

ISBN 978-80-01-05842-8

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.

V rukou držíš sborník studentských příspěvků již **páté Studentské vědecké konference fyziky pevných látek (SVK FPL 5)** každoročně pořádané Katedrou inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze s podporou Studentského grantového systému SGS ČVUT v Praze.

Místem konání konference byl opět, tak jako v roce loňském, penzion Kamínek situovaný v Byňově poblíž Nových Hradů v jižních Čechách. Na rozdíl od předcházejících ročníků se letošní konference konala v pozdějším termínu: 14. - 19. září 2015. Hlavním důvodem pro tento posun byla snaha zabránit termínové kolizi s jinou významnou domácí akcí - Kolokviem Struktura - pořádanou každoročně Krystalografickou společností a Regionálním komitétem IUCr a zahrnující přehlídku studentských prací, na které se naši studenti tradičně výrazně a úspěšně podílí.

Na letošní SVK FPL 5 bylo presentováno celkem 27 příspěvků (17 studentských, 10 lektorských). Obsahová i formální kvalita přednesených studentských prezentací byla opět velmi dobrá, plně srovnatelná s úrovní, kterou můžeme vidět na "dospělých" akcích. Tradičně vysokou a motivující úroveň měly i diskuse následující po jednotlivých vystoupeních. Díky širokému tematickému záběru účastníků naší akce (pokrývajícímu řadu rozdílných oblastí FPL: přípravu nových funkčních materiálů, difrakční metody charakterizace reálné struktury kovů, slitin a biologických makromolekul, fotonické a termoelektrické aplikace, počítačové simulace kondenzovaných látek a experimentální charakterizaci spektrálních vlastností) jsme byli, jako v předešlých letech, častými svědky heuristického efektu "progresivní interference idejí", při které byly podněty z jedné vědní oblasti přenášeny do jiné za vzniku nových nápadů - nové kvality - stimulující další výzkumné aktivity.

Tradiční součástí programu byla poutavá přednáška pana profesora Krause z historie fyziky věnovaná letos (v souvislosti se šedesátým výročím založení naší Fakulty a padesátým pátým výročím vzniku naší katedry) vývoji jaderných oborů v českých zemích. Podaný přehled jednotlivých osobností a jejich životních a odborných osudů nám dovolil nahlédnout do méně známých zákoutí vážících se k místním počátkům systematického rozvoje jaderně-fyzikálních oborů v konci 19. a počátku 20. století.

Další, neméně zajímavou součástí programu byla exkurze na pracovišti Ústavu nanobiologie a strukturní biologie (ÚNSB) Centra výzkumu globální změny AV ČR v Nových Hradech a

Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. V průběhu prohlídky se naši studenti seznámili s postupy přípravy preparátů proteinů či genetického materiálu a prohlédli si unikátní dvoufotonový polarizační mikroskop vyvinutý v ÚNSB umožňující přímé pozorování kinetiky metabolických pochodů v živých buňkách. Jediné volné odpoledne v nabitém programu konference bylo vyplněno vlastivědným výletem spojeným s prohlídkou prostor renesančního zámku v Nových Hradech a rozsáhlého anglického parku v Tereziině údolí, po tři staletí zušlechťovaných šlechtickým rodem Buquoy.

V pořadí již pátý ročník Studentské vědecké konference fyziky pevných látek vybízí ke krátkému ohlédnutí. Co do počtu účastníků zůstává naše konference spíše komorní akcí - počet studentů se pohybuje okolo 20 účastníků. Tento počet plně vyhovuje z pohledu kvality, intenzivní diskuze předkládaných výsledků a vzájemné výměny poznatků. V průběhu pětileté historie "prošlo" konferencí celkem 29 studentů, z nichž k současnému datu již osm úspěšně dokončilo doktorské studium v oboru Fyzikální inženýrství, specializace Inženýrství pevných látek. SVK FPL tak tvoří jeden z důležitých pilířů vědecké výchovy studentů našeho oboru!

Úvodní slovo bych chtěl uzavřít poděkováním a pozváním.

- Děkuji všem přednášejícím a diskutujícím za jejich nenahraditelný odborný vklad, bez něhož by konference nemohla proběhnout.
- Členům organizačního výboru děkuji za perfektní zajištění všech potřebných nezbytností. Organizace konference běžela jako dobře namazaný a seřízený stroj, jehož přítomnost v pozadí věcí je klíčová, avšak stěží zaznamatelná.
- Děkuji též všem pracovníkům penzionu Kamínek, za jejich ochotu, vstřícnost a vysokou úroveň poskytovaných služeb.

Konec roku 2015 se blíží a s ním i čas pro plánování konference v pořadí již šesté. Oproti letošnímu ročníku předpokládáme několik změn a novinek. Z hlediska termínového jsme rozhodnutí vrátit se opět k přelomu června a července. Rostoucí kvalita prací presentovaných na naší konferenci nás pak vede k úvahám o změně publikačního formátu konferenčního sborníku. Bližší informace poskytneme v cirkulářích k SVK FPL 6, na kterou vás již teď srdečně zveme! ☺

Za kolektiv organizátorů SVK FPL

Ladislav Kalvoda

Studium přednostní orientace mylonitizovaného metagabra pomocí neutronové difrakce

M. Kučeráková¹, S. Vratislav¹, L. Kalvoda¹

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

Abstrakt

Neutronová difrakce byla také využita pro určení krystalografické přednostní orientace a strukturálních parametrů čtyř kulových vzorků metagabro mylonitu odebraných z východní části metagabrového plátu z pásma Starého města. Pro upřesnění strukturálních parametrů byla použita prášková data. Experimenty byly uskutečněny na KSN-2 neutronovém difraktometru a naměřená data zpracována užitím softwarového balíku GSAS). Z hlediska studia preferované orientace metagabro mylonitu bylo zjištěno, že texturní indexy a jejich vývoj pro obě minerální fáze - amfibol a plagioklas - odpovídají očekávanému modelu. Jednoznačně definovat aktivovaný skluzový systém plagioklasu bylo možné pouze v případě ultramylonitického vzorku, kdy dochází k aktivaci skluzového systému (001)[010], a v případě amfiboliticky bohatého vzorku, kdy pro změnu nastává aktivace skluzového systému (201)[010].

Klíčová slova: neutronová difrakce; mylonitizované metagabro; textura

Úvod

Mikrostrukturální a deformační chování přírodních vícefázových hornin představuje komplexní problém, který byl detailně studován v křemeno-živcových horninách [1, 2]. V těchto horninách jsou živce obecně považovány za tvrdší minerály, zatímco křemen reprezentuje měkčí fázi. Handy [3, 4] navrhnul schéma pro horniny obsahující minerály opačných deformačních vlastností. Podle této teorie jeden z minerálů (ten silnější) tvoří nosnou kostru, zatímco je druhý (slabší) minerál deformován například mechanismy dislokačního toku, difuzního toku, frakturací a dalšími. Slabší minerál také pojímá většinu celkové plastické deformace. Odpovídající srovnávací mikrostrukturální studie plagioklasu a hornblendu v přírodně deformovaných metabazických horninách jsou vzácné [5, 6]. Metabazické horniny však tvoří významnou část spodní kontinentální a oceánské kůry, a proto je velmi důležitá znalost deformačních mechanismů těchto hornin, díky níž lze porozumět deformačním vlastnostem a reologii mafických tektonitů. Předpokládá se, že amfibol představuje silnou fázi tvořící nosnou kostru [7].

Zkoumané vzorky

Byla zkoumána krystalová přednostní orientace metabazických hornin z pásma Starého města, který se nachází na severovýchodním okraji Českého masívu přibližně 20 km od Jesenického amfibolitového masívu. Deformace Variského stáří, jež horniny postihla, probíhala za podmínek vyšší amfibolitové až granulitové facie, která odpovídá teplotě 650 °C. Podrobný popis mikrostruktury zkoumaných hornin je podán v [8].

Pro neutronografická měření byly připraveny dva typy vzorků:

- Práškový vzorek užitý k upřesnění mřížkových parametrů základních minerálů.
- Čtyři sférické vzorky tvořící deformačně seřazenou sérii (viz Obr. 1) o průměru 50 mm \pm 0.1 mm pro texturní analýzu a dále označené jako:
 - GKA - protomylonit.
 - GKB - mylonit.
 - GKC - ultramylonit.
 - GKD - na amfibol bohatý ultramylonit.



Obr. 1: Zkoumané vzorky mylonitovaného metagabra opracované do tvaru koule o průměru 50 mm \pm 0.1 mm. Na fotografii zleva - GKA (protomylonit), GKB (mylonit), GKC (ultramylonit), GKD (na amfibol bohatý ultramylonit).

Teorie/experiment

Neutronografická měření byla uskutečněna na KSN-2 neutronovém difraktometru. Byl použit monochromatizovaný neutronový svazek o vlnové délce 0.1362 nm. Všechny získané neutronogramy byly korigovány na nelineární pozadí a poté vyhodnoceny pomocí softwarového balíku GSAS.

Práškový vzorek

Nejprve byla změřena prášková data. Práškový vzorek byl připraven mletím materiálu syrové horniny v kulovém mlýnu. Světelná mikroskopie ukázala, že výsledný prášek měl velikost zrna okolo 10 μ m. Pro prášková měření byl materiál umístěn ve válcovém vanadovém kontejneru. Byly vypočteny mřížkové parametry (viz Tab. 1):

- Plagioklasická fáze (dále označena také jako "Fáze 1") - labradoritová struktura, prostorová grupa C-1.
- Amfibolická fáze (dále označena také jako "Fáze 2") - prostorová grupa C2/m.

	Plagioklasická fáze	Amfibolická fáze
a [nm]	8.154(3)	9.837(4)
b [nm]	12.82(5)	18.01(3)
c [nm]	7.104(2)	5.296(6)
α [°]	93.55(6)	90
β [°]	116.18(7)	105.00(5)
γ [°]	89.77(5)	90

Tab. 1: Spočtené mřížkové parametry plagioklasu a amfibolu.

Kulové vzorky

Poté byla změřena přednostní orientace kulových vzorků GKA až GKD. Souřadný systém kulových vzorků byl jednoznačně definován:

- Normálou k rovině foliace (foliation normal, FN).
- Směrem lineace (lineation direction, LD).
- Třetím kolmým směrem kompletujícím pravotočivý systém os.

Pro měření textury bylo využito tříosého texturního goniometru, pomocí něhož vzorek rotoval do 83 různých difrakčních poloh rovnoměrně pokrývajících jednu celou hemisféru orientace vzorku. V každé z těchto 83 pozic byl změřen celý neutronogram (pro 2θ v rozsahu 7.5° až 80° , krok 0.1°). Celkem bylo tedy pro všechny čtyři sférické vzorky GKA až GKD naměřeno 332 plných neutronogramů. Pro vyhodnocení naměřených neutronogramů byl užit programový balík GSAS. Přímá metoda výpočtu ODF implementovaná v softwarovém balíku ResMat byla užita k výpočtu inverzních pólových obrazců plagioklasické fáze.

Výsledky a diskuze

Texturní index

V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty texturních indexů obou fází (I_1 je texturní index pro plagioklas, I_2 je texturní index pro amfibol) pro jednotlivé geologické vzorky GKA až GKD.

	I_1	I_2
GKA	33.43	2.49
GKB	8.18	2.22
GKC	24.52	2.62
GKD	62.77	10.50

Tab. 2: Parametry Rietveldova upřesnění (I_1 , I_2 značí texturní indexy fáze 1 a fáze 2).

Z vývoje texturního indexu I_1 (Tab. 2) je patrná relativně silná počáteční krystalografická přednostní orientace plagioklasu způsobená dislokačním tokem ($I_{1\text{GKA}} = 33.43$).

Poté se však stane intenzivnější deformace mylonitu a dojde ke změně deformačního mechanismu na difusní tok nebo skluz po hranicích zrn či jejich kombinaci, a tak nastane rozbití krystalové přednostní orientace ($I_{1\text{GKB}} = 8.18$).

Dále byla pozorována silná krystalografická přednostní orientace v ultramylonitickém stádiu ($I_{1\text{GKC}} = 24.52$), která značí aktivaci (021)1/2[1-12] skluzového systému. To znamená, že při vysokých deformacích se zrnově citlivý proces stane méně významným v plagioklasu.

Pro na amfibol bohatý vzorek lze pozorovat dokonce nejsilnější preferovanou orientaci plagioklasu ($I_{1\text{GKD}} = 62.77$), jenž je výsledkem většího plasticko-deformačního zatížení této fáze v důsledku snížení jejího relativního podílu.

Z průběhu texturního indexu I_2 (Tab. 2) lze pozorovat, že je preferovaná orientace amfibolu slabá, a tak dochází k zachování charakteru textury během mylonitického deformačního procesu. Viditelný nárůst hodnoty texturního indexu I_2 lze pozorovat pouze pro na amfibol bohatý vzorek GKD ($I_{2\text{GKD}} = 10.50$). Tedy pro na amfibol bohatý vzorek plastická deformace již nedokáže dále kompenzovat napětíovou zátěž a zvýšený podíl amfibolitových zrn je kataklasticky deformován. Toto vede k fragmentaci zrn a jejich orientaci.

Přímé a inverzní pólové obrazce

Pro detailní diskuzi přednostní orientace obou fází byly zvoleny dva různé typy matematické reprezentace. Pro popis silněji texturované plagioklasické fáze jsou vhodnější inverzní pólové obrazce (IPO) - Obr. 2. Preferovaná orientace slabě texturované monoklinické fáze může být dobře reprezentována standardními přímými pólovými obrazci - Obr. 3.

Plagioklas

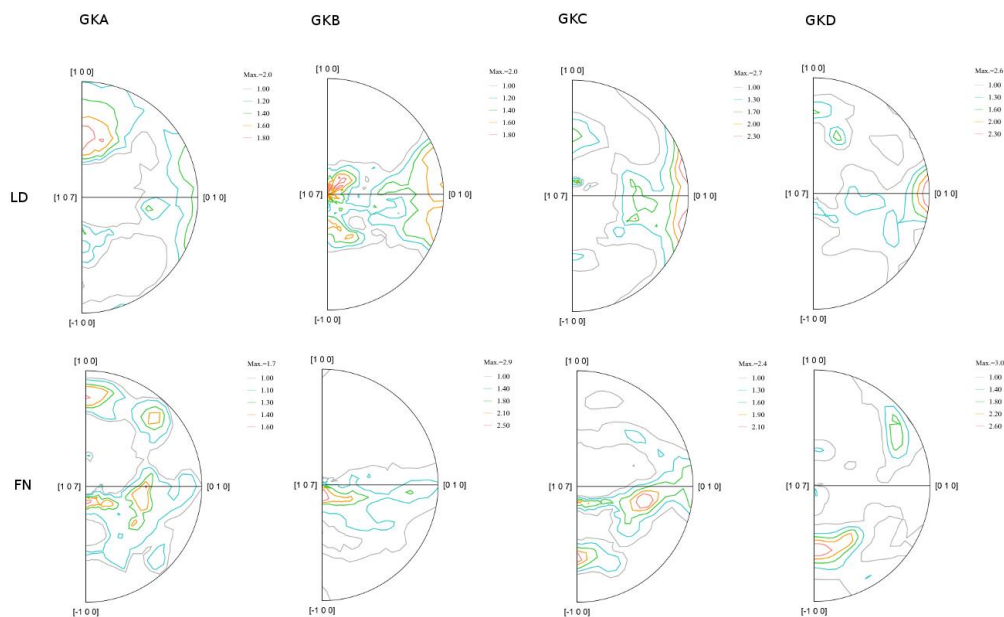
Ze studie je dobře známo, že dominantní skluzový systém (001)[010], který se podle literatury aktivuje během deformace plagioklasu, je neslučitelný s přednostní orientací pro metagabra amfibolitové facie. Z vypočtených inverzních pólových obrazců (Obr. 2) lze říci:

- Z inverzních pólových obrazců vzorku GKC (ultramylonit) je patrná aktivace (001)[010] a (001)[1-70] skluzových systémů.
- IPO amfiboliticky bohatého vzorku GKD naznačují aktivaci (-201)[010] skluzových systémů.
- V případě vzorků GKA (protomylonit) a GKB (mylonit) nelze získané IPO jednoduše vztáhnout k žádným běžným skluzovým systémům. Preferovaná orientace vzorku GKB je přibližně charakterizována krystalografickými směry rozptýlenými okolo [001] orientovanými rovnoběžně se směrem lineace. Texturu vzorku GKA lze popsat krystalografickým směrem [102] orientovaným rovnoběžně s LD.

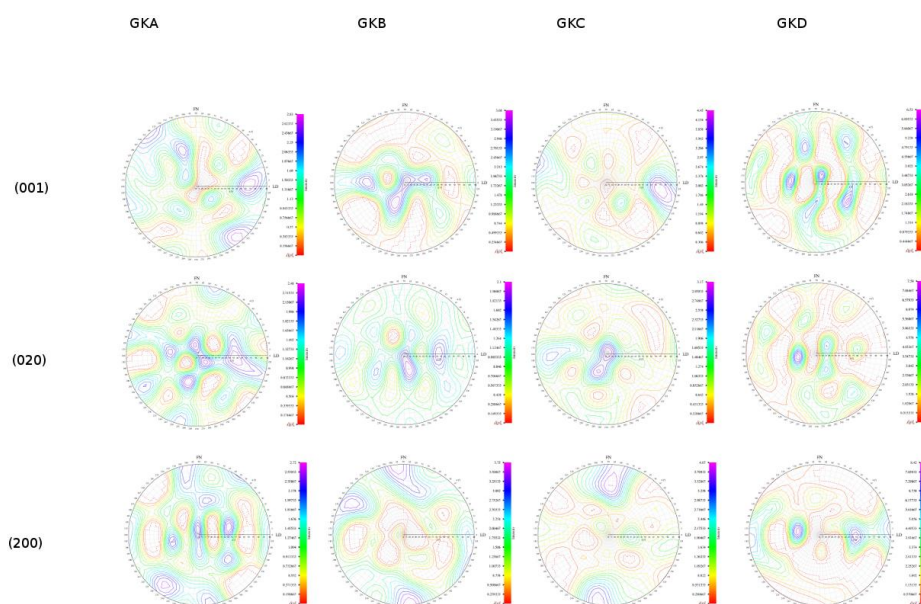
Amfibol

Typická textura amfibolu vzniká z křehké deformace zrn [48]. Dominantním skluzovým systémem je (100)[001] vedoucí k preferované orientaci charakterizované [001] směrem přednostně orientovaným podél LD a (100) rovinou rovnoběžnou s foliací. Procesy štěpení na {110} rovinách však mohou vést k podobné přednostní orientaci. Z přímých pólových obrazců amfibolické fáze (Obr. 3) lze říci:

- V případě námi studovaných vzorků byla tato hlavní texturní komponenta nalezena pouze pro případ ultramylonitického vzorku GKC.
- Pro vzorek protomylonitu GKA bylo pozorováno zarovnání směru [001] rovnoběžně se směrem lineace LD.
- Pro vzorky GKB (mylonit) a GKD (na amfibol bohatý ultramylonit) je pozorováno významné odklonění směru [001] o asi 60° až 80° od LD, přibližně v rovině foliace.
- Z Tab. 2 vyplynulo, že nejvyšší hodnota texturního indexu amfibolu (tudíž nejvýznamější krystalografická přednostní orientace amfibolu) byla pozorována pro na amfibol bohatý vzorek $I_{2GKD} = 10.50$, a tato podporuje předpoklad nárůstu napětíové zátěže uvnitř této minerální fáze. V přímých pólových obrazcích rovin (001), (020) a (200) vzorku GKD lze pozorovat relativně silná izolovaná maxima, která podporují předpoklad kataklastického charakteru deformačního vývoje, kdy dojde k fragmentaci zrn a jejich orientaci.



Obr. 2: Inverzní pólové obrazce pro směry dané normálou k rovině foliace (FN) a směrem lineace (LD) pro Fázi 1.



Obr. 2: Přímé pólové obrazce pro roviny (001), (020) a (200) pro Fázi 2.

Závěr

Pomocí neutronové difrakce byly změřeny čtyři vzorky hrubozrnné horniny mylonitizovaného metagabra. Vzorky byly odebrány tak, aby tvořily deformačně seřazenou sérii. Výsledky získané texturní analýzou lze shrnout následovně:

- Hodnoty napočtených strukturních parametrů mletého práškového vzorku velmi dobře souhlasí s hodnotami předpokládanými pro daný typ minerální struktury.
- Texturní indexy, jejich změny pro jednotlivé vzorky a jejich vzájemné poměry pro dvě hlavní minerální fáze (plagioklas a amfibol) dobře souhlasí s očekávanými založenými na polyminerálním modelu navrženém Handym.
- Krystalografická přednostní orientace plagioklasické fáze je znatelně výraznější ve srovnání s amfibolickou preferovanou orientací zrn, jenž je všeobecně slabá (hodnota texturního indexu se pohybuje okolo $I=2-3$). Výjimku tvoří amfiboliticky bohatý vzorek vykazující ostřejší texturu. Ta je důsledkem toho, že snížený objem plagioklasické fáze není schopen efektivně kompenzovat působící napětí.
- Dislokační tok, jehož důsledkem je silná počáteční krystalografická přednostní orientace plagioklasu v protomylonitu, je v mylonitu nahrazen difuzním tokem či skluzem po hranicích zrn, přičemž dojde k výraznému snížení texturního indexu plagioklasu. Avšak mezi mylonitem a ultramylonitem byla pozorována změna z difuzního toku opět na dislokační tok následovaná nárůstem texturního indexu plagioklasu.
- V případě ultramylonitického vzorku dávají rekonstruované inverzní pólové obrazce plagioklasu důkaz, že dochází k aktivaci (001)[010] nebo jiného podobně spřízněného skluzového systému. Pro amfiboliticky bohatý vzorek nastává aktivace (-201)[010] skluzového systému. Textura plagioklasu pro vzorky protomylonitu a mylonitu nemůže být jednoduše vztažena k známým skluzovým systémům.
- Pro případ ultramylonitického vzorku leží přednostní orientace amfibolitických zrn blízko ideální orientace (100)[001]. V případě vzorku protomylonitu je směr [100] rovnoběžný se směrem lineace. V případě vzorků mylonitu a amfiboliticky bohatého

ultramylonitu jsou zrna orientována s [100] směry v rovině foliace a téměř kolmo ke směru lineace.

Reference

- [1] K. SCHULMANN, B. MLČOCH, R. MELKA. High-temperature microstructures and rheology of deformed granite, Erzgebirge, Bohemian Massif. *Journal of Structural Geology*. 1996, vol. 18, issue 6, s. 719-733. DOI: 10.1016/s0191-8141(96)80007-1.
- [2] H. LONKA, K. SCHULMANN, Z. VENERA. Ductile deformation of tonalite in the Suomusjärvi shear zone, south-western Finland. *Journal of Structural Geology*. 1998, vol. 20, issue 6, s. 783-798. DOI: 10.1016/s0191-8141(98)00003-0.
- [3] M. R. HANDY. The solid-state flow of polymineralic rocks. *Journal of Geophysical Research*. 1990, vol. 95, B6. DOI: 10.1029/jb095ib06p08647.
- [4] M. R. HANDY. Flow laws for rocks containing two non-linear viscous phases: A phenomenological approach. *Journal of Structural Geology*. 1994, vol. 16, issue 3, s. 287-301. DOI: 10.1016/0191-8141(94)90035-3.
- [5] B. R. HACKER, J. M. CHRISTIE. Brittle/ductile and plastic/cataclastic transitions in experimentally deformed and metamorphosed amphibolite. *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*. American Geophysical Union, Washington DC, Geophysical Monograph. 1990, 56, pp. 127-141.
- [6] K. R. WILKS, N. L. CARTER. Rheology of some continental lower crustal rocks. *Tectonophysics*. 1990, vol. 182, 1-2, s. 57-77. DOI: 10.1016/0040-1951(90)90342-6.
- [7] E. H. RUTTER, K. H. BRODIE. Mechanistic interactions between deformation and metamorphism. *Geological Journal*. 1995, vol. 30, 3-4, s. 227-240. DOI: 10.1002/gj.3350300304.
- [8] L. BARATOUX, K. SCHULMANN, S. ULRICH, O. LEXA. Contrasting microstructures and deformation mechanisms in metagabbro mylonites contemporaneously deformed under different temperatures (c. 650 C and c. 750 C). *Geological Society, London, Special Publications*. 2005, vol. 243, issue 1, s. 97-125. DOI: 10.1144/gsl.sp.2005.243.01.09.

Poděkování

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

Residual stress analysis into each phase of turning duplex steel and their influence on service life of rotary and dynamically loaded components

Jiří Čapek^{1,a}, Kamil Kolařík¹, Libor Beránek², Alexey Molotovnik², Nikolaj Ganev¹

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

²Department of Machining, Process Planning and Metrology, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague

^acapekjir@fjfi.cvut.cz

Abstract

The goal of this contribution was to find the best combination of machining parameters of rotary dynamically loaded components is to reach the maximally service life. One of the surface quality parameter is the state of residual stress which has direct influence on the processes of cracks initialization and spreading or the corrosion resistance. By X-ray diffraction, it is possible to determine of residual stress in the each phase, i.e. austenite and ferrite, separately. Duplex steels are a suitable material to construct of the mentioned components, mainly for their microstructure and properties as corrosion resistance.

Key words: duplex steel; X-ray diffraction; turning; residual stresses

Introduction

Tricanter is a device which enables three-phase separation with simultaneous separation of two immiscible liquids with different densities and one solid phase, provided that the solid phase is the heaviest phase. Tricanter is possible to use for fieldwork without electrical power during elimination of environmental burden, as well as a stable device for sewage disposal plants. The effort of tricanter development is to reach of a maximally service life of dynamically loaded components. Duplex steels are an ideal material for construction of tricanter due to their excellent properties, especially high corrosion resistance. One of the surface quality parameter is the state of residual stress which has direct influence on the processes of cracks initialization and spreading or the corrosion resistance. The analysis of polycrystalline materials by X-ray diffraction methods is suitable for gaining information about state of residual stresses, phase composition and preferred orientation of both surface and subsurface layers.

Theory

From the point of view of excellent properties related to real biphasic structure, the duplex stainless steel (DSS) is analysed in this paper. For duplex steels are considered iron alloys containing approximately the equal fraction of ferrite and austenite with 20-23 wt.% chromium, 1.5-7 wt.% nickel, and low content of carbon (< 0.03 wt.%) [1]. Alloyed DSS may also contain nitrogen, molybdenum, titanium, tungsten, or copper. Due to the properties of DSS, which are a combination of ferrite and austenite, these materials are widely studied and used in industry. The most important properties are excellent corrosion resistance and high strength.

DSS have high corrosion resistance in many environments, where the standard austenitic steel is consumed, and where its properties significantly exceed austenitic steel. High content of chromium in the steel protects DSS in oxidizing acids, while molybdenum and nickel in weakly reducing acids. High content of chromium, molybdenum and nitrogen leads to resistance increase to pitting and crevice corrosion. Because of presence of more than 40 % of the ferritic phase, DSS are more resistant to stress corrosion cracking in an environment rich in chlorine compared to austenitic steels. However, ferrite is susceptible to formation of hydrides; therefore, DSS have not a high resistance to hydrogen. It may make for a hydrogen embrittlement using this material at over 300 °C [2]. DSS are susceptible to mechanical reinforcement, i.e. local changes in mechanical properties of surface layers. Local changes, e.g. hardness, can lead to tools vibration during machining of the final component, which leads to additional material inhomogeneities and blunting tool [3].

From the preceding text, it is apparent that with a higher or lower percentage of the individual elements in solid solution increases or decreases the modulus of the individual phases in DSS. Due to solid solution hardening, the dislocation movement is more complicated in the matrix with obstacles in the form of solid solution [4]. The elastic constants generally depend on the chemical composition of solid solution.

Different slip systems of individual phases are one of the most important influences on the final value of the residual stresses. The standard model for calculating the single crystal elastic constants is based on Schmid's law [5], which describes the slip system of material during deformation. Since austenite has a face centred cubic lattice (fcc), which is close-packing structure of atoms, the primary slip system is $\langle 110 \rangle \{111\}$. The number of slip systems is 12, which is sufficient amount to slip. Contrarily, the ferrite crystallizes in a body centred cubic lattice (bcc). Direction slip in bcc materials is always $\langle 111 \rangle$. Since in the bcc lattice is not close-packing structure of atoms, more slip planes assert during the deformation, mostly planes $\{110\}$ and $\{211\}$. Qualitatively and quantitatively different slip systems lead to differences in the behaviour of the individual phases during deformation. Stair-rod dislocations form in the austenite. Due to small stacking fault energy, high energy is necessary to need for intersect or cross slip of dislocations [4]. Bcc materials generally have higher stacking fault energy. Therefore, lower energies of dislocations are needed to realize these transverse slip. Bcc materials are strengthened due to a higher number of slip systems in the strain field of forest dislocations [4]. This fact leads to quantitatively different values of single-crystal elastic constants of both the phases, which are necessary for an X-ray elastic constants calculation.

In engineering practice, the residual stresses are usually determined on the basis of total sample deformation. This attitude considers the solid state as a compact continuous body, and therefore could not take into account degradation processes which rise separately into each phase components. For this reason, the residual stresses of DSS are determined into both phases by different methods (X-ray and neutron diffraction).

Experiment

The tested sample of tube shape with ca 220 mm in diameter was made of Cr-Ni-Mo-N austenitic-ferritic stainless steel (1.4470; GX2CrNiMoN22), for chemical composition see Tab. 1. The surface of the sample was turned with different tool's feed, $f = 0.1, 0.15; 0.2$ and 0.31 mm/rev, using constant value of cutting depth 0.5 mm and cutting speed 155 m/min. Direction of tool's feed was parallel to axial sample direction A and perpendicular to tangential direction T . Each area (turned track made by using constant cutting conditions was 20 mm in width) was measured in three points, mutually placed by 120° around the circumference of the sample. The cutting forces were measured by a dynamometer *Kistler Type 9265B* during turning.

Table 1. Chemical composition of the analyzed 1.4470 DSS.

element	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S
wt., %	< 0.03	21-23	4.5-6	2.5-3.5	< 1	< 2	< 0.035	< 0.03

PROTO iXRD COMBO diffractometer was used to measure lattice deformations for residual stress determination using chromium and manganese radiation for ferrite and austenite, respectively. Diffraction angles $2\theta^{hkl}$ were determined from the peaks of the diffraction lines $K\alpha_1$ of planes $\{311\}$ and $\{211\}$ of austenite and ferrite, respectively. Diffraction lines $K\alpha_1$ were fitted by Gaussian function. Rachinger's method was used for separation of the diffraction lines $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$. For residual stress determination, X-ray elastic constants $\frac{1}{2}s_2 = 7.18 \text{ TPa}^{-1}$, $s_1 = -1.20 \text{ TPa}^{-1}$ and $\frac{1}{2}s_2 = 5.75 \text{ TPa}^{-1}$, $s_1 = -1.25 \text{ TPa}^{-1}$ were used for austenite and ferritic phase, respectively.

An *X'Pert PRO MPD* diffractometer with cobalt radiation was used for determining of crystalline size (regions of coherent scattering) and phase composition of the surface layer. For estimating instrumental effects, the diffraction pattern of CaF_2 powder standard was utilized.

Results

State of residual stress depending on tool's feed f

In Fig. 1, there are dependences of residual stress values of ferritic and austenitic phases on the tool's feed. The values of residual stresses $\langle\sigma_A\rangle$, MPa and $\langle\sigma_T\rangle$, MPa were averaged over the three measured points of each area (turned track).

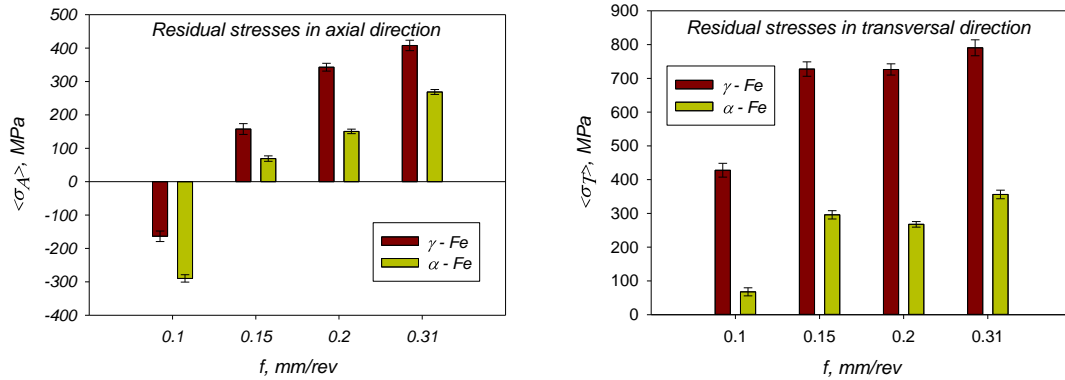


Figure 1. Averaged values of residual stresses $\langle\sigma_A\rangle$, MPa and $\langle\sigma_T\rangle$, MPa of both phases depending on tool's feed f , mm/rev.

State of residual stress and cutting force depending on tool's feed f

Fig. 2 depicts values of residual stresses of ferritic and austenitic phases $\langle\sigma_A\rangle$, MPa and $\langle\sigma_T\rangle$, MPa and cutting force F_z , N in comparison with tool's feed.

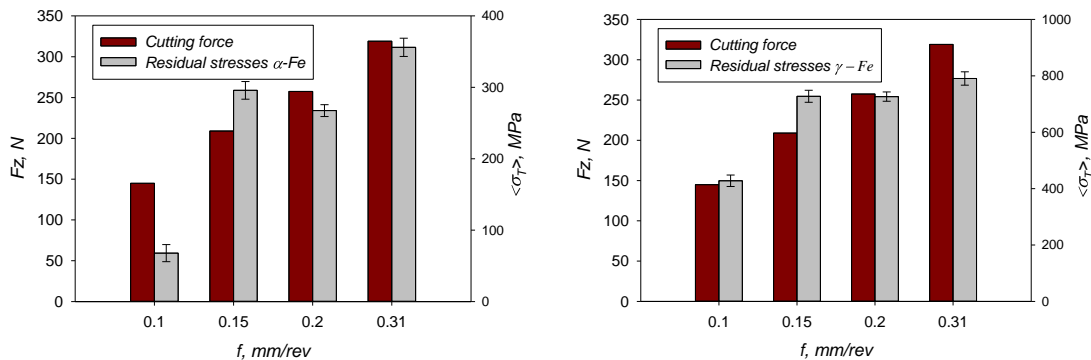


Figure 2. Averaged values of residual stresses $\langle\sigma_T\rangle$, MPa of both phases and cutting force F_z , N depending on tool's feed f , mm/rev.

Crystallite size and phase composition

Using Rietveld analysis, the values of crystallite size and phase composition were evaluated, see Tab. 2 and Fig. 3.

Table 2. Phase composition of each area of both the phases; ferrite (α -Fe) and austenite (γ -Fe), in the both measured directions A and T.

f , mm/rev	A direction		T direction	
	wt., % α -Fe	wt., % γ -Fe	wt., % α -Fe	wt., % γ -Fe
0.10	53	47	46	54
0.15	49	51	48	52
0.20	44	56	50	50
0.31	56	44	54	46

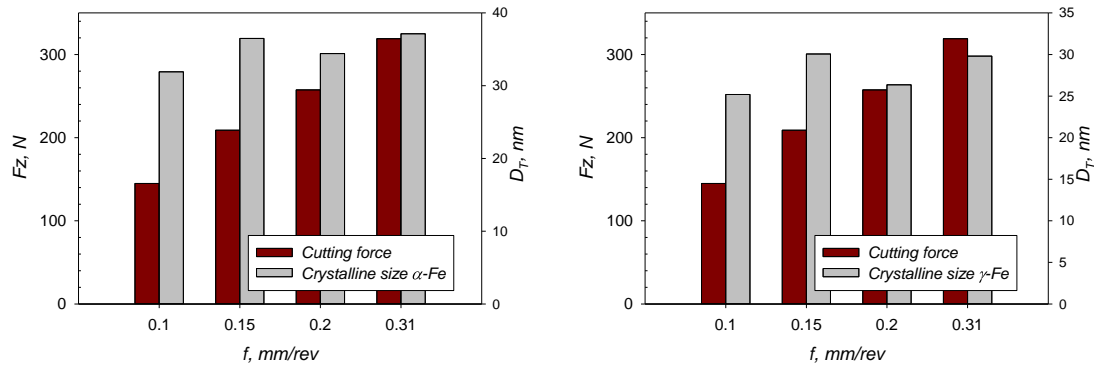


Figure 3. Values of crystallite size D_T , nm of both the phases and cutting force F_z , N depending on tool's feed f , mm/rev.

Discussion/conclusion

The dependence of residual stresses $\langle \sigma \rangle$, MPa on the feed of cutting tool f is increasing, see Fig. 1. This trend is the same in both the analysed directions; axial and tangential. It can be concluded that using a smaller feed of cutting tool leads to lower values of residual stresses. This result is in agreement with results published in articles [6-8]. Regarding dynamical loading of the final product, it is necessary to have a suitable state of residual stresses in the surface layers, i.e. high value of compressive stresses. For this reason, lower tool's feed is more preferable when the final product is manufactured. The main problem is with the tensile residual stresses in tangential direction, where the rotating machine components are primarily dynamically loaded. Therefore, it will be necessary to change other machining parameters and look for their best combination in order to gain optimal compressive residual stresses. From Fig. 2 it is evident that the cutting force F_z rises with increasing tool's feed and with values of residual stresses.

The values of crystallite size and phase composition were determined using Rietveld method. In Tab. 2, there are weight fractions of austenite and ferrite phase evaluated for both the measured directions A and T. The calculated amounts of each phase in separate areas are different due to the presence of texture, which increases the error of a phase fracture amount determination in the irradiated volume. Therefore, the ratio of austenite and ferrite phase in DSS composition is approximately 1:1. In Fig. 3, there is a dependence of values of crystallite size on cutting force F_z for ferrite and austenite phase for various cutting tool's feed f . Despite crystallite sizes fluctuations, it is evident that the trend is increasing for all characteristics. That mean that the material is more deformed by using small tool's feed, i.e. the plastic deformation of crystallite under cutting tool edge is higher and then crystallite size is smaller.

References

- [1] J. Ryś, M. Witkowska, P. Matusiewicz: The Effect of Solution Treatment and Nitrogen Addition on Phase Composition of Duplex Steels, *Archives of Metallurgy and Materials*, 53.1, 2008, 229-236.
- [2] P. W. Robinson, D. H. Jack, Precipitation of Z-phase in a high-nitrogen stainless steel, *Journal of Heat Treating*, 4(1), 1985, 69-74.
- [3] L. Beránek, K. Kolařík, Surface Integrity Analysis of Duplex Steel by Design of Experiment Approach, *Procedia Engineering*, 69, 2014, 630-637.
- [4] J. J. Moverare, M. Odén, Deformation behaviour of a prestrained duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*, 337.1, 2002, 25-38.
- [5] R. Dakhlaoui, C. Braham, A. Baczmanski, Mechanical properties of phases in austeno-ferritic duplex stainless steel – Surface stresses studied by X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering: A*, 444.1, 2007, 6-17.
- [6] M. Džupon, M. Gajdoš, J. Jurko, M. Ferdinandy, D. Jakubeczyová, Plastická deformácia v okolí vŕtaných dier austenitickej ocele 1.4301, *Chemické listy*, 105, 2011, S606-S608.
- [7] A. Turnbull, K. Mingard, J. D. Lord, B. Roebuck, D. R. Tice, K. J. Mottershead, N. D. Fairweather, A. K. Bradbury, Sensitivity of stress corrosion cracking of stainless steel to surface machining and grinding procedur, *Corrosion Science*, 53(10), 2011, 3398-3415.
- [8] D. Y. Jang, T. R. Watkins, K. J. Kozaczek, C. R. Hubbard, O. B. Cavin, Surface residual stresses in machined austenitic stainless steel, *Wear*, 194, 1996, 168-173.

Acknowledgements

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

Strukturní charakteristiky svarů vytvořených pokročilými technologiemi

TROJAN Karel ^{1,a}, KOLAŘÍK Kamil ^{1,b}, GANEV Nikolaj ^{1,c},
ŘÍDKÝ Ondřej ^{2,d}, ZUZÁNEK Lukáš ^{2,e}, ČAPEK Jiří ^{1,f}

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

² Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, TU v Liberci

^a trojaka2@fjfi.cvut.cz, ^b kamil.kolarik@email.cz, ^c nikolaj.ganev@fjfi.cvut.cz,
^d ondrej.ridky@seznam.cz, ^e lukas.zuzanek@seznam.cz, ^f capekjr@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Tento článek prezentuje část výsledků mé diplomové práce, ve které se zabývám problematikou rentgenografického difrakčního a metalografického studia laserového svařování ocelí. V textu jsou obsaženy především výsledky experimentální části práce, kde se zaměřuji na studium velikosti krystalitů, distribuci zbytkových napětí, výskyt martenzitu a tvrdost materiálu po laserovém svařování. Výsledky z laserového svaru byly srovnány s konvenčním obloukovým svařováním tavící se elektrodou v aktivní ochranné atmosféře – tzv. metodou MAG (z angl. *metal active gas*). Článek také popisuje možnosti analýzy Barkhausenova šumu k vyhodnocení změn reálné struktury a rychlému odhadu distribuce zbytkových napětí na průřezu svarů v porovnání s rentgenografickým difrakčním měřením. Výsledků bude využito v praxi, např. při laserovém svařování v dopravním strojírenském průmyslu.

Klíčová slova: laserové svařování; MAG svařování; ocelové desky S355J2; rentgenová tenzometrie; zbytková napětí; analýza Barkhausenova šumu

Úvod

Laserové svařování už je standardně nasazeno v průmyslu při svařování tenkých plechů. S rozvojem vysoce výkonných diodových laserů (HPDL), které jsou schopny docílit vysoké produktivity svařování při nízkém tepelném zatížení materiálu, nachází laserové svařování stále větší uplatnění, např. v dopravním strojírenství [1]. Pokročilé technologie laserového svařování převzaly z klasických obloukových metod schopnost vyplnit úkos přídavným drátem a tím dochází ke změně mechanických vlastností svarů především kvůli snížení tvrdosti [2]. Tyto modifikace vedou ke zlepšení výsledků zkoušek tahem a rázem v ohybu a hlavně zvýší únavovou životnost laserového svaru v důsledku příznivého rozložení zbytkových napětí v oblasti svaru a tepelně ovlivněné zóny [3]. Za účelem kontroly a předpovědi únavových vlastností laserového spoje svařovaného s přídavným drátem je nezbytně nutné určit skutečnou mikrostrukturu a rozložení zbytkových napětí v oblasti svaru a tepelně ovlivněné zóny v porovnání s odpovídajícími charakteristikami klasického MAG svaru.

Rentgenová difrakce je osvědčenou metodou pro určení zbytkových napětí v polykrystalických materiálech. Je založena na měření změn mezirovinných vzdáleností a jejich následným přepočtem na zbytková napětí za použití teorie elasticity. Efektivní hloubka, k níž se

měření touto metodou vztahují, je omezena na několik mikrometrů. Podpovrchové stanovení zbytkových napětí vyžaduje elektrochemické beznapěťové odstranění materiálu a opakované měření [4].

Analýza Barkhausenova šumu pro měření zbytkových napětí využívá magnetoelastickou interakci mezi magnetickým posunutím doménové stěny a elastickým napětím ve feromagnetických materiálech. Tento pohyb doménové stěny je indukován působením časově proměnného magnetického pole v materiálu, který nutí doménové stěny najít nové rovnovážné polohy. Během tohoto pohybu, který je ovlivněn různými defekty krystalové mřížky, je detekován signál podobný šumu. Amplituda tohoto signálu, tzv. Barkhausenova šumu, je závislá na mikrostruktuře a napětí v materiálu [5]. Vlivem zatížení tahovým napětím oblasti, ve kterých je směr magnetizace rovnoběžný se směrem zatížení, rostou a zároveň oblasti kolmé na směr magnetizace se zmenšují, až úplně zanikají. Vlivem zatížení tlakovými napětími je efekt opačný. Pohyb Blochových stěn je možné identifikovat jako elektrický impulz pomocí malé cívky z elektricky vodivého drátu [6]. Hlavní výhody analýzy Barkhausenova šumu oproti rentgenové tenzometrii jsou, že samotný přístroj je mobilnější a metoda rychlejší. Proto se analýza Barkhausenova šumu často používá pro provozní kontinuální sledování parametrů integrity povrchu, např. k odhadu změn zbytkových napětí v průmyslových procesech [7].

Použité analytické metody

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

Difrakční měření bylo prováděno na 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 použitém 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 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 $\frac{1}{2}s_2 = 5,76 \text{ TPa}^{-1}$ [8]. Poloha difrakčního maxima roviny $\{211\}$ α -Fe byla stanovena jako těžiště difraktovaného dubletu $\text{CrK}\alpha$. 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).

Analýza signálu Barkhausenova šumu

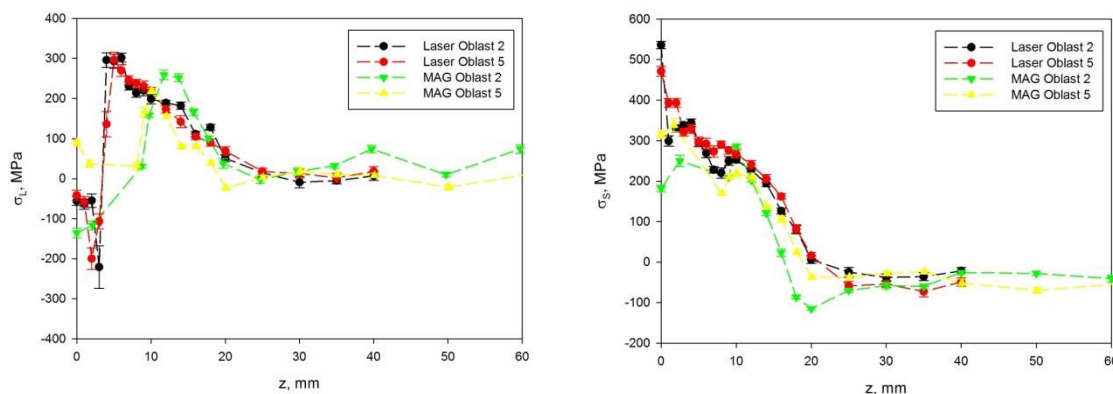
Byl použit magnetoelastický analyzátor Rollscan 300 se standardním senzorem S1-138-15-0. Signál Barkhausenova šumu byl zpracován programem ViewScan. Na základě vyhodnocení přeběhů magnetizačního napětí MVS a magnetizační frekvence MFS byl pro daný typ vzorků nastaven sinusový tvar magnetizačního signálu – napětí 3,5 V a frekvence 175 Hz. Byl vyhodnocen magnetoelastický parametr mp , který je úměrný nejvyšší úrovni měřeného Barkhausenova šumu.

Zkoumané vzorky

Jeden analyzovaný vzorek byl připraven laserovým, druhý obloukovým (tzv. MAG) svařováním. Svařovaly se vždy dvě desky z oceli S355J2+N o tloušťce 20 mm, délce 300 mm a šířce 150 mm, a tím vzniklo těleso o rozměrech $300 \times 300 \times 20 \text{ mm}^3$.

Laserový svar byl zhotoven oboustranným dvouprůchodovým svařením s použitím přídavného drátu a ochranného argonového plynu. Při prvním kroku proběhlo svaření tupé části spoje, kde byl vyhotoven průvar 7 mm. Při druhém kroku proběhlo vyplnění úkosů pomocí přídavného drátu G3Si1, kdy oboustranný úkos měl velikost $15^\circ \times 3$ mm. Druhá deska byla zhotovena metodou MAG, kdy v prvním kroku byl provařen kořen svaru s použitím stejného přídavného drátu G3Si1. V dalších pěti krocích byl vyplněn oboustranný úkos $25^\circ \times 9$ mm také přídavným drátem G3Si1. Všechny kroky MAG svařování byly provedeny v ochranné atmosféře aktivního plynu M21, který má složení 82% Ar a 18% CO₂.

Na povrchu každé svařené desky bylo analyzováno šest oblastí, a to vždy ve dvou směrech L a S , kdy směr L je kolmý na svar a směr S podélný. Nejprve byla změřena pomocí rentgenografické metody $\sin^2\psi$ distribuce povrchových zbytkových napětí v závislosti na vzdálenosti od osy svaru v jednotlivých oblastech v obou směrech.



a) směr kolmý na svar

b) směr podélný se svarem

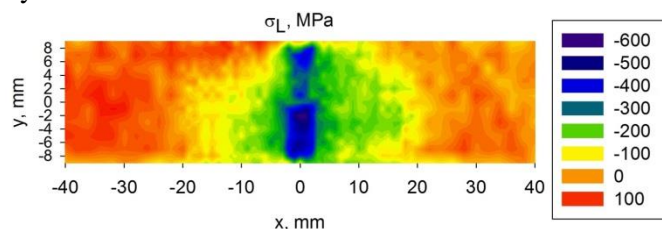
Obr. 1 Průběh povrchových makroskopických zbytkových napětí (tloušťka ozářené vrstvy je přibližně 4 μ m) u obou analyzovaných desek ve dvou směrech, kde z je vzdálenost od osy svaru; oblasti 2 jsou na přední straně desky uprostřed a oblasti 5 na zadní straně.

Vysoká zbytková tahová napětí jsme zaznamenali u laserového svaru především v bezprostředním okolí samotného svaru, viz obr. 1. Tato napětí přesahují mez kluzu dané oceli, což by mohlo signalizovat nebezpečný výskyt pevného, ale křehkého martenzitu. U MAG svaru můžeme pozorovat vždy nižší absolutní hodnoty zbytkových napětí a u směru kolmého na svar také značný posun maxima zbytkových tahových napětí směrem od osy svaru. Pro charakterizaci laserového svaru u takto tlustých součástí je potřeba znát také průběh zbytkových napětí uvnitř součástí, např. v kořeni svaru a jeho okolí. Tak lépe dokážeme předpovědět chování svaru při cyklickém namáhání, které simuluje reálné podmínky.

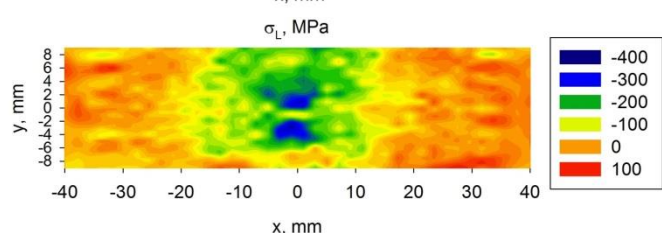
Z tohoto důvodu byly experimentální vzorky pomocí metalografické pily rozříznuty na dvě poloviny kolmo na svar. Tento krok umožnil proměřit jednotlivé parametry reálné struktury uvnitř svaru a v jeho okolí (tepelně ovlivněná zóna), a tak získat 2D mapy jednotlivých sledovaných parametrů. Měření bylo provedeno do vzdálenosti 40 mm od osy svaru po celé tloušťce desky. Aby bylo možné zjistit podpovrchový průběh zbytkových napětí vzniklých po rozdělení vzorků v plasticky deformované vrstvě řezné plochy, bylo třeba postupným beznapěťovým elektrochemickým působením ovlivněnou vrstvu odstranit. Celkem tedy bylo analyzováno na každé desce téměř tisíc bodů. V korelaci s dalšími materiálovými zkouškami (např. tahová zkouška dle normy ČSN ISO 4136 a zkouška rázem v ohybu dle ČSN ISO 148-1) budou dále prezentovány výsledky měření pouze ve směru L .

Výsledky

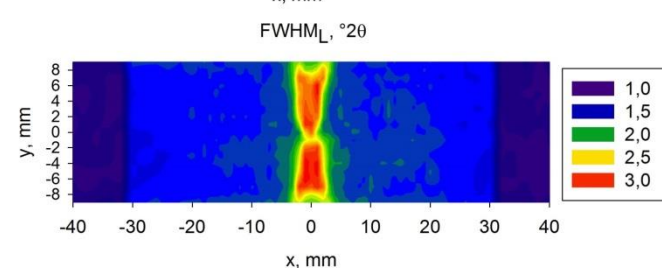
Distribuce makroskopických zbytkových napětí na příčném řezu pro laserový a MAG svar jsou zobrazeny na obr. 2 a 3. Obr. 4 a 5 popisují závislost parametru $FWHM$ ve směru kolmém k laserovému a MAG svaru. Průběh 2D map parametru mp ve směru kolmém ke svarům je vyneseno na obr. 6 a 7.



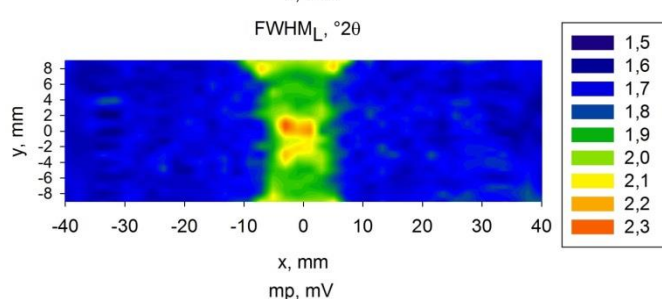
Obr. 2 Mapa makroskopických zbytkových napětí ve směru kolmém k laserovému svaru.



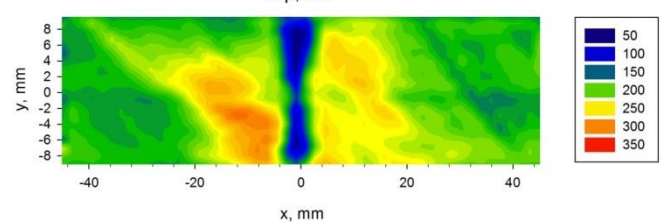
Obr. 3 Mapa makroskopických zbytkových napětí ve směru kolmém k MAG svaru



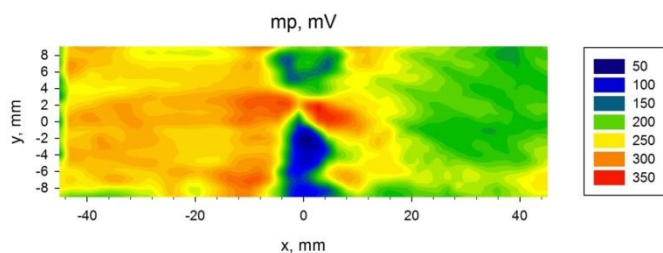
Obr. 4 Mapa parametru $FWHM$ ve směru kolmém k laserovému svaru.



Obr. 5 Mapa parametru $FWHM$ ve směru kolmém k MAG svaru.



Obr. 6 Mapa parametru mp ve směru kolmém k laserovému svaru.



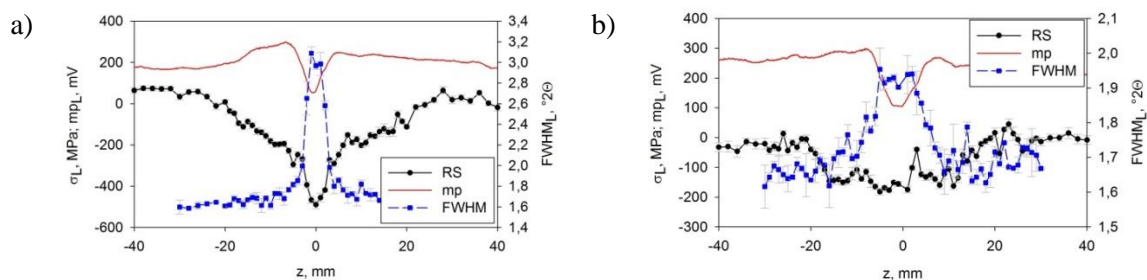
Obr. 7 Mapa parametru mp ve směru kolmém k MAG svaru.

Diskuze

Z výsledků rentgenografické tenzometrické analýzy zbytkových napětí povrchových vrstev bylo zjištěno, že laserový svar má užší tepelně ovlivněnou zónu a vykazuje nepříznivá tahová "tepelná" napětí, jež jsou v absolutní hodnotě větší v obou analyzovaných směrech ve srovnání s konvenční MAG technologií, viz obr. 1. Tyto výsledky zbytkových napětí skutečně dokázaly, že povrchové hodnoty ze svařovaných tlustých plechů nemohou plně popsat namáhání vzniklé po svařování. Mapa zbytkových napětí v příčném řezu laserového svaru (obr. 2) uvádí, že existují také tlaková zbytková napětí ve svaru s hodnotou převyšující -500 MPa, zatímco tepelně ovlivněná zóna je charakterizována hodnotami v rozmezí od -300 do -150 MPa. Kromě toho zbytková napětí nejsou symetrická, mírnou asymetrii lze pravděpodobně přičíst nerovnoměrnému pohybu paprsku při svařování. Získané hodnoty podporují teorii, že převládá mechanismus tvorby zbytkových napětí během ochlazování svařované oblasti, kdy se kubický plošně centrovaný austenit přeměňuje na tetragonální martenzit.

Mapa distribuce zbytkových napětí z příčného řezu MAG svaru (obr. 3) svědčí o podstatně širší napěťově ovlivněné zóně v porovnání s laserovým svarem (obr. 2). Tlaková zbytková napětí uvnitř svaru dosahují maximální hodnoty jen přibližně -350 MPa. Pokles zbytkových napětí je vzhledem ke skutečnosti, že MAG svařování probíhá nižší rychlostí a tedy *I*) chlazení je pomalejší a tedy struktura je bližší rovnovážnému stavu a *II*) více průchodů při svařování vede k následnému vyžhání předchozích housenek a tudíž tvrdost svaru dosahuje nižších hodnot. Toto tvrzení koreluje s poklesem parametru $FWHM$ (obr. 5). Parametr $FWHM$ závisí na hustotě dislokací, mikronapětí, velikosti krystalitů a hmotnostním zastoupením martenzitické fáze.

Získané 2D mapy parametru mp zobrazené na obr. 6 a 7 ukazují lepší korelaci s výsledky zbytkových napětí pro laserový svar ve srovnání s MAG svarem (obr. 2 a 3). To by mohlo být důsledkem vzniku tvrdých fází (martenzit a bainit) způsobené vyšší rychlostí svařování a snížení tepelného ovlivnění okolního materiálu v případě laserového svaru [2]. Zejména tyto nové nerovnovážné fáze přispívají ke zvýšení parametru $FWHM$, jak je znázorněno na obr. 4. Na základě obr. 8, na kterém jsou porovnány hodnoty zbytkových napětí a parametry mp a $FWHM$, lze jednoznačně říci, že analýza Barkhausenova šumu je více citlivá na změny v reálné struktuře (hustota dislokací, mikronapětí, velikost krystalitů), než na stav zbytkových napětí. Kromě toho na základě získaných hodnot $FWHM$ a mp lze soudit, že analýza Barkhausenova šumu je citlivější na případné vady svarových spojů, např. nedokonalé provaření. Naše domněnky, že MAG svar měl neprovařený kořen a vykazoval studený spoj (viz obr. 5 a 7), se podle provedeného metalografického výbrusu ukázaly jako oprávněné. Analýza Barkhausenova šumu je tedy velmi vhodným nástrojem pro předběžnou analýzu hlavních strukturních změn – gradientů –, které mohou být spojeny s výskytem maxim napětí na skutečném, někdy složitém, výrobku.



Obr. 8 Porovnání zbytkových napětí a parametru $FWHM$ a mp pro a) laserový a b) MAG svar.

Závěr

Mapy distribuce zbytkových napětí získané pomocí rentgenové tenzometrie ukazují, že vysoká tlaková zbytková napětí vyšší než -500 MPa se vyskytují v laserovém svaru a vyšší než -350 MPa v MAG svaru. Výsledky popisující šířku tepelně ovlivněné zóny jsou kvalitativně velmi podobné jak pro rentgenovou tenzometrii, tak pro analýzu Barkhausenova šumu a z obou metod lze usuzovat, že laserový svar má oproti MAG svaru užší tepelně ovlivněnou zónu a vyšší podpovrchová tlaková napětí, která zvyšují únavovou životnost. Další výhodou laserové technologie s přídatným drátem je vyšší rychlost svařování a lepší kvalita svaru. Analýza Barkhausenova šumu se osvědčila jako předběžná technika mapující celý zkoumaný povrch kritické součásti před samotným časově náročným a nákladným měřením pomocí rentgenografických difrakčních metod.

Reference

- [1] READY, J. F. – FARSON, D. F., [editor]. *LIA Handbook of Laser Materials Processing*. Toledo, Ohio: Magnolia Publishing, 2001. 715 p. ISBN 0-912035-15-3.
- [2] SOKOLOV, M. – SALMINEN, A. – KUZNETSOV, M. – TSIBULSKIY, I. *Laser welding and weld hardness analysis of thick section S355 structural steel*, *Materials & Design*, 2011, 32 (10), 5127-513.
- [3] PALA, Z. – KOLAŘÍK, K. – GANEV, N. – ČAPEK, J. *Study of Residual Stress Surface Distribution on Laser Welded Steel Sheets*, *Applied Mechanics and Materials* 486, 2013, 3-8.
- [4] LEE, S. J. – LEE, Y. M. – CHUNG, M. Y. *Metal removal rate of the electrochemical mechanical polishing technology for stainless steel – the electrochemical characteristics*. *Engineering Manufacture*, 2006, 220, 525-529.
- [5] ESAVAN, K. – RAVISANKAR, K. – PARIVALLAL, S. – SREESHYLAM, P. *Non destructive evaluation of residual stresses in welded plates using the Barkhausen noise technique*. *Experimental Techniques*, 2005, 29 (5), 17-21.
- [6] KOLAŘÍK, K. *Difrakční studium fyzikálních technologií obrábění ocelí: disertační práce*. Praha, 2010. ČVUT v Praze
- [7] LACHMANN, C. – NITSCHKE-PAGEL, T. – WOHLFAHRT, H. *Characterisation of RS relaxation in fatigue loaded welded joints by X-ray diffraction and Barkhausen noise method*, *Materials science forum*, 2000, 374-381.
- [8] HAUKE, V.M. – MACHERAUCH, E. *Advanced in X-ray Analysis*. 1983. 81-99 s.

Uvedený 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.

Zanedbávaný parametr difrakčního experimentu: expoziční čas

Jan Stránský^{1,2}, Jan Dohnálek²

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1

²Biotechnologický ústav, v. v. i., Akademie věd České republiky, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

Abstrakt

Pixel array detectors with their speed and sensitivity bring new possibilities to the measurement of X-ray diffraction data on protein crystals. However, they also bring new challenges visual analysis of images for precise data collection. Correctly selected exposure time helps improving the data accuracy and reducing radiation damage. An estimate of optimal exposure time is possible from partially collected and integrated dataset. A script for showing relevant indicators was developed.

Klíčová slova: rentgenové záření; proteinová krystalografie; detektory; expozice

Úvod

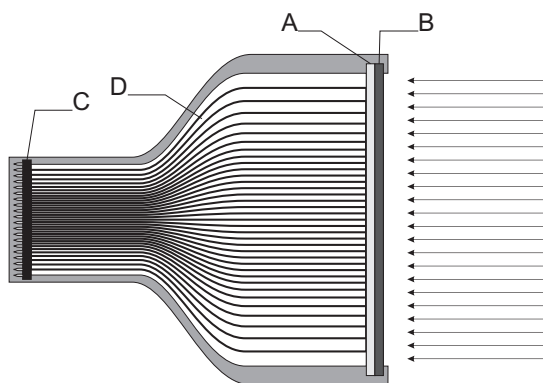
Vysoké nároky proteinové krystalografie na přesnost a rychlost měření difrakčních dat vedly k vývoji plošných polovodičových detektorů registrujících jednotlivé fotony [1]. Díky jejich rozptylové funkci, která zahrnuje jeden pixel, a měřitelnosti maxim vznikajících záznamem několika fotonů se však těžko odhaduje expoziční čas na základě analýzy jednotlivých snímků pohledem experimentátora. Optimální expozice umožňuje zvýšit informační obsah měřených dat (přesnější rozdíl mezi měřenými reflexemi pro experimentální fázování a více přesněji měřených slabých reflexí pro přesnější mapy elektronové hustoty) a zároveň omezuje radiační poškození krystalu na únosnou úroveň [2].

Jelikož poměr intenzity reflexe a chyby jejího měření (I/σ) je, vzhledem k modelu popisujícího chyby měření [3], shora omezený, lze optimální expoziční čas odhadovat na základě vztahu rozložení hodnot I/σ pro silné reflexe vzhledem k limitní hodnotě. Rozložení pak lze analyzovat např. z grafu závislosti I/σ na intenzitě [4], který má informační hodnotu již pro několik málo měřených snímků. Proto byl vytvořen skript, který tento graf rychle vykresluje, což umožňuje provedení analýzy a stanovení optimální expozice před každým měřením kompletních difrakčních dat.

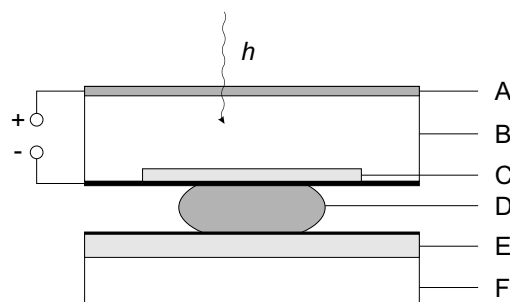
Teorie/experiment

Difrakční experiment

Měření difrakčních dat v proteinové krystalografii probíhá na monokrystalovém difraktometru. Ten se skládá ze zdroje monochromatizovaného rentgenového záření, jedno- nebo víceosého goniometru, z detektoru a dalšího příslušenství. Monokrystalem je obvykle otáčeno kolem osy (φ) kolmé na dopadající svazek, přičemž difraktované záření je sbíráno po zvolených intervalech otočení krystalu o $\Delta\varphi$. Měření může být prováděno v závěrkovém a



Obrázek 1: Uspořádání plošného detektoru s CCD čipem. *A* - fluorescenční vrstva, *B* - vstupní okénko pro rentgenové záření, *C* - CCD čip, *D* - optická vlákna



Obrázek 2: Schéma hybridního pixelu. *A* - vodivý kontakt (hliník, $n+$ polovodič), *B* - detekční vrstva ($n-$ polovodič), *C* - $p+$ vrstva, *D* - vodivé spojení, *E* - vyčítací elektronika pixelu umožňující detekci jednotlivých fotonů (energetický diskriminátor, 20bit čítač), *F* - elektronika celého čipu.

bezzávěrkovém režimu: v závěrkovém režimu je krystal ozářen pouze v průběhu otočení o $\Delta\varphi$, kdežto v bezzávěrkovém režimu je krystal ozářen a je jím otáčeno kontinuálně, přičemž záznam jednotlivých oscilačních snímků po krocích $\Delta\varphi$ zajišťuje detektor. Bezzávěrkový režim s vysokým intenzivním zdrojem záření umožňuje rychlý sběr velkého množství snímků např. s malými hodnotami $\Delta\varphi$ (fine slicing [5]).

Detektory

V současnosti jsou používány zejména plošné polovodičové detektory. Detekce rentgenového záření probíhá buď zprostředkovaně (CCD), nebo přímo (CMOS s hybridními pixely).

V případě zprostředkované detekce CCD prvek nedetekuje přímo rentgenové záření, ale fluorescenční záření z optické části spektra, které vzniká dopadem rentgenovského fotonu na fluorescenční desku o potřebném rozměru. Fluorescenční fotony mohou být k CCD čipu následně vedeny optickými vlákny (obr. 1). Polovodičový čip pak zpracovává elektrický náboj akumulovaný v průběhu celého měření snímku.

Oproti tomu hybridní pixely detekují absorbované fotony přímo v polovodiči a signál je zpracován čipem technologie CMOS (obr. 2). Energetický diskriminátor pak umožňuje detekci jednotlivých fotonů, které jsou sečteny digitálním čítačem. Mezi detektory s technologií CMOS s hybridními pixely patří například PILATUS (Dectris [1]). Výhodou této technologie je vysoká citlivost, nulový vyčítací šum a rychlé vyčítání detektoru. Tyto vlastnosti umožňují efektivní sběr dat v bezzávěrkovém režimu. Nevýhodou je pak nerovnoměrnost odezvy v závislosti na přesné pozici dopadu fotonu (rozhraní pixelů).

Chyby měření difrakčních dat

Měření difrakčních dat je zatíženo různými zdroji chyb. Náhodné chyby měření způsobené mimo jiné kvantovými efekty jsou popisovány pravděpodobnostními rozdělovacími

funkcemi, např. Poissonovým rozdělením. Řada zdrojů systematických chyb (změny v intenzitě primárního svazku, ozářeného objemu, částečně radiační poškození) je částečně kompenzována škálovacími programy, přesto však část systematických chyb zůstává nepopsána. Náhodná chyba měření odpovídající Poissonovu rozdělení je úměrná odmocnině z intenzity, systematická chyba je lineárně závislá na intenzitě. Za předpokladu nezávislosti chyb lze kvadráty systematických a náhodných chyb sčítat. Programy pro škálování difrakčních dat používají pro odhad skutečné chyby měření lineární kombinaci kvadrátů chyb [3]:

$$\sigma_{hkl}^2 = K_1 \sigma_{hkl,poiss}^2 + K_2 I_{hkl}^2 \quad (1)$$

kde σ_{hkl} je odhad chyby měření reflexe (hkl) s intenzitou I_{hkl} , $\sigma_{hkl,poiss}$ je rozptyl I_{hkl} podle Poissonova rozdělení a konstanty K_1 , K_2 pro daný experiment se volí stejné pro všechny reflexe. Škálovací program *Aimless* [6] používá modifikovanou verzi vztahu (1):

$$\sigma_{hkl}^2 = SdFac^2 (\sigma_{hkl,poiss}^2 + SdB \cdot I_{hkl} + SdAdd^2 \cdot I_{hkl}^2) \quad (2)$$

kde $K_1 = SdFac^2$, $K_2 = SdAdd^2 SdFac^2$ a SdB je konstanta bez fyzikálního významu. Program *XDS* [3, 7, 8] používá vztah (1) upravený do tvaru:

$$\sigma_{hkl}^2 = a \cdot (\sigma_{hkl,poiss}^2 + b \cdot I_{hkl}^2) \quad (3)$$

kde $K_1 = a$ a $K_2 = ab$.

Takto zvolený model pro chybu měření implikuje maximální možnou hodnotu poměru I/σ pro velká I_{hkl} :

$$\left(\frac{I}{\sigma}\right)^{asymptotic} = \frac{1}{\sqrt{K_2}} = \frac{1}{SdAdd \cdot SdFac} = \frac{1}{\sqrt{a \cdot b}} = ISa \quad (4)$$

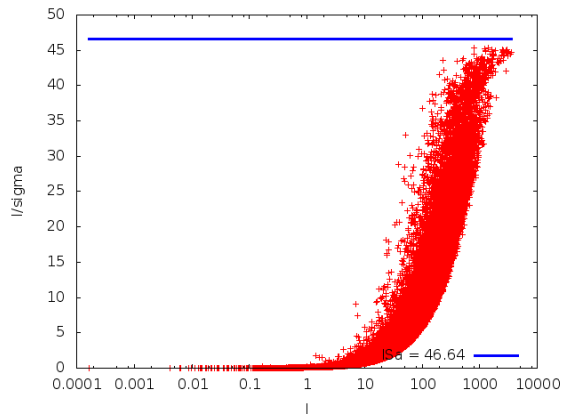
Tato limitní hodnota bude dále označována jako *ISa*.

Expoziční čas a graf I vs. I/σ

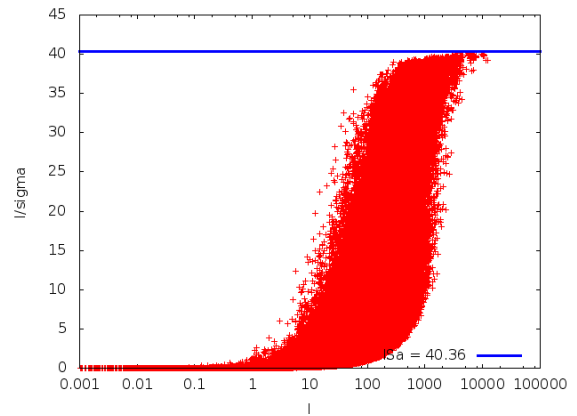
Pro odhad expozičního času s ohledem na optimální hodnoty I/σ lze využít graf závislosti I/σ na intenzitě I [4]. Podle (4) existuje mezní hodnota I/σ pro velké I . Pro určitou dobu expozice tedy dojde k nasycení I/σ a další zvyšování expoziční doby nepřináší nové informace, ale zvyšující se dávka záření dále zvyšuje radiační poškození krystalu. Nízká expozice snižuje radiační poškození, ale ztrácí se informace v podobě snižování I/σ pro silné reflexe a neměřitelnosti slabých reflexí ve vysokém rozlišení. Hodnoty I/σ jsou klíčové zejména při řešení fázového problému experimentálními metodami (založenými na rozdílech mezi odpovídajícími reflexemi). Nízké rozlišení difrakčních dat resp. menší počet reflexí může způsobit horší interpretovatelnost vypočtených map elektronové hustoty (každá reflexe je jeden člen do Fourierovy syntézy).

Vykreslení grafu I vs. I/σ - skript *IIs.py*

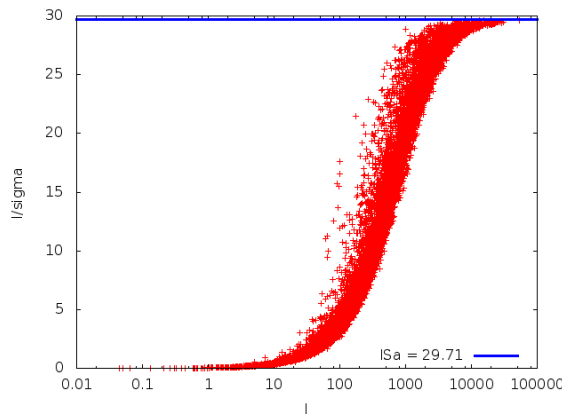
Pro operativní vykreslení grafu závislosti I/σ na intenzitě I byl vyvinut skript ve skriptovacím jazyce *python* verze 2.7 s názvem *IIs.py*. Skript využívá programů *XDS* [7, 8], *gnuplot* a skriptu *generate_XDS.INP* pro generování vstupních souborů pro *XDS*. Zároveň skript *IIs.py* nemá interaktivní vstupy, je tedy vhodný pro použití v dalších skriptech.



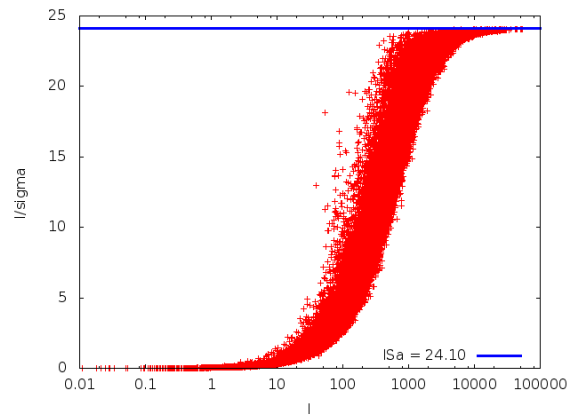
50 snímků $\cong 5^\circ$; $\Delta\varphi = 0.1^\circ$
podexponováno



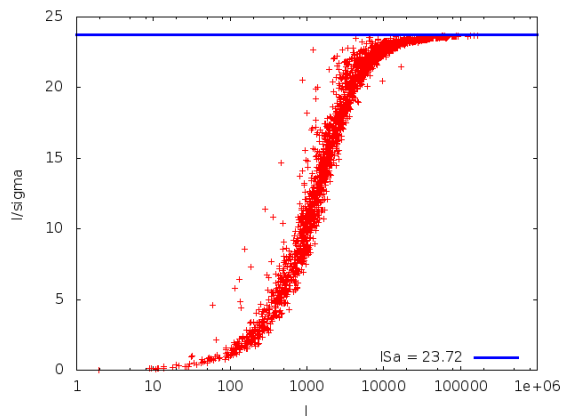
kompletní data; $\Delta\varphi = 0.1^\circ$
podexponováno



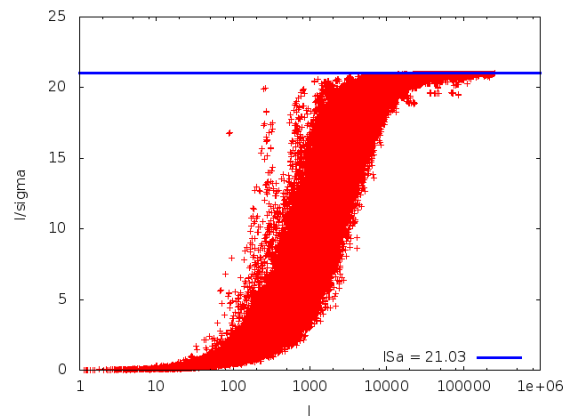
100 snímků $\cong 10^\circ$; $\Delta\varphi = 0.1^\circ$
optimálně exponováno



kompletní data; $\Delta\varphi = 0.1^\circ$
optimálně exponováno



10 snímků $\cong 10^\circ$; $\Delta\varphi = 1^\circ$
přexponováno



kompletní data; $\Delta\varphi = 1^\circ$
přexponováno

Obrázek 3: Příklady grafů závislosti I na I/σ . Grafy jsou vyneseny pro několik počátečních snímků (levý sloupec) a pro kompletní data (pravý sloupec) stejné sady snímků.

IIs.py volá *generate_XDS.INP* pro vytvoření vstupního souboru *XDS* a následně indexuje, integruje a škáluje data v *XDS* (bez intervence do základního postupu programu). V dalším kroku počítá konkrétní hodnoty I/σ ze seškálovaných dat v souboru *XDS_ASCII.HKL* a čte hodnotu *ISa* ze souboru *CORRECT.LP*. Data jsou pak vynesena do grafu s logaritmickou osou *I* programem *gnuplot*. Graf je možno uložit do souboru nebo zobrazit na obrazovce.

Výsledky

Skript *IIs.py* byl testován na několika dříve měřených sadách snímků z různých zdrojů synchrotronového záření s pomocí různých detektorů. Data byla zpracována pro kompletní sadu difrakčních snímků a pro několik prvních snímků (do 10° otočení podle φ). Tato analýza ukázala, že relativní rozložení reflexí v grafu závislosti I/σ na *I* se u dat z několika počátečních snímků a z kompletní sady významně neliší. Hodnoty *ISa* se liší, jelikož konstanty *a* a *b* jsou odhadovány na různých sadách dat, v některých případech není odhad *ISa* na počátečních snímcích možné provést.

Na obr. 3 jsou příklady grafů pro správně exponovaná, podexponovaná a přexponovaná data. U podexponovaných dat je vidět, že reflexe s vysokými intenzitami se hodnotami I/σ nepřiblížily limitní hodnotě *ISa*. V případě přexponovaných dat pak dostáváme velké množství intenzivních reflexí, které hodnotami I/σ téměř odpovídají hodnotě *ISa*. Na grafech pro malý počet snímků lze zároveň, díky menšímu celkovému počtu zobrazených reflexí, pozorovat posun k vyšším hodnotám I/σ se zvyšující se expozicí pro převážné množství reflexí.

Závěr

Graf závislosti poměru difrakční intenzity k chybě měření I/σ na intenzitě *I* umožňuje odhadnout optimálnost zvolené expozice vzhledem k dosažitelným hodnotám I/σ . Graf lze vykreslit z dat naměřených na několika málo snímcích skriptem *IIs.py*. Pro sběr kompletní sady difrakčních dat je tedy možné zvolit vhodnou dobu expozice před začátkem vlastního měření.

Analýza počátečních difrakčních snímků skriptem *IIs.py* však otázku správné expozice neřeší vždy. Základním předpokladem je zpracování těchto snímků programem *XDS*, zejm. indexace a určení mřížkových parametrů. Úspěšnost indexace a počet potřebných snímků pro úspěšnou indexaci nelze předvídat. Zároveň i v případě úspěšné indexace nemusí být množství dat z počátečních snímků dostatečné pro odhad limitní hodnoty *ISa* (program použije přednastavené hodnoty) a interpretace grafu je pak diskutabilní.

Není však dostačující expozici optimalizovat jen vzhledem k maximálnímu zisku I/σ . Zejména je vhodné uvažovat také radiační poškození a absorbovanou dávku záření (např. program *RADDOSE* [9]). Některé proteinové krystaly jsou k radiačnímu poškození velmi náchylné a kritického poškození lze dosáhnout i při nízkých expozicích. Rovněž některé metody řešení fázového problému vyžadují větší množství měřených sad dat z jednoho krystalu a tedy vysoká expozice může být kontraproduktivní.

Nově vytvořený nástroj *IIs.py* tedy umožňuje optimalizaci expozičního času běžných difrakčních měření makromolekulárních krystalů, jejichž difrakční snímky lze snadno zpracovat pomocí programu *XDS*.

Reference

- [1] Broennimann, C.; Eikenberry, E.; Henrich, B.; a spol.: The PILATUS 1M detector. *Journal of Synchrotron Radiation*, sv. 13, č. 2, MAR 2006: str. 120–130, ISSN 0909-0495, doi:10.1107/S0909049505038665.
- [2] Ravelli, B. G. R.; Garman, E. F.: Radiation damage in macromolecular cryocrystallography. *Current Opinion in Structural Biology*, sv. 16, 2006: str. 624–629.
- [3] Diederichs, K.: Quantifying instrument errors in macromolecular X-ray data sets. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 66, č. 6, JUN 2010: str. 733–740, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444910014836.
- [4] Weinert, T.; Olieric, V.; Waltersperger, S.; a spol.: Fast native-SAD phasing for routine macromolecular structure determination. *Nature Methods*, sv. 12, č. 2, FEB 2015: str. 131–U163, ISSN 1548-7091, doi:10.1038/nmeth.3211.
- [5] Mueller, M.; Wang, M.; Schulze-Briese, C.: Optimal fine φ -slicing for single-photon-counting pixel detectors. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 68, č. 1, Jan 2012: str. 42–56, doi:10.1107/S0907444911049833.
- [6] Winn, M. D.; Ballard, C. C.; Cowtan, K. D.; a spol.: Overview of the CCP4 suite and current developments. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 67, č. Part 4, 2011: str. 235–242.
- [7] Kabsch, W.: Integration, scaling, space-group assignment and post-refinement. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 66, č. 2, FEB 2010: str. 133–144, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444909047374.
- [8] Kabsch, W.: XDS. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography*, sv. 66, č. 2, FEB 2010: str. 125–132, ISSN 0907-4449, doi:10.1107/S0907444909047337.
- [9] Murray, J.; Garman, E.; Ravelli, R.: X-ray absorption by macromolecular crystals: the effects of wavelength and crystal composition on absorbed dose. *Journal of Applied Crystallography*, sv. 37, č. 4, AUG 2004: str. 513–522, ISSN 0021-8898, doi: 10.1107/S0021889804010660.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem "BIOCEV – Biotechnologické a biomedicínské centrum Akademie věd a Karlovy univerzity (CZ.1.05/1.1.00/02.0109), z Evropského fondu pro regionální rozvoj", Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (grant č. LG14009), grantovou agenturou ČVUT v Praze (grant č. SGS13/219/OHK4/3T/14), Sedmým strukturálním programem evropské komunity (FP7/2007-2013) pod projektem BioStruct-X (grant č. 283570) a institucionální podporou BTÚ AV ČR, v.v.i. RVO: 86652036.

Krystalová struktura Bilirubin oxidázy z *Myrothecium verrucaria* s ligandem v aktivním místě

L. Švecová^{1,2}, T. Koval², T. Skálová², L. H. Østergaard³, J. Dohnálek²

¹ Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 115 19, Praha 1, Česká republika

² Biotechnologický ústav Akademie věd České republiky, v. v. i., Vídeňská 1083, 142 20, Praha 4, Česká republika

³ Novozymes A/S, Brudelysvej 26, DK-2880 Bagsværd, Dánsko

Abstrakt

Bilirubin oxidáza z patogenu *Myrothecium verrucaria* je oxidoreduktáza s ionty mědi v aktivním místě katalyzující oxidaci bilirubinu na biliverdin. Substrát vázající místo BO obsahuje iont mědi typu I, který je akceptorem elektronu ze substrátu. Mechanismus vazby substrátu a cesta přenosu elektronu ze substrátu k akceptoru nebyla doposud popsána a je předmětem probíhající studie.

Klíčová slova: Bilirubin oxidáza, proteinová krystalografie, oxidoreduktázy s ionty mědi

Úvod

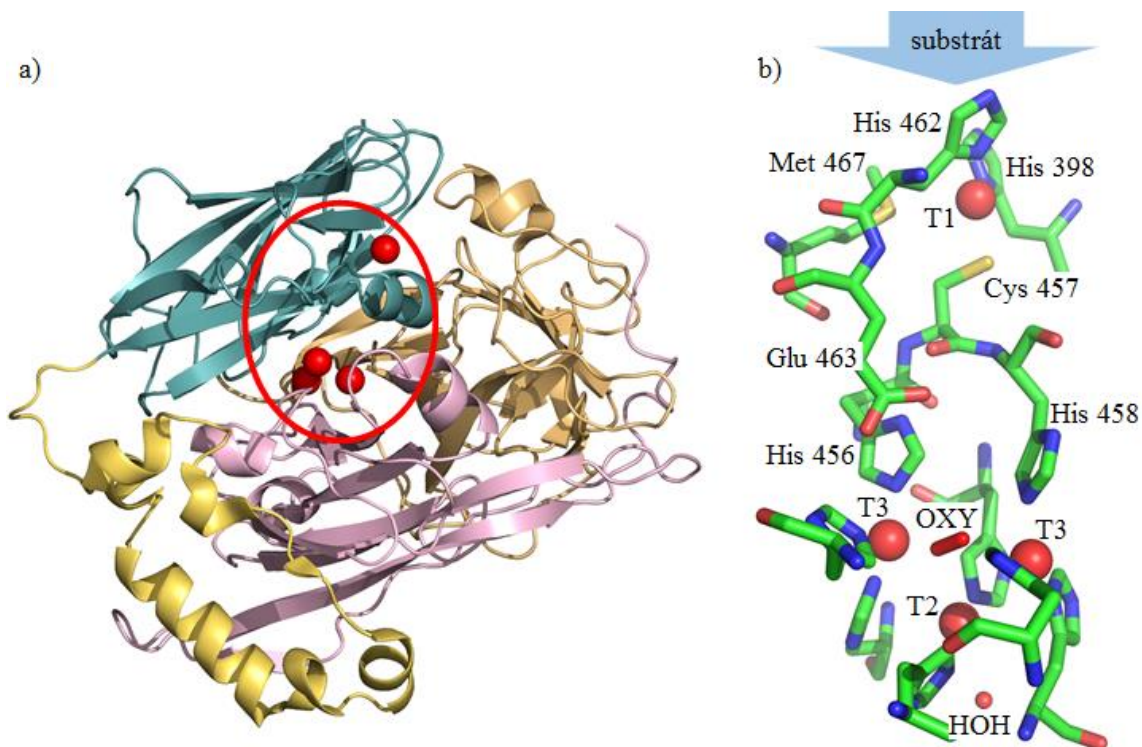
Bilirubin oxidáza z rostlinného patogenu *Myrothecium verrucaria* (BO) patří mezi modré oxidoreduktázy katalyzující oxidaci širokého spektra aromatických a některých anorganických sloučenin doprovázenou redukcí molekulárního kyslíku na vodu [1]. Díky její široké substrátové specifitě, využití kyslíku jako druhého substrátu, neuvolňování peroxidu vodíku během katalýzy a vysoké aktivitě v širokém rozmezí pH (2 – 8.5) je vhodná pro průmyslové aplikace, jako je barvení a odbarvování textilu, delignifikace dřeva, oxidativní degradace organických látek znečišťujících životní prostředí a vývoj a výrobu bio senzorů.

Dvě struktury BO byly již publikovány, nicméně žádná neobsahuje ligand v substrát vázajícím místě [2] [3]. Mechanismus navázání substrátu a přenosu elektronu ze substrátu k akceptoru elektronu nebyl zatím zcela vysvětleny.

Známé strukturní charakteristiky bilirubin oxidázy

Molekula BO je složena ze tří β barelů a obsahuje dvě aktivní místa (Obrázek 1) – označované jako vazebné místo pro substrát, kde dochází k oxidaci substrátu, a klastr tří iontů mědi (TNC), kde probíhá redukce molekulárního kyslíku na vodu. Zmíněné čtyři ionty mědi jsou děleny podle jejich spektroskopických a magnetických vlastností na typy I, II a III [1].

Vazebné místo pro substrát je složeno z iontu mědi typu I (T1), který je koordinován dvěma histidiny (His 398 a His 462), cysteinem (Cys 457) a methioninem (Met 467) a je akceptorem



Obrázek 1: a) Monomer Bilirubin oxidázy z *Myrothecium verrucaria* složený ze tří β barelů barevně odlišených (modře, růžově a béžově) s červeně vyznačenými aktivními místy a ionty mědi. b) Detail aktivních míst – vazebného místa pro substrát a klastru tří iontů mědi. Ionty mědi jsou zobrazeny jako velké červené kuličky. Obrázek byl vytvořen v programu Pymol [4].

elektronu ze substrátu. Orientace orbitalů T1 a síry na Cys 457 zde způsobuje silnou kovalentní vazbu a následkem toho dochází k efektivnímu přenosu náboje z T1 na cystein. Kovalentní vazba mezi sírou a mědí v oxidovaném stavu způsobuje typickou modrou barvu enzymu.

Čtyři elektrony potřebné pro redukční proces jsou transportovány od T1 k 13 Å vzdálenému TNC přes cystein-histidinový můstek. Z Obrázku 1 vyplývá, že tyto cesty jsou dvě, a to přes Cys 457 a His 456 nebo His 458.

Klastr mědi je složený ze dvou iontů mědi typu III (T3) a jednoho typu II (T2), které jsou koordinovány osmi histidiny. Ze spektroskopických studií plyne, že koordinace iontů mědi v TNC není úplná, a proto v případě redukovaného stavu klastru má TNC vysokou afinitu pro molekulu kyslíku.

Na základě známých struktur oxidoreduktáz s ionty mědi bylo vytvořeno několik koncepcí procesu redukce kyslíku na vodu. Proces začíná plně redukovaným stavem TNC (s nábojem 1+ na všech iontech mědi), který přijme molekulu kyslíku. Ta je ihned redukována přijetím dvou elektronů z iontů T3 na peroxidový intermediát, který zůstává v klastru navázan. Systém TNC následně prochází různými stavy (změna nábojů na iontech mědi) s různými meziprodukty. Po přijetí čtyř elektronů ze substrátu a čtyř protonů jsou uvolněny dvě molekuly vody a systém se dostává do původního stavu. Pravděpodobným donorem protonů do TNC je v případě BO kyselina glutamová Glu 463 (Obrázek 1).

Experiment

Krystalizace

Vzorek BO použitý pro krystalizaci byl produkován v *Aspergillus oryzae*. Krystaly vypěstované metodou visící kapky při 18° C v krystalizační podmínce založené na polyethylen glykolu 3350 byly před mražením v tekutém dusíku kryoprotekovány v roztoku složeném z krystalizační podmínky, 1 % glycerolu, 1 % ethylenglykolu, 1% propylen glykolu, 15% polyethylen glykolu 200 a 10 mM hexakynoželeznatanu draselného. Hexakynoželeznatán draselný je substrátem BO a zajímala nás jeho vazba v aktivním místě enzymu.

Difrakční experiment

Difrakční data byla naměřena při vlnové délce 0,091841 nm na svazku BL 14.1 synchrotronového zdroje BESSY II (Helmholtz Zentrum, Berlín). Data byla zaznamenána plošným detektorem MAR mosaic 225 CCD. Vstupní parametry popisující geometrii experimentu jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry popisující geometrii difrakčního experimentu

Zdroj synchrotronového záření	BESSY II, BL 14.1
Detektor	MAR mosaic 225 CCD
Vlnová délka záření [nm]	0,091841
Počet oscilačních snímků	400
Vzdálenost vzorku od detektoru [mm]	313,54
Expoziční doba [s]	2
Oscilační úhel [°]	0,5

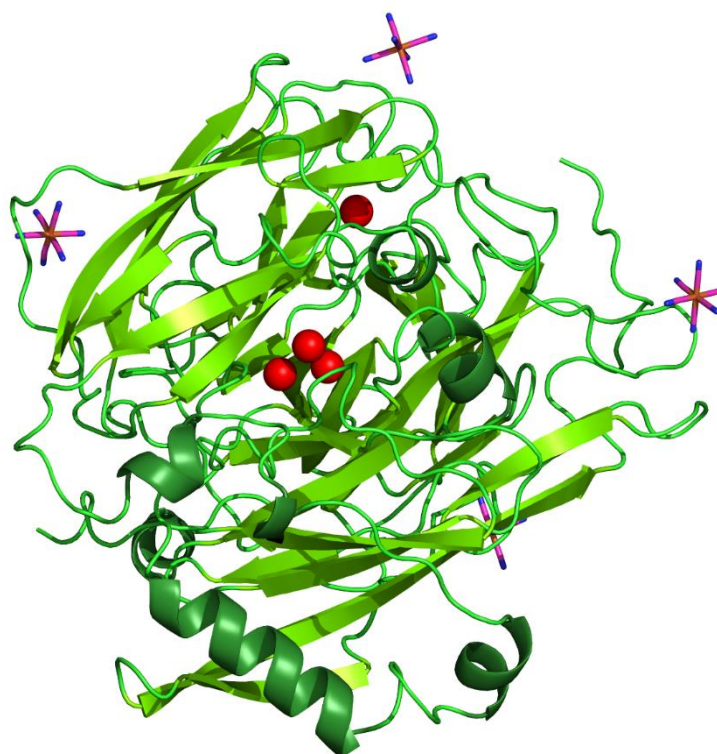
Výsledky a diskuze

Testováno bylo několik krystalů BO, přičemž nejlepší získaná difrakční data byla zpracována programem XDS [5] do rozlišení 2,6 Å. Data byla dále škálována v programu Aimless [6].

Enzym BO krystalizoval v ortorombické plošně centrované prostorové mřížce s rozměry buňky $a = 134,4 \text{ \AA}$, $b = 203,8 \text{ \AA}$, $c = 223,7 \text{ \AA}$ s prostorovou grupou $F222$. Fázový problém byl vyřešen metodou molekulárního nahrazení v programu Molrep [7] s využitím publikované struktury BO s PDB kódem 2XLL [2] jako modelem. V současné době probíhá upřesňování struktury v recipročním prostoru za použití programu Refmac5 [8]. Pro úpravy v přímém prostoru je využíván grafický program Coot [9].

V elektronové hustotě dvou monomerů BO bylo lokalizováno několik ligandů včetně devíti hexakynoželezitých iontů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, jež jsou produktem reakce hexakynoželeznatanu draselného s BO.

Předběžná struktura jednoho monomeru se čtyřmi navázanými ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ je zobrazena na Obrázku 2. Na základě dosavadních výsledků byly vytvořeny hypotézy o transportu elektronů ze substrátu na měď T1. Pro ověření těchto hypotéz byly započaty práce s mutanty enzymu v klíčových aminokyselinách, které se pravděpodobně účastní transportu elektronů.



Obrázek 2: Struktura bilirubin oxidázy reprezentovaná prvky její sekundární struktury s ionty mědi (červené kuličky) a čtyřmi navázanými ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (fialové hvězdy). Obrázek byl vytvořen v programu Pymol [4].

Závěr

Byly připraveny krystaly enzymu bilirubin oxidázy z *Myrothecium verrucaria* s ligandem ve vazebném místě pro substrát pro měření difrakčních dat na zdroji synchrotronového záření. Na základě experimentálně zjištěných dat lze poprvé jednoznačně identifikovat alespoň část vazebného místa substrátu bilirubin oxidázy. S využitím předběžné struktury této oxidázy s navázaným hexakynoželesitým iontem ve vazebném místě pro substrát byly navrženy hypotetické cesty transportu elektronu od substrátu k iontu mědi T1, které jsou v současnosti ověřovány.

Reference

- [1] D. J. Kosman: Multicopper oxidases: a workshop on copper coordination chemistry, electron transfer, and metallophysiology, *J. Biol. Inorg. Chem.* **15**, 2010, 15-28.
- [2] J. A. Cracknell, T. P. McNamara, E. D. Lowe, C. F. Blanford: Bilirubin oxidase from *Myrothecium verrucaria*: X-ray determination of the complete crystal structure and a rational surface modification for enhanced electrocatalytic O₂ reduction, *Dalton Trans* **40**, 2011, 6668-6675.

- [3] K. Mizutami, M Toyoda, K. Sagara, N. Takahashi et al.: X-ray analysis of bilirubin oxidase from *Myrothecium verrucaria* at 2.3 Å resolution using a twinned crystal, *Acta Crystallographica F* **66**, 2010, 765-770.
- [4] W. L. DeLano: Use of PYMOL as a communications tool for molecular science, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **228**, 2004, U313-U314.
- [5] W. Kabsch: XDS, *Acta Crystallographica D* **66**, 2010, 125-132.
- [6] Manuál programu Aimless [online] [cit.: 1. 10. 2015]
<http://www.ccp4.ac.uk/html/aimless.html>
- [7] A. Vagin, A. Teplyakov: Molecular replacement with MOLREP, *Acta Crystallographica D* **66**, 2010, 22-25.
- [8] G. N. Murshudov, P. Skubák, A. A. Lebedev: REFMAC5 for the refinement of macromolecular crystal structures, *Acta Crystallographica D* **67**, 2011, 355-367.
- [9] P. Emsley, B. Lohkamp, W. G. Scott, K. Cowtan: Features and Development of Coot, *Acta Crystallographica D* **66**, 2010, 486-501.

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 České republiky (grant č. EE2.3.30.0029 a č. LG14009), a Grantovou agenturou ČVUT (grant č. SGS13/219/OHK4/3T/14).

Diffraction profile fitting in MS Excel

Petr Veřtát, Jan Drahokoupil

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

Abstract

Microsoft Excel with VBA-based macros is a powerful tool for data processing. To obtain precise data from XRD measurements, a new user-friendly diffraction profile fitting program using the software mentioned above has been created allowing user to control all the aspects of data fitting, esp. the shape of diffraction patterns. The functionality of the program with the explanation of the applied processes is demonstrated.

Keywords: X-ray diffraction; diffraction profile; data fitting; Microsoft Excel

Introduction

Diffraction profile fitting represents a crucial part of the XRD data processing. In spite of using the Rietveld refinement in its complexity for the whole measured profile containing many diffractions on the great scale of angles, there are many applications where quick and precise fitting of few diffraction patterns and their closest neighbourhood is sufficient enough. However, the majority of XRD fitting programs does not allow user to fully control all the aspects of such fitting process. There are also some other problems, such as limited count of licenses and higher prices of the commercial programs, their bigger size and clumsiness in doing such a fundamental thing.

Due to these reasons a new user-friendly diffraction profile fitting program has been created using the Microsoft Excel and VBA-based macros – software available in the majority of computers these days.

Visual Basic for Applications (VBA) is an implementation of Microsoft's Visual Basic 6 programming language, which enables building user-defined functions, automating processes and Windows API accessing. It expands on the abilities of MS Excel allowing user to benefit from the connection between the powerful spreadsheet application and standard programming.

Data formats

The most important output from the XRD measurement is the computer output data file containing the $I(2\theta)$ dependence. There are several different data formats widely used. Basic data files (e.g. xy data file) do contain only few columns of numbers – one for the diffraction angle, one for the intensity of the diffracted radiation etc.

There are also some more complex data formats (e.g. .xrdml XRD data file from PANalytical) containing a lot of information about the measuring process, such as

wavelength of the radiation used or the components in the incident and diffracted beam path. This concrete file type, when opened in standard text editor, looks very similar to the typical HTML file used to create web pages and is completely different from the simple .xy file.

To come up to our needs, different algorithms for reading .XRD, .XY and .XYE files have been created allowing the program to read all the information needed for further diffraction data processing. At the start of the program user is asked to choose a file type and find desired file using the standard opening dialog.

Diffraction profile fitting functions and implementation of the X-ray spectra

After choosing a file, the first loading algorithm starts reading the basic information. Then the settings page is shown.

In this stage user is asked to choose an analytical fitting function. The standard used Cauchy, Gauss, Pearson VII and pseudo-Voigt functions are built in for the diffraction peaks fitting (fig. 1).

Cauchy(Lorentz)	$f(x) = A_1 / (1 + A_3(x - A_2)^2) = C(x)$
Gauss	$f(x) = A_1 \exp[-A_3(x - A_2)^2] = G(x)$
Pearson VII	$f(x) = A_1 / (1 + A_3(x - A_2)^2)^{A_4}$
Pseudo-Voigt	$f(x) = A_4 G(x) + (1 - A_4) C(x)$

Figure 1. Analytical functions used for the diffraction profile fitting. Parameter A_1 is the peak height (intensity of the diffracted radiation), A_2 is the diffraction angle, A_3 the peak width and A_4 the weight used for the pseudo-Voigt function [1].

User is also asked to input the radiation spectrum of the X-ray tube – components of the radiation (e.g. $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$), their relative intensity, wavelength and relative width factor if needed [2]. Standard lamp parameters for usually used anode materials have been prefilled and may be chosen or edited and saved for the next use of the program [2, 3]. Program might also be used for the synchrotron data processing; user may very easily use just one component and type in the corresponding wavelength.

In this stage, it may also be chosen whether the new estimation of the fitting function parameters should be made or the parameters from the last processing should be used for initialisation. The second possibility is usually better when using the batch processing of multiple similar profiles.

Diffraction fitting process

After the above mentioned settings, a fitting page is opened (fig. 2). Fitting algorithm is based on the non-linear least squares method, originally implemented in MS Excel in a

SOLVER.XLAM component. At first only the A₂ parameter is fitted with the other parameters fixed (supposing adequately precise initialisation of the other parameters before starting the fitting procedure), after that all the parameters are fitted simultaneously. This seems to be the most stable fitting method so far.

Loaded data and the difference between the measured and fitted data may be seen in the graphs (auto scaling macros are initially used) allowing user to have a visual control over the fitting process. The standard discrepancy factors, such as R-factor or χ^2 , are calculated and may be compared with their previous values.

User is allowed to choose between different background shapes (incl. linear, quadratic, Chebyshev...); corresponding parameters may also be changed and fitted.

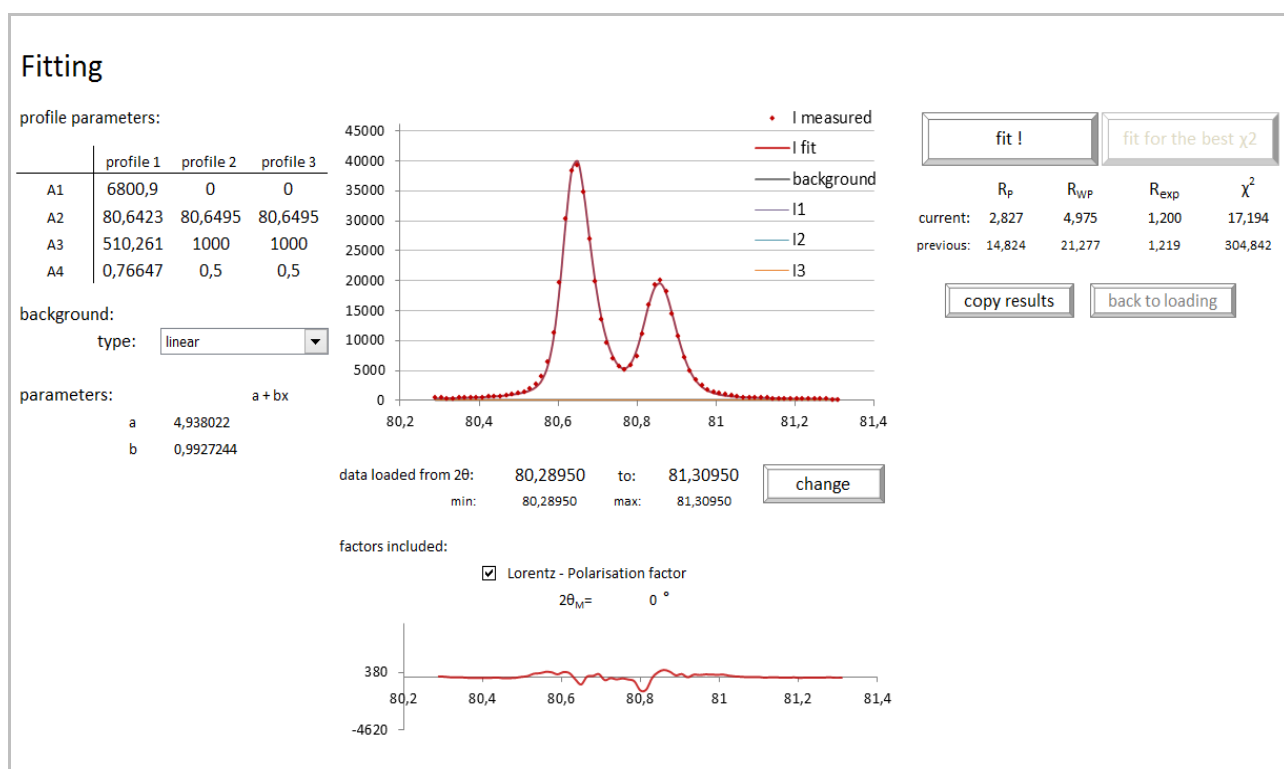


Figure 2. Fitting page as used in the diffraction profile fitting program

The possibility to restrict the range of loaded data for the fitting has also been implemented, creating a useful tool in case of having large data file from which only few diffractions should be fitted. Optionally the Lorentz – Polarisation factor may also be included.

Currently the program is adapted for up to three diffraction patterns fitting at the same time, which may be useful esp. for the “deconvolution” of the diffraction peaks placed very close together.

To automate the fitting process even more, simple batch processing procedure has been implemented allowing user to choose multiple files which then will be fitted completely automatically.

Results sheet

After the successful fitting, results may be copied into the special sheet. Here are all the important information stored, such as file names, fitting function, fitting parameters, R-factors and date/time of the fitting procedure. From this sheet data may be used for the final evaluation depending on the purpose of concrete diffraction measurement.

Future development plans

Although the diffraction profile fitting program in its current state has so far been a great help in our XRD and synchrotron data processing, there is still a lot of functionality planned to be added, e.g. more factors affecting the shape of diffraction patterns.

Since the program has been written in a friendly computer environment and the code of the procedures is easily accessible, many changes might be made according to the special needs of different workplaces.

Conclusions

A new, easy-to-use and lightweight diffraction fitting program has been introduced. The program has been developed for quick and advanced fitting of the few diffraction patterns. The program does instantly run on any PC with the MS Excel (version 2010 or newer). Apart from the mentioned functionality already implemented, there is a large space for further development to fulfil concrete requirements.

References

- [1] R. Kužel: Informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování, Materials Structure vol. 10, no. 1a, 2003, pp. 18-19.
- [2] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Kluwer Academic Publishers: Boston/Dordrecht/London, 2nd ed., 2009, p. 115
- [3] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster: $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals, Physical Review A, vol. 56, 1997, pp. 4554-4568.

Study of Cross-linked Poly(dimethylsiloxane) Properties

Jaroslava Fojtikova¹, Ladislav Kalvoda¹

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

Abstract

Cross-linked polymers have unique and advantageous properties due to the infinite elastic chains. The main topic of this paper is the description of creating the cross-linked model and the calculation of elastic properties. Atomistic models of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) differing in cross-linked structure are defined and equilibrated within the pseudo-periodic boundary conditions approximation. Time evolution of the models is simulated using the molecular dynamics (MD) and mesoscale approaches. The calculations are performed within the Materials Studio (MS) simulation environment (Accelrys Software Inc. USA).

Keywords: molecular dynamics, diffusion coefficient, elastic constants.

Introduction

For several years, our effort is devoted to the study of diffusion and elastic properties of polymers, especially poly(dimethylsiloxane). This kind of polymer is nontoxic, relatively inert and highly elastic [1]. Its glass transition temperature (T_g) was established at value of 148 K. Due to results from dynamics scanning calorimetry it is proved that T_g is essentially unaffected by filler addition or cross-linking, a common fact in elastomers.[2]

PDMS shows favorable optical and mechanical properties. It is widely used in industry (electronics, telecommunications, packing industry, chromatography, optical fiber technologies) as well as in scientific laboratories because it is quite simple to fabricate. In recent years, research on PDMS microfluidic devices has become very popular [3].

Although this elastomer indicates high hydrophobicity, our previous research has documented that a low non-zero level of surface adsorption or shallow diffusion of water molecules can perhaps take place. [10]

Some (relatively tiny) effects were observed during the characterization of thin PDMS layers by ATR method that might be likely related to the compressive deformation of the layer. Thus, the question of the value of the bulk modulus of such thin (several μm) PDMS layer arisen and its relation to the bulk one.

It is worth to notice that there is still a lack of understanding of the complex elasticity features observed for a bulk or layered PDMS of different crosslink density.

One of the possible approaches how to treat the problem is to employ computer simulations models. To do that, several models of PDMS are built up and used in calculations of elastic properties. For this purpose, three accessible numerical methods were utilized: Bicerano's method, molecular dynamics and mesoscale method. The so obtained results are discussed in the next section.

Theory

Mechanical and thermal characteristics of PDMS were simulated using three different approaches as mentioned above. The first method, derived by Bicerano and others ([4];

further reported as BM) is based on transformation of the sequence of polymer repeat units to a graph model defining connectivity indices and taking in account element valences, atomic numbers and bonding rates. Polymer characteristics, such as repeat unit volume, T_g , bulk (K) or Young (E) modulus can be then readily calculated using semi-empirical formulae varying according to the polymer type and applicable for materials containing any combination of carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen, silicon, sulfur, fluorine, chlorine and bromine [4]. Our calculations were performed with the MS module Synthia on three different types of topologies shown in Figure 1. Before the production runs, geometrical optimization of PDMS repeat unit was performed by means of molecular mechanics (MM, module MS Forcite Plus)[5].

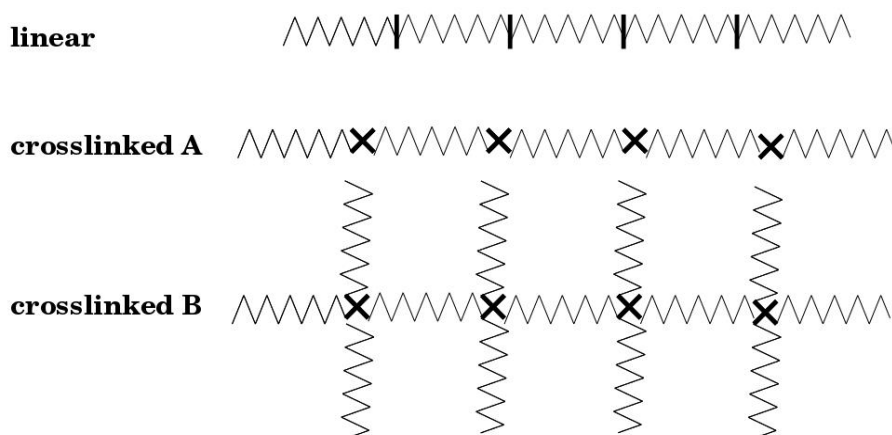


Figure 1: Three types of structures used in BM calculations. All polymers contain PDMS oligomer chains. Small crosses denote the positions of crosslinkers.

The second approach is based on principals of molecular mechanics. 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 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 application.[6]

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.[6]

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.[6]

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.[6]

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 [7, 8].

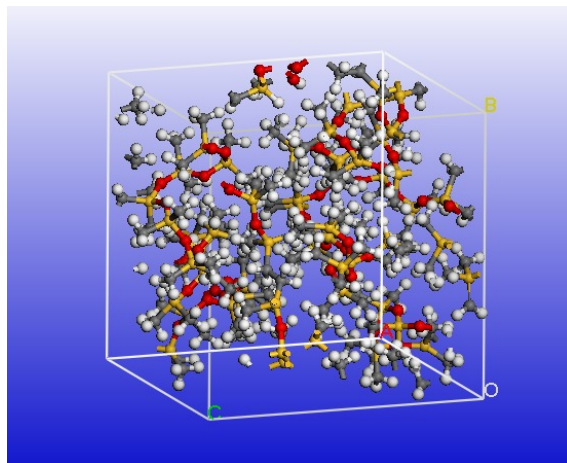


Figure 2: Generated polymer matrix using module MS Amorphous Cell, displayed in realistic mode - periodic boundary conditions. This model was used for molecular dynamics simulation.

The molecular models were prepared - linear and cross-linked PDMS oligomers. They were 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 (see Figure 2). The whole structure is several times geometrically 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 and so a bulk character of the calculated physical properties is guaranteed.[6]

In order to achieve a balanced state corresponding to a global minimum of the total free energy, it is necessary to let the system relax. In our case, an already tested relaxation procedure is applied [7, 8]: Our previous simulations [9] dealing with dependence of mass density (ρ) on the monomer units number (n) and calculations of diffusion coefficient (D) of small gas molecules (O_2 , NH_3) in PDMS matrix showed that the mentioned procedure results in PDMS models providing a good level of agreement with the corresponding ρ and D experimental data [10].

All relaxation steps are 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 is used for calculation of the

atomic positions. It is necessary to define constant values ensemble before each molecular dynamics simulation. The following state parameters are controlled and regulated through the whole process: number of particles in system (N), cell volume (V), pressure (P), system temperature (T), total energy (E) and total enthalpy (H). We use special algorithm for this purpose, Berendsen’s barostat and thermostat.[11, 6]

Our model relaxation is performed in three steps: annealing and two NPT molecular dynamics. The model is regularly heated up and cooled down in the temperature interval from 250 K to 400 K. As a consequence of the low T_g , PDMS occurs in amorphous state under room conditions. The fact of low T_g has to be taken into account through temperature interval setting of energy minimization procedure.

In the subsequent two relaxation steps, the temperature and pressure of the system is kept at 298 K and 10^{-4} GPa, respectively. The goal of the second step is to achieve a stable total energy of the system.

This part is followed by a proper NPT molecular dynamics simulation performed at the temperature 298 K and the pressure setted gradually as 0.1, 0.4, 0.8 and 1.0 GPa. The total simulation time is 1 ns.

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

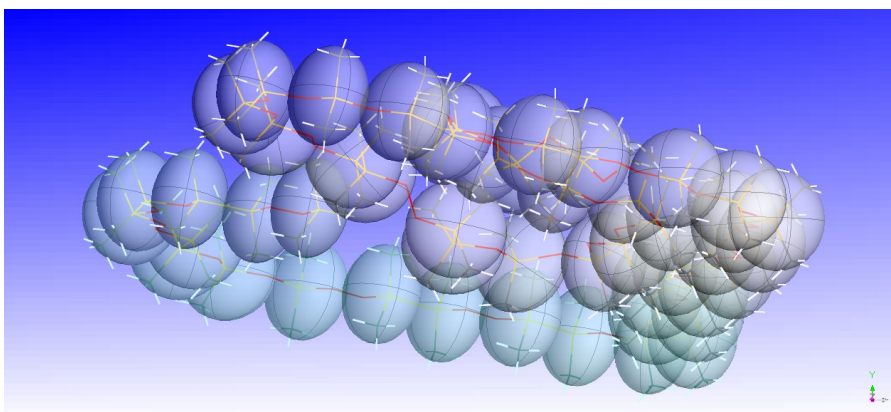


Figure 3: Generated polymer model of PDMS with 50 monomer units used for DPD simulation.

Finally, mesoscale models were constructed and tested by dissipative particle dynamics (DPD) method. Single DMS unit is used as the bead in the applied coarse-grained (CG) PDMS models. Two types of CG models are tested: the ensembles containing (i) linear chains formed by 50 beads (see Figure 3) and (ii) the crosslinked CG chains analogical to the topology marked as ”crosslinked B” in Figure 1. Values of the K-modulus are then determined from NPT trajectories according to the formula $K = \rho_0(dP/d\rho)_{\rho_0}$ where ρ_0 is the experimental density at the given T and n . Analogical formula was used in case of the MD data, too.[12]

Results

Experimental values of K and E modulus of PDMS reported for the commercial resin Sylgard 184 (Dow Corning) prepared under standard recommended conditions amount K \sim 117.8–186.9 MPa and E \sim 1.32–2.97 MPa [13]. The simulated values of the K and E modulus calculated by all three methods are summarized in Table 1.

PDMS form	n [-]	K^{BM} [MPa]	E_{BM} [MPa]	K_{MD} [MPa]	K_{DPD} [MPa]
linear	10	(535 \pm 80)	(0.87 \pm 0.15)	-	-
linear	50	(535 \pm 80)	(0.9 \pm 0.2)	1.44	742
crossA	10	(530 \pm 80)	(0.8 \pm 0.1)	-	-
crossA	50	(530 \pm 80)	(0.9 \pm 0.2)	-	-
crossB	10	(535 \pm 80)	(0.21 \pm 0.04)	-	-
crossB	50	(535 \pm 80)	(0.21 \pm 0.04)	1.08	766

Table 1: Elastic parameters K and E calculated by BM, MD and DPD approach, respectively.

For the BM approach, K \sim 530 MPa is obtained for all the tested structure types. The structural independence follows very likely from the topological similarity of the models. The result clearly emphasizes that long-distance networks must be included into the tested PDMS models in order to make simulations of real crosslinked PDMS more realistic. In case of E modulus, the BM values obtained for the tested systems differ, being similar and fairly close to experimental values for the linear and crosslinked A model (E \sim 0.8 - 0.9 MPa) and showing significantly lower value for the crosslinked B model (E \sim 0.2 MPa).[12]

The bulk modulus values obtained by the MD and DPD methods are far from the expected values. In case of MD, the simulated system seems to be much "softer", in case of DPD rather "harder" than a "real" one. More extensive MD model cells (depressing the role of the free volume) are likely necessary in order to get more realistic estimates of K. On the other hand, the DPD model desires to be made "softer" - i.e., more "free volume" is needed, the feature that can be likely provided by "softening" of the inter-bead potential. The described modifications of the models will be subject of the forthcoming research.

Conclusion

The results of mesoscale simulations also overestimate the K values, the reasons being likely similar as in the BM case. On the other hand, the K-values obtained from MD simulations are strongly underestimated. The models seem to be "softer" than the real material. Thus, the ensembles used in MD simulations suits well to description of diffusion processes, but are apparently not sufficient for description of mechanical properties.[12] Further research is planned to search for improved PDMS models applicable in conjunction with all the three tested methods.

References

- [1] Lottersy, J. C., Olthuis W., Veltink P. H., Bergveld P.: The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications, *J. Micromech. Microeng.* 7, 145, 1997.
- [2] Aranguren, M. I.: Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing *Polymer*, Vol. 39, No. 20, 4897-4903, 1998.
- [3] Lu, C., Sun Y., Harley S. J., and Glascoe E. A., Proceedings of TOUGH Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, September 17–19, 2012.
- [4] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York 2002.
- [5] <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
- [6] Fojtikova, J., Kalvoda L.: Molecular Dynamics Simulations of Poly(dimethylsiloxane) Properties In: Sborník příspěvků 4. Studentské vědecké konference fyziky pevných látek, Dvorská Bouda 2013, České vysoké učení technické v Praze, Praha, 2014, 23-28, ISBN 978-80-01-05565-6
- [7] Boyd, R. H., Smith G. D.: *Polymer Dynamics and Relaxation* 1st pub. Cambridge: Cambridge University Press, 70-80, 2007.
- [8] 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, 134906/1-134906/7, 2005.
- [9] Fojtikova, J.: Simulation of gas diffusion processes in polymer matrix *Master's Thesis*, FNSPE CTU in Prague, Prague 2013.
- [10] Levinsky, P.: Interaction of N₂/NH₃ mixtures with a PDMS-based chemo-optical transducer layer, *Diploma theses*, DSSE FNSPE CTU in Prague 2014.
- [11] 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, 3684-3690, 1984.
- [12] Fojtikova, J., Kalvoda L.: Molecular Dynamics Simulations of Poly(dimethylsiloxane) Properties, Book of Abstracts of the 13th International Symposium on Physics of Materials, 31.8. – 4. 9. 2014, Prague
- [13] Johnston, I.D., McCluskey D.K., Tan C.K.L., Tracey M.C., Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering *J. Micromech. Microeng.* 24, 035017, 2014.

Acknowledgement

I would like to thank my supervisor specialist doc. Ladislav Kalvoda for important comments to this work.

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

Simulation of radiolytic stability of ether group in diglycolamide ligands

Tomáš Koubský, Jaroslava Fojtíková, Ladislav Kalvoda

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

Abstract

Diglycolamides have been recently subjected to extensive investigation as an organic extractant applicable in coextraction of trivalent actinides and lanthanides from spent nuclear fuel. Here we present discussion of applicable theoretical methods used for assesment of the ligands' chemical stability based on simulations performed by Gaussian 09 and DMol³ computational codes.

Keywords: Density Functional Theory; DMol³; Gaussian; TODGA; Diglycolamides; Solvent extraction

Introduction

During past several decades, much effort has been spent on development of wet extraction and selective separation methods of actinide elements from highly active spent nuclear fuel. One of the most promising organic ligand families applicable for trivalent actinides and lanthanides co-extraction are diglycolamides (DGAs), represented mainly by TODGA (Figure 1) and its derivatives. The co-extraction procedure plays then a crucial role in numerous partitioning processes for advanced fuel cycle.

It is necessary to assure the sufficient hydrolytic and radiolytic stability of the extracting agents used in the solvent, in order to resist the high doses of ionising radiation and high concentrations of nitric acid. It has been already demonstrated that the ether linkage in the diglycolamide functional group of TODGA is especially susceptible to radiolytic attack [1, 2]. With aim to offer an enhanced stability, methylated TODGA derivatives, such as TWE-14 (Figure 1) [3, 4] have been proposed with their chemical structure modified by presence of methyl group(s) in close vicinity of the ether group. Here we want to review the theoretical point of view on the ether group stability.

Our studies focus mainly on stability against radiolysis since it has been reported to be the predominating mechanism of degradation. We assume that the indirect radiolysis (radiolysis of the solvent and subsequent chemical attack on the ligand) is dominant due to the low concentration of the ligand in diluent [1, 2]. Radiation stability of TWE-14 has been reported to be enhanced in comparison with TODGA [2].

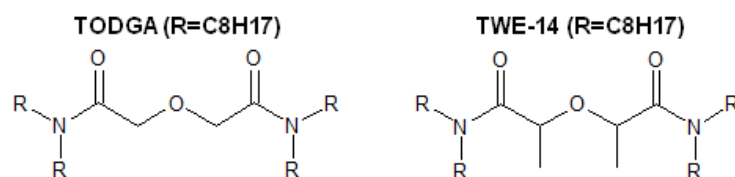


Figure 1. Chemical structures of TODGA and TWE-14.

Computational settings

For the simulations discussed, mainly Gaussian 09 code [5] has been used with the hybrid exchange-correlation B3LYP functional and BLYP functional, together with 6-311++G(2d,d,p) basis set. Orbital analysis and bond orders have been calculated by Natural Bond Theory (NBO) implemented in the NBO6 code. Calculation of the Fukui functions has been performed within the DMol³ code [6, 7] on the B3LYP level of theory (DNP basis).

Results

To compare the properties and stability of TODGA and TWE-14, we first optimized the geometrical structures of the mentioned ligands. As one of the indicators of strength of particular molecular bonds, bond order can be calculated on the basis of concentration of electrons between the two bonded atoms. As was shown in [8], the bond orders analysis supports the C-O ether bond's lowest strength in the DGA group, which has been suggested by the experimental studies. For TODGA, the results also confirmed the general expectations [9].

In order to reveal more detailed information about possible radical reactions, Fukui function (FF) for radical attack was calculated [10]. The Fukui function is based on changes in electronic structure caused both by withdrawing or inserting an electron and expresses the probability of radical attack at any location in the molecular system. For the TODGA-based organic ligands, the Fukui function supported the expectations of reactive ether and amide functional group. TWE-14 ligand showed general decrease of the Fukui function's extreme values, which is conformal with the expectation of its enhanced stability.

To learn more details about the degradation processes, detailed analysis of the degradation mechanisms should be performed. As a consequence of the low concentration of TODGA in the diluent we are allowed to assume that the radiolysis degradation proceeds mainly in an indirect manner [1]. Vast majority of the ionising radiation is absorbed by the diluent molecules (*n*-dodecane) causing the direct radiolysis of these and creating series of radicals. These radicals can then further react with the ligand molecules causing their degradation. One of the simplest and most-likely-to-occur mechanisms is depicted in Figure 2. The reaction starts with abstraction of the hydrogen atom adjacent to the ether group and proceeds with the C-O ether bond rupture. In place of the radical causing the hydrogen abstraction, we can consider a hydrogen radical, being likely the most frequent radiolysis radical product of the diluent [11].

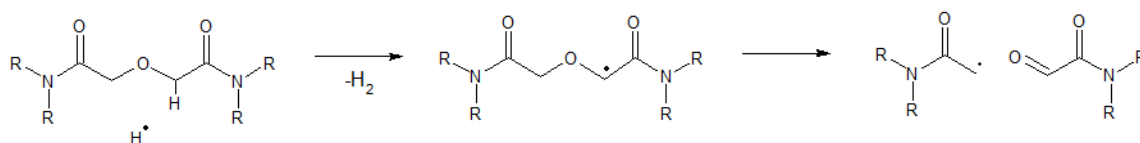


Figure 2. The suggested mechanism of TODGA radical degradation.

From the calculated energetic profiles it was concluded that the overall degradation reaction train is more likely under the thermodynamic control, where the change in potential energy between the reactants and products has the decisive impact on the final products composition. In this respect, the total decrease in potential energy for TODGA dominates over the remaining ligands (32.8 kcal/mol in 1st step and 38.8 kcal/mol in total, compared to 21.8 kcal/mol in 1st step and 32.4 kcal/mol in total for TWE-14) [9]. The reaction of TODGA is thermodynamically more favourable, especially in the first step - the hydrogen abstraction. Thus, from the point of thermodynamic stability, the energetic degradation gain calculated for TWE-14 is less

favourable than that of TODGA, thus suggesting the enhanced stability of the former with respect to the studied reaction mechanism.

Last but not least, we have to consider the fact that the experimental studies cannot be directly and easily correlated with the theoretical simulations presented here. The observed concentration results do not have to directly imply the presumed differences in stability of the particular bonds. It is also rather complicated to perform measurements of such particular and isolated reaction, as we are presenting here.

Conclusions

Diglycolamides are promising and already widely tested extractants applicable in trivalent actinides and lanthanides co-extraction from the high level liquid waste. For the involved process development, it is necessary to demonstrate hydrolytic and radiolytic stability of the organic ligands. After several experimental stability studies [1, 2], the theoretical study of TODGA and TWE-14 was started and conducted to meet the experimental findings and to support and investigate the stability changes.

For both the involved organic ligands, the optimal geometric structure was found and the electronic structure was calculated. Several descriptors based on the electron density were calculated to analyse the expectations suggested by the experimental work. The radical Fukui function appears to be a good indicator showing the probability and site selectivity of the possible radical attack. The function maxima identified several locations of TODGA to be a susceptible target of an approaching radical. Such maxima are significantly lower in the case of TWE-14, where the initiation of the radical degradation process is less probable. These results are conformal with the enhanced stability of the methylated ligands.

In the further step, particular degradation reaction mechanism was suggested and investigated using the methods of transition state theory. From the thermodynamic point of view, the total energies of products for the degradation of TODGA are significantly lower compared to those of TWE-14, what gives TODGA the higher preference for such radical degradation.

If we follow the expectations of the stability enhancements caused by addition of the methyl group(s), we can conclude that the thermodynamic control is more likely to be dominant in the studied reactions. In this context, the potential differences between the reactants and products have probably greater impact on the final balance than the activation energies related to the speed constants of the particular reaction steps.

References

- [1] Galán, H.; Núñez, A.; Espartero, A.; Sedano, R.; Durana, A.; de Mendoza, J. Radiolytic Stability of TODGA: Characterization of Degraded Samples under Different Experimental Conditions. *Proc. Chem.* 2012, 7, 195-201.
- [2] Galán, H., Zarzana, Wilden, A., C. A., Núñez, A., Schmidt, H., Egberink, R. J. M., Leoncini, A., Cobos, J., Verboom, W., Modolo, G., Groenewold, G. S., Mincher, B. J., Gamma-radiolytic stability of new methylated TODGA derivatives for minor actinide recycling, *Dalton Transactions*, 2015, accepted.
- [3] Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W.; Sypula, M.; Modolo, G. Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives. *Supramol. Chem.* 2010, 22, 827-837.
- [4] Wilden, A., Modolo, G., Lange, S., Sadowski, F., Beele, B.B., Skerencak-Frech, A., Panak, P.J., Iqbal, M., Verboom, W., Geist, A., Bosbach, D., Modified Diglycolamides for the An(III) + Ln(III) Co-separation: Evaluation by Solvent Extraction and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2014, 32, 119.

- [5] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [6] Delley, B., An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508.
- [7] Delley, B., From molecules to solids with the DMol³ approach, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 7756.
- [8] Koubský, T.; Kalvoda, L. Application of ab-initio molecular electronic structure calculations of radiolytic and hydrolytic stabilities of prospective extractants, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015, 304, 227-235.
- [9] Koubský, T.; Fojtíková, J., Kalvoda, Radiolytic stability of ether linkage in *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide and related organic extractants – Density functional study, *Prog. Nucl. Energ.*, 2015, in the review process.
- [10] Yang, W.; Parr, R.G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc Natl Acad Sci USA* 1985, 82, 6723-6726.
- [11] Ikeda, H.; Suzuki, A. Radiolysis of n-dodecane and Its Physical Property Change Based on the Dose in One Pass through a Reference HA Column, *J. Nucl. Sci. Tech.* 1998, 35, 697-704.

Acknowledgement

This work has been carried out under the European SACSESS Project (FP7-Fission-2012-323-282). Kind support of the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (Grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14) and the Czech Science Foundation (grant No. 14-36566G) is also acknowledged. 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.

Study of nitinol wires using X-ray diffraction and optical methods

Martin Dudr¹, Jan Drahokoupil^{1,2}, Luděk Heller³

¹Department of Solid State Engineering, FNSPE, CTU in Prague, Břehová 7, 115 19 Prague

²Department of Advanced Structural Materials, Institute of Physics, CAS, Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8

³Department of Functional Materials, Institute of Physics, CAS, Na Slovance 1999/ 182 21 Praha 8

dudrmart@fffi.cvut.cz

Abstract

Nitinol is a commercial term for SMAs based on Ni-Ti in near-equiatomic ratio. There are various applications of these materials such as pipe couplings, electrical connectors or numerous medical applications. Superelastic nitinol wires were studied. *Digital Image Correlation* method was used to illustrate the motion of shearband across the wire during tensile test. In situ diffraction measurements during various tensile stresses were carried out.

Keywords: nitinol, superelasticity, tensile test, DIC, powder X-ray diffraction

Introduction

This work concerns study of superelasticity, i.e. recoverable stress-induced martensitic transformation (MT) which occurred in temperatures higher than A_f . Above this temperature the austenitic phase (A) is stable and when the external stress is removed, the stress-induced martensite (M) collapses and transforms immediately to austenite. A wire made of a material possessing such properties (Shape memory alloy – SMA) is capable of large recoverable strains (with the MT much higher strains are related than with elastic deformation). The MT proceeds inhomogeneously. It spreads from nucleation centres, with the phases (A and M) separated by the area of localised transformation, so called shearband. This shearband moves across the wire as the transformation proceeds.

Nitinol is a SMA based on Ni and Ti in near-equiatomic ratio. A little excess of Ni over Ti causes the transformation temperatures to decrease below the room temperature and therefore wires made of such alloy exhibit superelasticity in the room temperature. The MT in Ni-rich nitinol may proceed in a two-step manner. First step is then transformation from austenite to so called R-phase (trigonal martensite) and then from R-phase to martensite B19' (monoclinic structure). Unlike other MT, the A-R transformation is supposed to proceed homogeneously, in all the material at once. [1]

The sample was a Ni-rich nitinol wire (NiTi#1, see [2]), with 0.15 mm of diameter and about 10 cm of length, cold worked and straight annealed. The ends of the wire were squeezed in about 2-cm-long metal capillary for the sake of better attachment in the jaws of a tensioning device.

The inhomogeneous development of the stress-induced MT was observed during tensile tests using two different experimental techniques: (i) Digital Image Correlation (DIC) and (ii) in-situ X-ray diffraction. With the first approach it was possible to observe the motion of shearband across the wire during tensile test. The second approach allowed to study the microstructure of nitinol, but before a non-trivial procedure of setting the sample up in diffractometer had to be developed.

DIC

Digital Image Correlation is an optical method using the digital image analysis for the precise description of the changes occurring between the images. This method is suitable for the description of deformations of surfaces as well as volumes.

Usually it is necessary to place some suitable contrasting marks on the sample in the points whose positions are to be measured. If we assume that the sets of pixels corresponding to the marks remain unchanged, the motion of these marks is possible to track digitally. The motion of these sets of pixels is then taken for equivalent to the motion of the marks, i.e. the motion of the points on the sample.

The digital processing itself is executed automatically in appropriate software, e.g. Mercury RT.

Experimental setup and procedure

1. The motion of shearband (DIC)

An automatic tensioning device was used for the execution of tensile test, a digital camera to capture the experiment. There were 11 marks placed on the sample, dividing it in 9 segments. The DIC method was used as an optical extensometer, i.e. it allowed the relative prolongation of each segment to be measured. When the shearband was traversing some segment, this segment was undergoing the superelastic deformation. It was deforming more rapidly than the segments where no transformation was occurring.

According to this principle it was possible to localise the shearband with the precision equal to the length of the segments. Mercury RT software was used.

There were carried out 5 load-unload cycles up to 800 MPa of stress (i.e. cca 7.5 % of strain) by velocity of cca 0.05 %/s. One cycle lasted for 300 s. This 5-cycle experiment was carried out at an as-received wire (expected to be fully austenitic) and also at a wire that was trained 100 cycles at higher frequency (an occurrence of some residual martensite expected).

The proceedings of transformation in the as-received and trained wire were compared.

2. In-situ X-ray diffraction

For the execution of tensile tests a manual, mobile tensioning device was used. It was small enough to be placed in laboratory Bragg-Brentano diffractometer, but the precise alignment of the sample was time-consuming and difficult. The sample was aligned in the axis of goniometer, therefore the diffracting planes were oriented parallelly with the wire.

The measurement procedure for the alignment of the sample was developed during the first measurements. For this reason it is better to take the overall results rather for orientational than exact. The procedure is thoroughly described in Czech in. [3] The precise alignment was accomplished by using a fluorescent ring and an USB microscope.

The diffractometer was equipped by a Co anode and a non-standard geometry with parabolic mirror and Soller slits in primary beam was used for reasons of intensity.

Measurements in 18 points of the loading part of the cycle were carried out. Each measurement lasted for half an hour, which was the minimum length possible to produce usable (yet not very detailed) results. Some measurements were carried out twice in one point.

Both tensioning devices (the automatic as well as the manual one) were constructed with two jaws holding the sample, one immobile and the other mobile.

Results – the motion of shearband

From the time dependence of strain of individual segments on the sample it was possible to determine which segment was undergoing the transformation at specific time point. An example of such a graph (for the as-received sample) is in Figure 1.

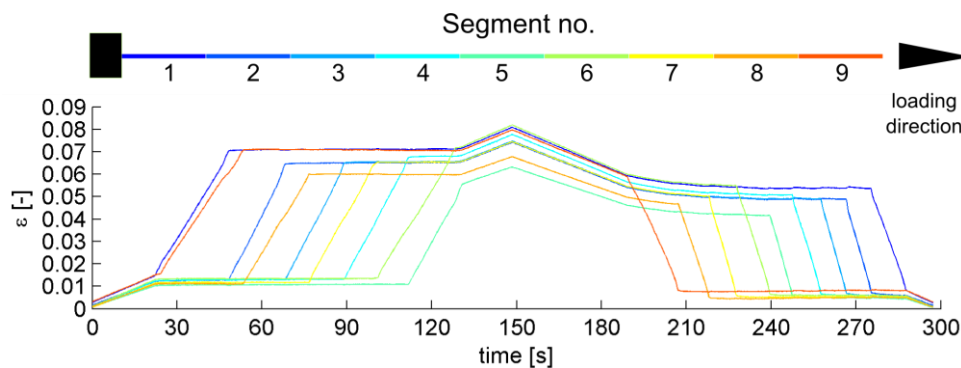


Figure 1. Time dependence of strain for all the 9 segments on the sample in one load-unload cycle. Each line corresponds to one segment of the sample, as indicated in a scheme above the graph. Line, which goes sharply up or down represents a segment undergoing MT.

For the as-received sample the shearband was moving from both the ends during loading (A to M transformation) until the two shearbands met in the middle of the wire. During unloading (M to A transformation) the situation was different: shearband was just one and was moving from the mobile end towards the static one.

The trained sample showed partial homogenisation of transformation. When loading there was not a big difference in comparison with the as-received sample, the shearband was moving from both the ends towards the middle of the wire. However, during unloading another nucleation centre appeared near the immobile end (segments 3 and 4, see Figure 1), from which the transformation was spreading to both sides. The shearband going from the mobile end towards immobile was present too.

Results – in-situ X-ray diffraction

It was decided to analyse only results from the region of stresses corresponding to austenite and R-phase, that is stresses 20, 102, 203, 300, 400, 500 and 586 MPa. The measurement at 400 MPa was carried out twice. This decision was taken because it allowed us to go deeper in the analysis of said phases and because the analysis of monoclinic patterns would be difficult and time consuming.

The diffraction data were analysed by two approaches: the Rietveld refinement and Single Peak Fitting (SPF). The first analyses the whole pattern at once and with the use of least squares refinement produces averaged values of refined parameters, such as: lattice parameters, crystallite size or microstrains. SPF may refine said parameters too, but the result is always related to specific crystallographical direction as only one diffraction line is analysed at once.

The transformation from austenite to R-phase was detected by the tensioning device during the setting a precise value of stress as a change of slope in the stress-strain diagram. The start of the transformation was estimated at 150 MPa from this stress-strain diagram. However, no obvious change appeared in the diffraction profiles (see Figure 2).

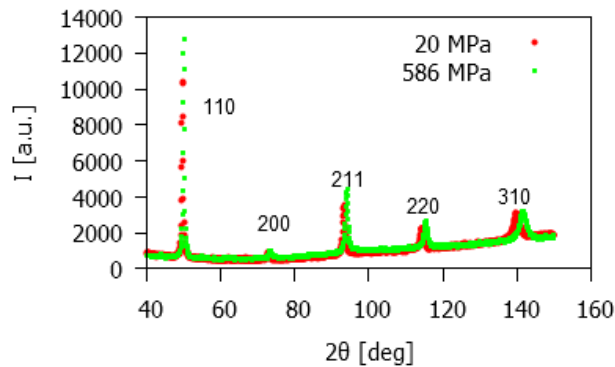


Figure 2. Diffraction profiles measured at 20 and 586 MPa of stress. The line at 20 MPa is expected to correspond only to austenite, the line at 586 MPa to some mixture of austenite and R-phase.

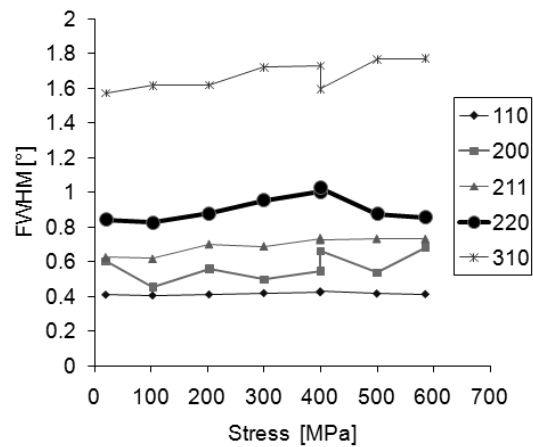


Figure 3. FWHM of observed diffraction lines in increasing stress. According to theoretical calculations the emphasized line (220) should split in two after the A to R transformation.

According to theoretical diffraction patterns counted on basis of ICSD cards 105412 and 240194 (austenite and R-phase respectively) the austenitic line (220) is expected to split in two with after the transformation. That was not observed in neither one of the 8 analysed patterns (see Figure 2 and Figure 3). Therefore the diffraction profiles were treated as austenitic. At this moment the influence of a strong texture of R-phase was neglected.

From the positions of diffraction lines came out results presented in Figure 4 and Figure 5. The former shows stress dependence of relative change of lattice parameter. The Figure 5 shows stress dependence of relative change of d-spacings in different crystallographical directions. Values of lattice parameter were obtained using Rietveld refinement, values of d-spacings using SPF and Bragg's equation. Figure 5 suggests that the material is isotropic in the transverse direction of the wire, as the all the crystallographical directions develop in the same way.

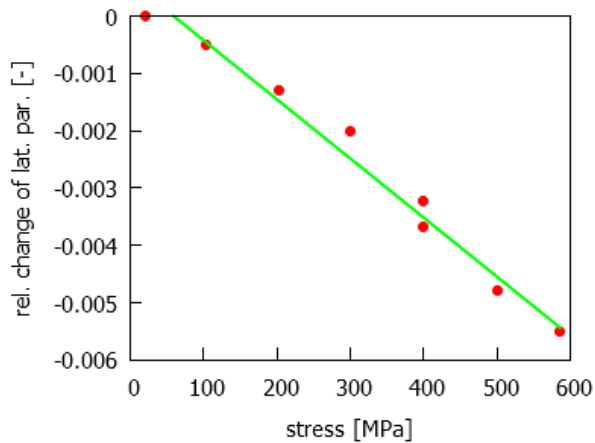


Figure 4. Tensile stress in dependence on relative change of lattice parameter.

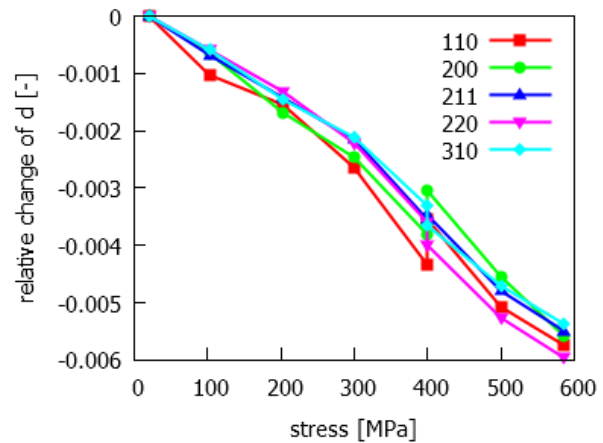


Figure 5. Tensile stress in dependence on relative change of d-spacings.

The contributions of the microstrain and the crystallite size in the diffraction line broadening were analysed using the Rietveld refinement and SPF too.

The results of Rietveld refinement are in Figure 6 and Figure 7. Apparently there is no dependence of said parameters on the stress.

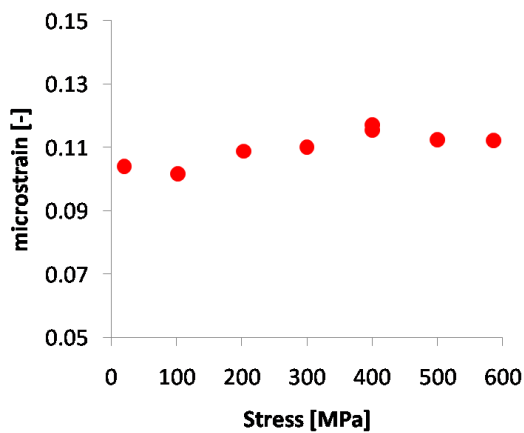


Figure 6. Stress dependence of microstrain obtained using Rietveld refinement

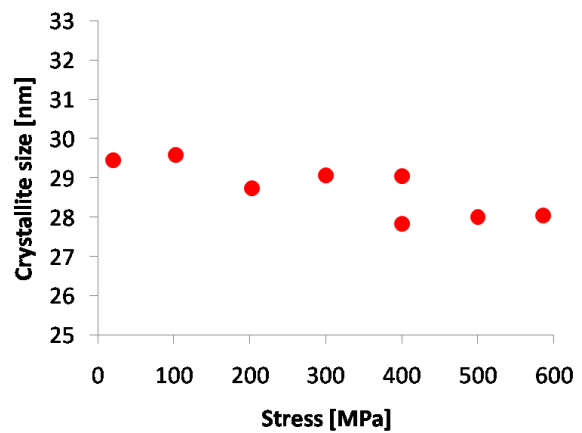


Figure 7. Stress dependence of crystallite size obtained using Rietveld refinement

The results of SPF approach are to be discussed in the following lines. In Figure 8 and Figure 10 there is an attempt to determine the stress dependence of microstrains and crystallite size respectively in directions given by normals to corresponding diffracting planes. Especially the Figure 8 is a demonstration of failure of the concept applied. This can be easily recognised when following for example the development of microstrains in direction (211). Such sharp rises and falls do not have any logic. In order to stabilize the model, some dependences of microstrain or crystallite size on crystallographical directions were assumed (see [3] for details in Czech).

Figure 9 shows a graph of dependence of microstrains in the 'two' resulting directions on tensile stress. Certain stabilization was achieved.

In Figure 10 and Figure 11 there are the graphs of stress dependence of the crystallite size before and after the implementation of the restrictions mentioned above. A growth of absolute values of crystallite size is observed. That means relatively less contribution of crystallite size to diffraction line broadening.

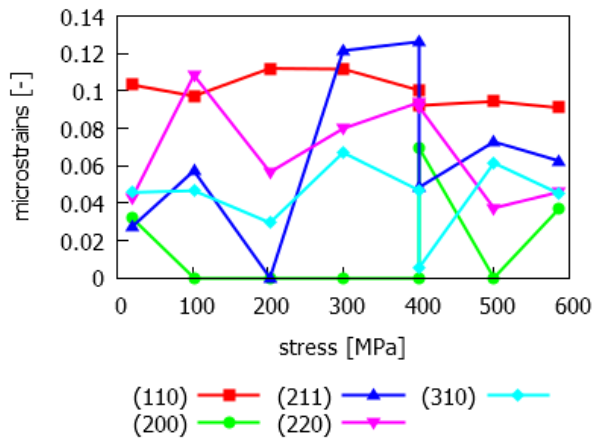


Figure 8. Stress dependence of microstrain for concrete crystallographic directions obtained from SPF.

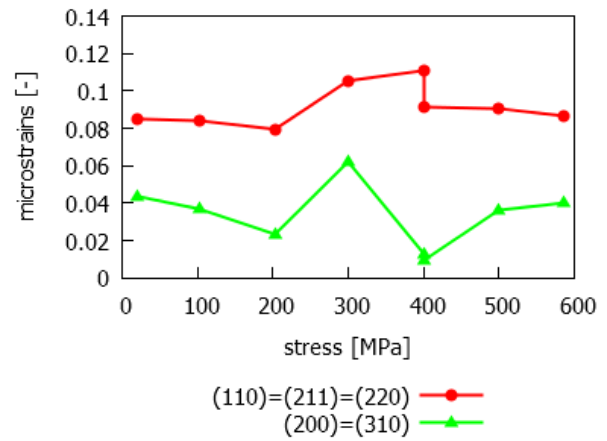


Figure 9. Stress dependence of microstrain for concrete crystallographic directions (SPF). All restrictions from the list above are applied.

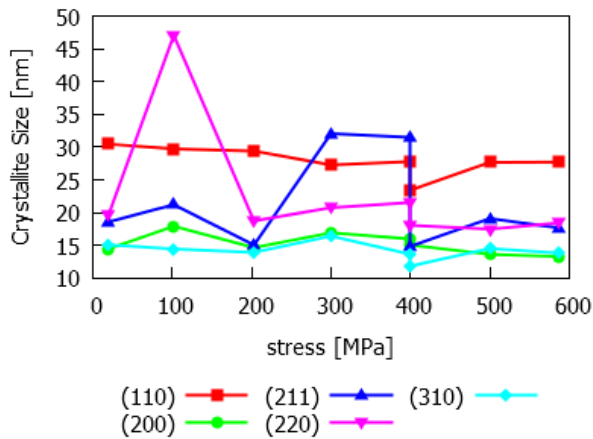


Figure 10. Stress dependence of the crystallite size obtained from SPF.

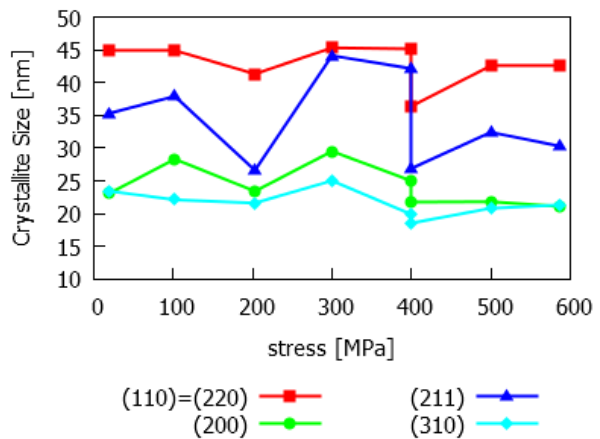


Figure 11. Stress dependence of crystallite size (SPF). All restrictions from the list above are applied.

Conclusion and discussion

A series of experiments was carried out on a superelastic Ni-rich nitinol wire. Firstly a motion of shearband across the wire during the superelastic deformation was observed using an optical extensometer. Secondly in-situ XRD measurements at different tensile stresses were carried out.

A difference between the motion of shearband during loading and unloading was observed (i.e. during the A to M and M to A transformation respectively). Also a homogenisation of transformation was observed with the increasing number of cycles.

It was proven that the experimental setup with tensioning device in diffractometer is possible to realize. Important experimental experience with such a setup were obtained.

The expected presence of R-phase during the loading of the nitinol wire cannot be proven on basis of our XRD results. The relative change of lattice parameter in Figure 4 is surprisingly big (the slope of the line is cca 100 GPa). The Young's modulus of austenite is supposed to be about 70 GPa. [4] This is an argument for presence of R-phase, as well as the data from tensioning device, where it was clearly detected from the stress-strain diagram. The strong texture of R-phase could influence the profiles heavily. The alignment procedure of the sample leads to one well defined position of the sample. To prove whether the shape of the profile remained almost unchanged because of the texture it would be necessary to carry out some measurements in different orientations of the sample. Ideally in a vertical alignment (perpendicularly to the axis of goniometer). Unfortunately this alignment would

bring an enormous loss of intensity, therefore the measurement would require too much time and probably shorter wavelength.

From the positions of diffraction lines stems that the sample is rather isotropic in the transverse direction, which is a surprising result as a texture in the direction of wire drawing is expected. Moreover it conflicts an article [4], which proves an anisotropy of elastic modulus in austenite. The lattice parameter appears to be deformed a little bit less than 0.1 % per 100 MPa (Figure 4) in the transverse direction of the wire.

The Rietveld refinement of line broadening showed that the averaged microstrains and crystallite size are constant over all the range of stresses applied.

Separation of the contributions from the crystallite size and microstrain to diffraction line broadening on basis of SPF resulted to be more complicated and at first provided inconsistent results. That was probably due to insufficient determination of the separation and in some cases also insufficient intensity of diffraction profiles. Additional dependencies of studied parameters on crystallographic directions were implemented in order to stabilize the results. After this action the microstrains are nearly constant with the exception of values 300 and 400 MPa of stress and absolute values of crystallite size increased. The latter corresponds to a lesser crystallite contribution to line broadening.

The measurement procedure was developed during the first measurements (which are analysed in this paper) and the installation of the sample in diffractometer was not trivial. Therefore the measurements may be influenced by unquantifiable systematic error. The measurements were quite short (half an hour per each), which caused that the diffraction profiles to be not very detailed. The measurements were carried out in laboratory conditions with limited possibilities and studied phenomena are very complex, interconnected and heavily dependent on experimental conditions.

For the reasons mentioned above our results should be taken rather for orientational than exact.

References

- [1] **Šittner, Landa, Lukáč, Novák:** *R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals*, Mechanics of Materials 38 (2006) 475-49
- [2] <http://www.fwmetals.com/services/resource-library/nitinol-wire/> , accessed 2015-06-24
- [3] **Martin Dudr:** Studium slitin Ni-Ti pomocí rtg difrakce, bachelor thesis FNSPE CTU in Prague, 2015
- [4] **Šittner, Heller, Pilch, Curfs, Alonso, Favier:** *Young's Modulus of Austenite and Martensite Phases in Superelastic NiTi Wires*, Journal of Materials Engineering and Performance: Volume 23(7) July 2014—2303

Magnetic domains under mechanical stress in single crystal Ni-Mn-Ga

Vít Kopecký^{1,2}, Oleg Heczko²

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

²Institute of Physics, Academy of Science in Czech Republic

Abstract

The complexity of Ni-Mn-Ga single crystal lies in combination of ferromagnetic domain structure and ferroelastic twinned microstructure. Magnetic domain structure for different twinned microstructure was studied using magneto-optical indicator film. Different orientations of magnetic domains can be observed at the same place of the sample thanks to magnetically induced structural reorientation by movement of twin boundaries. We investigated experimentally the changes of magnetic domain structure in the vicinity of mobile a/c twin boundary.

Key words: Ni-Mn-Ga; magnetic domains; twin boundary

Introduction

Reversible deformation of metallic alloy in magnitude of several percent can be very interesting for many segments of industry. Especially if the deformation occurs under smaller stress than 1 MPa or particularly if the deformation can be manipulated by external magnetic field. Ferromagnetic Ni-Mn-Ga alloy fulfils those parameters in martensitic phase with approximate stoichiometry Ni₂MnGa [1, 2]. Martensitic phase is low-temperature phase with lower symmetry than austenitic phase which is cubic [2, 3]. Reversible martensitic transformation from austenite to martensite is first-order transition which for common used samples (from Adaptamat Ltd) appear between 40 and 60 °C and its temperature strongly depends on composition [4, 5, 6]. Curie temperature is in much higher than temperature of martensitic transition and therefore martensitic phase is in ferromagnetic state with uniaxial magnetic anisotropy which results in well-defined magnetic domains. Huge deformation (up to 12 %) can be reached under small stress (about 1 MPa or less) or magnetic field (< 1 T) thanks to existence of highly mobile twin boundaries [2, 7, 8]. Twin boundary connects two differently oriented structure domains (variants). In tetragonal approximation the twin boundary must be mirror plane. However, observation shows that Ni₂MnGa structure is monoclinic [9]. That allows more twinning systems than just mirror plane resulting in complex twinned microstructure [9, 10, 11]. However, in experiment presented in this paper we used only twin boundary Type I which lies in defined crystallographic plane and forms mirror plane between two variants with different orientation of c-axis [9]. The level of stress when twin boundary starts to move is called twinning stress and it is higher for Type I boundary and consequently the magnetic field needed for twin boundary motion is higher. Thanks to easy reorientation of crystal structure due to the existence of mobile twin boundary, we can study all three orientations of magnetic domains at one sample and at one same place [12]. Following that here we present the study of the magnetic domains in vicinity of twin boundary in static mode and under

mechanical stress, i.e after twin boundary motion. The interaction of magnetic domains with twin boundary can be crucial for description of twin boundary motion. Additionally it can shine some light on possible difference of twinning stress when the strain is induced by external magnetic field or mechanically.

Experiment

We used two single crystal samples of approximately same composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ (atomic %) from Adaptamat Ltd and dimensions about 20x2x1 mm in variant with c-axis along the long sample dimension. All observations were made at room temperature on martensite in 10M (called also 5M) phase. Transition temperature from martensite to austenite was about 55 °C. Lattice parameters of monoclinic structure derived from the orientation of cubic austenitic phase were $a = 0.5945$ nm, $b = 0.5937$ nm, $c = 0.5615$ nm, $\gamma = 90.36$ deg at room temperature [12]. Micrographs on fig. 1A, C and fig. 2 were taken from first sample before it disintegrated and the rest of experiment was made on second sample. We can stated that both samples were very similar and in scope of this work their behaviour can be expected to be the same.

To visualize magnetic domains we used magneto-optical indicator film (MOIF) made from soft ferromagnetic garnet. The indicator was freely put on the sample and together placed in optical microscope Zeiss with polarized light. We observed polarization contrast originated from the magnetic domains in the MOIF. The domains were formed due to stray magnetic field from the sample and thus reflecting the internal magnetic domain structure of the sample.

Results and Discussion

To achieve the situation described on fig. 1 the single twin boundary Type I was formed mechanically and placed approximately in the middle of sample. Then magnetic domains were restored by applying weak magnetic field. The field needs to be smaller than twinning stress otherwise the twin boundary moves away and the sample structure reorientates to the state with c-axis collinear with the field. The small field was applied in two different directions; at first along the long sample dimension and after that along the shortest sample dimension. The second application of the field was local, only near the preferable variant (orange on fig. 1). Described procedure leads to forming a domain structure as shown on fig. 1. Micrographs 1A and 1C show magnetic domains of two variants with differently oriented microstructure on the same sample side. Domain structure is well defined after applying magnetic field and domains orientation follows c-axis. Dimension of magnetic domains depends only on demagnetization [12]. On micrograph 1D are domains of the smallest side, i.e. on the edge of the sample (not sketched). The pattern on picture 1B is similar as on picture 1D in agreement with previous observation [13]. For easier comparison the micrograph of domains 1D is horizontally flipped. Twin boundary Type I is mirror plane thus magnetic domains on the side of sample (picture 1D) was mirrored through the twin boundary as yellow dashed lines indicated. In further text this pattern we will call a projection. Apparently the similarity is caused by applying external magnetic field. Direct matching of domains between 1B and 1D is, however, still difficult because due to slight crystal misorientation from (001) plane, the stripe domains partially

step out of surface plane (see picture 1C) and so domains in projection 1B are moved towards domains on 1D.

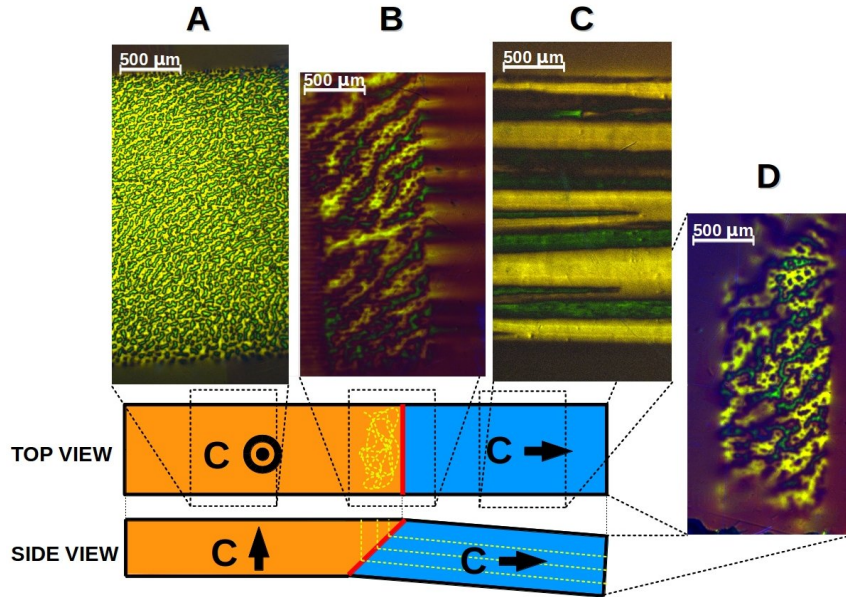


Figure 1: Micrographs of magnetic domains visualized by magneto-optical indicator film (MOIF) and its approximate places on the top side of sample where it was taken from. Sample consists two structures with different orientation (c -axis marked) and it is connected by single twin boundary Type I (red line). Axis of magnetic domains corresponds to c -axis which is the easy axis of magnetization. Micrograph B is similar to D suggesting that it is a 90 deg projection of band domains by twin boundary. These domains are shown on micrograph D taken from the 3. side of sample (not visible in the sketch). Micrograph D is flipped vertically for direct comparison with micrograph B. This corresponds to the fact that twin boundary Type I is mirror plane.

After this static observation of magnetic domains we applied mechanical stress along the long sample dimension. During increasing the stress no observable (at least by this method) changes of magnetic domain structure were registered. When enough stress is applied twin boundary moves as preferable variant, i.e the variant with short crystal axis along compressive stress or perpendicularly to tensile stress, grows at the expense of the other variant – microstructure is reorienting. The boundary moves if the external stress is larger or equal to the twinning stress. As the structure reorients the difference between lattice parameters (a and c) leads to macroscopic deformation. Deformation reached by twin boundary motion is reversible and its maximal value can be counted from relation $\epsilon_{max} = 1 - c/a$ (where $c < a$). Because the structure can be rotated, thanks to highly mobile twin boundary, tensile stress leads to lengthening of the sample with a -axis along the stress (and c -axis perpendicular). Under compressive stress the longest dimension shrinks as variant with c -axis non-parallel to the external stress is reorienting resulting in variant with c -axis along to the stress direction. Figure 2A/B shows resulting domain structure after compressive/tensile stress.

Magnetic domains formed after twin boundary passage are not as simple as on fig. 1A or 1C but lost its arrangement and settle more complicated domain structure. Garnet contrast on picture 2A after compression is weak and blurry. Magnetic domains probably split into many small domains or they are almost closed into the sample or both. Differently

said the magnetic field over sample surface created by domains is so weak that it is barely visualized using MOIF. External magnetic field can restore original macroscopic magnetic domains.

The domain structure after moving twin boundary by tensile stress is shown on picture 2B. The observed pattern we will call rake domains [14]. Despite to superficial similarity to stripe domains with parallel magnetization, the magnetization in the rake domains was perpendicular to the surface as proved by magnetic force microscopy. Domain structure in places where twin boundary was not passing through was not affected and stayed same as on fig. 1A, C (checked but not shown).

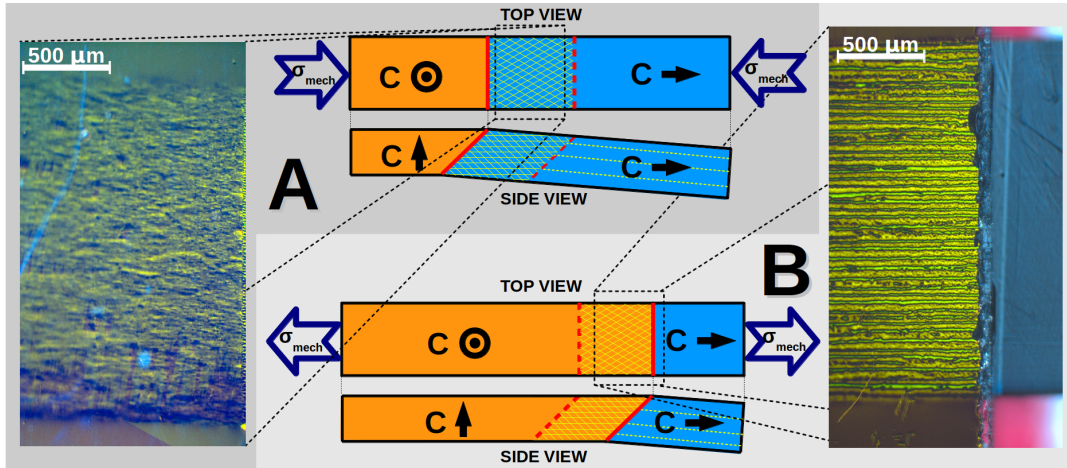


Figure 2: When compressive (a) or tensile (b) stress along the longest sample dimension is applied twin boundary moves and the preferable variant grows at the expense of the other variant. Micrographs using MOIF show magnetic domains of the part of sample that was reoriented, i.e. twin boundary went through. Dashed red line shows initial position of twin boundary, filled red line the final position.

Magnetic domains projection by twin boundary (similar as on 1B) and its evolution under compressive stress is shown on figure 3. Twin boundary formed an interface between dark and contrasted part on the left side of micrographs. Under compressive stress twin boundary moved from left to the right as preferable variant grew at the expense of the shown variant. On the left side from twin boundary the garnet gave no contrast because between two variants on the top side is angle $\alpha = 90 - 2 \cdot \arctg(c/a)$ (~ 3 deg.) which is also hinted on sketches of figures 1 and 2. Differences between well and worse contrasted parts were caused by roughness of sample surface. Please note that this time the layout of variants was left-right switched as compared with picture 1. In fig. 3a and b, the projection of domains next to twin boundary was apparently similar to projection shown on fig. 1B. As twin boundary moved (3a–f) domains projection moved too but with decreasing contrast. Movement of the pattern with the twin boundary agrees with the concept of projection by twin boundary. The effect of gradual disappearance can be caused by smudged domain structure between initial and final position of twin boundary. This situation refers to figure 2A which shows that the domains were not aligned after twin boundary passage. Magnetic domains inside unaligned area can hinder the projection through it and thus the pattern is weaken. As the area grows the contrast of projected pattern decreases. When the area with unaligned domains is big enough the pattern of projected domains vanishes entirely (fig. 3f).

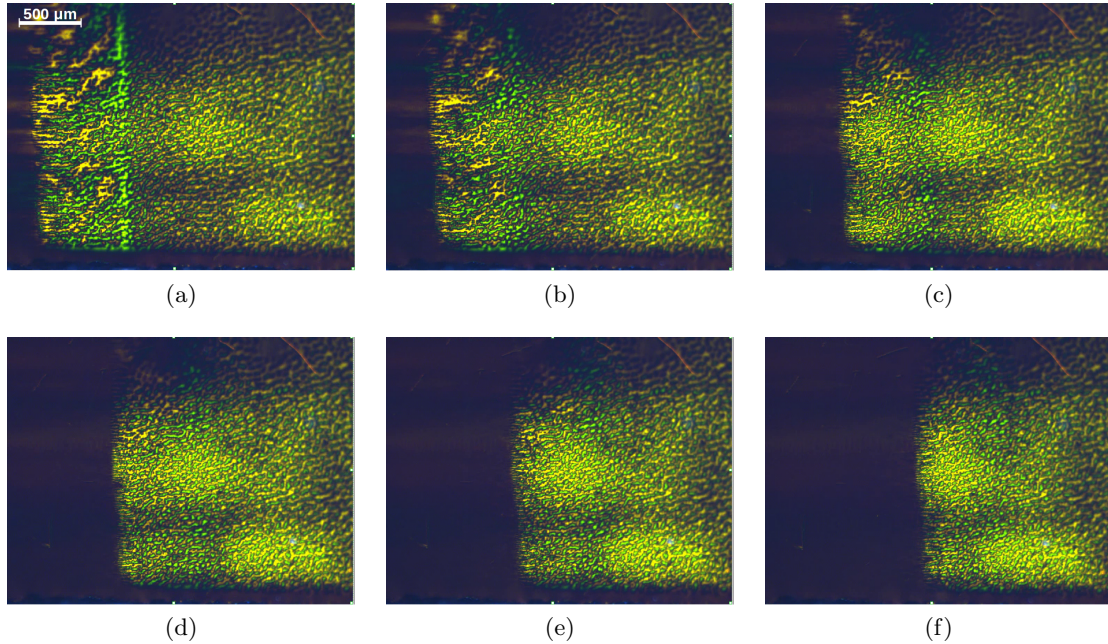


Figure 3: Micrographs of magnetic domains of variant with c -axis perpendicular to surface visualized by MOIF. Pictures (a)–(f) show magnetic domains evolution under compressive stress (for sketch see figure 2B). The divide between the dark and coloured part on the left side of pictures is position of the twin boundary Type I. Similar projection as on fig. 1B during compression moves with the twin boundary but fades. Scale is same for all pictures but included only in (a).

Conclusion

Magnetic domains in 10M martensite of Ni_2MnGa single crystal was studied using magneto-optical indicator film (MOIF) and optical microscope with polarized light. We analysed magnetic domains in the vicinity of twin boundary Type I. Our investigation showed that after forming twin boundary, the magnetic domains similar to the domains of single variant can be restored by application of weak magnetic field. After application of mechanical stress the twin boundary motion destroyed well-defined magnetic domain structure and established unusual domains that are difficult to describe and understand. This method does not allow us to watch deep into the material but it provides just a hint from macroscopic point of view. Further observations and eventually calculations using magnetostatic model is needed for describing features of observed domain structure.

References

- [1] O. Heczko, A. Sozinov, and K. Ullakko: Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 36, no. 5, 2000, 3266–3268.
- [2] O. Heczko: Understanding motion of twin boundary – A Key to magnetic shape memory effect, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 11, 2014, 2505807.

- [3] O. Heczko: Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries, *Materials Science and Technology*, vol. 30, no. 13a, 2014, 1559–1578.
- [4] L. Straka, H. Hänninen, A. Soroka, and A. Sozinov: Ni-Mn-Ga single crystals with very low twinning stress, *J. Physics: Conference Series*, vol. 303, no. 1, 2011, 012079.
- [5] L. Straka, O. Heczko, and N. Lanska: Magnetic properties of various martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloy, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, no. 5, 2002, 2835–2837.
- [6] L. Straka, A. Sozinov, J. Drahokoupil, V. Kopecký, H. Hänninen, and O. Heczko: Effect of intermartensite transformation on twinning stress in Ni-Mn-Ga 10M martensite, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 6, 2013, 063504.
- [7] O. Heczko: Magnetic shape memory effect and magnetization reversal, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291, 2005, 787 – 794.
- [8] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka and W. Zou: 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, 2013 021902.
- [9] L. Straka, O. Heczko, H. Seiner, N. Lanska, J. Drahokoupil, A. Soroka, S. Fähler, H. Hänninen, and A. Sozinov: Highly mobile twinned interface in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice, *Acta Mater.*, vol. 59, no. 20, 2011, 7450.
- [10] O. Heczko, L. Straka, and H. Seiner: Different microstructures of mobile twin boundaries in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite, *Acta Mater.*, vol. 61, no. 2, 2013, 622–631.
- [11] H. Seiner, L. Straka, and O. Heczko: A microstructural model of motion of macro-twin interfaces in Ni-Mn-Ga 10M martensite, *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 64, 2014, 198–211.
- [12] O. Heczko, V. Kopecký, L. Fekete, K. Jurek, J.Kopeček, L. Straka, and H. Seiner: Magnetic domains and twin microstructure of single crystal Ni-Mn-Ga exhibiting magnetic shape memory effect, *IEEE Trans. Magn.* vol. 51, no. 11, 2015.
- [13] Y.-W. Lai, R. Schäfer, L. Schultz, and J. McCord: Volume magnetic domain mirroring in magnetic shape memory crystals, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, 2010, 022507.
- [14] A. Neudert, Y. W. Lai, R. Schäfer, M. Kustov, L. Schultz, and J. McCord: Magnetic domains and twin boundary movement of NiMnGa magnetic shape memory crystals, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 8, 2012, 601–613.

Authors thank Czech Scientific Foundation grant No. 15-00262S and Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14 for supporting this work.

Deposition of thin films by Ion Jet deposition

1. Jakub Skočdopole¹, 2. Petr Nozar²

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

² Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo

Abstract

Ion Jet deposition (IJD) is a new PVD method for a deposition of thin films. IJD ablates target surface material by impact of the pulsed electron beam creating a plasma plume of the deposited material. This plume expands fast towards a substrate condensing on its surface as the thin film. The main advantages of IJD are the ability to deposit any material, strict stoichiometry conservation for complex compounds and acquisition and maintenance costs.

Key words: Ion Jet deposition; Thin film

Introduction

Ion Jet deposition is one of Physical Vapor Deposition (PVD) methods for preparation and growth of thin films. It is based on generation and application of dense pulsed electron beam which interacts with selected target material and produces a plume of the target material. The thin layer of target material is grown by condensing the plasma plume on the appropriate substrate.

Theory

The IJD working tool - a pulsed energetic electron beam - is generated in the IJD source [1]. The main part of the IJD source is a hollow flight-through anode/cathode. An electron discharge trigger is attached to the anode/cathode and serves for the controlled "firing" of the main discharge and for the generation of the dense electron pulse directed towards the target. Usually (but not necessarily), either a small channel spark or a pseudospark switch, or an electron and plasma source is connected to the main anode/cathode and used as the trigger (see Fig. 1).

Besides the main anode/cathode electrode and the trigger the IJD source may be equipped with an additional system of electrodes placed between the main electrode and the target and serving as an electron optics for electron beam concentration, focusing and guiding and for electrical decoupling of the IJD system from the material of the target. The main anode/cathode electrode has the form of a hollow cylinder with openings in both bases and oriented as follows: the base with the smaller opening towards the target and the base with the larger opening towards the substrate. The hollow cylinder serves as a hollow anode/cathode of the system and in the role of the hollow cathode produces through the hollow cathode effect a dense bunch of energetic electrons [2] which in the final stage of the process leaves the hollow cathode towards the target. The electrons of the bunch hitting the target surface interact with the ions of the target transferring to them their kinetic energy and creating a plume of energetic and highly ionized target plasma. The plasma plume which is predominantly expanding in the direction perpendicular to the target surface faces the hollow cathode, enters the smaller opening in the cylinder base facing the target, expands (flies) through the hollow cylinder and leaves the hollow cathode through the larger opening base towards the substrate (therefore "flight-through

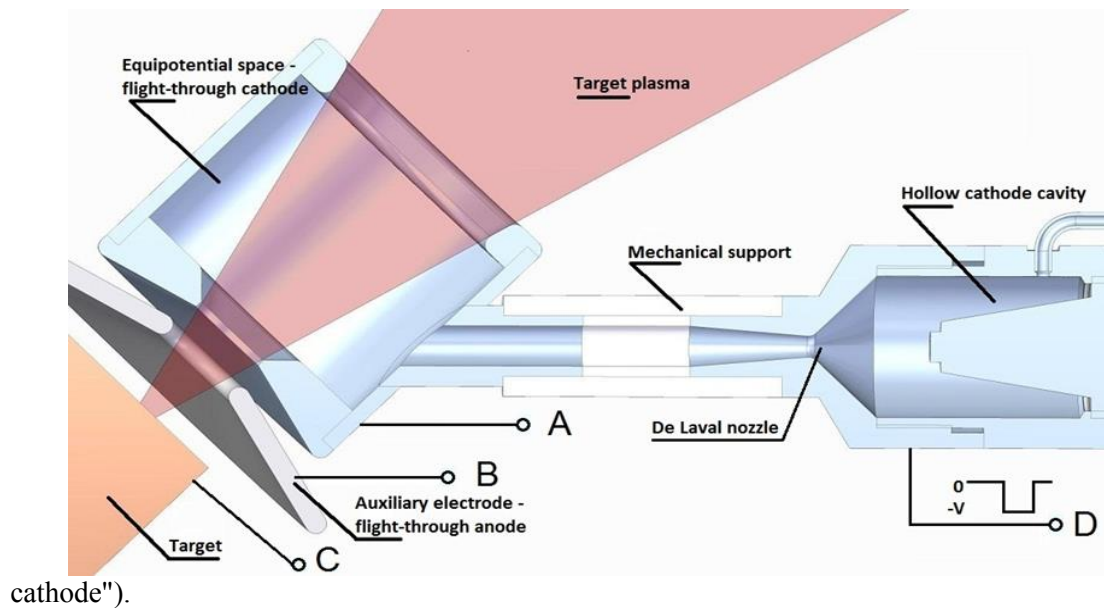


Figure 1: Example of an IJD source [5]

As such, the system contains two hollow cathodes: one is the main hollow anode/cathode electrode and the other is the channel spark trigger hollow cathode. The main hollow cathode/anode electrode will be named "equipotential space" in accordance with Fig. 1.

The IJD process in the above mentioned special case may be described as follows (see Fig. 1): at the beginning of the process the equipotential space electrode (EPSE) is charged to the desired

high negative voltage (the voltage, the distance electrode-target and the working atmosphere pressure must fulfil the conditions of the Paschen curve for given gas and stability against spontaneous electrode discharge towards the target). The trigger pulse of high voltage negative with respect to the EPSE and rather steep leading edge (some kV in less than 40 ns) is brought to the trigger cathode. At this moment the EPSE serves as the trigger anode: first, highly energetic electrons are accelerated from the trigger hollow cathode towards the trigger anode (EPSE) and the positive anode potential from the EPSE in respect to the trigger cathode is propagating in the opposite direction. The positive anode potential is finally penetrating into the hollow cathode creating the positive space charge and positive potential on the hollow cathode axis. The potential difference between the cathode inner wall and the axis generates new electrons within the cathode through the field emission. These electrons are accelerated from the wall towards the axis and start to perform a periodic motion around the central axis. The energy gained through the motion in the potential difference between the cathode inner wall and the centre is high enough to ionize the gas atoms present in the cathode and produce the secondary electrons in an avalanche mode [2]. It is important to note that the potential difference between the inner frontal wall (the cylinder base facing the anode and containing the capillary) and the centre of the hollow cathode produces an energy barrier against the electron escape towards the anode. However, during the process the avalanche generation of secondary electrons through the ionization creates a negative space charge near to the hollow cathode axis which compensates for the positive anode potential inside the cathode and in such way also diminishes (up to destroying) the energy barrier against the electron escape. The electrons finally move towards the anode in one single dense bunch within the positive ion (plasma) background (capillary or channel discharge) [2].

The trigger anode changes its role to the system cathode upon the arrival of the bunch of trigger electrons with the target as the real anode (in the case of auxiliary electrode between the target and EPSE the auxiliary electrode represents the true anode decoupling electrically the target from the rest of the system). The trigger electrons serve as seed electrons in the hollow cathode (EPSE) [2] and start the hollow cathode process identical to the one previously described between the EPSE and the target at the end of which the extremely dense bunch of electrons is directed from the EPSE towards the target.

It is important to keep in mind that inside the deposition chamber and the IJD itself atoms and ions of working gas are present. These atoms are ionized during the gas breakdown and discharge and constitute the positive gas plasma background inside which the electrons are

moving. Due to the relatively low pressure within the deposition chamber and relatively high kinetic energy of the electrons their mean free path within the background gas is more than 50 cm. The effective electron generation by ionization is possible only through the avalanche hollow cathode process, and the electron-neutral atom and electron-ion scattering processes do not diminish substantially the amount of electrons in the bunch. On the other hand, the positive plasma background is effectively shielding the Coulomb interactions among the electrons and consequently the plasma channel is able to transport huge amount of electrons without Coulomb repulsion and dispersion within one bunch [3]. Generally, the potential differences cannot exist in homogeneous plasma. Due to such fact no acceleration of electrons is possible within the plasma column, even within the plasma column connecting the EPSE to the target. The only possibility is to create the so-called double layer within the plasma across which the electrons may be accelerated towards the target. To create the double layer the external circuit supplying the current to the system must be able to supply higher current than the plasma is capable to bear [4]. At such condition all electrons are transported out of the plasma space between the EPSE and the target, however, inside the hollow cathode there are still plenty of electrons generated by the avalanche hollow cathode process. Under these conditions the inner part of hollow cathode (EPSE) has negative potential and the outer space between the cathode and the target has positive one creating effectively the double layer through which the electrons from the hollow cathode are accelerated towards the target on the plasma background (see Fig 2).

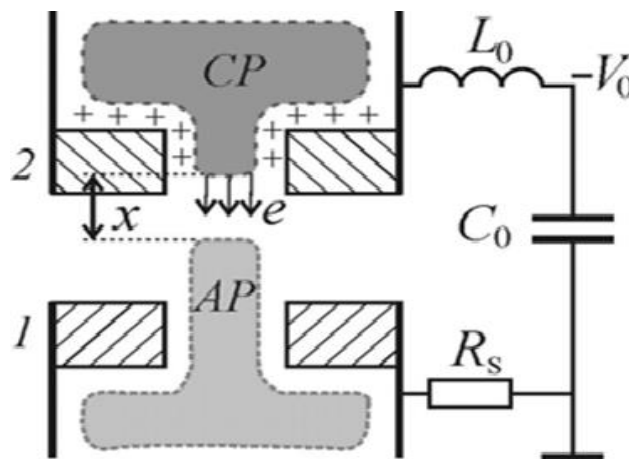


Figure 2: Double layer [5]

The material ablation process is generally characterized as an application of energetic pulses of various media (light, ions, electrons) to a solid or liquid target, subsequent separation of a small part of the target material and its partial ionization and the transfer of ablated material to the

place where this material is condensed (see Fig. 4). In the case of IJD the medium are accelerated electrons formed into pulses or electron bunches (electron packets).

The ablated plume material is generally composed of two principal components - by true plasma (composed of ions and neutral atoms bound at most to the fragments of target material molecules) and microscopic (up to macroscopic) solid or liquid particles of the target material containing thousands to billions of target material molecules. The thin films are constructed from pure plasma and the presence of particles is usually rather disturbing for the layer growth process. However, the angular distribution of the plasma component and the particle component is not homogeneous in space. The plasma plume is concentrated near to the axis of the plume perpendicular to the target surface whereas the particles leave the target within high angles (along the target surface).

The appropriate geometry of the IJD electrodes (the diameter of the "bottom" and the "top" openings of the EPSE and its height) and the target-EPSE distance are chosen in such a way that only the target material propagating within the cone of 30° along the axis perpendicular to the target surface may pass the EPSE electrode towards the substrate. All other ablated material (mainly particles) is filtered out.

Discussion

The main advantages of the Ion jet deposition are the ability to deposit almost any material, strict stoichiometry conservation and low maintenance cost. The ability to deposit almost any material is induced by high energy which have electrons that hit the target. In case the target is from nonconductive material it is possible to use Auxiliary electrode, as mentioned before. The strict stoichiometry conservation is also the consequence of the high energy possessed by electrons that hit the target. This energy is high enough to create an explosion on the surface of the target. The explosion creates the plasma plume of the material from the target and because of the high energy of the explosion, there are no differences in the stoichiometry of the target and the plasma.

Conclusion

Ion Jet Deposition is new method for deposition of the thin films. Deposition of thin films is rapidly developing field of physics and the IJD method could provide a good choice for their preparation.

References

- [1] L. Skocdopolova *Device for generating plasma and directing an electron beam*; patent WO2013186697A2
- [2] S.O. Leathem, P. Stoltz, P. Messmer, D.L. Bruhwiler and J.-L. Cambier; *Influence of the Injection Speeds on the Discharge Characteristics and Minimization of Delay Time in a Pseudospark Discharge*, The Open Plasma Physics Journal, 2010, Volume 3, 20-27
- [3] STricot, CBoulmer-Leborgne, MNistor, EMillon and JPerri`ere; *J. Phys. D: Dynamics of a pulsed-electron beam induced plasma: application to the growth of zinc oxide thin films* Appl. Phys. 41 (2008) 175205 (10pp)
- [4] M.A. Raadu, J.J.Rasmussen; *Dynamical aspects of electrostatic double layers*, Astrophysics and Space Science, 1988, volume 144, 43-71
- [5] P. Nozar; *Ionized Jet Deposition Technique, a new class of thin film deposition equipment*, Vacuum Symposium Coventry, 16 October 2014, (oral presentation)

Acknowledgement

I would like to thank the company Noivion, namely Ing. Gianpiero Tedeschi, Noivion CEO, for providing the IJD technology.

Thermoelectric Characterization of Natural Tetrahedrites-Tennantites of Various Origins

P. Levinský^{1,2,3}, J. Hejtmánek², C. Candolfi³, A. Dauscher³

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

² Department of Magnetics and Superconductors, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences

³ Department of Chemistry and Physics of Solids and Surfaces, Institut Jean Lamour, UMR 7198 – CNRS – Université de Lorraine

Abstract

Naturally occurring sulfosalt minerals from the tetrahedrite-tennantite series $((\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Fe,Zn,Ag,Hg,Cu})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13})$ are studied with respect to their potential use as a basic component in manufacturing of moderate temperature applications thermoelectric devices. Four specimens coming from various ores in Europe and America are exhaustively characterized from the chemical, crystallographic and thermoelectric point of view. Our study shows that these natural tetrahedrites behave in general as low-to-moderately doped p-type semiconductors with low mobility. Their carrier charge transport is thus located at the edge between hopping and itinerant mechanisms. The maximum value of the thermoelectric figure of merit ZT observed amounts to 0.13 at 700 K; this value is impaired primarily by high electrical resistivity.

Keywords: thermoelectric properties; natural minerals; sulfosalts; tetrahedrite-tennantite series; spark plasma sintering (SPS)

Introduction

Materials with poor ability to conduct heat are attracting attention due to their potential use as thermal barriers or in thermoelectric modules for either electrical generation or cooling. In the latter area of research, several families of semiconductors have been identified over the last years, all of them demonstrating very low thermal conductivity values whose temperature dependence mimics that of amorphous alloys. Among others, these include Zintl phases, Mo-based cluster compounds, chalcogenide-based compounds or cage-like structures such as clathrates. Combined with semiconducting-like properties, the extremely low thermal conductivity enables achieving high dimensionless thermoelectric figures of merit ZT defined as $ZT = S^2 / (\rho\kappa)T$ where T is the absolute temperature, S is the Seebeck coefficient or thermopower, ρ is the electrical resistivity and κ is the total thermal conductivity, which is the sum of a lattice contribution κ_l and an electronic contribution κ_e .

Naturally occurring sulfosalt minerals belonging to the tetrahedrite-tennantite series $\text{Cu}_{10}\text{TM}_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ (TM = transition metal) represent another family of compounds behaving like the above-mentioned classes of materials with κ values of the order of $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ above

300 K. These compounds have been recently proposed for direct use in manufacturing thermoelectric devices working at moderate temperatures [1-2]. Their high thermoelectric potential relies on abundant occurrence of raw sulfosalt minerals and, simultaneously, on their extremely low lattice thermal conductivity, which originates from the peculiar environment of some of the Cu atoms giving rise to strong anharmonicity of the associated lattice. While their chemistry and crystal structure have been studied extensively for many decades [3], their thermoelectric properties are still not yet well explored and understood.

Experimental

Four samples of natural minerals from the tetrahedrite-tennantite series were obtained from a private collection. They originated from mines located in Peru, Mexico, Slovakia (Rudňany) and France (Saint-Sylvestre mine in the Vosges mountains). Energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was used to identify the elemental composition of the studied minerals using a FEI Quanta 650 FEG scanning electron microscope equipped with a Bruker XFlash silicon drift detector. Quantitative chemical analysis was performed by electron probe micro-analysis (EPMA) on mirror-polished graphite-coated samples using a Cameca SX 100 microprobe. Crystal structure and phase purity were investigated by powder X-ray diffraction (XRD) carried out with a Bruker D8 Advance X ray diffractometer using Cu $K_{\alpha 1}$ radiation.

Mortar-ground minerals were sintered using the SPS Dr. Sinter 515S apparatus. The obtained pellets, 10 mm in diameter and approximately 4 mm in height, were further cut into several pieces to fit to the dimensions required for the various characterization techniques. We note that for each origin of the mineral, all characterizations were performed on samples coming from a single pellet. Measurements of the Seebeck coefficient and the electrical resistivity were performed simultaneously between 300 and 780 K with a four-point method using a ZEM-3 (Ulvac-Riko) apparatus. The thermal diffusivity α was determined in the same temperature range with a laser flash Netzsch LFA 427 equipment. Thermal conductivity κ was calculated from the relation $\kappa = \alpha c_p \rho$, where c_p is the specific heat and ρ is the density. The specific heat was evaluated using the Dulong-Petit relation; density was considered temperature independent.

Results and discussion

Firstly, the selected minerals were polished and EDX spectroscopy was used to identify all elements present in the samples: these are Cu, Ag, Zn, Fe, Hg, Sb, As, S representative of the tetrahedrite and tennantite minerals, as well as Si and O which form inclusions of both SiO_2 and pure Si. No other element was detected considering the estimated sensitivity of ca 0.1 at.%. EPMA was then used to determine the chemical compositions more precisely. The results, normalized to 29 atoms per formula unit, are summarized in Table 1.

Table 1: Chemical compositions of the studied minerals determined by EPMA. Values are normalized to give 29 atoms per tetrahedrite formula unit.

Sample origin	Atoms per formula unit determined with EPMA							
	Cu	Ag	Zn	Fe	Hg	Sb	As	S
France	9.80	0.28	1.21	0.74	0	3.35	0.59	13.03
Slovakia	10.15	0.02	0.22	0.60	0.97	2.53	1.36	13.15
Peru	9.85	0.10	1.79	0.11	0	1.57	2.48	13.09
Mexico	9.95	0.04	1.44	0.47	0	0.80	3.23	13.07

Table 2: Material parameters of the samples sintered with SPS.

Sample origin	Sintering temp. (°C)	Relative density (%)	Theor. density (g.cm ⁻³)	Cell parameter (Å)	Molar mass (g.mol ⁻¹)
France	550	94	4.90	10.37	1641
Slovakia	500	96	5.10	10.39	1721
Peru	540	96	4.78	10.26	1557
Mexico	570	97	4.71	10.22	1516

Table 2 lists cell parameters a of the samples which agree well with the general trends observed and studied e.g. in [3]. Sb/As ratio has the main influence, with larger values leading to a larger unit cell due to the larger diameter of Sb atoms. Additional increase in a can be seen for the Slovakian sample containing one Hg atom per formula unit. On the other hand, the widely varying Fe/Zn ratio is known to have negligible effect [3].

Simple optical inspection of the polished cross section revealed that all minerals exhibited significant cracks, both macroscopic and microscopic. This fact, among all, prevented direct thermoelectric characterization, both due to the influence of interfaces and the fact that the minerals tended to crack and fall apart when heated. It was therefore necessary to obtain samples in a shape more appropriate for transport properties measurements. We thus selected small pieces of respective minerals and mechanically cleaned and sanded them to maximize the removal of surface layers of parasitic inclusions of foreign minerals (pyrite, chalcopyrite, quartz...) sometimes present.

Mortar ground minerals were re-sintered by spark plasma sintering (SPS). For all samples, we applied 80 MPa of pressure and a heating rate of 100 K/min up to the sintering temperature which was maintained for roughly 90 seconds. To produce samples dense enough, the sintering temperature had to be optimised for each sample individually; this was done empirically by sintering each sample at various temperatures and monitoring the resulting density. Table 2 lists the final density of the samples appointed for measurements as well as the optimal sintering temperature. We note that these samples were prepared from freshly ground minerals and had no thermal history, apart from the single SPS run.

Decomposition and/or formation of secondary phases during sintering was ruled out by back-scattered electron (BSE) imaging as well as comparing powder XRD patterns collected before and after the sintering process. As an example, Fig. 1 shows the powder XRD patterns and BSE

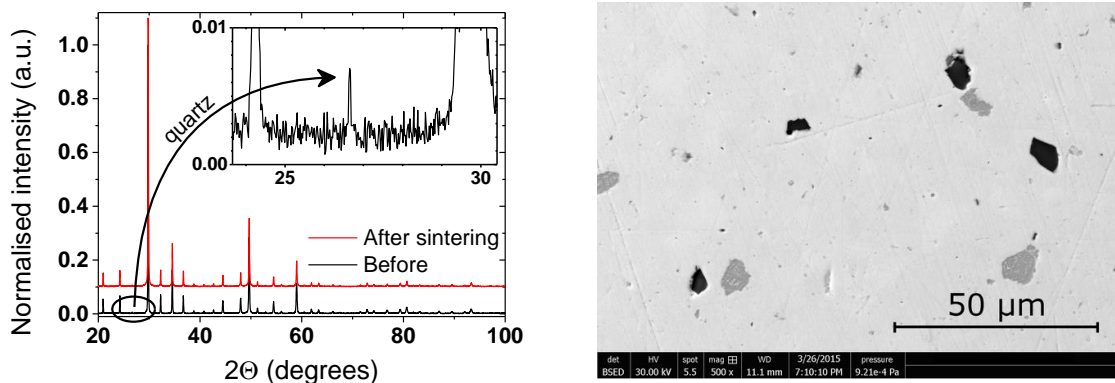


Fig. 1: *Left:* Powder X ray diffraction pattern of the Slovakian sample before (bottom) and after (top) sintering. Note the unchanged phase composition and unit cell parameter. Inset shows the main (and only visible) diffraction peak from quartz impurities. *Right:* Back-scattered electron image of a polished surface of the same sample. Major phase represents tetrahedrite/tennantite, darker spots FeS₂ (pyrite) inclusions, black spots quartz.

image for the Slovakian sample. All diffraction peaks could be indexed to the tetrahedrite crystal structure – with the exception of the main diffraction peak of quartz (see inset of Fig. 1). This benign impurity was already present in powder appointed for sintering. Other minerals contained traces of Si, SiO₂, FeS₂ (pyrite) or ZnS (sphalerite). As these parasitic phases tend to grow on the surface of the minerals or the cracks protruding into the minerals' interior, it is obviously utmost impossible to completely avoid their presence without the use of advanced techniques. However, they do not constitute more than 0.5% of the sample mass for the case of Si and SiO₂ and 0.1% for other minerals.

Thermoelectric properties measured at 300 and 673 K are summarized in Table 3. The temperature dependences of the respective characteristics are displayed in Figure 2. The largest variation between the samples is seen for electrical resistivity ρ which varies by one order of magnitude between the most and the least resistive ones. Electrical resistivity has thus the largest impact on the figure of merit ZT . The semiconducting character of the samples is revealed by an activated temperature dependence of electrical resistivity which decreases with increasing temperatures fairly exponentially, as is typical for lightly-doped semiconductors. This is in contrast with the temperature variation of the Seebeck coefficient whose absolute values increase with increasing temperature. This is a feature seen in metals or highly-doped semiconductors. In this context, only the Peruvian sample, containing significantly less iron than the other samples, shows a fairly constant value of S .

On the other hand, the most metallic behaviour is seen for the Slovakian sample (note that this is the only one containing Hg atoms) whose Seebeck coefficient decreases linearly with temperature. A possible explanation can be understood from the fact that Cu₁₂Sb₄S₁₃ is metallic, with the Fermi level below the edge of the valence band (VB), while Cu₁₀Zn₂Sb₄S₁₃ is insulating, since the additional electrons from Zn²⁺ atoms fill the holes in VB, moving the Fermi level into

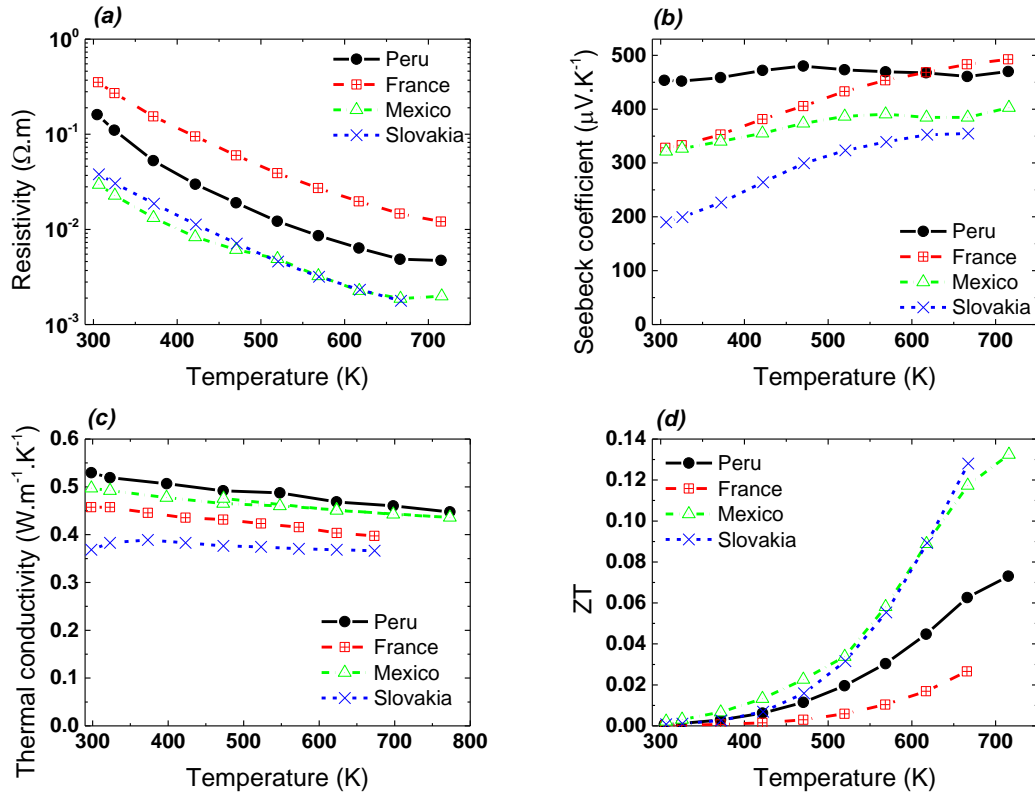


Fig. 2: Temperature dependence of the thermoelectric properties of the studied samples.

Table 3: Summary of thermoelectric properties of the studied samples at 300 and 673 K.

Sample origin	$T = 300 \text{ K}$			$T = 673 \text{ K}$			Figure of merit ZT
	Seebeck coef. ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	Electrical resistivity ($\Omega.\text{m}$)	Thermal conductivity ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Seebeck coef. ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	Electrical resistivity ($\Omega.\text{m}$)	Thermal conduct. ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	
France	330	3.5×10^{-1}	0.46	500	1.5×10^{-2}	0.40	0.03
Slovakia	190	3.8×10^{-2}	0.37	360	1.8×10^{-3}	0.37	0.13
Peru	450	1.6×10^{-1}	0.53	460	4.9×10^{-3}	0.46	0.06
Mexico	320	3.0×10^{-2}	0.50	390	1.9×10^{-3}	0.45	0.12

the band gap [1,2]. If we assume that Hg^{2+} and Fe^{2+} atoms have the same effect as Zn^{2+} (and neglect the effect of iron on the band structure), we can consider the Zn+Hg+Fe sum as a measure of filled holes. Indeed the Slovakian sample, possessing the lowest value of this sum (1.78 atoms per f.u.), is the most conducting one with the lowest S , which is consistent with the Fermi level being located furthest from VB edge. The French sample, with the highest concentration of hole-filling elements (1.94 a.p.f.u.), is the most resistive one.

Tetrahedrites are known for their extremely low lattice thermal conductivity [1,2]. All measured samples display this property with values around 0.4-0.5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ in the temperature range investigated. Electronic part of thermal conductivity can be neglected as, using the Wiedemann-Franz law, it represents at most $\sim 0.01 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ even for the most electrically conducting sample. Once again, we point out the Hg containing sample whose thermal conductivity: (i) is lower than that measured in other samples and (ii) shows little change with temperature as opposed to other samples where it decreases with temperature. Finally, let us conclude that we have not noticed any obvious trends based on the chemical composition of the samples.

The maximum value of ZT that we have observed amounts to 0.13 at $\sim 700 \text{ K}$ for both the Slovakian and Mexican samples. While this value is very low from an application point of view, we note that it was obtained for samples without any important modification, apart from simple grinding and re-sintering.

Conclusions

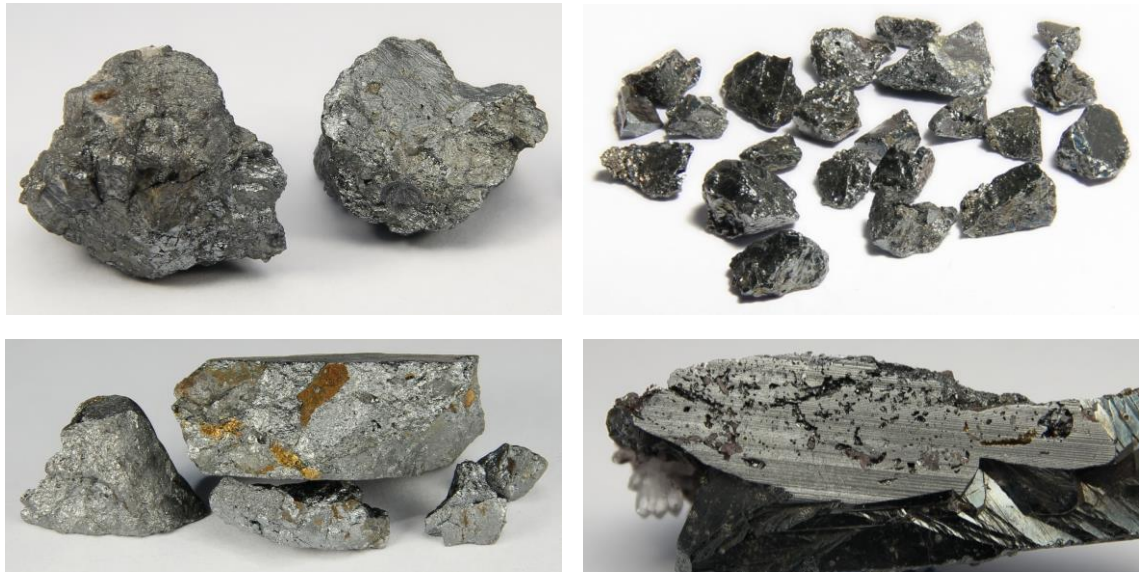
Four natural sulfosalt minerals from the tetrahedrite-tennantite series coming from Europe and North and South America were investigated with respect to their potential use as a basic component in thermoelectric devices operating at moderate temperatures. Structural and chemical analyses as well as thermoelectric measurements were conducted on SPS densified samples. Transport measurements showed that natural tetrahedrites behave as lightly-doped p-type semiconductors with extremely low lattice thermal conductivity. Highest ZT observed in these samples amounts to 0.13 at 700 K. Such low value is caused primarily by high electrical resistivity; this is the limiting factor that should be optimized for further prospects in thermoelectricity.

References

- [1] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano: *Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity*, Appl. Phys. Express 5, 2012, p. 051201-1.
- [2] X. Lu, D.T. Morelli et al.: *High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites*, Adv. Energy Mater. 3, 2013, pp 342-348.

[3] F. di Benedetto et al.: *Crystal Chemistry of Tetrahedrite Solid-Solution: EPR and Magnetic Investigations*, Can. Mineral 40, 2002, pp 837-847.

This work was performed with the financial support of the Grant Agency of the Czech Republic (Projects No. GA13-17538S and 14-36566G) and the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14.



Investigated minerals from France (top left), Mexico (top right), Slovakia (bottom left), and Peru (bottom right).

Spin Seebeck Effect

Jan Hirschner¹

¹Institute of Physics, AS CR, v.v.i.

Abstract

The scientific field of thermoelectrics has recently witnessed an important discovery [1] of so called Spin Seebeck effect (SSE). This effect connects the interaction between heat, spin and charge. The presented work deals with important initial questions connected to the material characteristics, atomic physical background and measurement techniques related to SSE.

Keywords: spin; phonon; magnon; thermoelectrics; SSE; ISHE

Introduction

Spin Seebeck effect, which we will abbreviate as SSE throughout the entire text, is a novel phenomenon in spintronics and magnetocalorics fields. In the literature, a new conceptual name "Spin caloritronics" is being used nowadays. This name beautifully illustrates the main possible outcome of the SSE - the control of electric currents by thermal currents and magnetic interaction. Reverse idea is pondered upon as well - the controlled cooling of the logical circuits by Onsager reciprocal of the SSE. Waste heat recuperation is taken into account as well, since the component design can decouple formerly interconnected material properties of electrical and thermal conductivity by using two subcomponents - the thermal spin current generation part and electrical current generation part (spatial decoupling of electric fields and thermal gradients).

One of the most interesting properties of SSE is, that it is observed among various types of materials. They are usually ferromagnetic (FM) insulators, but FM semiconductors and metals can produce this effect as well. SSE has been reported even in non-magnetic materials, namely paramagnetic semiconductor, pointing out to the fact, that long-range magnetic order is not a necessary condition spin current generation.

Another nearly mysterious observation is the fact, that with the thermal excitation one can produce 100 times larger spin currents than with ordinary electronic approaches. Author finds this observation intriguing, since one could assume that the inherent duality of electric and magnetic fields will lead to superior energy flow generation, as opposed to generation with purely entropic energy source such as heat.

In this brief review the materials, the basics of the current theory and detection techniques related to the SSE are being discussed.

Overview of the SSE

This section largely follows the text by J. P. Heremans et. al. [3]; some parts were adjusted in order to make this short review comprehensible and complete as an independent text. It is perhaps worth noting, that this is not a blatant attempt to plagiarize, but rather an honest usage of perfect text with the intention of bringing the knowledge to the reader, whereas the current expertise of the author would be not sufficient.

By definition, the transport of charge, magnetization (or spin), and heat takes place only when the relevant (quasi-) particles (electrons, magnons, or phonons) are out of thermodynamic equilibrium. Transport effects are particularly relevant to spin based logic and thermal energy conversion applications, as all three types of particles transport heat, but only two of them transport spin, and only one transports charge. Conduction electrons can carry all three quantities: they are mobile charge carriers that can be used to transport spin through a variety of different mechanisms, and thermal energy via the Wiedemann–Franz law. Magnons or spin waves are bosonic quasi-particles that transport only heat and spin through perturbations of the magnetization that resides on atoms in the lattice, which typically arises from magnetic moments on core d-electrons. Phonons are similar bosonic quasi-particles that nominally transport only heat through perturbations of the positions of the atoms. Although phonons are not considered to carry charge, magnetic moment, or spin, they are capable of scattering and dragging conduction electrons and magnons.

In 1821, Thomas Seebeck identified the physical origin of the effect that bears his name as being due to magnetism. Of course, it was recognized by the middle of the 19th century that this interpretation was based on the particular geometry in which his observations were made, and not on the true microscopic origin of the effect. Nearly two centuries later, the study of thermal transport in materials has come full circle to reconsider the effects of microscopic magnetic interactions from a modern perspective.

Seebeck’s work was followed by almost two centuries of experiments, first on metals and then also on semiconductors, that examined the interrelations among heat flux $\vec{j}_Q = (j_{Qx}, j_{Qy}, j_{Qz})$ and charge flux $\vec{j}_C = (j_{Cx}, j_{Cy}, j_{Cz})$, and their respective driving forces, the temperature gradient $\nabla T = (\nabla T_x, \nabla T_y, \nabla T_z)$ and the electric field $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$, both in the presence and absence of an applied magnetic field $\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)$. These experiments revealed the existence of several important thermomagnetic effects. Two types of phenomena exist among these various effects: spin-independent transport, in which the specific spin state of the charge carriers has no direct effect on their propagation, and spin-dependent transport, in which it does. Although the spin-dependent phenomena often share similar physical origins and nomenclature with their spin-independent counterparts, the mechanisms that give rise to the observed behavior are subtly different in important ways. For example, although some spin-independent effects are a result of magnetic interactions (e.g. the ordinary Hall effect), the origin of these interactions is the macroscopic Lorentz force that arises simply from the motion of a charged particle in a magnetic field, and thus the specific spin state of the carriers is irrelevant. The details of the associated spin-dependent effects (e.g. the anomalous Hall effect), however, are typically more complex.

The mechanisms that give rise to spin-dependent transport phenomena may, in fact, be actively utilized to produce a flux of charge or heat in a material that is also accompanied by a spin flux. Rigorously, the spin flux is a tensor that contains two vectorial quantities: the flux of spin-bearing particles, and the spin-polarization vector $\vec{\sigma}_S$; the same holds for the magnetization flux. For simplicity, we consider the spin polarization and magnetization to be fixed, and we treat the spin flux as a vector collinear with the flux of the spin-bearing particles $\vec{j}_S = (j_{Sx}, j_{Sy}, j_{Sz})$, and its concomitant magnetization flux $\vec{j}_M = (j_{Mx}, j_{My}, j_{Mz})$. It is This is rather coarse approximation.

In the general picture of spin transport, spin fluxes are pushed by electrical or thermal

forces \vec{E} or ∇T . We consider such spin fluxes to be generated in two classes of solids, and to exist as three different types of currents. The first class of solids consists of materials wherein the spins are carried by mobile conduction electrons, which can then give rise to two types of electronic spin currents.

The first such spin current is the **pure electronic spin current**, in which a flux of spin occurs without an accompanying net flux of charge. This type of spin current results, for example, from the spin-dependent real-space deflection of electrons as they move through a material, which makes it possible to have a situation where $j_S \neq 0$ while $j_C = 0$. To visualize this, picture a system where spin-up electrons move in one direction and the exact same number of spin-down electrons move in the opposite direction at the same drift velocity, so that no net charge current flows, but a net amount of spin angular momentum does.

The second type of electronic spin current is the **spin-polarized charge current**, which results from an imbalance between the populations of spin-up and spin-down conduction electrons in a material. This type of imbalance can occur spontaneously in metallic ferromagnets (i.e. the Stoner model), or it can be induced by an external magnetic field in certain diamagnetic semiconductors where the electrons are confined to Landau levels, and where the Landau levels in turn are split by the Zeeman effect into spin-up and a spin-down levels at different energies. This model assumes that the charge carriers in a ferromagnetic metal can be separated into spin-up and spin-down electrons with two different densities of states (DOS). Note that this model also assumes that spin-orbit interactions are not too strong, because otherwise they would mix the states. This model can then be used to describe a ferromagnetic metal as consisting of two spin-split charge transport channels of different resistances within the material. More specifically, since the chemical potential is constant at equilibrium, the spin splitting of the bands results in a spin splitting of the chemical potential μ measured with respect to the band edge such that $\mu \neq \mu_{up} \neq \mu_{down}$. It is this inequality that results in the noticeable difference in density of states for electrons of different spin polarization, and thus of the concentration of these electrons at each temperature, and therefore the conductances of the spin-up and the spin-down electrons.

When a voltage is applied to the material so as to produce a charge current \vec{j}_C , this charge current will be spin polarized; the total charge current will consist of the sum of two unequal spin-up and spin-down charge currents, $\vec{j}_{C,up}$ and $\vec{j}_{C,down}$, such that $\vec{j}_C = \vec{j}_{C,up} + \vec{j}_{C,down}$, where $\vec{j}_{C,up} \neq \vec{j}_{C,down} \neq 0$. Thus, a flux of charge through such a material will necessarily carry with it a flux of spin. This is the basis for spin-dependent transport. Spin-polarized charge currents can also exist in materials for which the concentrations of spin-up and spin-down electrons are nominally equal if these populations can be pushed out of equilibrium dynamically. This can occur in a normal metal (NM), for example, by the injection of a spin polarized charge current from a ferromagnet (FM) into the NM: the spin polarization of the current in the FM produces a local, dynamic, and out-of-equilibrium difference between spin-up and spin-down electron populations in the NM over a short distance from the interface (the “spin diffusion length”), beyond which the populations re-equilibrate.

The second general class of solids in which spin fluxes can be observed consists of those in which the spins of core electrons display a net magnetization with long range order, e.g. ferromagnetic solids. These materials may be either electrically insulating or

electrically conducting, and thus certain materials may, in fact, display multiple types of spin currents, as in the case of ferromagnetic metals. Perturbations of the localized spins in these materials propagate as magnons, which can directly transport heat and spin but not charge. Magnons thus constitute the third type of spin current.

The field of spin caloritronics emerged in its current form only after the discovery of the SSE in 2008 by Uchida, Saitoh and co-workers, when it was realized that SSE is clearly distinct from thermal transport via spin-dependent electron processes, and can in essence be considered a new type of thermomagnetic effect. It is important in this context to emphasize the difference between the SSE and the spin-dependent Seebeck effect (SDSE).

The SDSE, which occurs in bulk metallic ferromagnets, is a direct result of the spin-split electronic band structure of FM materials, as this splitting leads to inequalities in the magnitudes of $\vec{j}_{C,up}$ and $\vec{j}_{C,down}$, as outlined above. In practice, this effect can be realized by connecting a piece of ferromagnetic metal (e.g. bulk iron) in a closed electrical circuit, and then subjecting the material to a temperature difference (this is, in fact, the exact configuration used by Seebeck in his measurements on Fe). Under these closed circuit conditions, the classical thermoelectric effect will cause a charge current \vec{j}_C to circulate through the sample parallel to the thermal gradient; since the thermopower of the material is, in this case, spin-dependent, this charge flux will necessarily be accompanied by a net spin flux. Alternatively, if the charge current is not allowed to circulate (open circuit conditions), the net charges that accumulate on the hotter and colder ends of the material will be similarly spin polarized, such that the application of a thermal gradient leads directly to an electron-mediated spin accumulation at opposite ends of the sample: this is, explicitly, the spin-dependent Seebeck effect.

In contrast to SDSE, which can occur in a bulk sample, the spin Seebeck effect (SSE) is a two-step process that requires an interface between a material with spin-polarization (e.g. a ferromagnet FM), and a normal metal (NM). In the first step, a temperature gradient ∇T is applied to the spin-polarized material in which spin currents can be generated, either through magnons, spin-polarized conduction electrons, or a combination (e.g. in metallic ferromagnets). The temperature gradient induces a thermodynamic force that drives the spin carriers out of thermal equilibrium and results in a heat flux \vec{j}_Q ; intense phonon–magnon or phonon–electron interactions between ∇T -driven phonons and the spin-polarized particles, called phonon-drag, has the same result. This temperature gradient in turn creates a gradient in magnetization ∇M , and a concomitant magnetization flux \vec{j}_M or spin flux \vec{j}_S . The first step in SSE is therefore the generation of a pure spin current from an applied temperature gradient, i.e. thermal spin transport. In the second step of the SSE, the spin current is injected across the interface into the NM as a result of the non-equilibrium between the NM and the FM (or other spin-polarized material) at their interface. The spin or magnetization flux is thus observed and quantified by transferring it across an interface into a NM, which serves as a spin sink. This can occur through two types of processes: local (or direct) injection, wherein the spin current drifts into the NM parallel to the direction of the applied heat or charge flux; and non-local (or indirect) injection, wherein the spin current diffuses into the NM perpendicular to the direction of the applied flux.

When the NM described in the previous paragraph has sufficiently strong spin–orbit interactions (as in the case of certain elements like Pt, W, and Ta), the injected \vec{j}_S generates a perpendicular electric field E_{ISHE} as a result of these relativistic spin–orbit interactions.

This process of converting a spin current into a perpendicular electric field is known as the inverse spin Hall effect (ISHE), which has been reviewed by Saitoh[2]. In a macroscopic device, E_{ISHE} is integrated over the length of the NM strip, resulting in a voltage V_{ISHE} ; ∇T is also integrated over a distance in the spin-polarized material, giving a temperature difference ΔT . The net result from an engineering point of view is that SSE, like thermoelectricity, relates a voltage V to a temperature difference ΔT , and thus acts as a solid-state heat-to-electricity converter.

Conclusion

In this short review, a brief introduction into the novel phenomenon of spin Seebeck effect was given.

References

- [1] K. Uchida and S. Takahashi and K. Harii and J. Ieda and W. Koshibae and K. Ando and S. Maekawa and E. Saitoh, *Observation of the spin Seebeck effect*, Nature, 2008, pp. 778 - 781.
- [2] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, G. Tatara, *Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect*, Applied Physics Letters, **88**, 182509 (2006).
- [3] Joseph P. Heremans, Stephen R. Boona and Roberto C. Myers, *Spin Caloritronics (review)*, Environmental Energy & Science, 2014, pp. 885 - 910.

Luminiscence center příměsového atomu křemíku a uhlíkové vakance v CVD diamantových vrstvách

K. Dragounová¹, Z. Potůček¹, Z. Bryknar¹, Š. Potocký²

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

² Oddělení optických materiálů, Fyzikální ústav Akademie věd České republiky

Abstrakt

V této práci bylo provedeno studium emisních spekter fotoluminiscence (Si-V)⁻ center v diamantových vrstvách připravených metodou CVD zesílené/zvýšené mikrovlnnou plazmou. Pro získání optimálních podmínek výroby vrstev byla detailně zkoumána a diskutována závislost intenzity fotoluminiscence (Si-V)⁻ center na různých parametrech depozice (teplota substrátu a různé koncentrace N₂ a CO₂ v plynné směsi). Bylo zjištěno, že optimální teplota substrátu je 800 °C a koncentrace N₂ a CO₂ v plynné směsi nižší než 0,5 % vůči koncentraci H₂.

Klíčová slova: Si-V centra; luminiscence; CVD depozice; diamant

Úvod

V současnosti je luminiscence barevných center v diamantu zkoumána zejména kvůli potenciálnímu využití v pevnolátkových zdrojích světla [1], zvláště pak v jednofotonových zdrojích [2, 3], a pokud jsou přítomny v nanodiamantech tak ve fluorescenčních značkách pro zobrazování živých tkání [4]. Pro tyto aplikace je žádoucí vysoká účinnost fotoluminiscence těchto center za pokojové teploty, spektrálně úzká emise, krátká doba života excitovaného stavu a vysoká fotostabilita center. Dosud byly pro tyto účely studovány záporně nabitě defekty tvořené substitučním dusíkovým atomem a uhlíkovou vakancí v sousední mřížkové pozici (tzv. (N-V)⁻ centra), která vykazují ve spektru fotoluminiscence (PL) výraznou nul fononovou linii (ZPL) při vlnové délce 637 nm [5]. Nicméně, tato ZPL je doprovázena silným fononovým pásem, který je hlavní nevýhodou (N-V)⁻ center pro zmíněné aplikace. K dalším patří i fakt, že PL (N-V)⁻ center lze neefektivněji budít světlem o vlnové délce 532 nm, které způsobuje silnou autofluorescenci živých tkání.

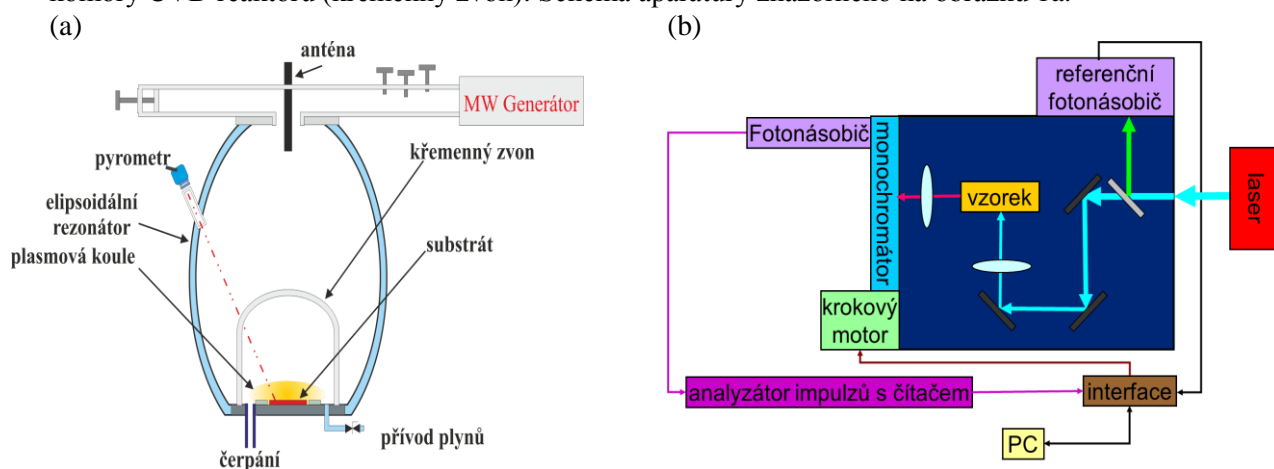
Slibnou alternativou (N-V)⁻ center se zdají být záporně nabitá (Si-V)⁻ centra tvořená substitučním křemíkovým atomem se sousední uhlíkovou vakancí, která jsou vysoce fotostabilní [2], mají při pokojové teplotě krátkou dobu života excitovaného stavu 1,2 ns a jejich luminiscence se ZPL (738 nm) a nevýrazným fononovým pásem v NIR oblasti je spektrálně úzká (pološířka ZPL může dosahovat dokonce jen 0,7 nm [1]). Jejich emise je při pokojové teplotě velmi intenzivní, a nachází se ve spektrálním okně propustnosti živých tkání. Navíc může být efektivně buzena také červeným světlem (671 nm [1]), což značně redukuje autofluorescenci tkání. (Si-V)⁻ centra se v diamantu vytvářejí během chemické depozice z plynné fáze (CVD) začleněním příměsi Si, která se do vrstvy dostává záměrným dopováním např. z SiH₄, nebo neúmyslně leptáním Si substrátů, křemenných stěn a oken reakční komory [6]. Díky výjimečným vlastnostem emise (Si-V)⁻ center je vyvíjeno velké úsilí na dosažení

reprodukovatelné výroby diamantových vrstev s jejich řízenou koncentrací a zvýšení PL intenzity volbou vhodných podmínek výrobního procesu. Byl proto zkoumán vliv různých podmínek přípravy na intenzitu PL, jako například vliv volby substrátu [5, 7] a jeho struktury [8–10], či složení nosných plynů [6, 11, 12]. Nicméně, navzdory vynaloženému úsilí zůstává tato otázka stále aktuální.

Tato práce se zabývá studiem souvislostí mezi volbou depozičních podmínek a tvorbou $(\text{Si-V})^-$ center v nanokrystalických diamantových (NCD) vrstvách vyrobených metodou MWPECVD. Konkrétně byl sledován vliv teploty substrátu a použité směsi plynů na intenzitu luminiscence $(\text{Si-V})^-$ center. Na základě získaných výsledků byly stanoveny optimální depoziční podmínky.

Příprava vzorků a použitá aparatura

Tenké diamantové vrstvy byly vypěstovány na Si(100) substrátech o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Před samotným růstem byly substráty ultrazvukově ošetřeny v suspenzi deionizované vody a ultradispergovaného detonačního diamantového prášku (průměr 5 – 10 nm, New Metals and Chemicals Corp. Ltd., Kyobashi). CVD depoziice diamantu probíhala v MWPECVD reaktoru využívajícím dutinový rezonátor [13]. Tento systém umožňuje depoziici diamantových vrstev při teplotách substrátu T_s v rozsahu od $350 \text{ }^\circ\text{C}$ až do $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Všechny vrstvy nanokrystalického diamantu byly deponovány v plasmě bohaté na vodík s přidavkem metanu (1 - 5 % vůči průtoku H_2) a při různých koncentracích CO_2 a N_2 (0 – 6 % vůči průtoku H_2) tak, aby byla dosažena přibližně stejná tloušťka vrstev (asi 200 nm). Poznamenejme, že během depoziice nebyly použity žádné plyny obsahující křemík, a tak atomy Si musely být zabudovány do NCD filmů jako důsledek leptání použitých křemíkových substrátů a částí komory CVD reaktoru (křemenný zvon). Schéma aparatury znázorněno na obrázku 1a.



Obrázek 1: Schéma experimentální aparatury pro depoziici diamantových vrstev (a) a pro měření emisních spekter fotoluminiscence.

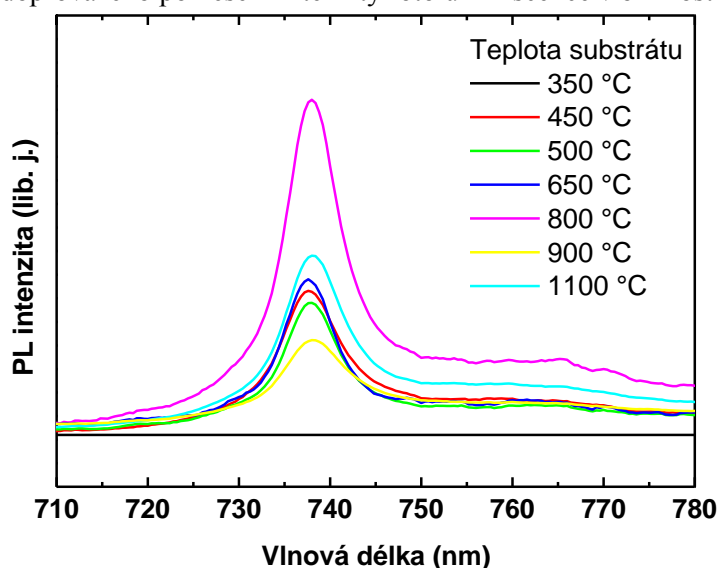
Emisní spektra fotoluminiscence (PL) byla měřena při excitaci linií 442 nm He-Cd laseru Melles Griot. Pro detekci PL bylo využito reflexní geometrie a aparatury pracující v režimu čítání jednotlivých fotonů, jejíž schéma je uvedeno na obrázku 1b. Její součástí byl monochromátor Carl Zeiss SPM2 (mřížka 650 vrypů/1 mm, spektrální obor 193 - 1022 nm), detektor PL představovaný chlazeným fotonásobičem RCA 31034 (GaAs fotokatoda, spektrální oblast 200 - 930 nm) a referenční fotonásobič (67 PK511 s fotokatodou S 20), který

prostřednictvím fluorescence roztoku rhodaminu B v etylenglykolu registroval intenzitu excitačního světla.

Výsledky a diskuze

Závislost intenzity PL na teplotě substrátu T_S

Na obrázku 2 jsou uvedena emisní spektra luminiscence $(Si-V)^{\cdot-}$ center v diamantových vrstvách deponovaných při různých teplotách substrátu T_S od 350 °C do 1100 °C. Vyjma vzorku odpovídajícího $T_S = 350$ °C, kde PL $(Si-V)^{\cdot-}$ center nebyla detekována, vykazují všechna spektra výraznou ZPL v blízkosti 738 nm s pološířkou (FWHM) přibližně 6 nm, což odpovídá publikovaným výsledkům předchozích studií [1, 12]. Z obrázku 2 si lze také povšimnout, že pro vrstvy ~~filmy~~ deponované při T_S od 450 °C do 650 °C je intenzita PL prakticky srovnatelná. Pro $T_S = 800$ °C intenzita PL výrazně vzrostla, nicméně, při dalším zvyšování T_S následoval opět pokles na úroveň, která byla pozorována pro T_S od 450 °C do 650 °C. V souladu s pracemi [2, 14, 15] a s výsledky získanými na zkoumaných vzorcích pomocí SEM a Ramanovy mikroskopie uvedenými v [16] lze toto chování vysvětlit různou koncentrací PL aktivních $(Si-V)^{\cdot-}$ center, způsobenou pohybem vakancí v NCD vrstvě a její grafitizací. Se vzrůstající T_S totiž roste i počet pohyblivých vakancí a tedy i pravděpodobnost, že budou tyto vakance zachyceny atomy Si a utvoří PL aktivní barevná centra. Po překročení optimální teploty substrátu však dochází ke zvýšené tvorbě grafitické fáze. Tato změna okolí $(Si-V)^{\cdot-}$ center vede ke změně jejich nábojového stavu center, takže se mění na centra, která ve zkoumané spektrální oblasti nejsou PL aktivní, nebo k vytváření dalších typů center zahrnujících křemíkové atomy, což je vše doprovázeno poklesem intenzity fotoluminiscence v blízkosti 738 nm.



Obrázek 2: Emisní spektra fotoluminiscence $(Si-V)^{\cdot-}$ center v NCD vrstvách deponovaných při teplotách substrátu od 350 °C do 1100 °C. Luminiscence byla excitována světlem He-Cd laseru o vlnové délce 442 nm.

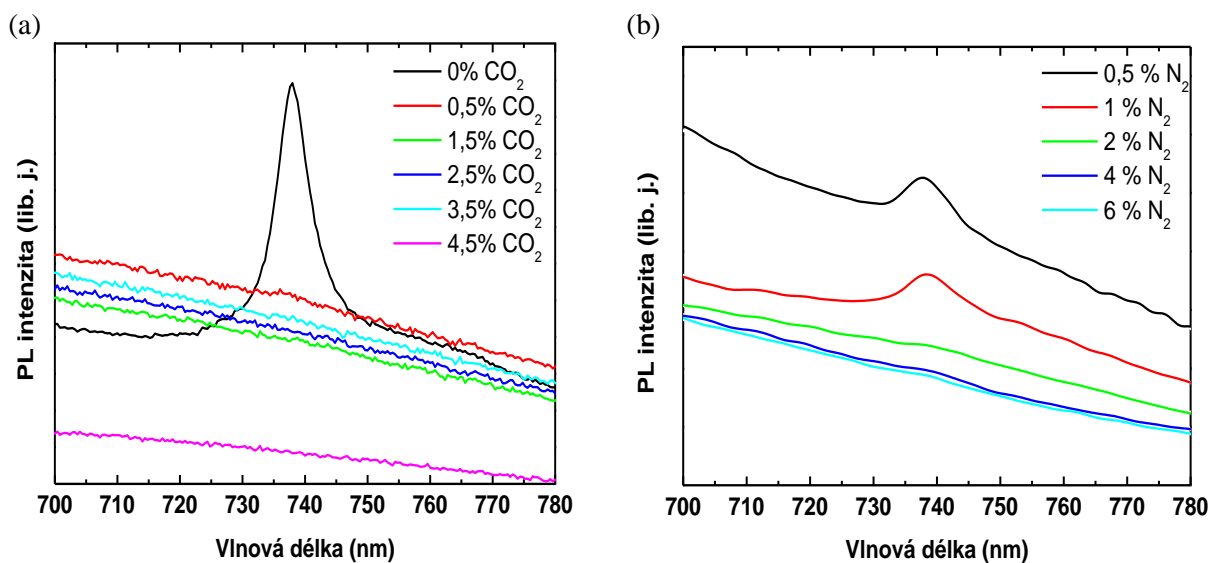
Závislost intenzity PL na přidání CO_2 a N_2 do plynné směsi při depozici

Přidání dalších plynů, jako N_2 a CO_2 , do plynné směsi při depozici vrstev bylo provedeno s cílem dosáhnout zvýšení koncentrace PL aktivních $(Si-V)^{\cdot-}$ center. Toho mělo být v případě CO_2 dosaženo tím, že bude v NCD vrstvě snížen podíl nediamantových fází ve prospěch

fáze diamantové [16], neboť výsledky získané pro různá T_s i pozorování zjištění z předchozích výzkumů v [17] naznačují, že tyto fáze způsobují zhášení PL. Podle práce [12] by zase dusík při určitých koncentracích měl ve vrstvě zaujmout pozici neutrálního substitučního atomu, chovající se jako donor a tak podporovat negativně nabitý stav defektů Si-V.

Na obrázku 3a jsou uvedena emisní spektra fotoluminiscence diamantových vrstev deponovaných při koncentraci CO_2 v plynné směsi od 0 % do 4,5 % vůči průtoku H_2 . Je patrné, že již přidání 0,5 % CO_2 vede k celkovému zhášení luminiscence (Si-V)⁻ center, ačkoliv provedené studium pomocí Ramanovy spektroskopie a SEM prezentované v [16] naznačuje, že byl ve vrstvách značně snížen podíl nediamantových fází. Vymizení PL v okolí 738 nm, a tedy snížení koncentrace PL aktivních (Si-V)⁻ center, si vysvětlujeme snižujícím se počtem Si atomů zabudovaných v NCD vrstvách s rostoucí koncentrací CO_2 ve směsi. Tento závěr je podpořen prací [6], kde pozorovali, že přednostní vázání kyslíku na povrchu vrstvy zabraňuje začleňování Si atomů do NCD.

Na obrázku 3b, který znázorňuje emisní spektra PL NCD filmů připravených při koncentracích N_2 v plynné směsi v rozmezí 0,5 – 6 % vůči obsahu H_2 , pozorujeme velmi podobný trend jako v případě CO_2 , ačkoli PL (Si-V)⁻ center bylo možné tentokrát detekovat ještě při koncentracích do 1 % N_2 . Tedy, předpoklad z práce [12], že přidání N_2 zvýší koncentraci PL aktivních (Si-V)⁻ center, se nenaplnil, a to pravděpodobně kvůli volbě příliš vysoké koncentrace N_2 ve směsi. Bylo totiž zjištěno [12], že N_2 při vyšším množství zháší PL (Si-V)⁻ center, protože podporuje tvorbu nediamantových fází [18], jak ukazují také výsledky Ramanovy spektroskopie v [16] a navíc může vytvářet konkurenční PL centra (např. (N-V)⁻ centra).



Obrázek 3: Emisní spektra luminiscence NCD vrstev deponovaných při koncentracích CO_2 (a) a N_2 (b) v plynné směsi od 0 % do 4,5 % respektive od 0,5 % do 6 % vůči průtoku H_2 .

Závěr

Využitím metody MWPECVD byly připraveny nanokrystalické diamantové tenké vrstvy. Za účelem zjištění vzájemné souvislosti mezi volbou depozičních podmínek a intenzitou fotoluminiscence (Si-V)⁻ center, byly analyzovány tři série vrstev lišící se teplotou substrátu a koncentracemi CO_2 a N_2 v plynné směsi při depozici. Bylo pozorováno, že přidání CO_2 do plynné směsi zabraňuje zabudování křemíku do diamantové vrstvy a způsobuje tak snížení koncentrace (Si-V)⁻ center. Také přidání dusíku do směsi způsobuje pokles koncentrace (Si-V)⁻

center, a to kvůli tvorbě konkurenčních luminiscenčních center a vyššímu obsahu nediamantových fází ve vrstvě. Studium závislosti intenzity fotoluminiscence (Si-V) center na teplotě substrátu při depozici vrstvy byla odhalena optimální teplota substrátu 800 °C, při níž je intenzita fotoluminiscence nejvyšší vlivem pohybu vakancí v diamantové vrstvě.

Reference

- [1] Neu E., Albrecht R., Fisher M., Gsell S., et al.: Electronic Transitions of Single Silicon Vacancy Centers in the Near-Infrared Spectral Region, *Phys. Rev. B* 85, 2012, pp. 245207-1-9.
- [2] Leifgen M., Schröder T., Gädeke F., Riemann R., et al.: Evaluation of Nitrogen- and Silicon-Vacancy Defect Centres as Single Photon Sources in Quantum Key Distribution, *New Journal of Physics* 16, 2014, pp. 023021-1-13.
- [3] Neu E., Steinmetz D., Riedrich-Möller J., Gsell S., et al.: Single Photon Emission from Silicon-Vacancy Colour Centres in Chemical Vapour Deposition Nano-Diamonds on Iridium, *New Journal of Physics* 13, 2011, pp. 025012.
- [4] Merson T., Castelletto S., Aharonovich I., et al.: Nanodiamonds with Silicon Vacancy Defects for Nontoxic Photostable Fluorescent Labeling of Neural Precursor Cells, *Optic Letters* 38, 2013, pp. 4170-4173.
- [5] Sedov V. S., Vlasov I. I., Ralchenko V. G., Kmonich A. A., et al.: Gas-Phase Growth of Silicon-Doped Luminescent Diamond Films and Isolated Nanocrystals, *Bulletin of Lebedev Physics Institute* 38, 2011, pp. 291 – 296, ISSN 1068-3356.
- [6] Sahaguchi I., Nishitani-Gamo M., Loh K. P., et al.: Silicon Incorporation into Chemical Vapor Deposition Diamond: A Role of Oxygen, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1997, pp. 629-631.
- [7] Messina G., Donato M.-G., Faggio G., Santangelo S., et al.: Raman and Photoluminescence Analysis of CVD Diamond Films: Influence of Si-related Luminescence Centre on the Film Detection Properties, *Diamond and Rel. Mater.* 13, 2004, pp. 923-928.
- [8] Singh S., Thomas V., Martyshkin D., Kozlovskaya V., et al.: Spatially Controlled Fabrication of Bright Fluorescent Nanodiamond-Array with Enhanced Far-Red Si-V Luminescence, *Nanotechnology* 25, 2014, pp. 045302-1-10.
- [9] Song J., Li H., Lin F., et al.: Plasmon-Enhanced Photoluminescence of Si-V Centers in Diamond from a Nanoassembled Metal-Diamond Hybrid Structure, *Crystengcomm* 16, 2014, pp. 8356-8362.
- [10] Riedrich-Möller J., Arend C., Pauly C., et al.: Deterministic Coupling of a Single Silicon-Vacancy Color Center to a Photonic Crystal Cavity in Diamond, *Nano Letter* 14, 2014, pp. 5281-5287.
- [11] Singh S., Catledge S. A.: Silicon Vacancy Color Centre Photoluminescence Enhancement in Nanodiamond Particles by Isolated Substitutional Nitrogen on {100} Surfaces, *J. App. Phys.* 113, 2013, pp. 044701-1-6.
- [12] Ko T. Y., Liu Y. L., Sun K. W., Lin Y. J., et al.: Strong Photoluminescence from N-V and Si-V in Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond Film Using Plasma Treatment, *Diam. Rel. Mat.* 35, 2013, pp. 36-39.
- [13] Fünér M., Wild C., Koil P., Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1998, pp. 1149-1151.

- [14] Ralchenko V., Nistor L. Pleuler E., Kmonich A., et al.: Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond, Diam. Rel. Mat. 12, 2003, pp. 1964-1970.
- [15] Kiflawi I., Sittas G., Kanda H., Fisher D.: The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals, Diam. Rel. Mat. 6, 1997, pp. 146-148.
- [16] Potocký Š., Ižák T., Varga M., Kromka A.: Influence of gas chemistry on Si-V color centers in diamond films, Phys. Stat. Sol. B, 2015, DOI 10.1002/pssb.201552222.
- [17] Iakoubovskii K., Adriaenssens G. J., Nesladek M.: Photchromism of vacancy-related centres in diamond, J. Phys.: Condens. Matt. 12, 2000, pp. 189-199.
- [18] Vlasov I. I., Goovaerts E., Ralchenko V. G., Konov V. I., et al.: Vibrational properties of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films grown by microwave plasma CVD, Diam. Rel. Mat. 16, 2007, pp. 2074-2077.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR 14-04790S (KD, SP) a grantem Studentské grantové soutěže ČVUT SGS13/218/OHK4/3T/14.

Yellow luminescence band in nitride based semiconductors

Markéta Zíková^{1,2}, Alice Hospodková², Jiří Oswald²

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

² Department of Semiconductors, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, v.v.i.

Abstract

Nitride semiconductors can be used for light emitting diodes or transistors depending on the material choice. A typical feature of the nitride luminescence spectra is a presence of defect interband levels luminescence band. This is undesired in luminescence applications where sharp luminescence maximum or fast luminescence response is required, because this defect luminescence has very long decay time. In this paper we discuss the origin of yellow luminescence in two types of structure.

Keywords: nitride heterostructures; yellow luminescence band; MOVPE

Introduction

Nitride semiconductors are the most studied compound semiconductor materials nowadays because of their exceptional properties and possible applications. Group III nitrides such as InGaN or AlGaN have very strong spontaneous polarization, due to the lattice mismatch strain, which has only a small dependence on temperature [1]; this is very useful for high power and high temperature applications like surface acoustic wave devices, high power transistors, microwave amplifiers or bright light emitting diodes and lasers [2]. In the photoluminescence (PL) spectra of group III nitrides heterostructures a yellow luminescence band (YLB) occurs. The yellow luminescence (YL) is slow of the order of μs and thereby hinders the potential device and cannot be filtered out, because the wavelength is too near to the quick PL from quantum wells; those are the two main reasons why the YLB has to be avoided. There are different hypotheses on the origin of YLB discussed in the Theory part.

Theory

All theories concerning the origin of the YLB in PL spectra suppose a presence of deep levels in a band gap. Those levels may arise from impurities, doping or lattice defects. In [3] a vacation on the Ga site was described as the YLB originator forming a deep acceptor level at 1 eV above valence band, in [4] it was a vacation on the Ga site complex with an oxygen atom on a nitride site. Other offered reasons were the levels created by the Se doping on the N sites [5] or Si doping in a form of doping-vacancy (Ga) complex [6]. But the most probable option is, for our case as it will be shown in results and discussion, the substitution of nitride atoms by carbon, oxygen or both carbon and oxygen on the N sites forming a complex or gallium vacancy complex with an oxygen on the N site [7].

Results and discussion

We have measured two different types of nitride heterostructures that face the problem of the presence of the YLB: thin layers of InGaN/GaN and AlGaIn/GaN. Both samples were prepared by MOVPE technology.

a) AlGaIn/GaN heterostructure

The AlGaIn/GaN structures evinced YL with varying intensity which is connected with the number of $V_{Ga}O_N$ [8] or C_NO_N [7] complexes formed in the layers; $V_{Ga}O_N$ complex is a vacation on the Ga site and substitution of nitride atom by the oxygen one, C_NO_N complex is a substitution of neighbouring nitride atoms by carbon and oxygen ones. The oxygen atoms are furthermore related with the formation of so-called v-pits. The presence of oxygen causes the creation of antiphase domains in nucleation layer with different growth speed and the lattice change is threading to subsequently grown layers. By using appropriate overgrowing layers, these pits can be levelled off. The SEM of a sample side view is shown in Fig. 2. The v-pits in AlGaIn layers are created and later overgrown by AlGaIn layers.

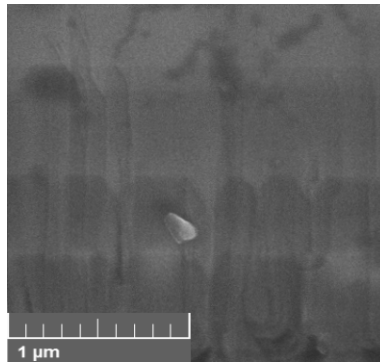


Fig. 2: SEM image of AlGaIn layers with v-pits

When the v-pits are not overgrown by layers, they become evident as pyramidal holes on the surface. Those holes were observed by the SEM measurement, see Fig. 3.



Fig. 3: TEM images of the surface of AlGaIn/GaN heterostructure with different concentration of v-pits (black dots): a) high, b) medium and c) low

The photoluminescence spectra were measured for all three samples with different concentration of v-pits. YLB with the same FWHM of approximately 100 nm (420 meV) is present with different intensity for all samples, see Fig. 4.

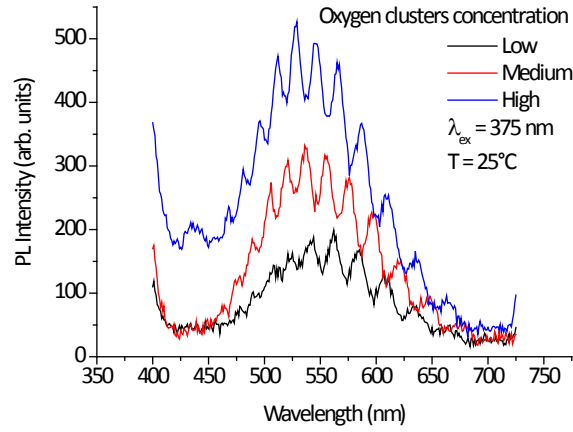


Fig. 4: YLB of samples with different amount of v-pits related to the amount of oxygen clusters

The fine superposed oscillations are caused by the interference from the interfaces between different layers of the heterostructure. When a FWHM is measured or the peak position is determined, an average envelope should be taken into account. The relation between the presence of $C_N O_N$ complexes and the number of v-pits can be deduced from comparison of Fig. 3 and Fig. 4 - the higher the amount of oxygen complexes, the higher the number of v-pits.

The most intense YL was observed for the sample with the highest presence of v-pits and reversed. Higher occurrence of v-pits is a consequence of higher concentration of $C_N O_N$ complexes that serve as centres of YL, where the excited charge carriers are effectively trapped and quickly recombine in the form of YL. The shift of YLB maximum towards shorter wavelengths (higher energies) for samples with higher v-pit density is also connected with increased concentration of $C_N O_N$ which should have shorter emission wavelength than simple C_N defect, according to [7], see Fig. 5. There we can see the transition levels in a band gap originating in the presence of carbon and oxygen impurities. For higher amount of v-pits, more oxygen is present in a form of $C_N O_N$ complexes and the YLB shifts to shorter wavelength and reversed, see again Fig. 4.

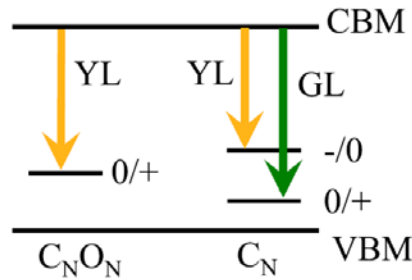


Fig. 5: Band diagram with transition levels resulting in slow yellow and green luminescence [7]

b) InGaN/GaN heterostructure

Structures containing InGaN/GaN are mainly used for the luminescence applications. Usually an InGaN/GaN quantum well is prepared for the charge carriers trapping and subsequent radiative recombination. A dependency of room temperature PL spectra on the excitation intensity was measured for a sample with several InGaN/GaN quantum wells. Spectra are shown in Fig. 6 with zoomed YLB part in Fig. 7.

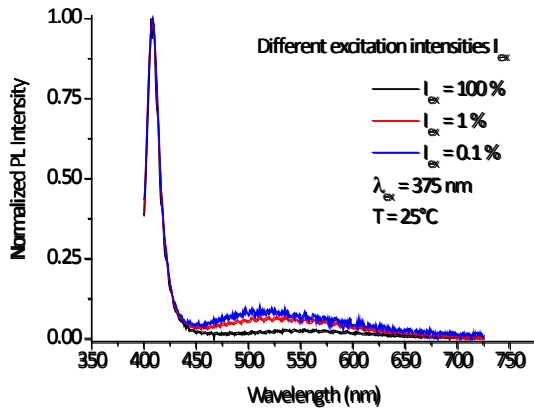


Fig. 6: Normalized PL spectra of a sample with InGaN/GaN quantum well with different excitation intensities of 100%, 1% and 0.1%

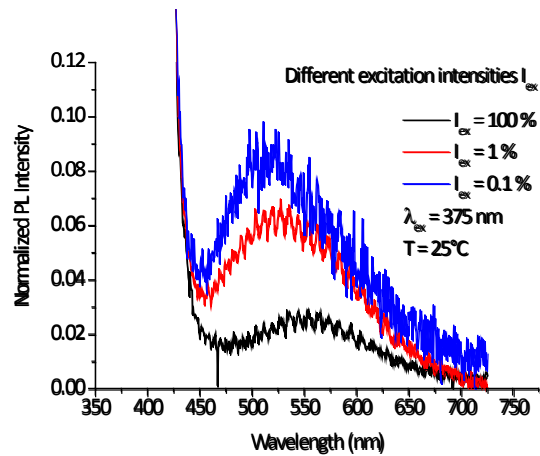


Fig. 7: Zoomed YLB of normalized spectra of a sample with InGaN/GaN quantum well with different excitation intensities of 100%, 1%

The mechanism of a YL is similar to the previous case. Charge carriers are trapped on lattice impurities, mainly carbon and oxygen complexes, recombine together and based on the energy difference evince YL (as was explained in a simplified way in Fig. 5). When the excitation intensity is high enough, the relative YLB intensity to a PL of a quantum well is lower in comparison with the case of a lower excitation intensity - the amount of charge carriers trapped on the YLB centres remains the same, but relatively the YLB is more intense in comparison with the PL of a quantum well which has decreased PL intensity due to the lower amount of charge carriers excited. That is why the YLB is more intense for the minimum excitation intensity when all spectra are normalized to a quantum well PL. What is not so clear is the blue shift of the YLB maximum with decreasing excitation intensity. According to the physical background, there is no explanation for this behaviour which is contrary to hypotheses and other experiments, see [7] for example.

Conclusions

We measured samples of InGaN/GaN and AlGaIn/GaN heterostructures. In PL spectra of both samples a YLB is present. The YLB originates in C_N and $C_N O_N$ complexes. For AlGaIn/GaN heterostructure the YLB is more intense and shifted to shorter wavelengths due to the presence of oxygen in the layers. More oxygen means higher amount of v-pits on layer interfaces and dominance of $C_N O_N$ complexes over C_N impurities leading to a YLB blue shift. The YLB for InGaIn/GaN heterostructures was more intense and blue shifted for excitation intensity of 0.1%. The intensity of YLB is relatively higher in comparison to a quantum well PL because of less effective capture of charge carriers in a quantum well for lower excitation intensity. With decreased intensity an unexpected blue shift of YLB was measured; so far there is no simple explanation for this behaviour. To avoid a YLB in nitride III heterostructures, carbon and oxygen impurities presence has to be suppressed, but the solution of this problem is much more complicated, because a large array of structure features has to be taken into account.

References

- [1] M.-A. Dubois and P. Murlat: *Properties of aluminium nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications*, Appl. Phys. Lett. 74, 1999, 3032.

- [2] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff and L. F. Eastman: *Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures*, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2002, 3399.
- [3] E. Calleja, F. J. Sánchez, D. Basak, M. A. Sánchez-García, E. Muñoz, I. Izpura, F. Calle, J. M. G. Tijero, J. L. Sánchez-Rojas, B. Beaumont, P. Lorenzini and P. Gibart: *Yellow luminescence and related deep states in undoped GaN*, Phys. Rev. B 55, 1997, 4689.
- [4] G. A. Slack, L. J. Schowaltera, D. Morellic and J. A. Freitas Jr.: *Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN*, J. Crys. Growth 246, 2002, 287.
- [5] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee and M. S. Feng: *Yellow luminescence in n-type GaN epitaxial films*, Phys. Rev. B 56, 1997, 6942.
- [6] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, Ch. Manz, A. Ramakrishnan and B. Santic: *Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN*, Phys. Rev. B 59, 1999, 5561.
- [7] M. A. Reshchikov, D. O. Demchenko and A. Usikov: *Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN*, Phys. Rev. B 90, 2014, 235203.
- [8] M. A. Reshchikov and H. Morkoç: *Luminescence properties of defects in GaN*, J. Appl. Phys. 97, 2005, 061301.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14 and by MYES project LM 2011 026 “LNN”.

Epitaxní růst antiferomagnetického polovodiče LiMnAs na substrátech InAs a GaAs

Š. Svoboda^{1,2}

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

²Oddělení spintroniky, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

Abstrakt

Antiferomagnetický polovodič LiMnAs byl od doby prvního úspěšného MBE růstu[1] velmi intenzivně studován jako modelový materiál pro polovodičovou spintroniku. Teoreticky je LiMnAs velmi slibným materiálem, jak ukazují ab-initio výpočty, ale stabilita a růstové podmínky bránily plnému využití jeho potenciálu. V naší práci jsme se zabývali systematickým studiem růstových podmínek v MBE za účelem zvýšení stability a použití LiMnAsu. Vůbec poprvé byly pozorovány RHEED růstové oscilace na jak mřížkově přizpůsobenem InAs, tak na mřížkově nepřizpůsobeném GaAs substrátu. V kombinaci s rozličnými in-situ (optická reflexe) a ex-situ (RTG, SQUID magnetometrie) metodami to vedlo k lepšímu porozumění a optimalizaci růstového mechanismu.

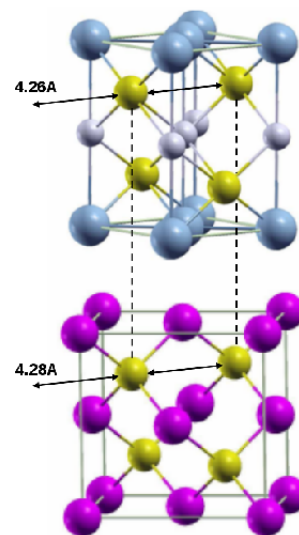
Klíčová slova: LiMnAs; Epitaxy; RHEED oscilace

Úvod

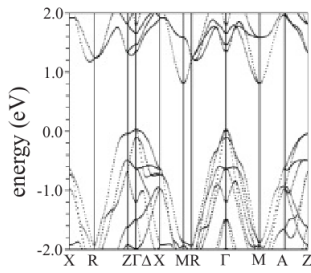
Spintronika a spintronická zařízení začínají hrát klíčovou roli pro rozvoj moderní elektroniky.[2] Hledání vhodného spintronického materiálu je hlavním cílem mnoha skupin ve světě. Současná spintronika je založena na kovových magnetických sendvičových strukturách, které se připravují naprašováním. Tato spintronická zařízení se používají ve vyčítacích hlavách pevných disků a dnes i v MRAM pamětech jako samostatné jednotky. Tato technologie založená na naprašovaných kovových materiálech nabízí mnoho možností sahajících od rychlé elektroniky po rychlé, objemné a permanentní paměti.

K docílení hlubšího propojení funkčnosti v moderních integrovaných obvodech potřebujeme materiál kompatibilní se základní polovodičovou technologií. Jinak řečeno potřebujeme spintronické materiály, které budeme schopni epitaxně růst na běžné polovodiče. V ideálním případě bude naším materiálem magnetický polovodič, který bude kompatibilní se současnou polovodičovou technologií.

V roce 2011 byla představena průlomová myšlenka použití antiferomagnetických materiálů na místo feromagnetických[3] pro manipulování spinovým signálem. Od té doby antiferomagnetická spintronika zažívá velký rozvoj.[4] Teprve velmi nedávno bylo prokázáno proudové přepínání v antiferomagnetickém polokovu *CuMnAs*. [5]



Obrázek 1: *LiMnAs* a jeho orientace vůči *InAs*



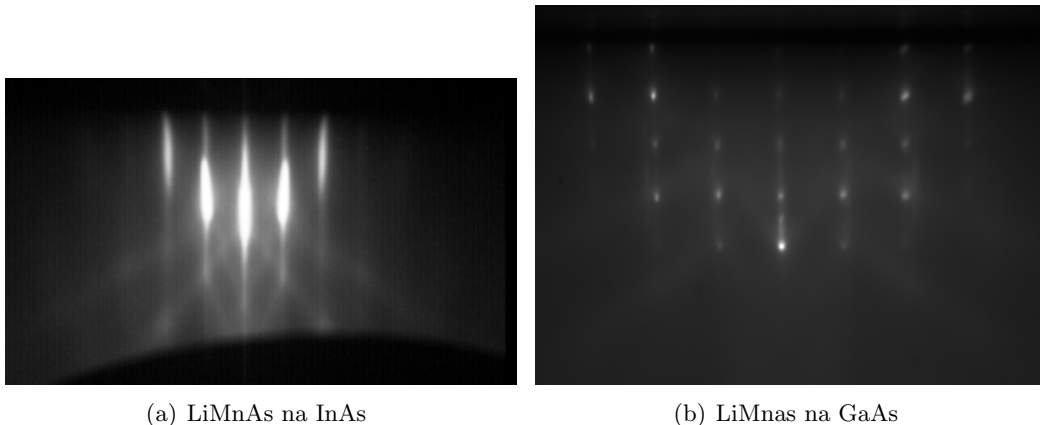
Obrázek 2: *LDA+U* *ab-initio* simulace pásové struktury *LiMnAs*

LDA+U[1] je pak znázorněna na Obrázku 2.

LiMnAs je v mnoha ohledech ideální kandidát. Je známá jeho chemická syntéza jako kompaktního materiálu[6, 7], díky které byly proměřeny jeho mřížkové parametry, magnetické chování a byla zjištěna jeho citlivost na vodu (vzdušnou vlhkost). Díky těmto měřením víme, že *As* podmřížka *InAs* a *LiMnAs* jsou prakticky totožné. Vzhledem k různým krystalografickým soustavám je očekávaná orientace *LiMnAs* vůči *InAs* pootočená o 90° podél osy $[001]$ tak, že směry $[100]$ povrchu *InAs* je totožný s $[110]$ *LiMnAs*, jak je ilustrováno na Obrázku 1. Navíc na základě *ab-initio* výpočtů se jedná o polovodič s nepřímým zakázaným pásem asi $0,4\text{eV}$ a přímým zakázaným pásem asi $1,2\text{eV}$. Pásová struktura za použití

Epitaxní růst

Všechny růsty byly prováděny v zařízení na epitaxi z molekulárních svazků (MBE) Kryovac za tlaku pozadí 10^{-8}mBar a nižší. Zbytkové plyny v komoře byly pomocí hmotnostní spektrometrie identifikovány jako arsen, dusík a vodík. Všechny substráty byly použity přímo z výroby, jen prošly v UHV tepelnou desorpční oxidu a před růstem byla deponována vysokoteplotní buffrovací vrstva.

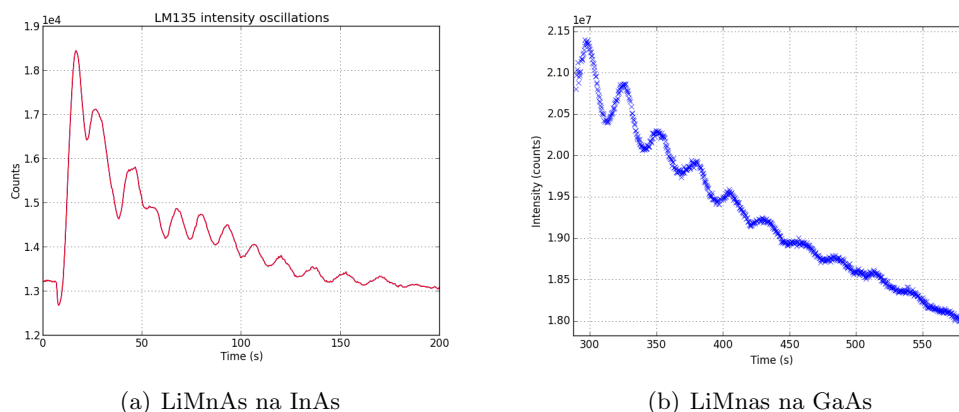


Obrázek 3: *RHEED* obrazce typické pro *LiMnAs* ve směru $[110]$ substrátu

Zdroje materiálu byly standartní knudsenovy cely s elementárními materiály (včetně lithia). Odhadovaný poměr toku atomů byl nastaven na 1:1:1 respektive pro *Li* : *Mn* : *As*. Toky byly kalibrovány pomocí růstových oscilací vhodných materiálů (*As*, *Mn*) a pomocí dotace *InAs* substrátu, kde *Li* tvoří mělký n-typový donor, kontrolovány byly monitorováním toku (beam flux monitor).

Růst byl pozorován primárně pomocí metody RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction). Obrázek 3 ukazuje typické difrakční obrazce *LiMnAs* pro $[110]$ směr substrátu. Na Obrázku 4(a) vidíme difrakční obrazec *LiMnAs* na *InAs*, jehož vysoký jas ukazuje dobrou difrakci na čistém krystalu. Obrazec je zřejmě difrakcí z 2D povrchu, který má dobrou rekonstrukci a málo defektů. To je patrné z výrazných bodů jen lehce protáhlých

do tyčí na difrakcích z ideálního povrchu. Oproti tomu Obrázek 4(b) ukazuje typickou difrakci *LiMnAs* na *GaAs*. V tomto případě je difrakční obrazec slabší, což ukazuje na více rozbitý povrch. Navíc je patrné, že vzorek obsahuje 2 různé difrakční mřížky o lehce jiných mřížkových parametrech, ale obě epitaxně rostlé na substrátu. Mřížka odpovídající *GaAs* se objevuje v první fázi růstu jako jediná. Očekáváme proto, že se jedná o plně napnutý *LiMnAs*. Druhá mřížka, vykazující se 3D difrakcí se zdá být zrelaxovanou mřížkou rozpadlou do domén. Zastavením růstu v prvních vteřinách, se dá izolovat pouze první, napnutá fáze.



Obrázek 4: RHEED obrazce typické pro *LiMnAs* ve směru $[110]$ substrátu

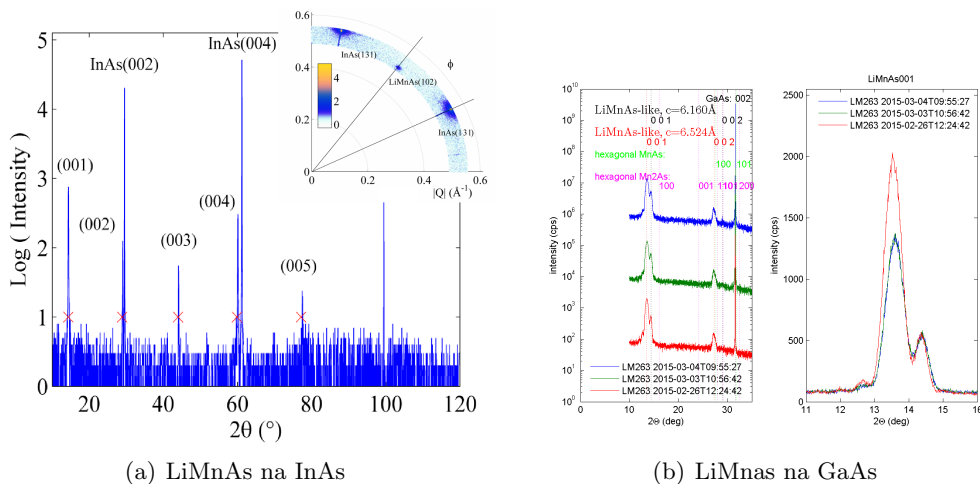
Běžnou metodou pozorování růstu je také měření RHEED oscilací, jejichž přítomnost je považována za růst vrstvy po vrstvě. Tedy po dobu trvání růstových oscilací se předpokládá velmi dobrá krystaličnost. Obrázek 4 ukazuje naměření oscilací na obou substrátech. Na *InAs*, který má vůči *LiMnAs* 1% rozdílu mřížkového parametru, je ztlumení oscilací dáno lehce nestechiometrickým růstem. Na *GaAs*, který má vůči *LiMnAs* cca 6% rozdílu mřížkového parametru, je ztlumení oscilací dáno rozbitím povrchu na domény a jinou fází růstu v každé doméně.

Jak je vidět, v ultravakuu růstové komory je narostlý materiál zřetelně krystalický a epitaxně rostlý na povrch substrátu. A to jak mřížkově uzpůsobenému *InAs* tak mřížkově rozdílnému *GaAs*. Je známé, že materiály příbuzné heuslerovým slitinám se často jsou schopny přizpůsobit rozdílnému substrátu.[8] Analýza tloušťky vrstev a frekvence růstových oscilací navíc vede k závěru, že *LiMnAs* roste po vrstvách složených z celé elementární buňky a ne jen z její poloviny, jako v případě *InAs* a *GaAs*.

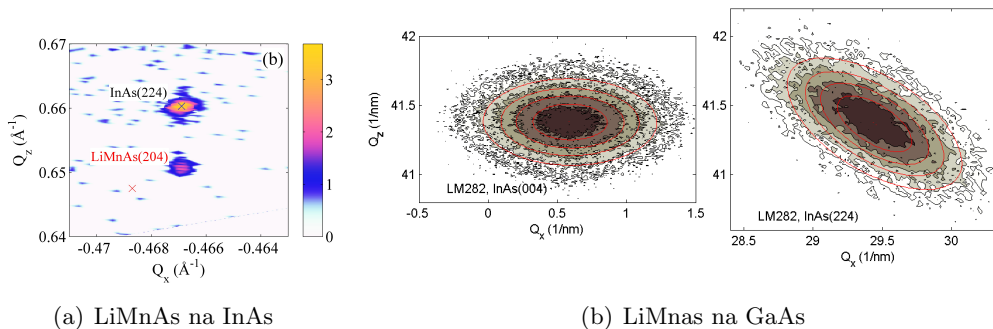
Ex-situ charakterizace

V první fázi jsme se pokusili charakterizovat narostlé epitaxní vrstvy pomocí RTG záření. Symetrický RTG scan (Obrázek 5) potvrzuje podezření získané na RHEED. Na *GaAs* substrátu (Obrázek 5(b)) jsou jasné zřetelné dvě různé mřížkové konstanty a časová měření ukazují, že fáze, která se při růstu objevuje první, degraduje rychleji. Oproti tomu Obrázek 5(a) zřetelně ukazuje jedinou fázi přítomnou na *InAs* substrátu.

Naměření map na mimodiagonálních reflexích, který je na Obrázku 6 pak slouží k modelování pnutí v narostlé vrstvě. Obrázek 6(a) ukazuje, že *LiMnAs* na *InAs* je plně



Obrázek 5: Symetrický RTG scan ukazuje jednu fázi LiMnAs na InAs a dvě LiMnAs podobné fáze na GaAs

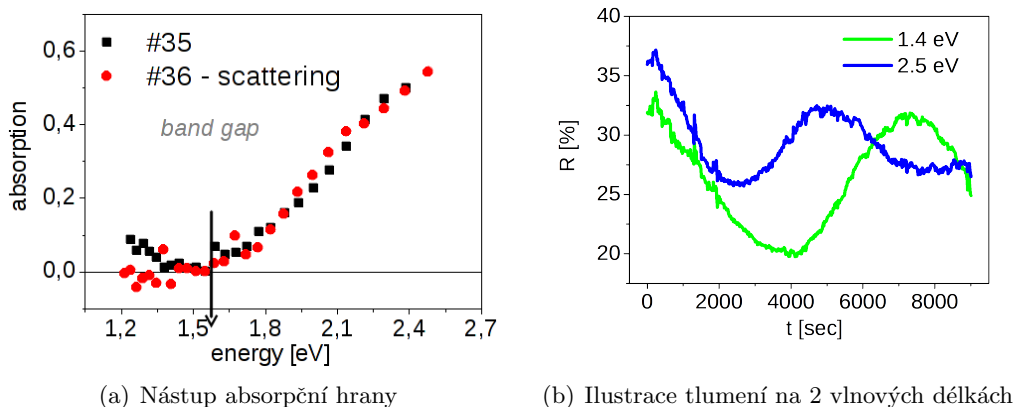


Obrázek 6: Měření RTG map ukazuje LiMnAs na InAs je plně napnutý, bez mosaicity, zatímco na GaAs je relaxovaný s bloky cca 10nm velkými

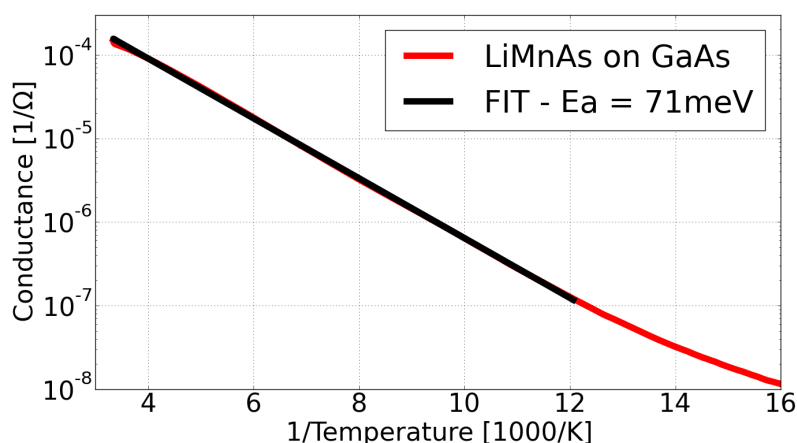
přizpůsoben mřížce a modelování neukazuje žádnou výraznou fragmentaci povrchu. Oproti tomu měření na GaAs, na Obrázku 6(b), kde byla měřena jen stabilnější druhá fáze, ukazuje, že narostlý materiál je plně relaxovaný s mosaicitou kolem 10nm.

Zůstává otázkou polovodivý charakter *LiMnAs*. X-STM (STM prováděné na lomu) mikroskopie a měření I-V křivek ukázalo v roce 2012 přítomnost elektrického zakázaného pásu o velikosti cca 0,4eV.[9] Pomocí in-situ optické reflektometrie při růstu jsme pozorovali nástup absorpční hrany díky tlumení fabry-perotových oscilací. Toto měření je ilustrováno na Obrázku 7, které ukazuje nástup přímého optického zakázaného pásu kolem 1,5eV. Obrázek 7(b) ilustruje časový průběh intenzity pro vlnovou délku nad a pod uvažovaným zakázaným pásem. Obrázek 7(a) je pak vynesemím uměle fitovaného absorpčního koeficientu v závislosti na vlnové délce. Jak výsledek z X-STM, tak výsledek z in-situ optické reflektometrie jsou v dobrém souladu s teoretickou předpovědí.

Vzorky rostlé na InAs jsou elektricky neměřitelné pro ohromnou dotaci substrátu Li, díky čemuž je objemová hustota náboje v substrátu v řádech 10^{21}cm^{-3} . Následkem toho je jakékoli elektrické měření na InAs nemožné. Elektrická měření na GaAs však vykazují základní rysy polovodivého charakteru vzorku a to navzdory vysoké mosaicitě narostlé



Obrázek 7: *In-situ* optická reflektometrie ukazovala tlumené Fabry-Perotovi oscilace.



Obrázek 8: Teplotní závislost vodivosti *LiMnAs* na *GaAs* a fit teplotní závislosti.

vrstvy. Obrázek 8 ukazuje příklad teplotní závislosti vodivosti, která vykazuje zřetelně polovodičový charakter. V kombinaci s měřením hallova jevu se ukazuje, že materiál rostlý na *InAs* je p-typ polovodiče s hustotou nosičů v řádech $10^{15} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ a aktivační energií kolem 100meV .

Závěr

Studium epitaxně rostlého antiferomagnetického polovodiče *LiMnAs* na na substrátech *InAs* a *GaAs* vedlo k optimalizaci růstových podmínek a navýšení stability připravovaných vzorků. *In-situ* měření difrakce vysokoenergetických elektronů (RHEED) vedlo ke zjištění, že *LiMnAs* roste jako vysoce kvalitní krystal na mřížkově uzpůsobeném *InAs* stejně jako na *GaAs*, se kterým má cca 6% rozdíl mřížkových parametrů. *Ex-situ* RTG analýza pak ukazuje dobrou krystalicitu na uzpůsobeném *InAs*, jak bylo očekáváno, ale vysokou mosaicitu na neuzpůsobeném *GaAs*, kde se vyskytují bloky velikosti cca 10nm . Elektrické vlastnosti *Li* v *InAs* zabraňují provádění elektrických měření, ale vůbec poprvé byla

naměřena elektrická data na *GaAs*, jehož vodivost *Li* neovlivňuje. I přes vysokou mosaicitu je evidentní, že narostlý materiál je p-typový s polovodivou teplotní závislostí, což jen potvrzuje předběžné odhady dříve provedené pomocí X-stm a in situ optické reflektometrie.

Reference

- [1] V. Novák a kol: J. of Cryst. Growth. 1, 2011, 348–350
- [2] I.Zutic, J.Fabian, S Das Sarma: Spintronics: Fundamentals and applications, Rev.Mod.Phys 76, 2004.
- [3] B.G.Park a kol: A spin-valve-like magnetoresistance of an antiferromagnet-based tunnel junction, Nature Materials 10, 2011, 347–351.
- [4] E.V.Gomonay, V.M.Loktev: Spintronics of antiferromagnetic systems (Review Article), Low Temp. Phys. 40, 2014.
- [5] P.Wadley a kol: Electrical switching of an antiferromagnet, arXiv, arXiv:1503.03765.
- [6] G. Achenbach and H.-U. Schuster, Z. anorg. allg. Chem., 475, 1981.
- [7] W. Bronger et al.: Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs und KMnAs über Neutronenbeugungsexperimente, Z. anorg. allg. Chem., 539, 1986.
- [8] P.Wadley a kol: Tetragonal phase of epitaxial room-temperature antiferromagnet CuMnAs, Nature Communications 4, 2013.
- [9] A.P. Wijnheijmer a kol: App. Phys. Lett. 100, 112107 (2012)

Suppression of Dislocations Induced Drain to Source Leakage Current in Power VD MOSFET Structures

Jaromír Galle

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

Abstract

Investigated devices were N-channel power Vertical Double-diffused Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistors (power VD MOSFETs). This device suffered drain to source leakage (*IDSS* leakage). The leakage was caused by dislocations in transistor cells. Transistors with value of *IDSS* leakage above specification limit always formed typical edge ring pattern on silicon wafers. Experiments focused on optimization of high temperature processes and modification of plasma etching processes were proposed to the leakage current suppression. Slowdown of wafers insertion into and withdrawal from furnace during high temperature processes slightly suppressed occurrence of *IDSS* leakage affected transistors, but results were insufficient. Plasma damage of silicon surface during etching of polycrystalline silicon and during etching of screen oxide for P+ implantation were assumed as potential root cause of dislocations occurrence. Change of etching compound for polycrystalline silicon etching from SF_6 to HBr modified pattern on the wafer from edge ring to continuous coverage of *IDSS* leakage affected transistors across the wafer. *IDSS* leakage in power VD MOSFETs was completely eliminated by shortening of etching time of screen oxide for P+ implantation.

Keywords: Dislocations, high temperature processes, leakage current, plasma damage, plasma etching, polycrystalline silicon etching, power VD MOSFET, screen oxide etching.

Introduction

Investigated N-channel power Vertical Double-diffused Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistors (power VD MOSFETs) suffered drain to source leakage current (*IDSS* leakage), which was caused by dislocations in transistor cells. *IDSS* measuring condition for investigated transistors is that drain to source voltage is 20 V (gate voltage is 0 V). Specification limit for *IDSS* is 8×10^{-7} A. Typical value of *IDSS* for good transistor is below 1×10^{-8} A. Transistors with value of *IDSS* leakage above specification limit always formed typical edge ring pattern on silicon wafers.

Dislocations are crystalline defects that can significantly change the electrical properties of semiconductor materials. Majority of dislocations in semiconductor devices are created during fabrication process. High temperature processing steps, in particular, can produce substantial mechanical and thermal stresses that contribute to dislocation formation [1]. Dislocations present a unique set of electronic properties such as anisotropic electrical conductivity, naturally formed PN junctions, confinement for charge carriers and localization of implanted or diffused impurities [2]. Dislocations directly or indirectly enhance junction leakage current when they cross the PN junction, and degrade the minority carrier lifetime [3].

Experiments of relevant manufacturing process steps were proposed to the *IDSS* leakage current suppression. The manufacturing experiments were focused on optimization of high temperature processes and optimization of plasma etching processes.

IDSS leakage suppression by optimization of high temperature processes

Silicon wafer thermal stress caused by device manufacturing process

The fast wafer cooling is connected with very large temperature gradients through the wafer, which are inevitably accompanied by thermal stresses. The stress may cause defects, such as dislocations [4]. Thermal stresses are caused mainly by radial temperature variations that arise during insertion and withdrawal of wafers [5]. When a row of regularly spaced circular wafers is transferred from room temperature to the high temperature of a furnace, a transient temperature gradient is generated in each wafer [6]. Radiative heat-losses from the rim of the wafers cause a radial temperature gradient which leads to a stress distribution which is tensile at the perimeter of the wafer and compressive in the centre. Under certain conditions the thermal stresses can be high enough to nucleate mobile dislocations gliding inwards from the edge of the wafer [7].

Slow down of wafers insertion into and withdrawal from furnace during high temperature processes

IDSS leakage affected transistors always formed typical edge ring pattern on silicon wafers. The pattern of IDSS leakage affected transistors across wafer should correspond with temperature gradient during heating and cooling wafer. Wafer map with pattern of IDSS leakage affected transistors is in Fig. 1 a).

To decrease the temperature gradient, speed of wafers insertion into and withdrawal from furnace during high temperature processes was slowed down from 10 cm/min to 5 cm/min . Wafer maps of wafers with insertion and withdrawal speed 10 cm/min and 5 cm/min are in Fig. 1.

Number of IDSS leakage affected transistors was about 3 % lower for wafers with insertion and withdrawal speed 5 cm/min . Occurrence of IDSS leakage affected transistors was slightly suppressed for wafers with lower insertion and withdrawal speed, but the IDSS leakage was not completely eliminated.

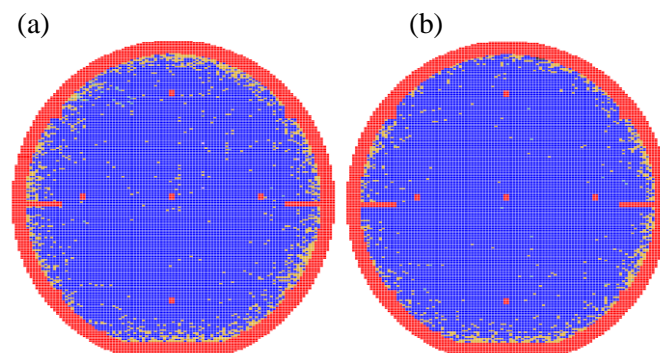


Fig. 1. Wafer maps of wafers with a) 10 cm/min , b) 5 cm/min speed of insertion into and withdrawal from diffusion furnace during high temperature processes. (Yellow colour denotes transistors with IDSS leakage above specification limit, blue colour denotes passing transistors, red colour denotes excluded transistors from edge area of the wafer.)

IDSS leakage suppression by optimization of plasma etching processes

Silicon single crystal surface damage caused by plasma etching processes

In some of the plasma etching process such as contact hole etching, sidewall etching and some other device specific etching, silicon surface is exposed directly to plasma during the etch or over etch step. As a result, the silicon substrate suffers the plasma induced damage which will potentially degrade device performance such as junction leakage [8]. In regions where the semiconductor is directly bombarded by ions, material modification of the substrate surface can occur. The damage can cause

generation of defects such as dislocations, vacancies, and interstitials [9]. Etching of silicon dioxide layer where etching is stopped on silicon single crystal is dangerous process regarding plasma damage. For this process, plasma etching can create more defects on silicon substrate compared with process where etching of silicon is stopped on silicon oxide [10].

Plasma etching processes were suspected as next critical steps during wafer fabrication. Plasma damage of silicon surface during polycrystalline silicon etching and during etching of screen oxide for P+ implantation was assumed as potential root cause of dislocation occurrence, because silicon single crystal is directly affected by plasma during these processes.

Impact of polycrystalline silicon etching to IDSS leakage

Dislocations causing IDSS leakage were always placed around edge of polycrystalline silicon gate in transistor cells. From this reason, it was suspected that polycrystalline silicon etching could cause plasma damage of silicon single crystal surface.

Compound used for plasma etching of polycrystalline silicon was SF_6 with addition of O_2 . HBr with addition of O_2 was proposed as new etching compound could mild damage of silicon single crystal surface.

Polycrystalline silicon etching by HBr did not decrease occurrence of IDSS leakage affected transistors on the wafer. But important fact is that pattern of IDSS failing transistors on the wafer was completely changed by etching in HBr . The pattern was changed from edge ring to uniform appearance of IDSS affected transistors across the wafer. Wafer map of wafer with HBr based etching procedure of polycrystalline silicon is in the Fig. 2. The change of the pattern is strong evidence that IDSS leakage is influenced by plasma etching processes.

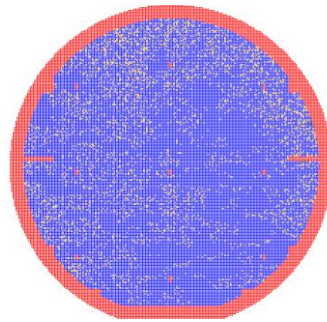


Fig. 2. Wafer map of wafer with HBr based etching procedure of polycrystalline silicon. Pattern of IDSS leakage affected transistors on the wafer was changed from edge ring to uniform appearance across the wafer. (Yellow colour denotes transistors with IDSS leakage above specification limit, blue colour denotes passing transistors, red colour denotes excluded transistors from edge area of the wafer.)

IDSS leakage suppression by adjustment of plasma etching of P+ implantation screen oxide

plasma etching process step, which could cause plasma damage of silicon single crystal surface, is etching of screen oxide for P+ implantation. Compound used for P+ screen oxide plasma etching was CF_4 with addition of O_2 . Standard etching time was 21 s.

It was proposed that potential plasma damage at this manufacturing stage could be well controlled by change of etching time. Experiment with various etching times of P+ implantation screen oxide was performed. Three groups of wafers were processed, first group was etched 21 s (which was standard process setting), second group was etched 5 s longer etching time (i.e. 26 s etching time) and third group was etched 5 s shorter etching time (i.e. 16 s etching time). Results of the experiment are in Fig. 3. IDSS distribution represented by box plots shows that 5 s longer etching time dramatically increased number of transistors with IDSS leakage. Contrary, etching time 5 s shorter significantly suppressed occurrence of transistors with IDSS leakage. For 5 s shorter etching time, value of the IDSS leakage

was below 1×10^{-8} A for all transistors on all processed wafer. Comparison of wafer maps for wafers with P+ implantation screen oxide etching time 26 s and 16 s is in Fig. 4. (Wafer map for wafer with P+ implantation screen oxide etching time 21 s, i.e. standard process, is in Fig. 1. a).

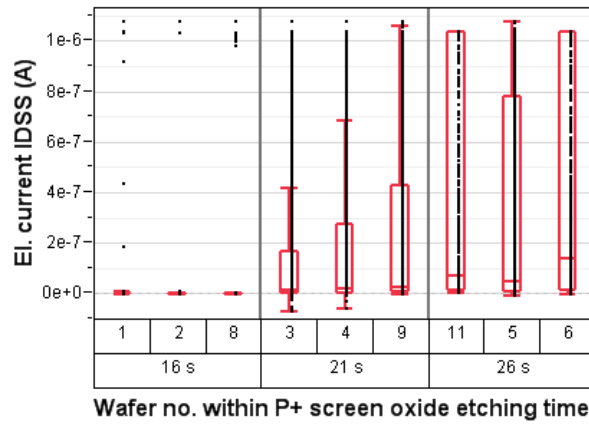


Fig. 3. $IDSS$ distribution represented by box plots for wafers with P+ implantation screen oxide etching time 16 s, 21 s (standard process) and 26 s.

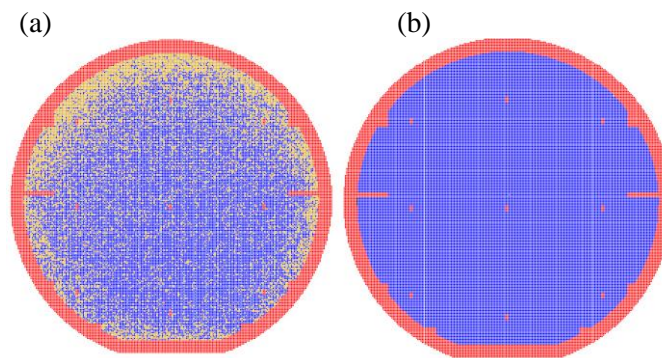


Fig. 4. Comparison of wafer maps for wafers with P+ implantation screen oxide etching time, a) 26 s, b) 16 s. (Yellow colour denotes transistors with $IDSS$ leakage above specification limit, blue colour denotes passing transistors, red colour denotes excluded transistors from edge area of the wafer.)

Conclusion

Investigated N-channel power VD MOSFETs suffered $IDSS$ leakage, which was caused by dislocations in transistors cells. Manufacturing process experiments were performed to suppress the $IDSS$ leakage.

Optimization of high temperature processes consisted of slow down of wafers insertion to and withdrawal from furnace. Slow down from 10 cm/min to 5 cm/min slightly suppressed occurrence of $IDSS$ leakage affected transistors, but the leakage was not eliminated.

Plasma damage of silicon surface during polycrystalline silicon etching and during etching of screen oxide for P+ implantation were assumed as potential root cause of dislocation occurrence.

Etching compound for polycrystalline silicon etching was changed from SF_6 to HBr . Etching of polycrystalline silicon in HBr based environment changed pattern on the wafer from edge ring to continuous coverage of $IDSS$ leakage affected transistors across the wafer. Occurrence of transistors with $IDSS$ leakage was not suppressed by this change.

The $IDSS$ leakage in power VD MOSFETs was completely eliminated by 5 s shortened plasma etching time of P+ implantation screen oxide. (Compound for P+ screen oxide plasma etching is CF_4 .) On the contrary, experiment with 5 s longer etching time dramatically increased number of transistors

with IDSS leakage on a wafer. The IDSS leakage was caused by improper conditions of P+ implantation screen oxide etching. from 21 s to 16 s.

References

- [1] C.Y. Nakakura, P. Tangyonyong and M.L. Anderson, "Scanning capacitance microscopy, Applications in failure analysis, active device imaging, and radiation effects," in *Scanning Probe Microscopy, Electrical and Electrochemical Phenomena at the Nanoscale*, S. Kalinin and A. Gruverman, Eds. New York: Springer, 2007, pp. 639-641. DOI: [10.1007/978-0-387-28668-6](https://doi.org/10.1007/978-0-387-28668-6)
- [2] S. Mil'shtein, "Dislocations in Microelectronics," *phys. stat. sol. (a)*, Vol. 171, no. 1, pp. 371-376, Jan. 1999. DOI: [10.1002/\(SICD\)1521-396X\(199901\)171:1<371::AID-PSSA371>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICD)1521-396X(199901)171:1<371::AID-PSSA371>3.0.CO;2-Y)
- [3] F. Shimura, "Grown-In and Process-Induced Defects," in *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, San Diego, CA: Academic Press, 1989, pp. 343-344. DOI: [10.1016/B978-0-12-640045-8.50011-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-640045-8.50011-2)
- [4] P.J. Timans, G. Xing, J. Cibere, S. Hamm and S. McCoy, "Millisecond annealing for semiconductor device application," in *Subsecond Annealing of Advanced Materials: Annealing by Lasers, Flash Lamps and Swift Heavy Ions*, W. Skorupa and H. Schmidt, Eds. Cham, Switzerland: Springer, 2014, pp. 258-262. DOI: [10.1007/978-3-319-03131-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-03131-6)
- [5] R. H. Nilson and S. K. Griffiths, "Eliminating Silicon Crystal Defects Induced by Thermal and Gravitational Stress," in *Defects in silicon III*, T. Abe, W.M. Bullis, S. Kobayashi, W. Lin and P. Wagner, Eds. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1999, pp. 119-132.
- [6] I. Matsuba and K. Mokuya, "Processing and Semiconductor Thermoelastic Behaviour," in *The Mechanical Properties of Semiconductors*, K.T. Faber and K. Malloy, Eds. San Diego, CA: Academic Press, 1992, pp. 339-342. DOI: [10.1016/S0080-8784\(08\)62520-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)62520-X)
- [7] P. Xin, "Stress Analysis of Large Diameter Silicon Wafers Under Thermal Processing," in *Semiconductor silicon 1998*, H.R. Huff, U. Gösele and H. Tsuya, Eds. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1998, pp. 660-670.
- [8] M. Weling and C. Gabriel, "Oxide Etch Induced Silicon Damage Evaluation Using Minority Carrier Lifetime," in *Diagnostic techniques for semiconductor materials and devices 1994*, D.K. Schroeder, J.L. Benton and P. Rai-Choudhury, Eds. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1994, pp. 143-150.
- [9] B. El-Kareh, "Plasma damage," in *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*, New York: Springer, 1995, pp. 335-337. DOI [10.1007/978-1-4615-2209-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2209-6)
- [10] M. Yang and K. Nakata, "Silicon Damage Mechanism in Oxide Etch," in *Plasma processing VII*, G.S. Mathad, D. Misra, K.B. Sundaram, Eds. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1998, pp. 29-35.

Acknowledgment

I would like to thank all colleagues from ON Semiconductor company, Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic for everyday learning and mentoring during my research. I would like to thank also whole team of Solid State Engineering department, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague for continuous support in the course of my doctoral study.

Čas	14.9. (po)	15.9. (út)	16.9. (st)	17.9. (čt)	18.9. (pá)			
7:30-9:00		Snídaně	Snídaně	Snídaně	Snídaně			
9:00-9:10		Kolenko	Historie FJFI ČVUT Kraus	Richter	Levinský			
9:10-9:20		Stránský		(9:45)	Hirschner			
9:20-9:30						Stráník		
9:30-9:40		Dragounová						
9:40-9:50				Švecová				
9:50-10:00		Veřtát		Coffee break	Coffee break	Coffee break		
10:00-10:10		Coffee break				Zíková		
10:10-10:20				Coffee break	Svoboda			
10:20-10:30		Dráb				Dudr	Pfleger	Galle
10:30-10:40				Coffee break	Kopecký			
10:40-10:50		Fojtíková	Oběd			Neugebauer	Slovo závěrem Kalvoda	
10:50-11:00				Koubský	Oběd			Oběd
11:00-11:10		Focení	Oběd			Oběd		
11:10-11:20				Oběd	Oběd		Oběd	
11:20-11:30		Oběd	Oběd			Oběd		
11:30-11:40				Oběd	Oběd		Oběd	
11:40-11:50		Oběd	Oběd			Oběd		
11:50-12:00				Oběd	Oběd		Oběd	
12:00-12:10		Oběd	Oběd			Oběd		
12:10-12:20				Oběd	Oběd		Oběd	
12:20-12:30		Oběd	Oběd			Oběd		
12:30-12:40				Oběd	Oběd		Oběd	
12:40-12:50		Oběd	Oběd			Oběd		
12:50-13:00				Oběd	Oběd		Oběd	
13:00-13:10		Oběd	Oběd			Oběd		
13:10-13:20				Oběd	Oběd		Oběd	
13:20-13:30		Oběd	Oběd			Oběd		
13:30-13:40				Oběd	Oběd		Oběd	
13:40-13:50		Oběd	Oběd			Oběd		
13:50-14:00				Oběd	Oběd		Oběd	
14:00-14:10	Oběd	Oběd	Oběd					
14:10-14:20				Oběd	Oběd	Oběd		
14:20-14:30	Oběd	Oběd	Oběd					
14:30-14:40				Oběd	Oběd	Oběd		
14:40-14:50	Oběd	Oběd	Oběd					
14:50-15:00				Oběd	Oběd	Oběd		
15:00-15:10	Oběd	Oběd	Oběd					
15:10-15:20				Oběd	Oběd	Oběd		
15:20-15:30	Oběd	Oběd	Oběd					
15:30-16:00				Oběd	Oběd	Oběd		
16:00-16:45	Oběd	Oběd	Oběd					
...				Oběd	Oběd	Oběd		
17:00-17:10	Zahájení (Kalvoda)	Exkurze ÚSTAV NANOBIOLOGIE A STRUKTURNÍ BIOLOGIE CVGZ	Kalvoda					
17:10-17:20	Kučeráková							
17:20-17:30	Čapek							
17:30-17:40								
17:40-17:50	Trojan							
17:50-18:00								
18:00-18:10	Trojan							
18:10-18:20								
19:00	Večeře			Večeře	Večeře	Večeře		

Chairmani:

	Kalvoda	Zíková	Dragounová	Fojtíková	Čapek
	Kučeráková	Kalvoda	Koubský	Trojan	Svoboda
	Levinský				

Obsah	
Studium přednostní orientace mylonitizovaného metagabra pomocí neutronové difrakce (M. Kučeráková)	5
Residual stress analysis into each phase of turning duplex steel and their influence on service life of rotary and dynamically loaded components (J. Čapek)	11
Strukturní charakteristiky svarů vytvořených pokročilými technologiemi (K. Trojan)	16
Zanedbávaný parametr difrakčního experimentu: expoziční čas (J. Stránský)	22
Krystalová struktura Bilirubin oxidázy z <i>Myrothecium verrucaria</i> s ligandem v aktivním místě (L. Švecová)	28
Diffraction profile fitting in MS Excel (P. Veřtát)	33
Study of Cross-linked Poly(dimethylsiloxane) Properties (J. Fojtíková)	37
Simulation of radiolytic stability of ether group in diglycolamide ligands (T. Koubský)	43
Study of nitinol wires using X-ray diffraction and optical methods (M. Dudr)	47
Magnetic domains under mechanical stress in single crystal Ni-Mn-Ga (V. Kopecký)	53
Deposition of thin films by Ion Jet deposition (J. Skočdopole)	59
Thermoelectric Characterization of Natural Tetrahedrites-Tennantites of Various Origins (P. Levinský)	65
Spin Seebeck Effect (J. Hirschner)	71
Luminescence center příměsového atomu křemíku a uhlíkové vakance v CVD diamantových vrstvách (K. Dragounová)	76
Yellow luminescence band in nitride based semiconductors (M. Zíková)	82
Epitaxní růst antiferomagnetického polovodiče LiMnAs na substrátech InAs a GaAs (Š. Svoboda)	87
Suppression of Dislocations Induced Drain to Source Leakage Current in Power VD MOSFET Structures (J. Galle)	93

Autor: J. Aubrecht, K. Dragounová, J. Fojtíková, L. Kalvoda, M. Kučeráková
Název díla: Sborník příspěvků 5. 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: 100. Vydání první. 2015