouvají hranice měřitelnosti anomálních rozdílů. Tento posun zároveň inicioval další vývoj softwaru pro zpracování a analýzu difrakčních dat.

Extrémním případem využití anomálního rozptylu pro řešení struktur proteinů je použití jednovlnného anomálního rozptylu na atomech síry (single-wavelength anomalous dispersion, S-SAD). Při běžně dostupných vlnových délkách se anomální rozdíly pohybují

Tabulka 1: Statistiky difrakčních dat z testovací sady. Protein fibronectin, vzorová data pro seznámení s programy SHELX [2]. V závorkách jsou uvedeny údaje pro nejvyšší slupku

sada dat	základní	anomální
vlnová délka (Å)	0,976	1,771
počet snímků	100	600
oscilační úhel (°)	1	1
prostorová grupa	$P4_12_12$	$P4_12_12$
parametry základní buňky:		
a (Å)	37,85	37,77
b (Å)	37,85	37,77
c (Å)	108,42	107,74
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90	90
rozsah rozlišení (Å)	35,7–1,55 (1,63–1,55)	30,9–2,05 (2,16–2,05)
počet nezávislých reflexí	12 021 (1 596)	5 406 (747)
celková redundance	7,1 (5,5)	41,8 (41,8)
anomální redundance	4,0 (3,0)	23,0 (23,0)
kompletnost dat (%)	98,8 (93,2)	100,0 (100,0)
anomální kompletnost dat (%)	98,2 (88,8)	100,0 (100,0)
průměrné $I/\sigma(I)$	6,0 (1,8)	6,1 (2,1)
R_{merge}	5,8 (41,6)	6,9 (33,7)

na hranici chyb měření intenzit difraktovaného záření. Je tak zapotřebí provést správné zpracování dat. Software pro řešení fázového problému je pak citlivý na některé vstupní parametry. Proto byl analyzován jejich vliv na řešení u sady programů SHELX [1].

Teorie a experiment

Testovací data

Pro testování metodiky byla vybrána vzorová data, která jsou k dispozici na domovské stránce programu SHELX [1]. Jedná se o difrakční data naměřená na krystalu proteinu fibronectinu (molekulová hmotnost 10,1 kDa, 90 aminokyselin)[2]. Skládají se ze dvou zpracovaných sad dat (HKL2000, SCALEPACK [3]): základní sady, měřené při vlnové délce 0,971 Å, a sady s anomálním signálem, měřené při vlnové délce 1,771 Å. Obsah rozpouštědla v krystalu byl vypočten na základě objemu základní buňky a počtu aminokyselin v molekule proteinu [4]. Obsah rozpouštědla v krystalu fibronectinu je 0,35. Parametry dat jsou shrnuty v tabulce 1.

Příprava dat

Vstupní data pro další výpočty byla připravena programem SHELXC [5]. Program škáluje a sloučí různá pozorování jednotlivých reflexí a vypočte vstupní strukturní faktory pro výpočet poloh atomů s anomálním rozptylem (substruktury) a odhady hodnot α , které jsou následně použity pro výpočet počátečních fází výsledné struktury podle:

$$\varphi_T = \varphi_A + \alpha,$$

kde φ_A jsou fáze vypočtené ze souřadnic atomů v substruktuře a φ_T je počáteční odhad fází výsledné struktury.

Výpočet substrukтуры

Polohy atomů s anomálním rozptylem (substrukтуры) byly vypočteny ze strukturních faktorů spočtených jako rozdíl intenzit Friedelových párů. Byla použita Pattersonova metoda implementovaná v programu SHELXD [5]. Vstupní parametry ovlivňující rozlišení vstupních dat (SHEL) a vstupní hodnota pro pseudonáhodný generátor (SEED) byly měněny skriptem pro BASH. Horní limit rozlišení byl zvolen v rozsahu 1,5 – 4,0 Å s krokem 0,1 Å, dolní limit byl zvolen v rozsahu 8 – 20 Å s krokem 1 Å. Vzhledem k možné přítomnosti disulfidových můstků byl parametr DSUL nastaven na hodnotu 4. Výsledky byly analyzovány na základě hodnot CFOM pro nejlepší řešení v každém běhu. CFOM je definován jako:

$$CFOM = CC_{\text{all}} + CC_{\text{weak}},$$

kde CC_{all} je korelační koeficient mezi vypočtenými a pozorovanými strukturními faktory a CC_{weak} je korelační koeficient mezi vypočtenými a pozorovanými strukturními faktory reflexí, jejichž intenzita je menší než zvolená hodnota (tyto reflexe nejsou použity pro výpočet substrukтуры).

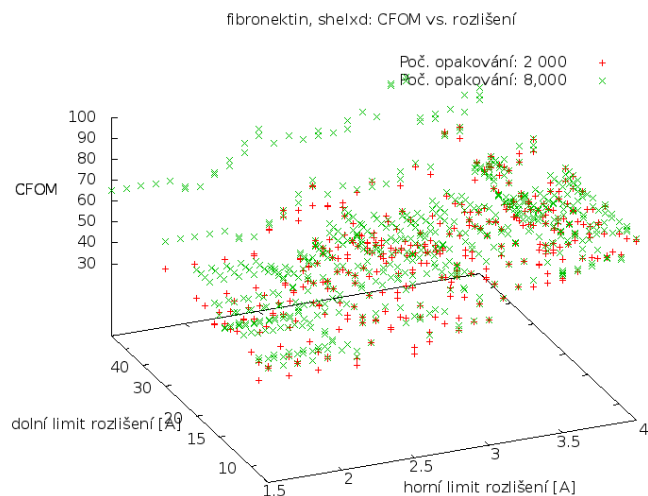
Modifikace fází, automatické hledání řetězců

Pro výpočet a modifikaci fází byl použit program SHELXE [5], který používá metodu „sphere-of-influence“. Pro výpočet byla zvolena substrukтура s nejvyšším dosaženým CFOM. Pomocí skriptu pro BASH byla měněna hodnota obsahu rozpouštědla v rozsahu 0.2 – 0.8 s krokem 0.01. Zároveň byla měněna hodnota rozlišení a doplněny reflexe do vyššího rozlišení pomocí „free-lunch“ algoritmu (přepínač programu $-e$). Modifikace fází byla provedena pro oba možné enantiomorfy. Před výpočtem počátečních fází bylo provedeno upřesnění substrukтуры (přepínač programu $-z$) a bylo provedeno 40 cyklů modifikace fází. Pro různé hodnoty obsahu rozpouštědla bylo provedeno také automatické hledání poly(alaninového) řetězce (autotracing), vždy 15 cyklů (přepínač programu $-a$), s možností hledání α -sroubovic (přepínač programu $-q$).

Výsledky a diskuze

Závislost řešení substrukтуры na rozlišení

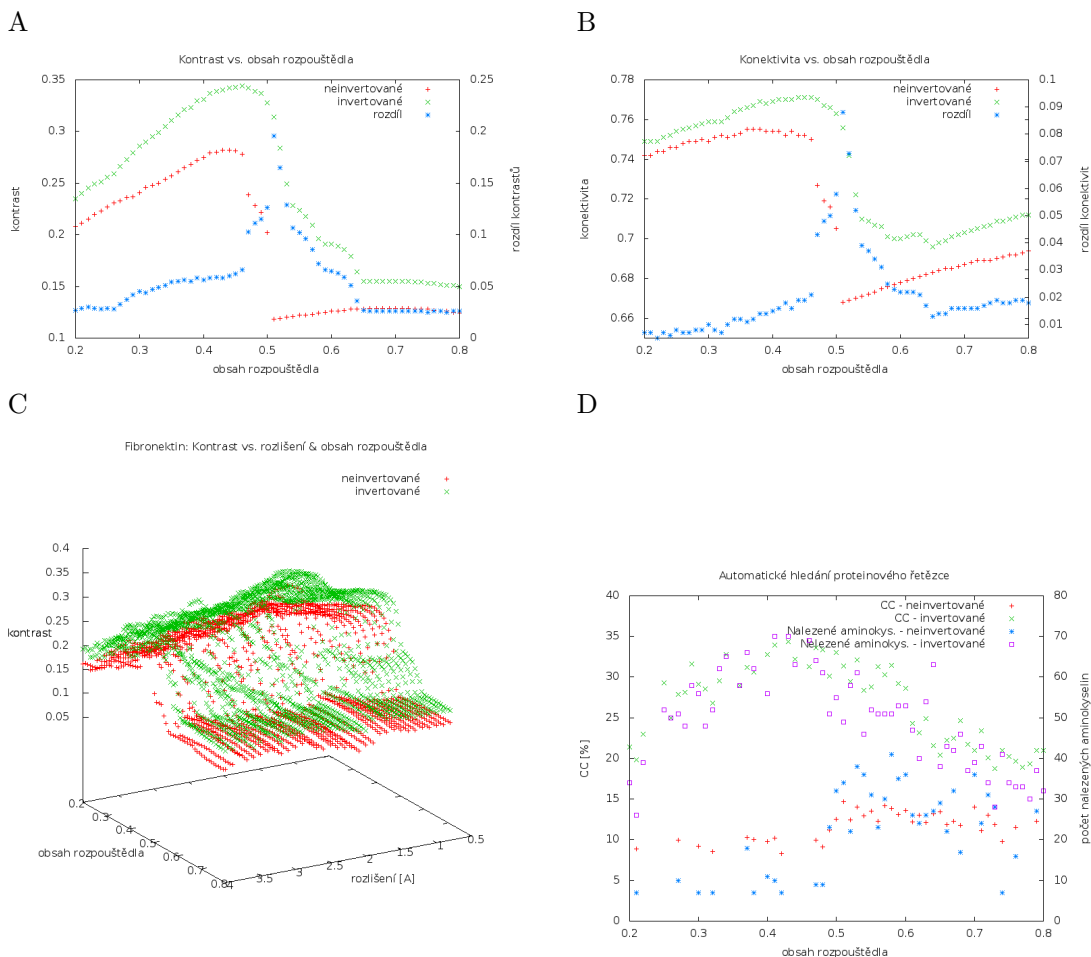
Výpočet substrukтуры byl proveden na všech kombinacích rozlišení s horním limitem 1,5 – 4,0 Å a s dolním limitem 8 – 20 Å (obr. 1). Hodnota CFOM má celkově rostoucí trend s rostoucím horním limitem rozlišení, přičemž vykazuje jasná maxima v hodnotách 2,5 Å a 3,5 Å. Vzhledem k dolnímu limitu rozlišení se hodnota CFOM téměř nemění, v nižších hodnotách rozlišení dochází k poklesu. Přesto lze nalézt nevýrazná maxima CFOM v tomto směru. Řešení s horním limitem rozlišení 2,5 Å a dolním limitem 18 Å s hodnotou CFOM 79,4 při dalším ručním zpracování vede k úspěšnému řešení struktury proteinu a bylo zvoleno pro analýzu modifikace fází v programu SHELXE. Zvýšení počtu pokusů hledání substrukтуры (parametr NTRY) vede k mírnému zvýšení hodnoty CFOM u nejlepšího řešení a nemění polohy extrémů. Změna parametru SEED nedává žádná nová řešení.



Obrázek 1: Závislost CFOM nejlepšího řešení na rozlišení vstupních dat do hledání substruktury programem SHELXD. Výsledky pro 2 000 resp. 8 000 hledaných řešení.

Modifikace fází

Pro řešení substruktury s hodnotou CFOM 79,4 byla sledována závislost kontrastu a konektivity výsledných map elektronové hustoty na obsahu rozpouštědla jako vstupním parametru pro modifikaci fází v programu SHELXE (obr. 2 A,B). Hodnoty kontrastu i konektivity pro invertovanou substrukturu jsou ve všech případech vyšší, invertované řešení tedy je správné. Se vzrůstajícím obsahem rozpouštědla kontrast i konektivita vykazují výrazný pokles, přičemž pokles hodnot neinvertovaného řešení nastává při obsahu rozpouštědla o 0,05 nižším než pro invertované řešení. Maximum rozdílu mezi hodnotami konektivity a kontrastu u neinvertovaného a invertovaného řešení nastává pro hodnotu obsahu rozpouštědla 0,51. Přítomnost propadu hodnot kontrastu a konektivity není závislá na použitém rozlišení (obr. 2 C), avšak mění se jeho poloha, zejména v oblasti, kde byly reflexe doplněny „free-lunch“ algoritmem, je propad posunutý do vyšších hodnot obsahu rozpouštědla. Na hranici mezi skutečně naměřenými daty a daty doplněným „free-lunch“ algoritmem se nachází také globální maximum kontrastu. Hodnoty konektivity se zvyšujícím se rozlišením se zvyšují (data nezobrazena). Hledání poloh hlavního řetězce proteinu (autotracing) dává jasné rozhodnutí o správném enantiomorf (obr. 2 D). Pokud je zvolen špatný enantiomorf autotracing nenachází žádné, nebo jen velmi málo aminokyselinyových zbytků. Maximálních hodnot korelace nalezeného řetězce a map elektronové hustoty a maximální délky nalezených řetězců dosahují řešení pro obsah rozpouštědla mezi 0,4 a 0,5. Obsah rozpouštědla vypočtený pomocí Matthewsova koeficientu je 0,35. Použitá metoda pro modifikaci fází tedy v tomto případě vyžaduje jako vstupní parametr vyšší hodnoty obsahu rozpouštědla než uvádí hodnota vypočtená na základě velikosti proteinu a velikosti základní buňky krystalu.



Obrázek 2: Závislost kontrastu (*A*) a konektivity (*B*) na obsahu rozpouštědla jako vstupním parametru pro výpočty v SHELXE. Modře je znázorněna závislost rozdílů hodnot u neinvertované a invertované substruktury. *C* - Závislost kontrastu na obsahu rozpouštědla a rozlišení dat doplněných „free lunch“ algoritmem. *D* - Korelační koeficient mezi nalezenými poly(alaninovými) řetězci a experimentální mapou elektronové hustoty (CC) a počet aminokyselin umístěných do mapy elektronové hustoty v závislosti na obsahu rozpouštědla.

Závěr

Pokud jsou naměřena dostatečně kvalitní difrakční data, je řešení fázového problému metodou S-SAD závislé na správném nastavení vstupních parametrů výpočetních programů. Tyto ideální vstupní parametry se mohou výrazně lišit od očekávaných (rozlišení dat, obsah rozpouštědla). Proto může pomoci jejich systematické hledání, které je možné efektivně provádět i na dnešních stolních počítačích. Analýza výsledků ukazuje, že při hledání pozic atomů s anomálním rozptylem nabývá sledovaná hodnota CFOM v závislosti na vstupním rozlišení dat maxima, kdežto počet opakování nemá na průběh funkce vliv. Klíčovým parametrem modifikace fází je obsah rozpouštědla, jehož optimální hodnota se může výrazně lišit od teoretické hodnoty. Závislosti charakteristik map elektronové hustoty (kontrast a konektivita) na obsahu rozpouštědla vykazují výrazný pokles, přičemž na hranici tohoto polesu se nacházejí správná řešení. Není však zatím jasné, jak přesné musí být řešení substruktury pro úspěšnou modifikaci fází. Pro jisté rozlišení správného enantiomorfů řešení se ukazuje jako vhodný prostředek hledání polohy hlavního řetězce proteinu (autotracing). Z předložené analýzy také nevyplývá, která nalezená řešení vedou k výsledné struktuře proteinu a zda lze uváděné závěry zobecnit. Toto bude předmětem další práce.

Reference

- [1] Sheldrick, G. M.: A short history of SHELX. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A*, sv. 64, č. 1, JAN 2008: str. 112–122, ISSN 0108-7673, doi: 10.1107/S0108767307043930.
- [2] Rudino-Pinera, E.; Ravelli, R. B. G.; Sheldrick, G. M.; a spol.: The solution and crystal structures of a module pair from the Staphylococcus aureus-binding site of human fibronectin - A tale with a twist. *JOURNAL OF MOLECULAR BIOLOGY*, sv. 368, č. 3, MAY 4 2007: str. 833–844, ISSN 0022-2836, doi:10.1016/j.jmb.2007.02.061.
- [3] Otwinowski, Z.; Minor, W.: Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation model. V *Macromolecular Crystallography, PT A, Methods in Enzymology*, sv. 276, 525 B Street, suite 1900, San Diego, CA 92101-4495: Academic Press Inc., 1997, str. 307–326.
- [4] Matthews, B.: Solvent content of protein crystals. *JOURNAL OF MOLECULAR BIOLOGY*, sv. 33, č. 2, 1968: str. 491–&, ISSN 0022-2836, doi:10.1016/0022-2836(68)90205-2.
- [5] Sheldrick, G. M.: Experimental phasing with SHELXC/D/E: combining chain tracing with density modification. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION D-BIOLOGICAL CRYSTALLOGRAPHY*, sv. 66, č. 4, APR 2010: str. 479–485, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444909038360.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem BIOCEV CZ.1.05/1.1.00/02.0109 z Evropského fondu pro regionální rozvoj, Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (grant č. LG14009) a Grantovou agenturou ČVUT (grant č. SGS13/219/OHK4/3T/14).

Programs for Visualizing Results of Diffraction Experiments

Jiří Čapek^{1,a}, Zdenek Pala^{1,b}

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

^acapekjir@fjfi.cvut.cz, ^bzdenek.pala@fjfi.cvut.cz

Abstract

The goal of this contribution was to write programs for visualizing results of diffraction experiments or important information about results, such as penetration depth. Three programs were created: *debye* program for a visualisation of the so called back reflection experiment, *absorption coefficient* program for necessity to know the values of linear absorption/attenuation coefficients and *X-ray penetration depth* program for being informed about the irradiated volume of the material. Results of these programs are often included in papers and, moreover, are available in free version on website.

Key words: X-ray diffraction; backscattering Debye-Scherrer experiment; penetration depth; absorption coefficient

Introduction

Because of recurring pleas of colleagues who are frequent users of X-ray diffraction results and who wanted to know the relevant volume of material which was irradiated, programs for calculation of penetration depth and linear absorption coefficients of crystalline phases were written in MatLab environment. In addition to it, we were often faced with oddly positioned Debye rings obtained in back reflection experiment. Debye rings' convenient location on area, 2D, detector was, thus, achieved by repeatedly performing the experiments. That had led us to create a program which would visualize the outcome for selected experimental parameters.

Theory/experiment

Debye program was created as a visual aid for users doing the so called the back reflection experiment (or backscattering Debye-Scherrer experiment) [1]. It is a basic method for qualitative determination of real structure of materials. In materials only planes, which are oriented in the manner satisfying the Bragg's law, can diffract. The diffracted radiation has a character of diffraction cones with the apex angle of 4θ . If this diffracted radiation impacts on a 2D detector, the so called Debye rings are detected. The user can make a model of the experiment upon changing the experimental parameters and also can check an expected result for untextured polycrystalline fine-grained materials. This is especially helpful for setting the right distance between the irradiated sample and 2D detector when the dimension of the detector is known. There is a main equation (1) representing calculation of a Debye rings radii l :

$$\tan(180 - 2\theta) = \frac{l}{2D} , \quad (1)$$

where 2θ is the diffraction angle of the given crystallographic plane and D is distance between the irradiated sample and 2D detector.

Absorption coefficient program was created because it is de rigueur to know the values of linear absorption/attenuation coefficients when the penetration depth is to be calculated since it describes the reduction of an energy beam upon passing through a specific material [2]. For calculation of a linear absorption coefficient it is necessary to know the amount of each phase in material, densities and chemical formulas of the phases, see equation (2).

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (2)$$

where w_i is proportional by molar mass of each element in the given phase, μ is linear absorption coefficient, ρ is density, or μ/ρ is mass absorption coefficient.

X-ray penetration depth program was created because the users of XRD results must be informed about the volume of the material to which the results are relevant. Irradiated volume is given by irradiated surface, defined by experimental set-up and the inserted slits, multiplied by penetration depth. Most commonly, the penetration depth is represented by values of the so called effective penetration depth T^{ef} which defines the thickness of surface layer that gives rise to 63 % of diffracted intensity [1]. Hence, this program provides the opportunity to furnish users with T^{ef} values, or courses, for the given radiation penetrating the irradiated material. Final values generally depend on an incidence, a rebound angle and on an absorption coefficient. The user can choose between four types of experimental set-up. Except for standard Bragg-Brentano geometry (BB), see equation (3a), and grazing incidence diffraction (GID), see equation (3b), courses of T^{ef} during residual-stress-aimed diffraction experiment for ω diffractometer (RS diffraction experiment) can be visualized for all measured tilts and T^{ef} for ω -scans, see equation (3c), can be plotted as well [3]. User interface of this program is in Fig. 3 on the left.

$$T^{ef} = \frac{\sin \theta}{2\mu}, \quad (3a)$$

$$T^{ef} = \frac{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\mu[\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)]}, \quad (3b)$$

$$T^{ef} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi}{2\mu \sin \theta \sqrt{1 - \sin^2 \psi}}, \quad (3c)$$

where θ is diffraction angle, α represents incidence angle in GID and ψ is the inclination angle of the material surface normal with respect to the diffraction vector.

Results/discussion

It is important to know the phase composition of the investigated material and it is necessary to have the determined phases in the database provided to the user as a part of *debye* program, see Fig. 1. The next step is to choose the used radiation (or input the wavelength), the size of the 2D detector and the sample-detector distance. Upon pressing "Plot" it is possible to check the expected diffraction pattern on the detector. By changing the above mentioned parameters, it is possible to adjust the experimental parameters in order to obtain the diffraction pattern in agreement with the intentions of the user without the need of performing any experiment. In the

default setting, there is only the function to display alpha-lines (i.e. α -{hkl}), but it is also possible to allow displaying beta-lines (i.e. β -{hkl}) too. Rings are described accordingly (alpha-hkl or beta-hkl). If the user presses the button “Print”, a list with information about the material will be displayed, i.e. name, chemical formula and all {hkl} planes, which diffract for the used radiation with 2θ diffraction angles between 0° and 180° , with interplanar distances and diffraction angles. In Fig. 1, there is the result for austenite steel in the distance of 30mm from the detector with detector 100mm in diameter when radiation from X-ray tube with chromium anode is used.

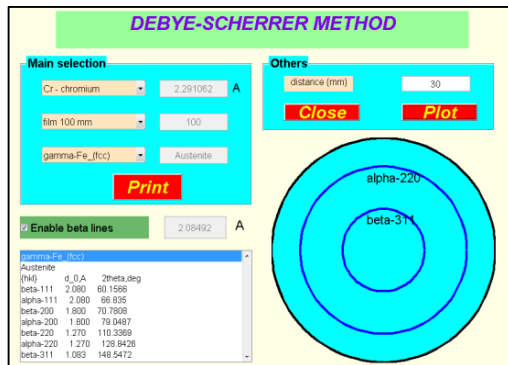


Figure 1. User interface of the *debye* program.



Figure 2. User interface of the *absorption coefficient* program.

Absorption coefficient program, see Fig. 2, offers the choice between X-ray radiations with different wavelengths. Next, the program requires entering phases and the amount and density of each phase in material. Pressing “Calculate” the program starts to calculate the particular linear absorption coefficient of each phase according to equation (2). At the end, the final result of linear absorption coefficient is calculated using a weighted average where the weight is the amount of each phase. In Fig. 2, there is the user interface of the program with the result – steel with oxidation layer (again for $CrK\alpha$ radiation). This constant is subsequently applied in the calculation of corresponding penetration depth as can be seen in Fig. 3. There are few selected linear absorption coefficients in Tab. 1.

Table 1. Linear absorption coefficients for steel and aluminium oxide.

μ, cm^{-1}	$CrK\alpha$	$CrK\beta$	$CoK\alpha$	$CuK\alpha$	$MoK\alpha$
Fe	890	682	442	2393	297
Al_2O_3	407	310	198	128	13

After starting the *X-ray penetration depth* program, see Fig. 3, the user chooses type of the result, e.g. for which geometry is necessary to know the value of the penetration depth, concrete in BB, GID, RS diffraction experiment or for ω -scan. This choice, windows stay visible which conclude required parameters for the displaying graph: e.g. the range of measuring but mainly the value of the absorption coefficient. It is possible to choose between the linear absorption coefficient or the mass absorption coefficient and the density of the material. Pressing “Execute” the corresponding graph is displayed or the program notifies of inconsistencies. User interface of this program is in Fig. 3 on the left while on the right; there are the results of T^{ef} courses for linear absorption coefficient calculated above and for each option of type of result.

There is approximate penetration depth for selected radiations into steel in Tab. 2. The values of penetration depth for GID are with using incidence angle 2° . The value of inclination ψ

is 0.2 in this case. Generally, it is obvious from Fig. 3d that measuring with different inclinations results different penetration depths.

GRAPHS OF PENETRATION DEPTH

Type of result

- Bragg-Brentano
- grazing incidence
- stress
- omega-scan

Limits of measuring

2theta_min, deg: 20
2theta_max, deg: 165

Type of attenuation coefficient

- linear attenuation coefficient
- mass attenuation coefficient

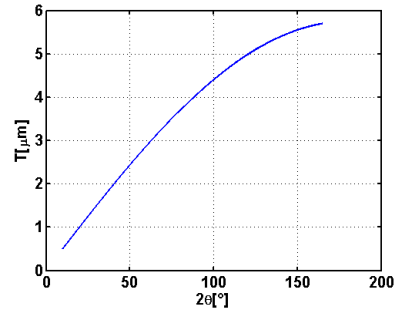
Value of penetration depth

2theta, deg: 100
Tref, mum: 4.4051

Values of attenuation coefficient

mu, 1/cm: 869.5
mu/rho, cm²/g:
rho, g/cm³:

EXECUTE



a. Options of the X-ray penetration depth program and result for BB.

GRAPHS OF PENETRATION DEPTH

Type of result

- Bragg-Brentano
- grazing incidence
- stress
- omega-scan

Limits of measuring

2theta_min, deg: 20
2theta_max, deg: 165

Incident angle

alpha, deg: 2

Type of attenuation coefficient

- linear attenuation coefficient
- mass attenuation coefficient

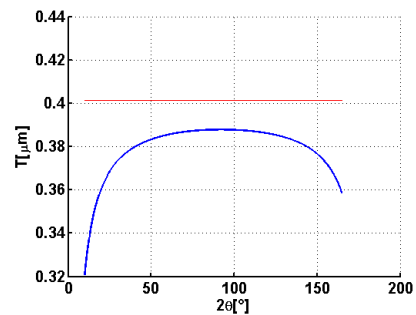
Value of penetration depth

2theta, deg: 100
Tref, mum: 0.33771

Values of attenuation coefficient

mu, 1/cm: 869.5
mu/rho, cm²/g:
rho, g/cm³:

EXECUTE



b. Options of the X-ray penetration depth program and result for GID.

GRAPHS OF PENETRATION DEPTH

Type of result

- Bragg-Brentano
- grazing incidence
- stress
- omega-scan

Limits of measuring

2theta_min, deg: 140
2theta_max, deg: 165

Values of sin2psi

sin2psi_min: 0
sin2psi_max: 0.8
delta sin2psi: 0.1

Type of attenuation coefficient

- linear attenuation coefficient
- mass attenuation coefficient

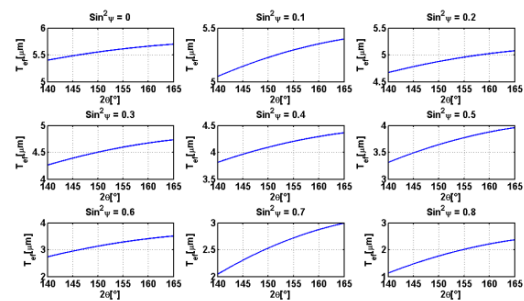
Value of penetration depth

2theta, deg: 100
Tref, mum:

Values of attenuation coefficient

mu, 1/cm: 869.5
mu/rho, cm²/g:
rho, g/cm³:

EXECUTE



c. Options of the X-ray penetration depth program and result for RS diffraction experiment.

GRAPHS OF PENETRATION DEPTH

Type of result

- Bragg-Brentano
- grazing incidence
- stress
- omega-scan

Limits of measuring

2theta_min, deg: 140
2theta_max, deg: 165

Values of sin2psi

sin2psi_min: 0
sin2psi_max: 0.8
delta sin2psi: 0.1

Type of attenuation coefficient

- linear attenuation coefficient
- mass attenuation coefficient

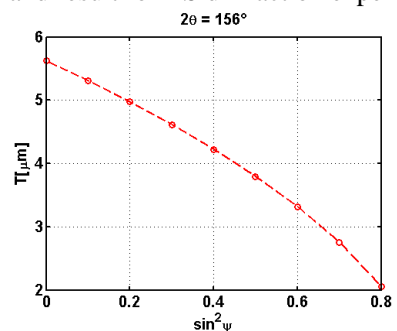
Value of penetration depth

2theta, deg: 156
Tref, mum:

Values of attenuation coefficient

mu, 1/cm: 869.5
mu/rho, cm²/g:
rho, g/cm³:

EXECUTE



d. Options of the X-ray penetration depth program and result for ω-scan.

Figure 3. User interface of the X-ray penetration depth program.

Table 2. Approximate effective penetration depth selected radiation into steel

T^e , μm	$CrK\alpha$	$CrK\beta$	$CoK\alpha$	$CuK\alpha$	$MoK\alpha$
BB	4	6	9	2	13
GID	0.4	0.5	0.8	0.1	1
RS and ω -scan	5	6	10	2	15

Conclusion

The mentioned programs were created as auxiliary programs for diffraction experiments, in more detail, for visualizing results of diffraction experiments.

Debye program is used mainly for obtaining suitable experimental parameters in back reflection experiment. The outcome of program is a picture with Debye rings for untextured polycrystalline fine-grained materials. There is some basic information about this program:

- The program was used for identification diffraction plane in both untextured and textured, and in both small-grained and big-grained materials.
- It is the auxiliary program for checking diffraction angles too.
- In Fig. 1, there is result for austenite steel. This is one of options to check qualitatively grain-size and texture of planes $\{311\}$ in austenite steel when radiation from X-ray tube with chromium anode is used.

The programs, *X-ray penetration depth* and *absorption coefficient*, are often used in practice. Resulting graphs or values of penetration depth are usually included in research papers for getting information of the relevant volume of material which was irradiated.

- In Fig. 2, there is obvious that linear absorption coefficient of steel is different compared with steel with oxidation layer.
- The well-known conclusion follows from Tab. 1 and 2; the values of linear absorption coefficient and penetration depth, respectively, depend on material and used wavelength of radiation.
- It is obvious that GID is suitable for X-ray diffraction analysis of thin films as is shown in Tab. 2. These values are smaller when smaller incidence angle is used.
- The value of penetration depth is important to known if residual stresses are determined. If there is stress gradient in the material, it is a huge difference in using $CrK\alpha$ and $MoK\alpha$ radiation. The exemplary example should be a honing (metalworking) material. There is presented stress gradient in $4\mu\text{m}$ surface layer [1].
- It is possible to detect $1\mu\text{m}$ thin films in Bragg-Brentano geometry using $CuK\alpha$ radiation due to small penetration depth into steel in comparison with $MoK\alpha$ radiation.

The programs are available for users who have at their disposal MatLab from <http://electron.fjfi.cvut.cz/drupal/program-laborator-strukturni-rentgenografie>.

References

- [1] I. Kraus, N. Ganev: *Difrakční analýza mechanických napětí*, Praha, ČVUT, 1995.
- [2] B. D. Cullity, S. R. Stock: *Elements of X-ray Diffraction*, New Jersey, Prentice Hall, 2001
- [3] M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*, Weinheim, WILEY-VCH, 2006

Acknowledgements

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14.

Ekvivalence magnetických a mechanických sil působících na materiál Ni–Mn–Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti

Vít Kopecký^{1,2}, Oleksiy Perevertov², Oleg Heczko²

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

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

Abstrakt

Jev magnetické tvarové paměti je unikátní především tím, že v martensitické fázi takového materiálu je možné dosáhnout až 12% vratné deformace v magnetickém poli. K deformaci dochází vznikem a pohybem jedné nebo více hranic dvojčatění. Hranice dvojčatění je rozhraní mezi dvěma symetrickými orientacemi krystalové mřížky. Pohyb hranice a tím i deformace může být iniciován vnějšími silami – magnetickým polem nebo mechanickým napětím. Tyto síly jsou velice malé, v rozmezí 0,01–0,5 T resp. 0,1–1 MPa, a jejich účinek na materiál je do určitého napětí stejný. Ekvivalence obou sil byla v roce 2006 popsána autory Likhachev a Ullakko v makroskopickém modelu, který však není dostatečně experimentálně ověřen především pro samostatnou hranici. Tento článek experimentálně prověřuje platnost modelu pro několik slitin Ni-Mn-Ga při přibližném započtení demagnetizačního faktoru.

Klíčová slova: jev magnetické tvarové paměti, mechanické napětí, magnetizace, hranice dvojčatění

Úvod

V martensitické fázi monokrystalu Ni₂MnGa byl roku 1996 objeven jev později nazvaný magneticky indukovaná reorientace (MIR) [1], kdy byla v poli 1 T zaznamenána deformace 0,2 %. Díky pokračujícímu výzkumu jsou dnešní materiály schopny dosáhnout až 12% deformace, která je vratná [2]. Tento efekt je velice důležitý pro možné budoucí aplikace jako jsou senzory, aktuátory, případně sběr odpadní mechanické energie a její přeměna na energii opětovně využitelnou [3]. K tomu je však zapotřebí důkladný experimentální a teoretický výzkum chování jevu a jen při plném pochopení problematiky je možné zpracovávat materiál pro specifické technologické uplatnění.

Martensitická fáze je v nejjednodušším případě tetragonální. V ní je možný pouze jediný typ hranice dvojčatění, která je rovinou zrcadlení. Ukázalo se, že existuje i druhý typ hranice dvojčatění (typ II), který se od prvního liší svou snadnou pohyblivostí [4]. Síla nutná pro posun hranice typu II je přibližně desetkrát menší. Samotná existence jiného dvojčatění než zrcadlení byla vysvětlena pomocí monoklinicity mřížky [4, 5].

V tomto článku jsme se věnovali experimentálnímu prověření platnosti makroskopického modelu [6]. Ten udává způsob přepočítání magnetické síly působící na hranici dvojčatění na sílu porovnatelnou s mechanickým zatížením. My jsme se jej pokusili ověřit pro jedinou hranici dvojčatění obou typů a pro tři různé slitiny Ni-Mn-Ga. To doposud nikdo neudělal.

Teorie

Magneticky indukovaná reorientace (MIR) je proces, při němž dochází ke strukturní změně orientace mřížky. Nejde však o fázovou transformaci. Působí-li na materiál vnější síla, vzniká v něm smykové napětí, jež může vést ke vzniku různě orientovaných strukturních domén (variantů). Tyto domény jsou svou snadnou/krátkou osou orientované ve směru působení vnější síly napětí. Rozhraní mezi takto vzniklými varianty se nazývá hranice dvojčatění. Pohyb hranice dvojčatění tedy mění poměr objemového zastoupení variantů ve vzorku. Strukturní reorientace lze dosáhnout jak působením magnetického pole, tak mechanické síly.

Pro slitinu Ni-Mn-Ga existuje vztah pro přepočítání magnetické síly (působící na materiál) na mechanickou, který v roce 2000 představili Likhachev a Ullakko ve svém modelu [6]. Ten je popsán rovnicemi (1) a (2).

$$\Delta E \geq \sigma_{TW} \epsilon_0, \quad (1)$$

kde ΔE je rozdíl magnetických energií variantů, σ_{TW} je energie potřebná k rozpohybování hranice dvojčatění a $\epsilon_0 = 1 - c/a$ je faktor, který zohledňuje tetragonální strukturu. Rozdíl energií lze spočítat pomocí vztahu (2). Hodnoty v něm je možné zjistit z magnetizační křivky, kterou můžeme změřit třeba pomocí vibračního magnetometru.

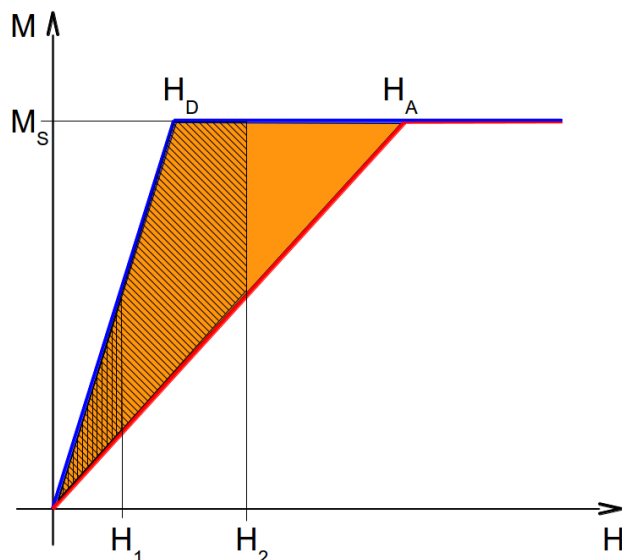
$$\Delta E(H) = \begin{cases} \frac{1}{2} M_S H^2 \left(\frac{1}{H_D} - \frac{1}{H_A} \right) & \text{pro } 0 < H < H_D \\ M_S H - \frac{1}{2} M_S H_D - \frac{1}{2} \frac{M_S H^2}{H_A} & \text{pro } H_D < H < H_A \\ \frac{1}{2} M_S (H_A - H_D) & \text{pro } H > H_A \end{cases} \quad (2)$$

M_S je saturovaná magnetizace, H_A je anizotropní pole, H_D demagnetizační pole a H je proměnná, tedy velikost magnetického pole, v němž chceme spočítat ΔE . V našem experimentu nás zajímá pole, ve kterém došlo k posunu hranice, který je indikován typickým skokem v magnetizační křivce (viz obrázek 4).

Směr, ve kterém je spontánní magnetizace rovnoběžná s osou vnějšího magnetického pole, nazýváme osou snadné magnetizace. Působí-li vnější magnetické pole kolmo na směr spontánní magnetizace, mluvíme o nesnadné (obtížné) ose magnetizace. Oba případy jsou naznačeny v obrázku 1, kdy směr snadné magnetizace je vykreslen modrou barvou a obtížný směr červenou. Rovnice (2) popisuje rozdíl energií materiálu ve snadném a obtížném směru magnetizace, resp. rozdíl prací na nich vykonaných magnetickým polem. Rozdíl prací je rozdíl ploch pod jednotlivými křivkami a ten je vybarven v obrázku 1. Jde zároveň o třetí případ rovnice (2). Plocha určující rozdíl energií (prací) pro druhý případ je v obrázku 1 vyšrafována. Vždy jde o výpočet plochy troj-, popř. čtyřúhelníku.

V našem případě máme vzorek se dvěma strukturními doménami rozdělenými hranicí dvojčatění. V tetragonálním přiblížení je situace naznačena na obrázku 2. Každá doména je jednoznačně určena svou c-osou, se kterou je ztotožněn směr spontánní magnetizace.

Bez vnějších sil jsou obě strukturní domény v rovnováze a hranice dvojčatění se nepohybuje. Působíme-li silou ve směru c-osy levého (červeného) variantu, tedy ve vodorovné ose, zvyšujeme napětí (energii) ve variantu, který je v nesnadném směru ku vnější síle (zelený). Jakmile rozdíl energií obou variantů dosáhne určité hodnoty (rovnost ve vztahu (1)) hranice se posune ve směru, který sníží energii (objem) obtížného variantu. V tomto případě doprava.



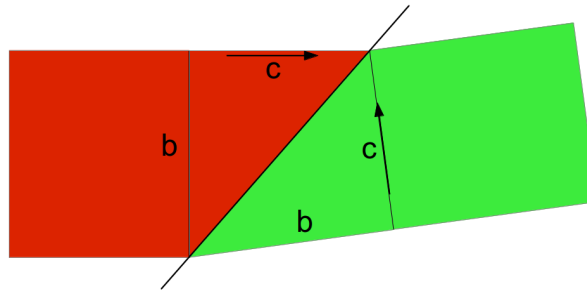
Obrázek 1: Grafické znázornění rovnice (2). Spodní (červená) křivka je magnetizace v obtížném směru, vrchní (modrá) křivka magnetizace ve snadném směru. Vybarvená plocha je rozdíl ploch pod magnetizačními křivkami a zároveň popisuje třetí případ v rovnici (2). Druhý případ označen vyšrafováním pro pole H_2 a první případ dané rovnice je vyšrafován dvakrát.

Experiment

Měření mechanického napětí probíhalo na malém zátěžovém stroji (trhačce), který jsme sami sestavili a který umožňuje krokový posun jedné z čelistí, která vyvíjí mechanický tlak na vzorek. Vliv tlaku je měřen tenzometrem připevněným ke druhé čelisti. Magnetizační křivky byly měřeny pomocí vibračního magnetometru při pokojové teplotě.

Průběh experimentu: Ve vzorku jsme vytvořili jedinou hranici dvojčatění definovaného typu a vložili do trhačky. Mačkáním vzorku se zvyšuje mechanické napětí, které když dosáhne určité hodnoty, hranice dvojčatění se začne pohybovat. Když se hranice dvojčatění posunula ke konci vzorku, zastavili jsme mačkání a hranici natažením přesunuli zpět na původní pozici a proces opakovali. Tím jsme zjistili opakovatelnost posunování hranice přes tentýž úsek vzorku a změřili $\sigma(\epsilon)$, kde σ je napětí a ϵ deformace. V posledním běhu jsme zastavili mačkání v oblasti, o které jsme z předchozích průběhů věděli, že je přibližně konstantní. Odtížením vzorku se hranice nikam nepohybuje a zůstává na stejném místě. Vzorek jsme vložili do magnetometru a změřili magnetizační křivku. Protože hranice byla na téže místě ve chvíli zapnutí vnějšího magnetického pole jako ve chvíli zastavení čelistí trhačky, dá se považovat obecná síla potřebná k pohybu hranice dvojčatění za totožnou v obou případech.

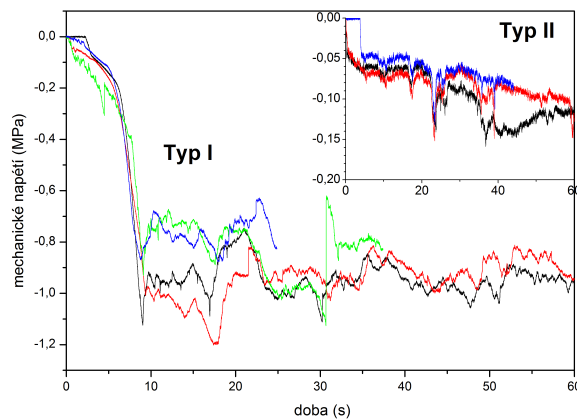
Experiment jsme provedli pro tři různé slitiny Ni-Mn-Ga lišící se v poměru zastoupení manganu a galia jen o desetiny procenta, avšak významně se lišící v mechanickém i magnetickém chování a teplotě martensitické transformace. V Ni-Mn-Ga existují dva typy hranice dvojčatění označující se jako typ I a typ II [4, 5]. U každé slitiny, vyjma Slitiny 2, jsme měření provedli pro oba typy.



Obrázek 2: 2D náčrt dvou strukturálních domén (variantů) s c-osou označující směr spontánní magnetizace. Domény jsou rozděleny hranicí dvojčatění. V obrázku se pro jednoduchost uvažuje tetragonální struktura.

Výsledky/diskuse

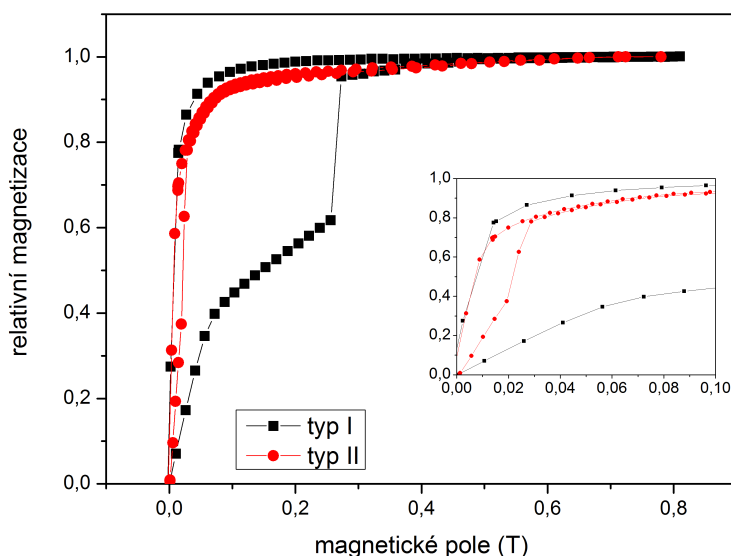
Křivky mechanického zatížení pro vzorek Slitiny 1 jsou vykresleny v obrázku 3. Z nich je vidět, že pro hranici typu II je graf daleko méně „zubatý“ než pro typ I, ač obě hranice překonávaly tentýž úsek vzorku. Dá se tedy říct, že typ I je více ovlivněný překážkami, například nerovnostmi povrchu vzorku nebo případnými objemovými nehomogenitami. Rovněž stojí za povšimnutí měřítko y-ové osy k porovnání obou typů hranic. Hranice dvojčatění typu II potřebuje pro svůj pohyb přibližně o řád menší sílu, což je v soulase s předchozími publikovanými výsledky [4, 5]. Fakt, že některá maxima si odpovídají, ale jsou vůči sobě posunuta je nejspíš způsobeno tím, že hranice dvojčatění nebyla ve všech měřeních přesně na stejném místě. V obou grafech je poslední měření vykresleno modrou barvou. Poté byl vzorek odlehčen a přesunut do vibračního magnetometru.



Obrázek 3: Graf mechanického zatížení v tlaku pro hranici dvojčatění typu I a ve vloženém grafu pro typ II, obojí pro tentýž vzorek Slitiny 1. Graf zobrazuje průběh pohybu hranice dvojčatění vzorkem při konstantní rychlosti posunu čelisti. Skoky křivky naznačují překážky v pohybu, např. povrchové a objemové nehomogenity.

Magnetizační křivky nalezneme v grafu 4. Jedná se o tentýž vzorek Slitiny 1, ve kterém byly postupně vytvořeny a měřeny oba typy hranice mechanicky i magneticky. Z grafu lze vyčíst intenzitu magnetického pole, ve kterém došlo k posunu hranice dvojčatění, tedy jevu magneticky indukované reorientace (MIR). A to díky typickému skoku v křivce.

Z grafu 4 je vidět, jak se liší plochy mezi křivkami pro jednotlivé typy hranice. Porovnáním plochy mezi křivkami pro hranici typu I a II podle modelu na obrázku 1 je vidět, že demagnetizace silně ovlivní výpočet pro hranici typu II. Kdežto vůči ploše pro typ I je demagnetizační plocha velice malá a téměř ji neovlivní. Hranice dvojčatění typu II se pohybuje v polích o řád menších než typ I. Pro přehlednost je do grafu vložen výřez téhož grafu se zmenšenou škálou x-ové osy. Veličiny na osách jsou zachovány.



Obrázek 4: Magnetizační křivky omezené na první kvadrant, ve kterém jsou zachyceny skoky. Černě vykreslená křivka ukazuje průběh magnetizace ve vnějším magnetickém poli pro hranici typu I. Pro snazší identifikaci přeskoků hranice typu II (červeně) je vložen graf s menším měřítkem v x-ové ose.

Tabulka 1 shrnuje výsledné hodnoty magnetického a mechanického napětí pro tři slitiny Ni-Mn-Ga. Pro Slitinu 2 se nám nepovedlo změřit mechanickou napěťovou křivku na hranici dvojčatění typu I. Bylo to tím, že jsme nebyli schopni vzorek v trhačce uchytit tak, aby se pohybovala hranice sama a nevznikaly jiné varianty s hranicí dvojčatění typu II. U Slitiny 2 to může naznačovat, že energie nutná pro pohyb hranice dvojčatění typu I je větší nebo rovna energii potřebné pro nukleaci hranice typu II. Srovnání vyjádřené pomocí vzájemného poměru dává náhled, jak moc se liší hodnota spočtená uvedeným modelem od mechanicky měřené.

Měřená data se velmi liší. Vzorek s hranicí dvojčatění je „zalomený“ a tudíž protilehlé plochy nejsou rovnoběžné, jak je vidět z obrázku 2. Při mechanickém zatížení může tlak na hrany nerovnoběžných plošek vytvářet dodatečné smykové napětí, které hranici typu I může usnadnit pohyb a tím snížit měřené napětí. Kdežto magnetické pole působí homogenně na celou hranici. Na rozdíl od typu I je hranice typu II extrémně pohyblivá a žádné dodatečné napětí už její pohyblivost neovlivní. Možná proto spolu mechanické i magnetické hodnoty velice dobře souhlasí. Navíc doposud není znám mechanismus pohybu hranice dvojčatění ani jednoho typu. Dalším parametrem, který může silně ovlivnit výsledek je demagnetizační faktor.

Tabulka 1: Souhrn dat získaných z měření pohyblivosti hranic dvojčatění typu I a II pro tři materiály lišící se zastoupením Mn a Ga ve stechiometrii přibližně Ni_2MnGa . Napětí vyvolané magnetickým polem bylo vypočteno ze vztahu (1). Porovnáváno je s napětím vypočteným ze zátěžové křivky a plochy vzorku, na níž byl vyvíjen tlak.

Vzorek	Typ hranice	Magnetické n. [MPa]	Mechanické n. [MPa]	Poměr
Materiál 1	I	1,571	0,805	1,95
	II	0,090	0,086	1,05
Materiál 2	I	–	–	–
	II	0,163	0,111	1,47
Materiál 3	I	1,728	1,107	1,56
	II	0,256	0,241	1,06

Závěr

Zkoumaný model přepočtu napětí vytvářené magnetickým polem na napětí srovnatelné s mechanickým zatížením v rámci své jednoduchosti dává velice dobré hodnoty. Přihlédneme-li k faktu, že se nezabývá interakcí variantů ani složitým mikroskopickým popisem magnetismu v těchto látkách. Vychází „pouze“ ze znalosti magnetizačních křivek. Experiment byl proveden na jediné hranici dvojčatění. To je základní rozdíl a unikátnost našeho měření oproti předchozím, kdy nebyl kontrolován ani typ hranice, ani jejich množství. Je však zapotřebí pokračovat v měření a vytvořit větší statistiku vzorků i materiálů.

Reference

- [1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kanter, V. V. Kokorin and R. C. O’Handley: *Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystal*, Appl. Phys. Lett. 69, 1996, 1966–1968.
- [2] 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.
- [3] O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P. Hannula: *Ni–Mn–Ga multifunctional compounds*, Mater. Sci. Eng. A 481, 2008, 80
- [4] L. Straka et al.: *Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni–Mn–Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice*, Acta Mater. 59, 2011, 7450.
- [5] O. Heczko, L. Straka, H. Seiner: *Different microstructures of mobile twin boundaries in 10M modulated Ni–Mn–Ga martensite*, Acta Materialia 61, 2013, 622.
- [6] A. A. Likhachev, K. Ullakko: *Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy*, Phys. Lett. A 275, 2000, 142.

Poděkování

Práce je podporována grantem GAČR No. P107/11/0391.

Characterisation of InAs/GaAs Quantum Dots by High Resolution Transmission Electron Microscopy

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

¹ Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, Prague 6, Czech Republic

² Department of Physical Electronics, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Břehová 7, Prague 1, Czech Republic

³ Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, GR-54124 Thessaloniki, Greece

Abstract

The InAs/GaAs quantum dots (QDs) covered by GaAsSb strain reducing layer (SRL) have suitable properties for various applications. The GaAsSb SRL covering InAs QDs is used to improve the structure growth and the final parameters like QD density, QD size or photoluminescence. To obtain high-quality structure with required properties, the structure growth and final structure have to be deeply studied. Since the QDs and SRL system is surrounded by GaAs, the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) measurement was used to reveal the real material arrangement in a prepared sample. In this work we will discuss the results of following HRTEM measurements: flatness and thickness of prepared layers, QD size, atomic arrangement and composition of GaAsSb layer.

Keywords: quantum dot, InAs, GaAsSb, high resolution transmission electron microscopy

1 Introduction

InAs/GaAs quantum dots (QDs) have wide variety of applications, especially when combined with various buffer, covering and strain reducing layers (SRL) [1], for example the GaAsSb SRL [2]. Properties of a structure with QDs strongly depend on the growth parameters and combination of materials. But it is always difficult to predict the structure growth because of many external factors like the inaccuracy of the components of the growth apparatus or the influence of the strain in a structure (which can be evaluated quite precisely, but it may vary a little bit, at least with possible lattice defects or dopants). On account of those reasons, it is difficult to predict the geometry of a QD embedded in a structure or a precise composition and gradation of some compound layers. The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) is able to display the arrangement of atoms, so it is possible to observe the QD embedded in a structure, which can have different shape and size in comparison with uncovered QDs of the same type. The HRTEM is also a strong tool to discover the dislocations in the crystalline structure determining the structure quality (and also the flatness of layers) or the composition of layers from the strain comparison.

2 Experimental

2.1 MOVPE sample preparation

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 (AsH_3), tertiarybutylarsine (TBAs) and triethylantimony (TESb) were used. The structures were grown at a total pressure of 7 kPa, the total flow rate through the reactor was 10 slpm. The growth temperature was 650°C for the first GaAs buffer layer (TMGa and AsH_3). 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). The gradation of GaAsSb layer over InAs QDs was driven by the TBAs flow in the reactor. Increasing gradation of the amount of the Sb in GaAsSb layer was also supported by the natural behaviour of Sb atoms which tend to surfact on the epitaxial layer surface during the growth. 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.

2.2 HRTEM measurement parameters and HRTEM sample adjustment

The 200 kV JEOL 2011 microscope was used to obtain the HRTEM images. The measurement parameters were: point resolution 0.19 nm and C_s correction equal to 0.5 mm. The C_s correction of spherical aberration is very important to obtain better resolution. The difference between corrected and non-corrected images is shown in Fig. 1. A spherical aberration causes worse point resolution of a point image, because the electron beam probe spreads out the focal plane and flares out around the image. The aberration can be reduced or even suppressed by combining a convex and concave electromagnetic lenses.

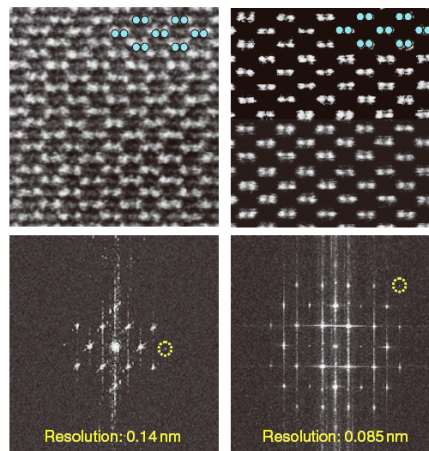


Figure 1: Comparison of images without (left) and with (right) correction of spherical aberration [3]

Sample preparation for the HRTEM measurement is time-consuming due to the waiting time of the glue drying. The whole process is illustrated in Fig. 2. First, two large parts of a sample are glued together on their tops. After drying (which takes one day), about 0.5 mm thin slices are cut off from the bulk and mechanically polished on the sandpaper of different roughnesses to only $40\ \mu\text{m}$. Because the sample of this thickness is very brittle, it is attached to a supporting ring. In this form the sample is, while rotating in the experimental

setup, bombarded by the argon cations unless there is a small hole in the middle of the sample. The cross-section of the sample is triangular - it is more thick when moving away from the midpoint of the sample. The thickness affects also the final image as is described in [4].

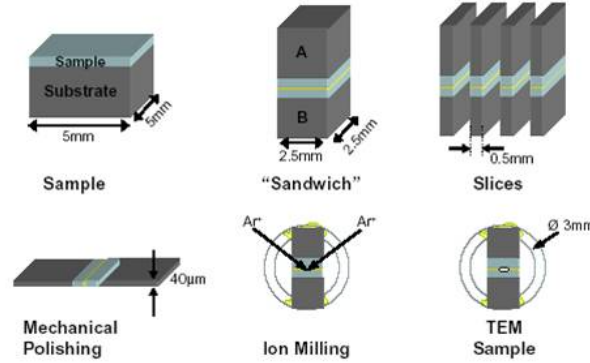


Figure 2: Sample preparation for the HRTEM measurement [5]

3 Results and Discussion

3.1 InAs wetting layer covered by GaAsSb layer

QDs of our samples were prepared by the MOVPE in Stranski-Krastanow growth mode. This means, for the InAs/GaAs QDs, that the whole surface of GaAs substrate is covered by 1 monolayer of InAs, which is about 0.3 nm thick and on which the QDs are formed from the rest of InAs material by the self-organisation process. The thickness and flatness of the wetting layer can be deduced from the measurement results shown in Fig. 3. The colour contrast represents the strain arising from the difference of lattice constants. The yellow and red lines show the change of the material, where the strain is the highest. The values were all normalized to GaAs lattice constant.

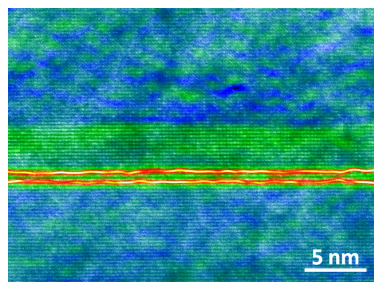


Figure 3: HRTEM image with strain representation for InAs wetting layer covered by GaAsSb SRL in GaAs

We can see that the InAs wetting layer is rather 2 monolayers thick than only 1. Also it has sharp interface with GaAs substrate and GaAsSb SRL, which is desirable.

3.2 InAs/GaAs quantum dots

For the first time, we were able to observe our InAs/GaAs QDs inbuilt in a structure; before the HRTEM measurement, we have observed only the QDs prepared on the surface of a sample by the atomic force microscopy, which may have different shape and size in comparison to the inbuilt ones.

An InAs QD covered by GaAsSb SRL is shown in Fig. 4. There are few interesting details in this image. We can see very thin wetting layer right on the GaAs substrate, on which the lens-shape QD is self-organized. The aspect ratio of such QD is approximately 1/3. Then we can see GaAsSb SRL covering the InAs QD. There are dark and bright areas corresponding to the Sb atoms concentration - the darker area, the higher amount of Sb atoms in GaAsSb SRL. This image supports the presumption that the Sb atoms are incorporated according to the lattice match of strained InAs and GaAsSb SRL.

Over the covered QD, there is a residual InAs material from large InAs objects dissolved during the capping layer growth. This fact was predicted from the in-situ reflection anisotropy spectroscopy measurement, where we could see a signal from In atoms on the layer growth surface. It is important to mention that it is not possible to distinguish between the Sb and In atoms in the pictures, so one has to know the structure also from other measurements.

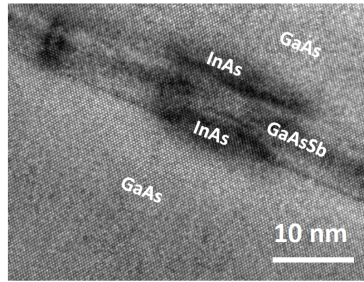


Figure 4: HRTEM image of an InAs/GaAs QD covered by GaAsSb layer

3.3 Gradation of GaAsSb strain reducing layer

The GaAsSb SRL growth is very interesting itself due to the difficulties with Sb atoms while growing the layers, because the Sb atoms tend to float on the surface. This behaviour may be also supported by the increasing gradation of the amount of Sb atoms in a layer. Increasing gradation of Sb atoms means that the amount of Sb atoms is low at the beginning and rises with growing layer. On the contrary a decreasing gradation starts with higher content of Sb atoms which is dwindling with growing layer.

We have investigated four layers of InAs with different gradation of Sb atoms in GaAsSb SRL: one layer without GaAsSb SRL and three with increasing/decreasing/constant amount of Sb atoms. As we have shown above, the concentration is visible on the pictures by lighter and darker areas, thus it is possible to see the relative concentration within the GaAsSb layer. The HRTEM images are shown in Fig. 5. When the InAs layer was covered by GaAs only, the interface was blurred, because the In atoms were intermixing with GaAs creating InGaAs compound, while the constant and increasing Sb content led to better conservation of InAs layer. The HRTEM image with decreasing content of Sb atoms in Fig. 5 shows blurred interfaces, which may be caused by high amount of inbuilt Sb atoms leading to large

strain field. There is also large quantity of InAs material because of suppressed dissolution and probably also due to the residual material from the QD layers below.

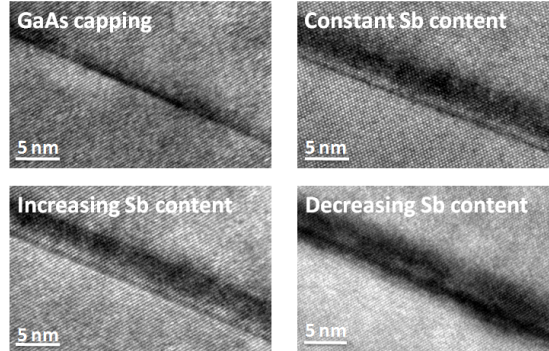


Figure 5: HRTEM images of InAs wetting layer covered by GaAs only and by GaAsSb SRL with different gradations - constant, increasing and decreasing concentration of Sb atoms (from the QD to the top of the GaAsSb layer)

3.4 Composition of layers

It is possible to find out the real composition of the layers. The idea is the difference of the lattice constants leading to the strain. As a reference a lattice constant of GaAs is chosen. Then, according to the strain, the composition of the ternary alloys is determined. The record of the composition is shown in Fig. 6. The high peaks are the Fresnel fringes, which are caused by the high strain on the interfaces of InAs wetting layer. Between those fringes, there is InAs wetting layer and from the graph we can see that the composition is 50% of In atoms and 50% of As atoms in the binary compound. No significant intermixing with GaAs on the layer borders was observed.

More interesting is the GaAsSb layer, especially due to the lack of information on GaAsSb layer composition and gradation before the HRTEM measurement. The measurement revealed that the Sb atoms are more concentrated on the layer surface. The structure was prepared with constant amount of Sb atoms 50.8% in gaseous phase, but the real composition of GaAsSb layer was graded from 12% right over InAs layer to 34% on the top of the SRL. This result supports the assumption of surfacting behaviour of Sb atoms.

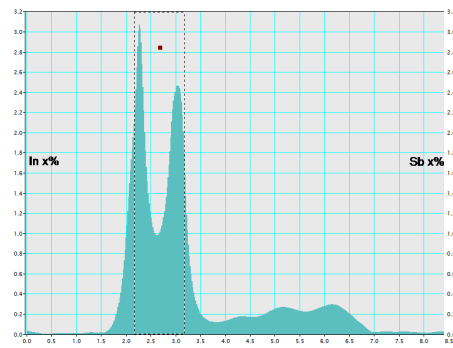


Figure 6: Composition of GaAsSb layer

4 Conclusions

We have characterised InAs/GaAs QDs covered by GaAsSb SRL by the HRTEM measurement. First the flatnesses of the GaAs buffer layer and InAs wetting layer were studied. The strain map revealed that the interface between GaAs buffer layer, InAs wetting layer and GaAsSb SRL is atomically flat with no defects in measured area. This is very important, because of the further monocrystalline growth with as less as possible crystalline defects.

Following results were obtained on the QD measurements. For the first time we were able to observe a QD inbuilt in a structure - it is really lens-shaped with the height/width ratio about one third. In our sample, the Sb atoms segregated on the QD sides according to the InAs and GaAsSb lattice match. The In atoms from large dissolved InAs objects are not incorporated during the GaAsSb layer growth; they float on the layer and incorporate right after finishing the GaAsSb layer growth thus creating second InAs QD over the first one.

We have investigated four layers of InAs with different gradation of Sb atoms in GaAsSb SRL: one layer without GaAsSb SRL and three with increasing/decreasing/constant amount of Sb atoms. The interface of InAs layer with covering GaAs layer was blurred, which was suppressed by the introduction of GaAsSb layer. The gradations are distinguishable from the HRTEM measurements by darker and lighter area and the best interface was obtained for constant and increasing Sb content in a layer.

Finally we have obtained the results of real GaAsSb layer composition for the first time at all. The sample was prepared with constant composition of GaAsSb layer, but the measurement revealed that right over the InAs wetting layer, the amount of Sb atoms is around 12% and on the top of the layer 34%. This result also gives an information of the incorporation of Sb atoms from the precursors, because the amount of Sb in gaseous phase of precursors was 50.8%; the incorporation rate depends on the V/III ratio and other growth parameters.

References

- [1] A. Hospodková, J. Pangrác, M. Zíková, J. Oswald, J. Vyskočil, Ph. Komninou, J. Kioseoglou, N. Florini, E. Hulcius, *Appl. Surf. Sci.* **301** (2014) 173 - 177
- [2] A. Hospodková, J. Oswald, J. Pangrác, M. Zíková, J. Kubištová, Ph. Komninou, J. Kioseoglou, K. Kuldová, E. Hulcius, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 174305(1) - 174305(5)
- [3] Y. Kotaka et al., *FUJITSU Sci. Tech. J.* **46** (2010) 249-265
- [4] R. Beanland, *Ultramicroscopy* **102** (2005) 115–125
- [5] Citation from the presentation *Transmission Electron Microscopy of nanostructures and heterostructures*, presented by Philomela Komninou (from the Aristotle University of Thessaloniki) at the Institute of Photonics, Prague, 29 November 2012

Acknowledgement

This project was supported by the MSMT Project No. MSMT 7AMB12GR034, by the Czech Science Foundation Project No. 13-15286S and also by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14.

Stanovení valenčního stavu iontů příměsí v nominálně čistém krystalu SrTiO₃ pomocí luminiscenční spektroskopie

K. Dragounová¹, Z. Potůček¹, Z. Bryknar¹

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

Abstrakt

Tento článek se věnuje studiu fotoluminiscence nominálně čistého krystalu SrTiO₃, který byl vypěstován Verneuilovou metodou. Byla změřena emisní a excitační spektra fotoluminiscence a na základě jejich charakteristických rysů je diskutován původ center odpovědných za pozorovanou emisi. Kromě příměsových iontů Cr³⁺ a Mn⁴⁺, které jsou ve struktuře SrTiO₃ substituovány za ionty Ti⁴⁺, výsledky naznačují přítomnost iontů vanadu, a to buď ve formě iontů V²⁺ nebo V³⁺ v oktaedrické koordinaci.

Klíčová slova: Fotoluminiscence; ionty přechodových kovů s 3d³ elektronovou konfigurací; SrTiO₃, Sugano – Tanabe diagramy

Úvod

Vlastnosti krystalických pevných látek jsou více či méně ovlivňovány příměsemi, ať již byly do jejich struktury zavedeny úmyslně či v důsledku nedokonalosti postupu výroby. Je proto jasné, že stanovení valenčního stavu a polohy iontů příměsí ve struktuře krystalu patří mezi klíčové znalosti z hlediska jeho praktického využití. Modelový materiál SrTiO₃ náležící do skupiny oxidů s perovskitovou strukturou je hojně využíván díky svým neobvyklým dielektrickým, magnetickým a optickým vlastnostem [1]. Jako příklad citlivosti tohoto materiálu na přítomnost příměsí lze uvést výskyt feroelektrického fázového přechodu, který je u tohoto incipientního feroelektrika vyvolán přidáním již velmi malého množství vhodné příměsí (ionty Ca [2] či Mg [3]). Mezi často vyskytující se příměsí v SrTiO₃ a to i v nominálně čistých krystalech patří ionty přechodových kovů, zejména pak ionty Cr³⁺, které se ve stopovém množství objevují prakticky vždy [4, 5]. Jednou z nejvhodnějších metod, jak získat informace o takovýchto iontech přechodových kovů je díky své vysoké citlivosti luminiscenční spektroskopie. Tato diagnostická metoda umožňuje stanovit oxidační stav (nebo valenci) příměsového iontu, symetrii jeho krystalového okolí (tedy pozici příměsí ve struktuře) a strukturu jeho elektronových energetických hladin.

Cílem tohoto článku je demonstrovat užitečnost luminiscenční spektroskopie při určení oxidačního stavu a energetických hladin příměsových iontů přechodových kovů v nominálně čistém krystalu SrTiO₃ vypěstovaném Verneuilovou metodou krystalizace.

Experiment

Luminiscenční spektra byla změřena na vzorku nominálně čistého krystalu SrTiO₃, jehož fotografie je na obrázku 1. Krystal byl vypěstován Verneuilovou metodou krystalizace. Vzorek ve tvaru pravoúhlého rovnoběžnostěnu o rozměrech 4x3x1 mm³ byl vyleštěn tak, že leštěné

plochy byly orientovány kolmo k hlavním kubickým osám $\langle 100 \rangle$. Analýza chemického složení vzorku byla provedena metodou PIXE (Proton-Induced X-ray Emission), která je citlivá na prvky s protonovým číslem $Z > 14$. Byly nalezeny následující koncentrace příměsí: V – 300 ppm, Fe – 40 ppm, Cu – 35 ppm, Cr – 10 ppm a Mn – 5 ppm.

Emisní a excitační spektra fotoluminiscence byla zkoumána při teplotách mezi 12 a 300 K ve spektrálním rozsahu 350 - 1 600 nm resp. 250 - 1 000 nm. Pro měření spekter fotoluminiscence byly použity aparatury využívající metodu synchronní detekce. Luminiscence byla buzena čarami argon - kryptonového laseru (Spectra-Physics Model 171-18) ze spektrální oblasti od 19 500 do 22 000 cm^{-1} nebo filtrovaným světlem vysokotlaké xenonové výbojky Cermax o výkonu 300 W napájené stejnosměrným proudem ze zdroje konstantního proudu ILC Technology. Světlo emitované vzorkem bylo soustavou parabolických a rovinných zrcadel soustředěno na vstupní štěrbinu mřížkového monochromátoru (Jarrell-Ash Model 78-460, mřížka blazeovaná na 1,6 μm). Při měření byl používán germaniový detektor pro záznam emise ve spektrální oblasti 800 – 1 700 nm, chlazený kapalným dusíkem, či termoelektricky chlazený PbS detektor ($T \sim 240$ K) pro spektrální oblast 500 - 3 300 nm. Kvůli dosažení nízkých teplot byl vzorek ponořen v kapalném heliu či dusíku ve vanovém kryostatu.

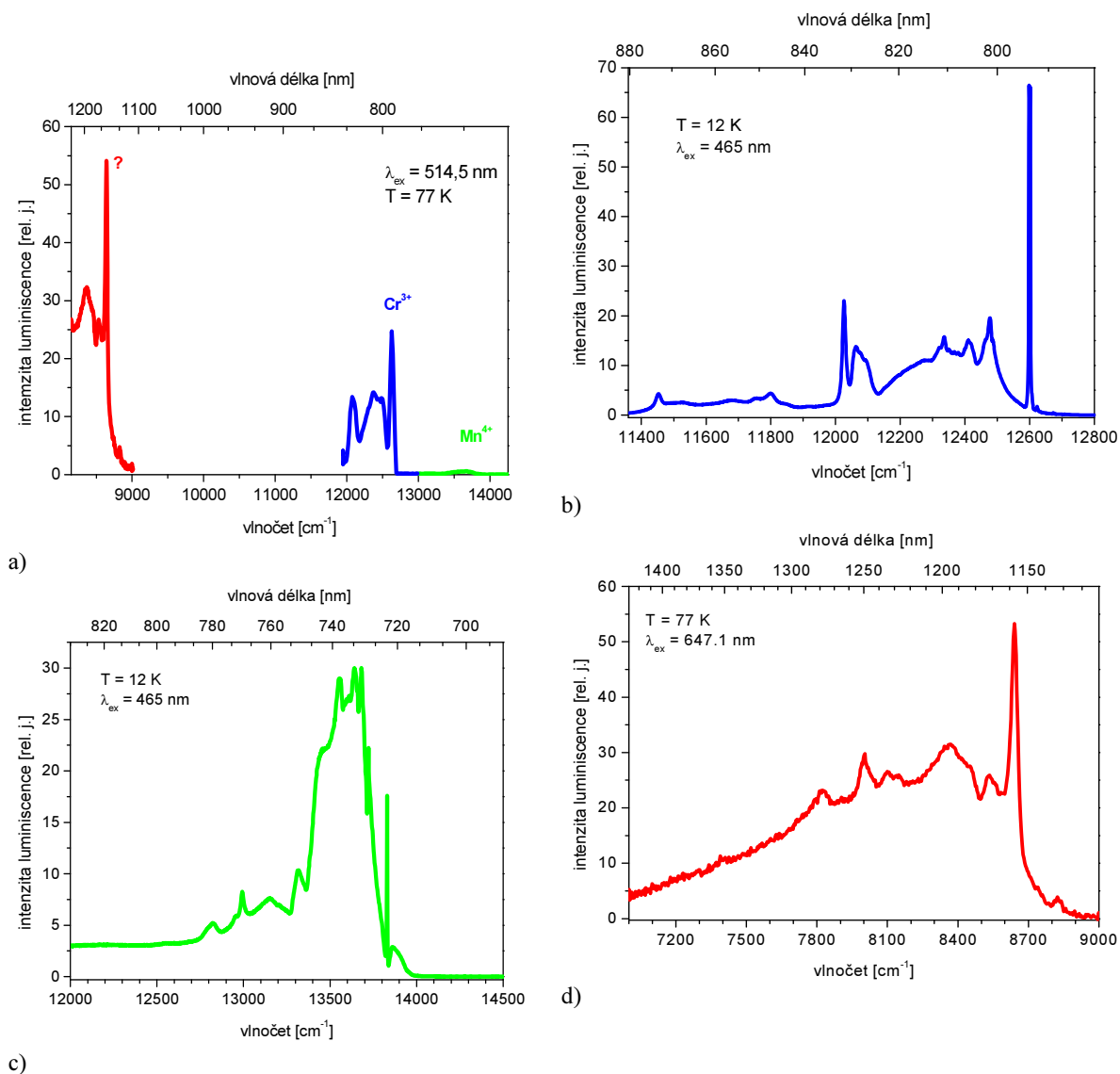


Obrázek 1: Studovaný vzorek nominálně čistého krystalu SrTiO_3

Výsledky

Emisní spektra

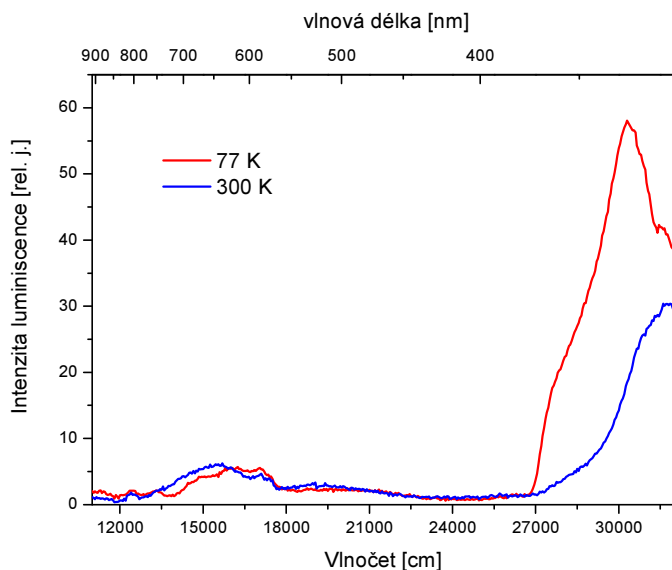
Na obrázku 2a je uvedeno nízkoteplotní emisní spektrum fotoluminiscence nominálně čistého krystalu SrTiO_3 při excitaci vlnovou délkou 514,5 nm. Ve spektru je patrná strukturovaná luminiscence se spíše výraznou nulfonyonovou linií v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ (1 157 nm) doprovázenou zřetelným fononovým pásem, rozprostírajícím se ve směru k nižším energiím až do $7\,000\text{ cm}^{-1}$ (1 430 nm), jak ukazuje detail tohoto emisního pásu na obrázku 2d získaný při excitaci světlem o vlnové délce 647,1 nm a teplotě 77 K. Tato luminiscence nebyla u SrTiO_3 doposud pozorována a její původ bude dále diskutován v souvislosti s přítomností iontů vanadu zjištěných analýzou PIXE. Kromě této luminiscence byly světlem o vlnové délce 514,5 nm při teplotě 12 K vybudeny emise s ostrými nulfonyonovými liniemi u $13\,827\text{ cm}^{-1}$ (723 nm) a $12\,595,4\text{ cm}^{-1}$ (793,9 nm), které jsou obě doprovázené na nízkoteplotní straně fononovými pásy, jak je patrné na obrázcích 2b a 2c. Tyto emise byly již dříve pozorovány ve spektrech luminiscence krystalů SrTiO_3 dopovaných Mn a Cr [6, 7] a nulfonyonové linie odpovídají emisním přechodům ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ oktaedricky koordinovaných iontů Mn^{4+} a Cr^{3+} ($3d^3$ elektronová konfigurace), které zaujímají ve struktuře SrTiO_3 pozici iontů Ti^{4+} .



Obrázek 2: Nízkoteplotní emisní spektra luminescence nominálně čistého krystalu SrTiO₃ v IR oblasti. a) celkové emisní spectrum IR luminescence při excitaci 514,5 nm; b) emisní spectrum iontů Cr³⁺ měřené za teploty 12 K a excitace 465 nm; c) emisní spektrum iontů Mn⁴⁺ měřené za teploty 12 K a excitace 465 nm a d) emisní spektrum iontů vanadu měřené za teploty 77 K a excitace 647,1 nm.

Excitační spektra

Kvůli určení původu center zodpovědných za emisi s nulfonyonovou linií v 8 642 cm⁻¹ (1 157 nm) byla změřena excitační spektra této luminescence za nízké (77 K) a pokojové teploty. Získaná spektra jsou uvedena na obrázku 3. Kromě intenzivního pásu s maximem v 29 000 cm⁻¹ (345 nm), který odpovídá mezipásovým přechodům v krystalu SrTiO₃, tvoří nízkoteplotní spektrum dva méně intenzivní široké pásy s maximem v blízkosti 15 800 cm⁻¹ (633 nm) a u 20 400 cm⁻¹ (490 nm). Porovnáním obou spekter na obrázku 3 si lze povšimnout, že jsou tyto dva pásy při pokojové teplotě posunuty k nižší energii.



Obrázek 3: Excitační spektra luminescence s nulfonyonovou linií v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ změřená při teplotě 77 K a 300 K.

Diskuze

Vyjdeme-li při určování původu center zodpovědných za luminescenci s nulfonyonovou linií v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ z výsledků analýzy chemického složení metodou PIXE, mohou být okamžitě vyloučeny ionty Cu, protože ionty Cu^{2+} s d^9 elektronovou konfigurací, které by mohli mít luminescenci v IR spektrální oblasti, se vyznačují širokým bezstrukturálním emisním pásem [8]. Rovněž ionty manganu a chrómu, jejichž typická emise byla u zkoumaného vzorku také pozorována, je možné vyloučit. Tudíž uvažovaná luminescence pravděpodobně souvisí buď s ionty železa, nebo vanadu. S ohledem na tvar luminescenčních spekter a na stabilitu možných oxidačních stavů uvedených prvků připadají v úvahu především ionty Fe^{3+} , V^{3+} a V^{2+} . Na základě podobnosti emisního spektra s emisním spektrem uvedeným v [9] by se mohlo zdát, že nulfonyonová linie v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ odpovídá přechodu ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ iontů Fe^{3+} , které obsazují oktaedrické polohy titanu. Excitační pásy by pak na základě tvaru excitačního spektra zřejmě příslušely absorpčním přechodům ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}(\text{G})$ a ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$. Jedná se o ionty s $3d^5$ elektronovou konfigurací, jejichž energetické hladiny jsou znázorněny Sugano–Tanabe diagramem na obrázku 4a. Nicméně, tato idea je v rozporu s následujícími experimentálními fakty, které ionty Fe^{3+} jako příslušná luminescenční centra vylučují:

1. Ve změřeném excitačním spektru by měl být pozorován inverzní pás (linie) k emisnímu pásu s nulfonyonovou linií v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ a to v blízkosti $1\,150\text{ nm}$, ale v této oblasti se žádný excitační pás nepozoruje. Navíc z diagramu na obrázku 4a vyplývá, že by se ve spektru měl vyskytovat pás odpovídající přechodu ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2$ v blízkosti 900 nm , což také nenastává.
2. Charakter excitačního spektra by měl odpovídat excitačnímu spektru izoelektronové příměsi Mn^{2+} [10], ale není tomu tak.
3. Maxima excitačních pásů se s rostoucí teplotou posouvají k nižším energiím, což je v rozporu s očekáváním. S rostoucí teplotou totiž dochází k zvětšování mřížkového parametru, následkem čehož klesá síla krystalového pole charakterizovaná parametrem Dq . Ze Sugano–Tanabe diagramu pro d^5 elektronovou konfiguraci na obrázku 4a vidíme, že při snižování poměru Dq/B buď energetický rozdíl mezi základním stavem ${}^6\text{A}_1$ a hladinami libovolného excitovaného stavu

roste, nebo zůstává nezměněn. Jinými slovy, jednalo-li by se o ionty d^5 elektronové konfigurace, očekávali bychom, že pokud by nastal posun excitačních pásů s rostoucí teplotou, tak směrem k vyšším energiím.

V dalších úvahách předpokládejme, že ionty V^{2+} i V^{3+} zaujímají pozice s oktaedrickou symetrií krystalového pole. Tato domněnka je u iontů V^{2+} podpořena autory prací [11 a 14], u iontů V^{3+} lze očekávat, že kvůli nábojové kompenzaci dojde s větší pravděpodobností k substituci těchto iontů za ionty Ti^{4+} než za ionty Sr^{2+} . Sugano – Tanabe diagramy pro ionty V^{2+} a V^{3+} s d^3 a d^2 elektronovou konfigurací jsou uvedeny na obrázcích 4b a 4c. V neprospěch iontů V^{2+} jako příslušných luminiscenčních center vypovídá fakt, že poloha nulfonyonové linie je oproti očekávání u velmi nízkých energií ve srovnání s nulfonyonovými liniemi luminiscence izoelektronových iontů Cr^{3+} a Mn^{4+} [4, 7]. Předpokládáme-li totiž, že nastávají stejné luminiscenční přechody jako u izoelektronových iontů (uvedeny v Tabulce 1), získáme pro ionty V^{2+} ze Sugano – Tanabe diagramu na obrázku 4c hodnotu Dq/B převyšující hodnoty pro ionty manganu a chromu (vyznačeno též na obrázku 4c), což je v rozporu s důsledky efektů kovalence popsanych v [12]. Úplnému vyloučení iontů V^{2+} budeme však muset věnovat více pozornosti.

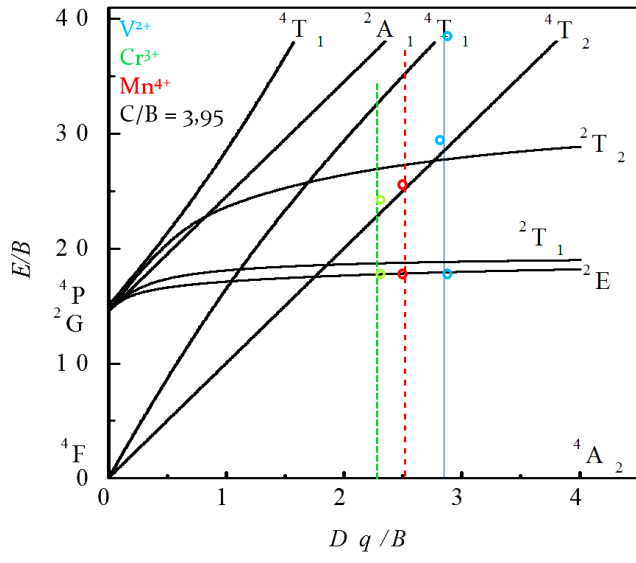
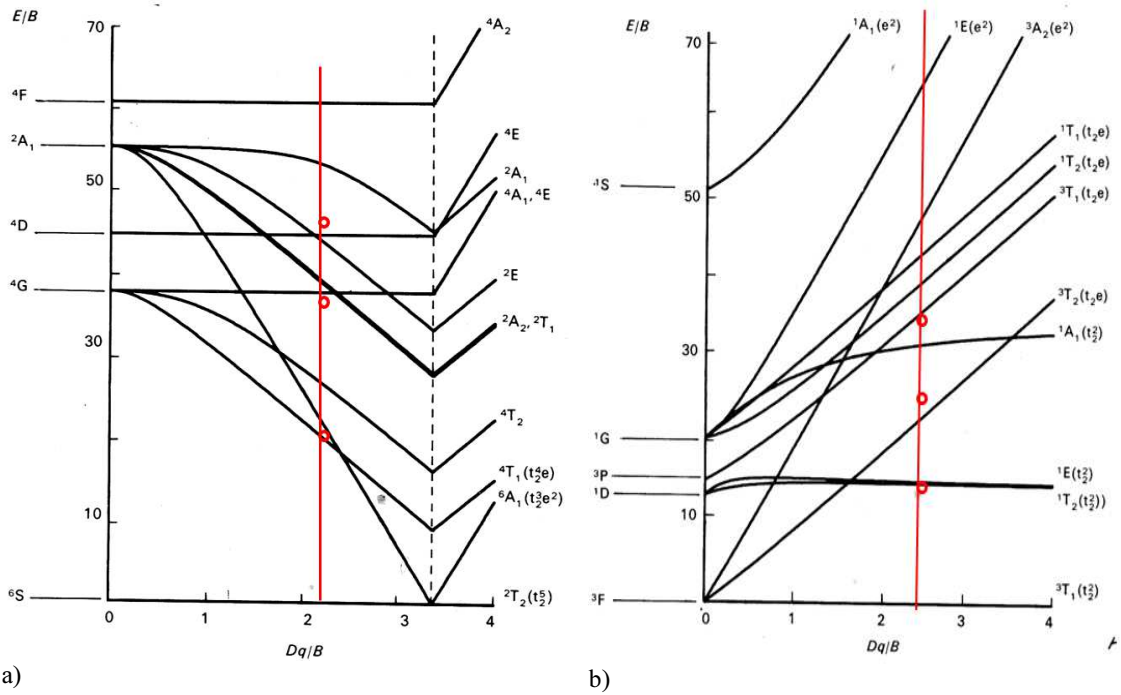
Naproti tomu, přisouzení luminiscenčních přechodů iontům V^{3+} je podpořeno podobností pozorovaného excitačního spektra s absorpčním spektrem iontů V^{3+} v $LaGaO_3$ [13] a emisního spektra s emisním spektrem V^{3+} v korundu [14]. Excitační pásy s maximem v $15\,800\text{ cm}^{-1}$ a $20\,400\text{ cm}^{-1}$ jsou potom připisovány přechodům ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ a ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ a emise s nulfonyonovou linií v $8\,642\text{ cm}^{-1}$ přechodu ${}^1T_2({}^1D) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$, jak uvádí tabulka 1. Tyto přechody jsou vyznačeny v Sugano – Tanabe diagramu d^2 elektronové konfigurace na obrázku 4b.

Tabulka 1: Luminiscenční přechody iontů V^{3+} a V^{2+} v nominálně čistém krystalu $SrTiO_3$

Přechody iontů V^{3+}	Energie přechodu [cm^{-1}]	Přechody iontů V^{2+}
${}^1T_2({}^1D) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$	8 642	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$
${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$	15 800	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$
${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$	20 400	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$

Závěr

Prostřednictvím studia luminiscenčních spekter byl stanoven valenční stav iontů příměsí v nominálně čistém krystalu $SrTiO_3$. Kromě přítomnosti iontů Cr^{3+} a Mn^{4+} na pozici titanu byla podrobně diskutována valence iontů vanadu, jejichž luminiscence v blízké IR oblasti byla v $SrTiO_3$ sledována poprvé. Na základě znalostí emisních a excitačních spekter luminiscence a vlastností Sugano - Tanabe diagramu byly jako luminiscenční centra vyloučeny všechny oxidační stavy vanadu, kromě V^{2+} a V^{3+} , zaujímajících v krystalu polohu Ti^{4+} . Přestože jednoznačné vyloučení iontů V^{2+} si žádá detailnější studium, v současné fázi se vzhledem k nízké energii emisního přechodu přikláníme na stranu iontů V^{3+} . Nulfonyonovou linii v emisním spektru pak přisuzujeme přechodu ${}^1T_2({}^1D) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ a pásy v excitačním spektru s maximem v $15\,800\text{ cm}^{-1}$ a $20\,400\text{ cm}^{-1}$ přechodům ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ a ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$.



c
 Obrázek 4: Sugano – Tanabe diagramy pro d^5 (a), d^2 (b) a d^3 (c) elektronovou konfiguraci. Podle [7 a 15]. Body naznačují excitované hladiny, které se v SrTiO_3 účastní luminiscenčního procesu, linie označují příslušnou hodnotu parametrů Dq/B pro uvedené ionty v SrTiO_3 . Hodnota Dq/B byla zvolena tak, aby došlo k maximální shodě mezi poměry experimentálně získaných energií excitace a emise a poměry energií získaných teoretickými výpočty (vyznačeno černě).

Reference

- [1] Bhalla A. S., Guo R., Roy R.: The perovskite-structure-a review of its role in ceramic science and technology; *Mat. Res. Innovat.* 4; 2000; 3 – 26.
- [2] Trepakov V.A., Kapphan S.E., Bednorz, Gregora I., Jastrabik L.: Dielectric-Related R-Zero-Phonon Emission Line Shift of Cr^{3+} in $\text{SrTiO}_3:\text{Ca}$, *Ferroelectrics* 304, 2004, 83 - 86
- [3] Trepakov V. A. et al.: Dielectric Permittivity and Cr^{3+} Impurity Luminescence of $\text{Sr}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{TiO}_3$ and $\text{SrTi}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{O}_3$; *Ferroelectrics* 294; 2003; 229 - 238
- [4] Stokowski S. E., Schawlow A. L.: Spectroscopic Studies of SrTiO_3 Using Impurity-Ion Probes, *Phys. Rev.* 178, 1969, 457 - 464.
- [5] Feng T.: Anomalous photoelectronic processes in SrTiO_3 , *Phys. Rev. B* 25, 1982, 627 – 642.
- [6] Stokowski S. E., Schawlow A. L.: Dielectric-Related Optical Line Shifts in $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$, *Phys. Rev.* 178, 1969, 464 – 470.
- [7] Bryknar Z., Trepakov V., Potůček Z., Jastrabik L.: Luminescence spektra of $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$, *J. Lumin.* 87 - 89, 2000, 605 - 607.
- [8] Blasse G., Grabmaier B. C., *Luminescent Materials*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994
- [9] O'Connor G., McDonagh C., Glynn T. J.: Luminescence from Fe^{3+} ions in octahedral sites in LiGa_5O_8 , *J. Lumin.* 48 & 49, 1991, 545 – 548.
- [10] Li G., Deng D., Li Y., Wang Q., Hua Y., Xu S.: Luminescence properties of Mn^{2+} ions doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, *J. Rare Earths* 30, 2012, 193 – 196.
- [11] Müller K. A., Aguilar M., Berlinger W., Blazey K. W.: V^{2+} in SrTiO_3 – an extreme double acceptor, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 1990, 2735 - 2741.
- [12] Brik M. G., Avram N. M.: Nephelauxetic effect for the isoelectronic $3d^3$ -ions (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+}) in SrTiO_3 , *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2006, 1599 – 1604.
- [13] Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Berkowski M.: Optical spectra of a LaGaO_3 crystal singly doped with chromium, vanadium and cobalt, *J. All. Comp.* 288, 1999, 262 – 268.
- [14] Goldschmidt Z., Low W., Foguel M.: Fluorescence Spectrum of Trivalent Vanadium in Corundum, *Phys. Lett.* 19, 1965, 17 – 18.
- [15] Henderson B., Imbusch G. E., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford Science Publications, New York 1989

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem č. P108/12/1941 Grantové agentury ČR a grantem SGS13/218/OHK4/3T/14 Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/218/OHK4/3T/14.

MODIFICATIONS IN GLASS INDUCED BY FEMTOSECOND LASER RADIATION

J. Kubistova^{1,2}, I. Berthold¹, R. Ebert¹, O. D. Gordan², D.R.T. Zahn², H. Exner¹, and A. Horn¹

¹Laserinstitut Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences Mittweida, Germany

²Institute of Physics, Faculty of Natural Sciences, Technische Universität Chemnitz, Germany

Abstract

The interaction of laser radiation with glass becomes nonlinear, when the electric field strength of a femtosecond laser exceeds the dielectric field strength of the glass.

This effect can lead to a possible void formation along which the material can be precisely shaped. The parameter range of the laser-matter interaction was studied in order to find the optimal parameters for creating 3D void structures.

Key words: fs laser; glass; defect, void

Introduction

Locally confined permanent modifications inside a glass are induced via nonlinear absorption mechanisms using laser radiation with high intensity and ultra-short pulse duration [1]. If the interaction between the laser radiation and the material is nonlinear, it results in refractive index changes, stress formation, plasma, void (defect) formation etc. [1, 2, 3]. These modifications are spatially confined to the focal volume, which offers a possibility to create optical components like micro lenses, Fresnel lenses, gratings, and waveguides inside transparent bulk materials, as well as complex three-dimensional integrated optical and photonic devices [4, 5].

Inducing nanometer sized voids in the material is of great interest because of the possibility of 3D material processing. By systematic creating of micro-/nanovoids we try to produce a form or contour and cut the material along this contour. Arrangements of small voids would then lead to 3D structures with smooth surfaces. Fracture lines or cracks are not suitable for 3D material processing, they are much larger than voids, of irregular shape and would cause damaged surfaces of the 3D cut out object [6].

Theoretical

The interaction of the laser radiation with glass involves several processes that determine the energy dissipation in the matter: carrier excitation, thermalisation, thermal and structural processes (see Figure 1). These processes occur on time scales of femto- to nanoseconds after the excitation: first, the photons are absorbed in the matter (photon-electron interaction) in about ten femtoseconds, followed by the interaction of carriers. In a few picoseconds, the electrons start to transfer their energy to the lattice which can last up to nanoseconds depending on the material. Finally, the excited matter relaxes in some microseconds by phonon-phonon interaction [1, 6].

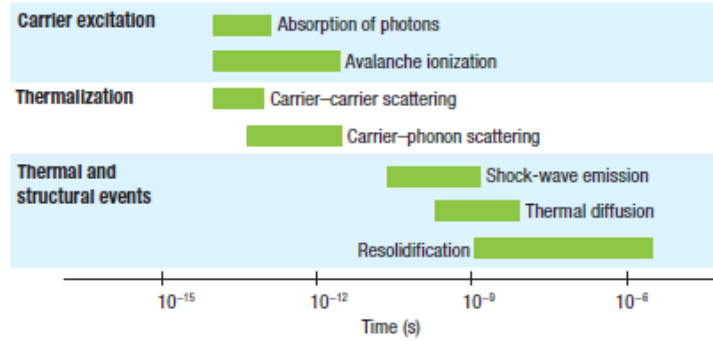


Figure 1: Processes occurring in the glass after the femtosecond laser irradiation [1].

Most of the glass materials are transparent for infrared (IR) laser radiation as the energy of the single photons is smaller than the band gap¹ of the glass. For high laser intensity, the probability of nonlinear absorption in the material increases rapidly and the electrons may be excited into the conduction band. There are two ionisation mechanisms; tunnel ionisation due to bending of the band gap, and multi-photon ionisation as a result of multi-photon absorption [7]. The probability of multi-photon absorption is dependent on the intensity of laser radiation - two-photon absorption becomes significant at a few MW/cm², three- and more photon absorption demand GW/cm² to TW/cm² [8].

The interaction of thermalized electrons with the phonon system of the solid initiates melting and boiling of the material. If the energy input into the material is sufficient to exceed the critical electron density, plasma formation sets in, and material damage can occur. Several nonlinear effects have to be considered, the most important one being self focusing. It occurs above a critical laser pulse peak power which is given for a Gaussian pulse by

$$P_{cr} = 1.8962 \frac{\lambda^2}{4\pi n_0 n_2},$$

where λ is the laser wavelength and n_0 and n_2 are the linear and nonlinear refractive indices given by $n(I) = n_0 + n_2 I$, where I is the intensity of the radiation [8]. The critical powers for the glasses used are $3.08 \cdot 10^6$ W for borosilicate glass and $3.68 \cdot 10^6$ W for fused silica glass.

To produce small defects without cracks, a strongly focused fs laser radiation has to be used to reach the threshold intensity for the optical breakdown; the short pulse length causes fast energy transfer to the lattice. Above a threshold intensity a plasma is formed, inducing material damage. Together with shock-wave propagation, a cavity surrounded by compacted material may be created.

Modification of the glass induced by multi-photon absorption is given by the input energy of the laser radiation, ns pulse irradiation may result in microcracks with dimensions in order of hundreds of micrometers, fs pulse irradiation can cause refractive index modifications in form of filaments or even voids. For high-resolution micro-structuring, achieving a very small focus is important. Therefore highly focused fs-laser radiation is used for the investigations.

¹It is effective to use the band structure approach for glass even if it is non-crystalline.

Experimental setup

In our experiment, a high repetition rate femtosecond laser system Impulse Clark MXR Inc. was used with the parameters summarized in Table 1. The laser radiation was focused under the sample surface to generate defects in the glass volume. Three objectives with focal radii 3.5, 2.8, and 1.2 μm were used to induce the nonlinear absorption in the glass and locally heat the material leading to void generation.

Table 1: Material parameters of the laser system used.

wavelength	1030 nm(≈ 1.2 eV)
pulse duration	180 fs
max. frequency	1024 kHz
max. pulse energy	7 μJ
pulse peak power	34 MW
M^2 (beam quality factor)	1.3

Results and discussion

First, the optics with 3.5 μm focal radius was employed. For a single pulse, the defects were hardly detectable by optical microscopy even for a high pulse intensity, but they were observable for 10 and more laser pulses shot at the same point with a frequency of 1024 kHz (Figure 2).

Table 2: Optical properties of the glasses [6, 9].

	borosilicate glass (BS)	fused silica glass (FS)
band gap [eV]	4.7 eV (≈ 264 nm)	9 eV (≈ 138 nm)
refractive index n_0 (1060 nm)	1.51	1.45
nonlinear refractive index n_2 [$10^{-16} \text{cm}^2 \text{W}^{-1}$]	3.45	3.00
critical power P_{cr} [MW]	3.08	3.68
melting temperature [$^\circ\text{C}$]	559	1900

Table 3: Overview of the experimental parameters needed to induce changes (* in air).

focal radius* [μm]	3.5	2.8	1.2
numerical aperture	0.2	0.4	0.65
focal length* [mm]	12.5	10	4
pulse intensity range* [TW/cm^2]	33-76	12-16	35-86
maximal pulse power P_{max} * [MW]	6.3	1.4	0.78
smallest pulse energy to achieve defects [μJ]	1.3	0.28	0.16
pulse frequency [MHz]	1.024	0.128	0.128
average pulse power P_{AV} * [mW]	1331-3072	38.4-51.2	20.5-51.2
smallest pulse number to achieve defects	10	100	1

The smallest laser pulse energy to produce defects was 1.3 μJ corresponding to a pulse power of 6.3 MW, which exceeds the critical power for BS glass (3.08 MW) when self-focusing of the laser radiation occurs. This leads to filament generation. The elongation of the defect can be further ascribed to the defocusing of the laser radiation before the focus due to high carrier concentration in the beam center. This is followed by a decrease of the intensity and impedes achieving voids. Influencing the irradiated region by inducing subsequent pulses gradually heats the irradiated volume resulting in a noticeably higher processing effect. The induced defects are clearly defined and evince a length up to about 100 μm in the radiation direction and 6 μm in the cross section. The dark central area of the defects probably indicates a different density of the material.

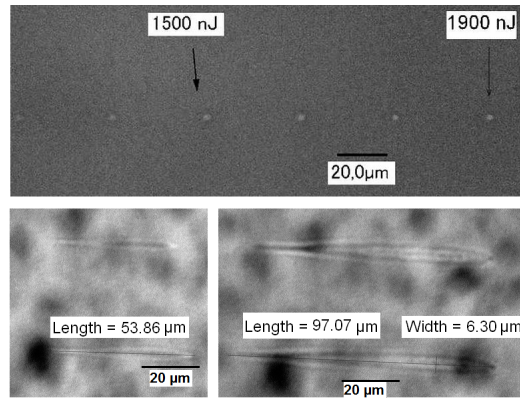


Figure 2: Defects induced by optics with 3.5 μm focal radius, 10 pulses, $f=1024$ kHz, on top plane view of the smallest defects, down side view of defects caused by an energy of 1 μJ (left) and 3.5 μJ (right). In the lower images, the laser radiation comes from the right side.

Second, the laser radiation was focused into an area with 2.8 μm focal radius with pulse peak intensities between 12 and 16 TW/cm^2 . Higher intensity were not used in order to prevent destruction of the lens. No defects were obtained by single-pulse irradiation. Therefore the pulse number was increased to 100 at a pulse repetition rate of 128 kHz. The smallest pulse peak power to produce the defect was 1.4 MW, which is about half the power needed for self-focusing, and the filaments are not generated any more. The diameter of defects was less than 3 μm and their length was up to 40 μm . Both dimensions are about twice smaller than the dimensions in the previous experiment with 3.5 μm focal radius (Figure 3). The effect of subsequent pulses is significantly reduced by the small pulse frequency (8 times smaller than in the former case). The distance between two following pulses is in order of microseconds, reaching the end of the resolidification phase.

Third, the optics with 1.2 μm focal radius was used for both BS and FS glasses. The pulse number varied from 1 to 5 pulses with repetition rate 128 kHz and pulse peak intensity ranging from 35 to 86 TW/cm^2 . The intensity was sufficiently high to produce defects even after irradiation with a single pulse. The smallest energy needed for obtaining defects was 200 nJ (corresponding pulse peak power 0.97 MW) for BS glass and 160 nJ (0.78 MW) for FS glass, respectively. If this pulse intensity could be applied for the optics with 2.8 μm focal radius, the corresponding maximal pulse power would be 4.3 MW, which exceeds the critical power for both glasses. Therefore using this optics is not advantageous for creating voids.

The defects in FS are much sharper and better defined. Surprisingly, the energy needed to achieve defects in FS glass is smaller than in BS (see Figures 4 and 5).

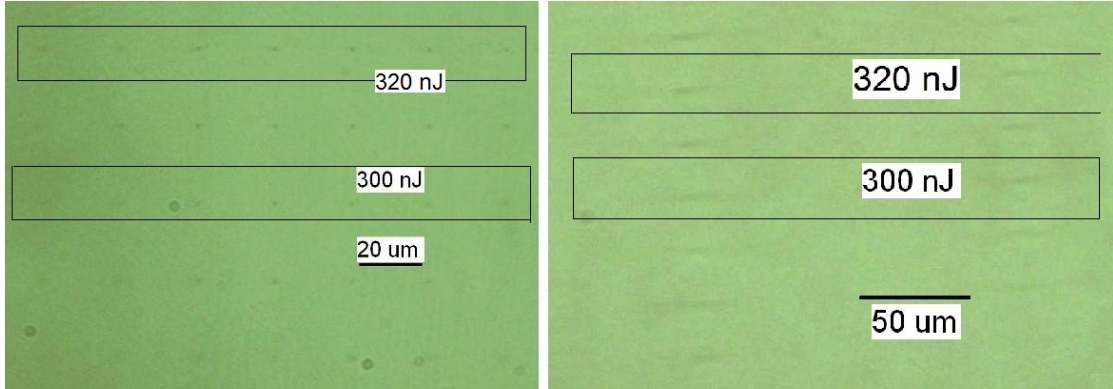


Figure 3: Optical image of the smallest defects induced by optics with $2.8 \mu\text{m}$ focal radius, 100 pulses, $f=128 \text{ kHz}$. Left: plane view, right: side view. Defects were observed for pulse energy / peak power intensity $280 \text{ nJ} / 11 \text{ TW}/\text{cm}^2$ and higher (right).

This can be ascribed to the thermophysical parameters of the material, e.g. larger band gap which causes a bigger process selectivity, higher melting temperature (see Table 2), and larger hardness of FS.

For higher energy and higher number of pulses, the defects are in the plane view surrounded by dark areas, which might be an evidence of strain (refractive index modification). The dark areas are not likely to be cracks because no damage of the material was observed in the side view. In BS glass, strain can be observed for ≥ 5 pulses with pulse energies 280 nJ and higher, in the FS, strain appears for 2 pulses and 210 nJ .

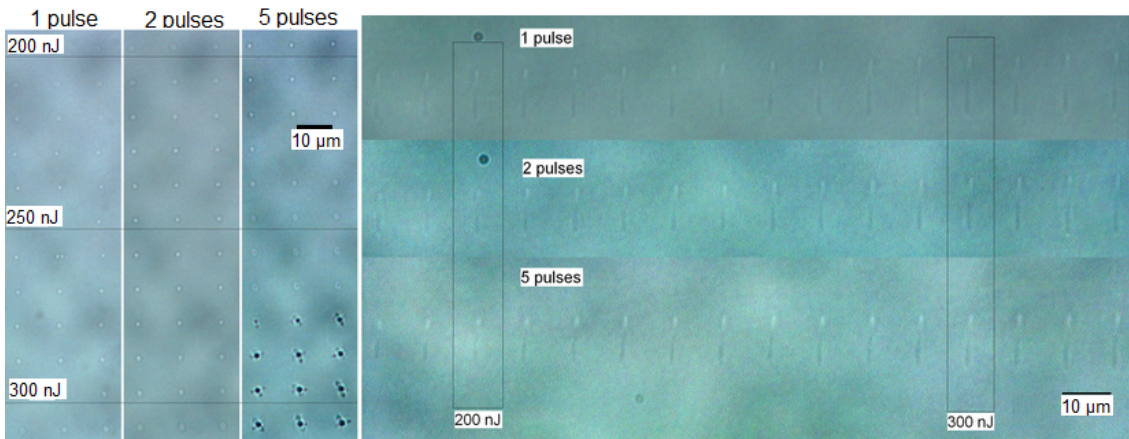


Figure 4: Optical image of defects induced in BS glass by optics with $1.2 \mu\text{m}$ focal radius, 1-5 pulses, $f=128 \text{ kHz}$. On the left: plane view of the defects, on the right: side view (laser radiation coming from the bottom).

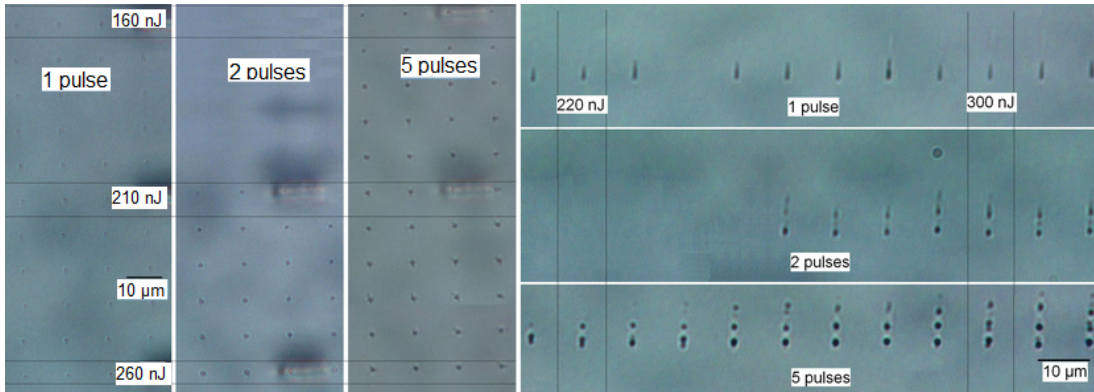


Figure 5: Optical image of defects induced in FS glass by optics with $1.2 \mu\text{m}$ focal radius, 1-5 pulses, $f=128 \text{ kHz}$. Left: plane view of the defects, right: side view (laser radiation coming from the bottom).

Consequently, the absorption of the laser radiation is limited to a very small volume. For BS, the intensity to initiate the multi-photon absorption is sufficient in the focal volume already, but is not high enough to induce voids or cracks.

To verify the presence of voids, a field of defects caused by single laser pulses with 350 nJ pulse energy (intensity $76 \text{ TW}/\text{cm}^2$) and by optics with 4 mm focal length was induced in FS and subsequently the substrate was broken along these defects. Some of the defects were visible by confocal microscopy indicating the presence of voids. The cut edge was then covered by a metal layer and studied by scanning electron microscope (SEM, see Figure 6). Because of the large roughness of the cut plane, only two defects were detected. One of them is a crack and another one is a void. Both defects evince the presence of densified material. The void is about $2.5 \mu\text{m}$ long and $0.3 \mu\text{m}$ wide, the size of the densified material surrounding the void is about $4.5 \times 1.5 \mu\text{m}$.

In the experiments with the optics with larger focal radius, the generation of voids was not achieved even after multi pulse irradiation. It means that the effect of subsequent pulses for pulse frequencies 1024 and 128 kHz contributes to the defect size only.

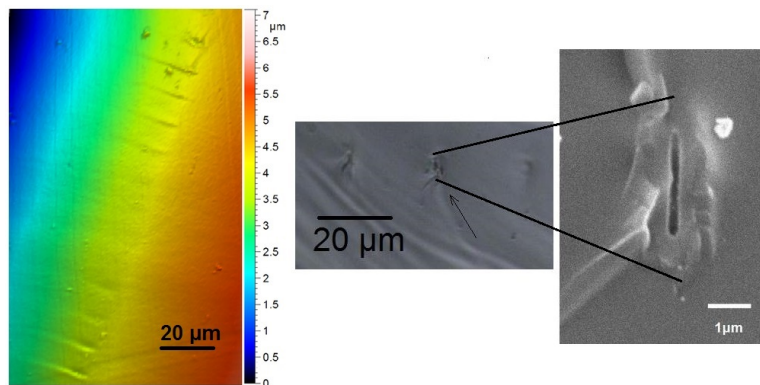


Figure 6: Defects induced in FS glass by optics with $1.2 \mu\text{m}$ focal radius, 1 pulse with energy 350 nJ. Left figure is from the confocal microscope, right from SEM.

Conclusion

The influence of several laser parameters on the defect creation in BS and FS glasses was studied. When the laser radiation was focused into a region with radius $3.5 \mu\text{m}$, the defects could clearly be observed after irradiation of 10 pulses with peak intensity $53 \text{ TW}/\text{cm}^2$. The defects are very probably refractive index modifications. For the irradiation with focal radius $2.8 \mu\text{m}$, the average laser power had to be reduced down to 20 mW and therefore smaller defects were observed first after 100 pulses. The best results were obtained for 4 mm focal length (focal radius $1.2 \mu\text{m}$), where the material modification occurs even after a single pulse irradiation. For this focal length, the presence of voids in FS glass was assumed and proved by a SEM measurement.

References

- [1] R. Gattass, and E. Mazur: Femtosecond laser micromachining in transparent materials, Nature Photonics, Vol. 2, 2008.
- [2] A. Horn, E. W. Kreutz, R. Poprawe, Ultrafast time-resolved photography of femtosecond laser induced modifications in BK7 glass and fused silica, Appl. Phys. A 79, 2004, pp. 923-925.
- [3] A. Horn, Ultra-fast Material Metrology, Wiley-VCH Verlag, (2009), ISBN-10: 3-527-40887-8
- [4] S. Nolte, M. Will, J. Burghoff, and A. Tünnermann, Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. 77 (1), 2003, pp. 109-111.
- [5] E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, Three-dimensional optical storage inside transparent materials, Optics Letters, Vol. 21, Issue 24, 1996, pp. 2023-2025.
- [6] U. Löschner, S. Mauersberger, J. Schille, R. Ebert, and H. Exner, Innenbearbeitung transparenter Materialien mit kurzen und ultrakurzen Pulsen, 20th International Scientific Conference Mittweida, Scientific Reports Nr. 4, 2009, pp. 44-49.
- [7] B. Rethfeld, S. Linden, L. Englert, M. Wollenhaupt, L. Haag, C. Sarpe-Tudoran, and T. Baumert, Electron generation in laser-irradiated insulators: theoretical descriptions and their application, Proc. SPIE 7005, High-Power Laser Ablation VII, 2008.
- [8] R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 2003, pp. 129-130.
- [9] LAYERTEC - optische Beschichtungen GmbH, 2011, cited [03.07.2014], <http://www.layertec.de/de/capabilities/substrates/MaterialData>.

Acknowledgement

This work was supported and funded by the Research Funding of the Free State of Saxony (Forschungsförderung Freistaat Sachsen, Projekt "Laser-Hochrateverfahren zur Oberflächenmodifizierung") and the European Social Fund for Germany (ESF).



Studium textury zirkoniových vzorků deformovaných jednoosým tahem pomocí neutronové a rentgenové difrakce

M. Kučeráková¹, S. Vratislav¹

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

Abstrakt

Pomocí rentgenové a neutronové difrakce byly zkoumány dvě série vzorků čistého Zr alfa. První série vzorků byla deformována na trhačce INSTRON 5882 při pokojové teplotě, zatímco druhá série byla deformována při teplotě 300 °C. Obě série byly deformovány od deformace 0% do deformace 30%, přičemž deformační krok byl zvolen 5%. Parametry preferované orientace byly určeny užitím přímých a inverzních pólových obrazců. Neutronografická měření probíhala na difraktometru KSN-2 v Laboratoři neutronové difrakce FJFI ČVUT (umístěné v Řeži u Prahy). Rentgenografická měření probíhala na theta/theta difraktometru X'Pert PRO. Naměřená data byla zpracována užitím programových balíků GSAS a X'Pert Texture.

Klíčová slova: neutronová difrakce; rentgenová difrakce; alfa zirkonium; textura

Úvod

Téměř všechny materiály využívané v inženýrské praxi jsou polykrystaly. Tyto struktury se skládají z velkého množství zrn (tzv. krystalitů) různé orientace. Všechny průmyslové procesy vedou k rozvoji nenáhodné orientace zrn v polykrystalickém agregátu – preferovaná orientace (textura). Texturované materiály vykazují anizotropní mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti.

K měření textury jsou využívány rozličné metody – např. rentgenová difrakce, neutronová difrakce, EBSD, ultrazvuková měření a pod. V tomto článku byly využity první dvě zmíněné metodiky, tedy difrakce rentgenova záření a tepelných neutronů.

Hlavní výhodou difrakce tepelných neutronů vychází z vysokého průniku tepelných neutronů [1]. Vyšetřovaný objem vzorku v neutronovém texturním měření je 10⁶krát větší, než v případě rentgenové difrakce. Neutronová difrakce proto představuje efektivní nástroj pro vyšetřování globální textury. Měření velkých objemů vzorku dává možnost analyzovat hrubozrnné materiály a zvýšit statistiku zrn v jemnozrnných materiálech. Dalším pozitivem je snadná příprava vzorku. Drsnost povrchu nemá významný vliv na přesnost měření, není tedy třeba vzorky nijak povrchově upravovat. Tím také vyloučíme zásahy do původní textury materiálu.

Zkoumaným materiálem bylo sedm vzorků alfa zirkonia. Tento materiál je díky svým vlastnostem (velmi nízký účinný průřez pro zachyt neutronů, tažnost, odolnost proti korozi) využíván v jaderném průmyslu (tzv. Zircaloy) [2].

Měření textur

Výsledky texturních měření mohou být vyjádřeny pomocí přímých pólových obrazců a inverzních pólových obrazců.

Přímé pólové obrazce

Přímý pólový obrazec je stereografickou projekcí prostorového rozložení pólů určité roviny (hkl) do projekční roviny, která je rovnoběžná s některou význačnou rovinou vzorku (například s rovinou válcování). 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). PPO se určují pomocí texturního goniometru, přičemž tento experiment je plně automatizován.

Inverzní pólové obrazce

Inverzní pólový obrazec (IPO) vznikne ze standardní projekce monokrystalu (stereografické projekce pólů rovin $(hkl)_i$ monokrystalu do některé z krystalografických rovin o nízkých indexech) daného materiálu tak, že k průmětům pólů přiřadíme hodnoty p_i udávající kolikrát je počet rovin $(hkl)_i$ rovnoběžných s rovinou standardní projekce větší nebo menší než u netexturovaného stavu. Pro získání IPO byla užita Harrisova metoda. Hodnoty pólových hustot byly získány ze vztahu (1).

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

kde $p_{hkl,q}$ značí pólovou hustotu roviny (hkl) pro daný směr $q(TD, ND, RD)$, $I_{hkl,q}$ představuje intenzitu roviny (hkl) pro daný směr $q(TD, ND, RD)$, $I_{R,hkl}$ značí intenzitu roviny (hkl) pro beztexturní vzorek a n je počet reflexí (v našem případě $n = 8$, přičemž uvažovanými reflexemi hkl byly 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 a 201) [3 - 5].

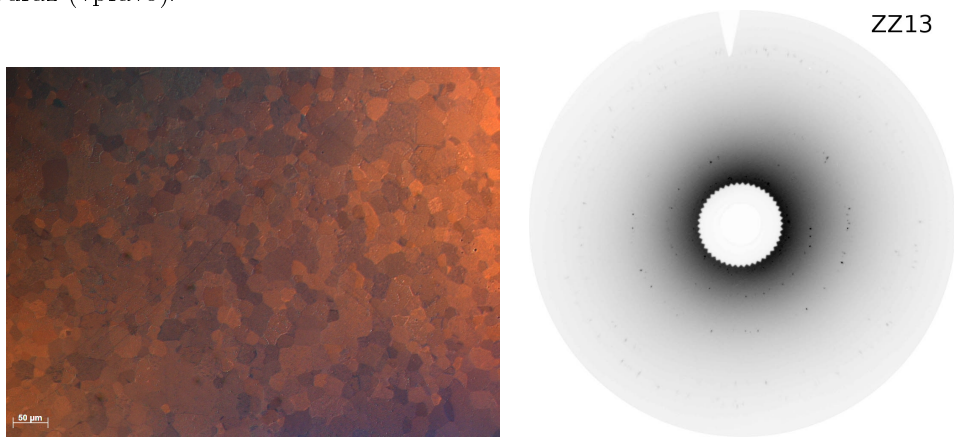
Zkoumané vzorky

Složení zkoumaných vzorků zobrazuje Tab. 1. Vzorky měly tvar pásků s rozšířenými konci o rozměrech aktivní části 3.3 x 7 x 50 mm. Struktura výchozího nedeformovaného vzorku (označeného ZZ13) je v Tab. 2 – velikost zrn je ca 20 μm .

Tabulka 1: Složení zkoumaných vzorků.

Hf	Ca	Mg	O	H
0.410	0.044	0.096	0.006	0.001

Tabulka 2: Mikrostruktura výchozího nedeformovaného vzorku ZZ13 (vlevo), difraktogram pořizený z povrchů v experimentálním upořádání Debyeovy-Scherrerovy metody na zpětný odraz (vpravo).



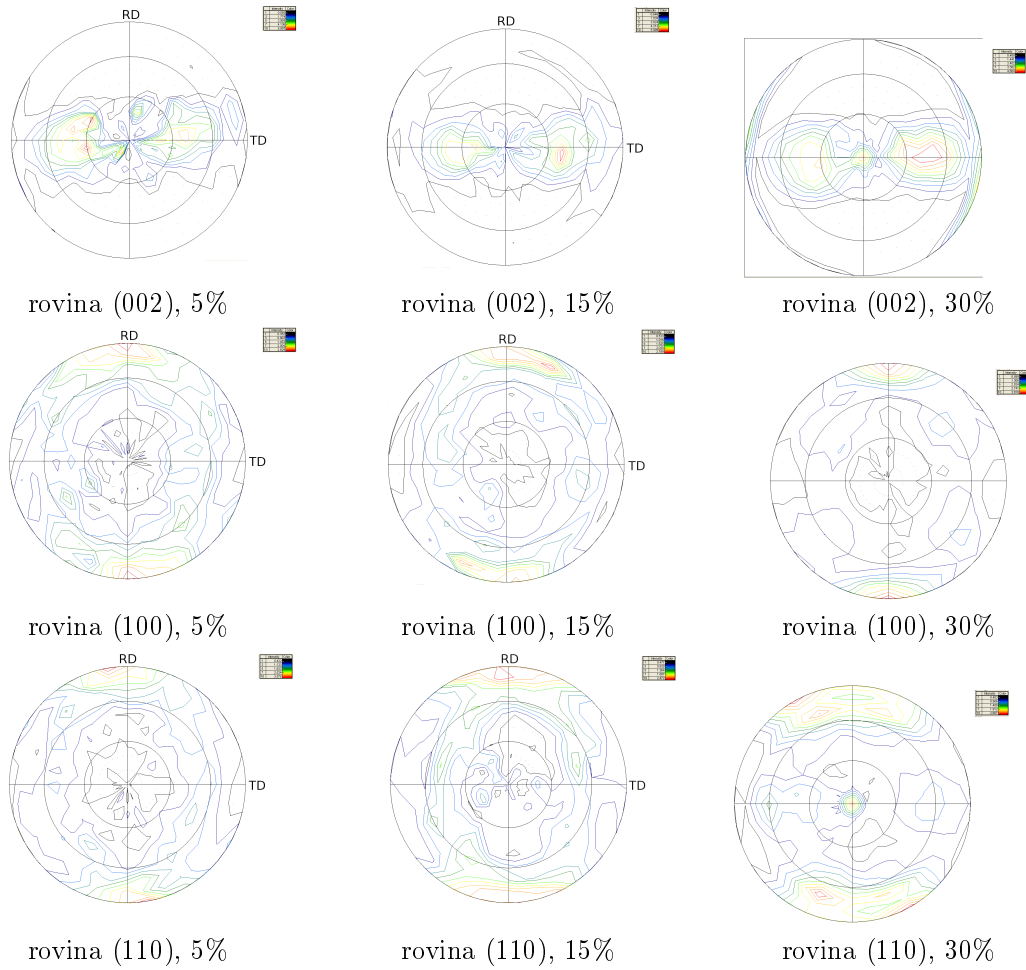
Deformace vzorků

Byly deformovány dvě série výše popsaných vzorků alfa zirkonia - šest vzorků v každé sérii. Série I byla deformována při pokojové teplotě, zatímco Série II při 300 °C. Obě série byly deformovány od deformace 0% do deformace 30%, přičemž deformační krok byl zvolen 5%. Experimenty probíhaly v Laboratoři mechanických vlastností materiálů (KFM MFF UK) na univerzálním testovacím zařízení INSTRON 5882. Rychlost deformace byla 0.3 mm/s.

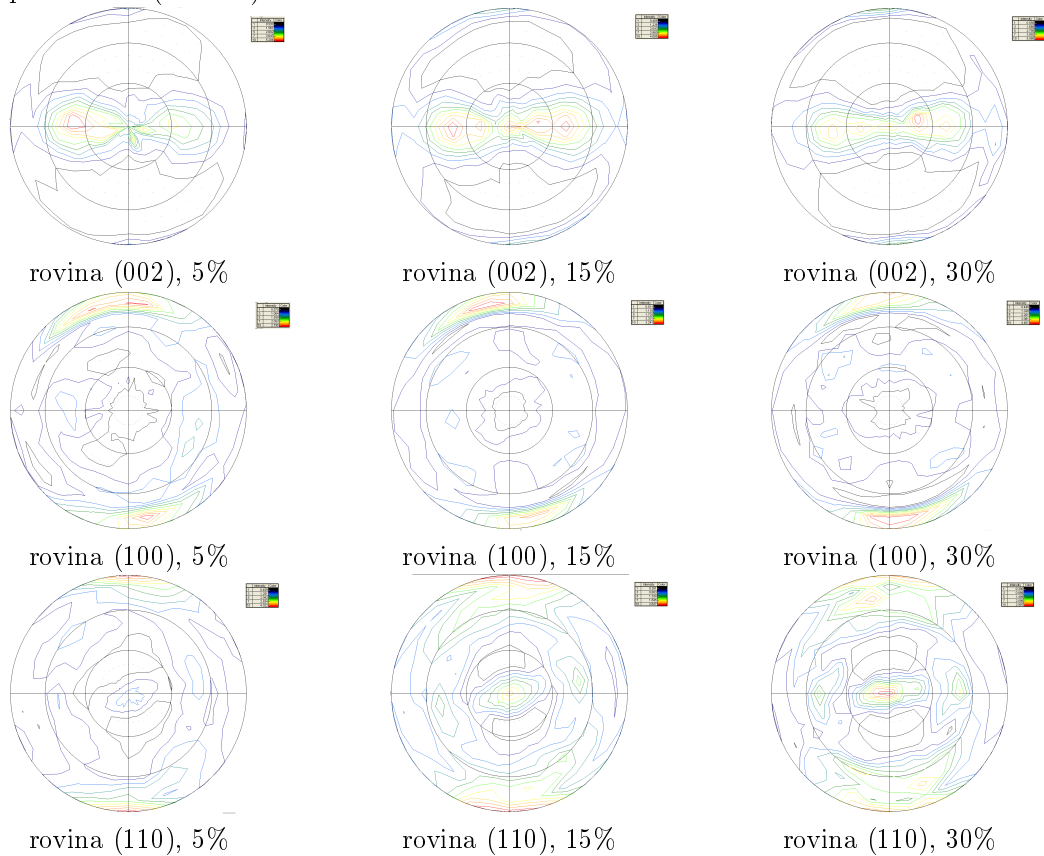
Výsledky

Naměřené přímé pólové obrazce (PPO) pro roviny (002), (100) a (110) deformovaných vzorků jsou v Tab. 3 (pokojová teplota) a v Tab. 4 (300 °C). Hodnoty pólových hustot vypočtených pomocí Harrisovy metody pro vybrané roviny a směry ND, RD, a TD jsou v Tab. 5.

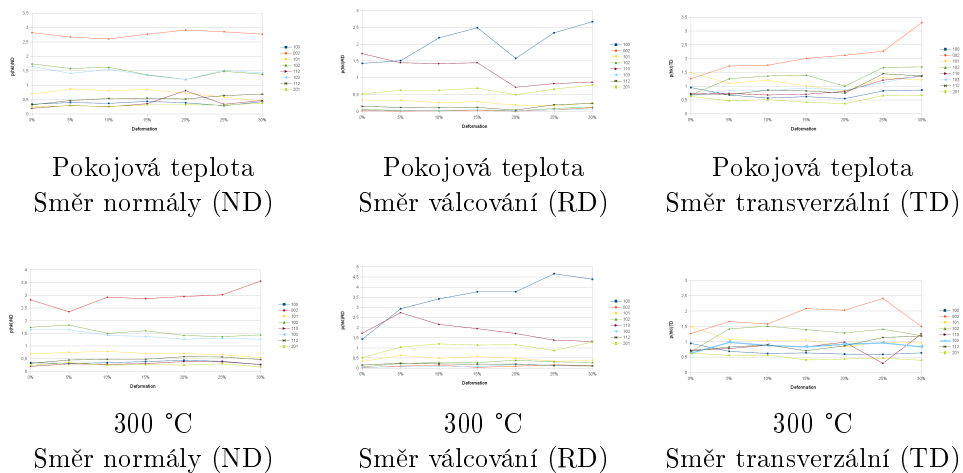
Tabulka 3: Přímé pólové obrazce získané rentgenovou difrakcí pro vybrané roviny (zleva: 002, 100, 110). Vzorky deformovány jedoosým tahem (velikost deformace zleva: 5%, 15%, 30%) při **pokojoové teplotě** (Série I).



Tabulka 4: Přímé pólové obrazce získané rentgenovou diffrakcí pro vybrané roviny (zleva: 002, 100, 110). Vzorky deformovány jedoosým tahem (velikost deformace zleva: 5%, 15%, 30%) při 300 °C (Série II).



Tabulka 5: Pólové hustoty vybraných rovin vypočtené pro zvolené směry - TD, ND, RD.



Závěr

Z Tab. 3 a Tab. 4 je patrné, že bazální póly jsou rovnoběžné se směrem normály s tendencí rozšiřovat se o 30° k transverzálnímu směru. Analogické výsledky lze pozorovat také z inverzních pólových obrazců (Tab. 5).

Z přímých i inverzních pólových obrazců (Tab. 3, 4, 5) je zřetelné, že roviny (100) a (110) jsou orientovány kolmo ke směru válcování. Vzorčky preferují orientaci rovin (102) a (103) kolmo ke směru normály (viz Tab. 5). Úroveň výsledné textury roste s deformací a s teplotou deformace.

Reference

- [1] Bacon, G. E.: Neutron diraction, Oxford, Clarendon Press, 3rd edition, 1975.
- [2] Nikulina, A. V.: Zirconium alloys in nuclear power engineering, Metal Science and Heat Treatment, 46, 2004, 458462.
- [3] Kruzelova, M.: Study of zirconium base alloys by neutron diraction, Masters Thesis, FNSPE CTU in Prague, 2010.
- [4] Dlouha, M., Kalvoda, L., Vratislav, S., Cech, B.: Texture analysis of zirconium tubes by neutron diraction, Technical report, FNSPE CTU in Prague, 1991.
- [5] Pospisil, H. : Study of textures and anizotropy of zirconium tubes, Master's thesis, FNSPE CTU in Prague, 1986

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/219/OHK4/3T/14.

čas		23. 6. (pondělí)	24. 6. (úterý)	25. 6. (středa)	26. 6. (čtvrtek)	27. 6. (pátek)
7:30 - 9:00			snídaně			
9:00-12:00	9:00-9:30		Landa	Kalvoda	Kraus	Zíková
	9:30-10:00			Hejtmánek		Dragounová
	10:00 - 10:30		Sedlák	Vít	Kubištová	
	10:30-11:00		cofee break	Kolenko	cofee break	Kučeráková
	11:00-11:30		Kopeček	Pfleger	Fojtíková	slovo závěrem
	11:30-12:00				Koštejn	
12:00-14:00			oběd			
14:00-19:00	14:00-14:30		Heczko	volno	Galle	odjezd
	14:30-15:00				Svoboda	
	15:00-15:30	Seiner	Dočekalová			
	15:30-16:00	Kratochvílová	Levinský			
	16:00-16:30	úvodní slovo	cofee break		Aubrecht	
	16:30-17:00	Vratislav	Brynda		cofee break	
	17:00-17:30	Ganev			Trojan	
	17:30-18:00	Kolařík	Jex		Stránský	
	18:00-18:30	Koubský	Stráník		Čapek	
	18:30-19:00	Dráb			Kopecký	
19:00	večeře					

Obsah

Application of Ab-initio Simulation Methods in Chemical Reprocessing of Nuclear Waste (T. Koubský)	5
Photogeneration of free charge carriers in poly[(1-trimethylsilylphenyl,2-phenyl)acetylene] (M. Jex)	11
Spinová rezonance a magnetoelektrický jev v multiferoickém Z-hexaferitu ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}$) ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ (J. Vít)	17
Molecular Dynamics Simulations of Poly(dimethylsiloxane) Properties (J. Fojtíková)	23
Preparation of Thin Layers of Ferromagnetic Semiconductors (M. Koštejn)	29
Určení příčin svodového proudu mezi Gate a Source výkonového tranzistoru MOSFET (J. Galle)	36
Technological aspects of antiferromagnetic semiconductors preparation (Š. Svoboda)	42
Kvantové tunelování a nízkoteplotní zpožděná rekombinace ve scintilační materiálech (Z. Dočekalová)	47
Investigating Ammonia Diffusion and Reaction in Dye-Sensitized Polydimethylsiloxane Using Attenuated Total Reflection (P. Levinský)	53
Studium reálné struktury laserem opracovaných ocelí (K. Trojan)	60
Optimalizace parametrů pro řešení fázového problému metodou S-SAD (J. Stránský)	67
Programs for Visualizing Results of Diffraction Experiments (J. Čapek)	73
Ekvivalence magnetických a mechanických sil působících na materiál Ni–Mn–Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti (V. Kopecký)	78
Characterisation of InAs/GaAs Quantum Dots by High Resolution Transmission Electron Microscopy (M. Zíková)	84
Stanovení valenčního stavu iontů příměsí v nominálně čistém krystalu SrTiO ₃ pomocí luminiscenční spektroskopie (K. Dragounová)	90
Modifications in glass induced by femtosecond laser radiation (J. Kubištová)	97
Studium textury zirkoniových vzorků deformovaných jednoosým tahem pomocí neutronové a rentgenové difrakce (M. Kučeráková)	104

Autor: J. Aubrecht, K. Dragounová, J. Fojtíková, L. Kalvoda, M. Kučeráková
Název díla: Sborník příspěvků 4. studentské vědecké konference fyziky pevných látek,
Nové Hradky
Vydalo České vysoké učení technické v Praze
Zpracovala Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00, Praha 2
Tel.: +420 224358621
Vytiskla: Česká technika–nakladatelství ČVUT, výroba
Adresa tiskárny: Zikova 4, 166 36, Praha 6
Počet stran: 112. Vydání první. 2014