

Šestá studentská vědecká konference fyziky pevných látek



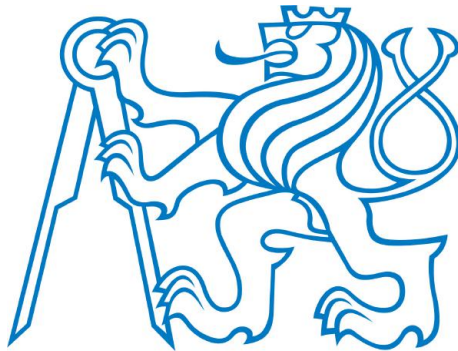
27.6. – 1.7. 2016
Sedliště

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

ISBN 978-80-01-06072-8

Děkujeme sponzorům!

Hlavní sponzor:



Vážený a milý čtenáři.

V rukou držíš sborník studentských příspěvků šesté **Studentské vědecké konference fyziky pevných látek (SVK FPL 6)** každoročně pořádané Katedrou inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze s podporou Studentského grantového systému.

Šestým ročníkem konference jsme zahájili druhou „pětiletku“, přičemž již počtvrté došlo ke změně místa konání: letošním útočištěm SVK FPL byl penzion Zahrádka v obci Sedliště, vzdálený ca 5 km od Nepomuku. (Pro poučení mladších a osvěžení paměti starších si dovoluji uvést předchozí místa: Tetřeví boudy, Dvorská bouda, penzion Kamínek.) Po loňském zářijovém ročníku jsme se opět vrátili k osvědčenému termínu na přelomu června a července.

Na letošní SVK FPL 6 bylo presentováno celkem 31 příspěvků (19 studentských, 12 lektorských). Kromě toho proběhl i krátký workshop věnovaný úvodu do texturního SW MTEX moderovaný Bc. Martinem Dudrem. Příspěvky pokryly pestré spektrum námětů zahrnujících fyziku biomateriálů, polymerů, termoelektrik, kovových slitin a funkčních materiálů a dále rozmanité metody experimentální a teoretické charakterizace jejich krystalové struktury, mechanických, optických, elektrických a magnetických vlastností. Formální i věcná stránka přednesených příspěvků byla na vysoké úrovni, která je již pro naši SVK tradicí. Toto konstatování je zvláště cenné ve vztahu k příspěvkům studentů nižších ročníků, kteří na SVK FPL načerpávají cenné zkušenosti z příkladu svých starších kolegů i diskuzí, které presentace doprovázejí. Plné texty nejlepších vybraných příspěvků SVK FPL 6 budou publikovány v recenzovaném časopise Acta Polytechnica CTU Proceedings.

Zvolené místo konání konference též umožnilo realizovat významnou vzpomínkovou akci. Městečko Nepomuk v Plzeňském kraji je nejen rodištěm sv. Jana Nepomuckého, ale též místem posledního odpočinku profesorky Adély Kochanovské, významné osobnosti v historii české vědy i naší katedry (v čele katedry stála v letech 1968-1973) a prvé ženy, která dosáhla profesorského titulu na ČVUT v Praze. V rámci volného středečního půldne podnikli účastníci konference pouť k hrobu paní profesorky a uctili její památku položením květů a minutou ticha.

Jako každoročně končím své úvodní slovo poděkováním a pozváním. Děkuji všem členům organizačního výboru: Katce Dragounové, Jarce Fojtíkové, Honzovi Aubrechtovi, Martinu Drábovi a Tomáši Koubskému za perfektní zabezpečení průběhu konference, všem účastníkům z řad lektorů i studentů za čas, který věnovali přípravě svých zajímavých a inspirujících příspěvků a dovoluji si všechny srdečně pozvat na SVK FPL 7 v roce 2017! ©

Za kolektiv organizátorů

Ladislav Kalvoda, vedoucí KIPL FJFI ČVUT v Praze

Optimalizace parametrů zpracování difrakčních dat oxidázy z *Microdochium nivale*

Martin Malý¹, Jarmila Dušková², Lars Henrik Østergaard³, Jan Stránský^{1,2},
Leona Švecová^{1,2}, Petr Kolenko^{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, Česká republika

²Biotechnologický ústav AV ČR, v. v. i., BIOCEV, Průmyslová 595, 252 50, Vestec, Česká republika

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

Abstrakt

Microdochium nivale je plíseň napadající trávníky. Její karbohydrátová oxidáza má uplatnění v různých průmyslových odvětvích. Krystaly tohoto enzymu byly podrobeny difrakčnímu experimentu na synchrotronu Petra III. Naměřené snímky obsahovaly rozštěpené reflexe. Bylo pozorováno radiační poškození krystalu. Optimální zpracování dat bylo provedeno pomocí softwaru XDS při rozlišení 2,0 Å.

Klíčová slova: Rentgenová strukturní analýza; Difrakce; Radiační poškození.

Úvod

Karbohydrátové oxidázy jsou skupina enzymů katalyzujících oxidaci primárních či sekundárních alkoholů za současné redukce molekulárního kyslíku na peroxid vodíku. Jedná se o flavoenzymy nebo metaloenzymy. Tyto enzymy mají velký potenciál pro využití v biotechnologiích. Jejich navrhované nebo již uskutečněné aplikace jsou například výroba aditiv pro potravinářský a papírenský průmysl, konstrukce biosenzorů na krevní cukr a biosyntéza funkčních chirálních molekul ve farmakologii [1].

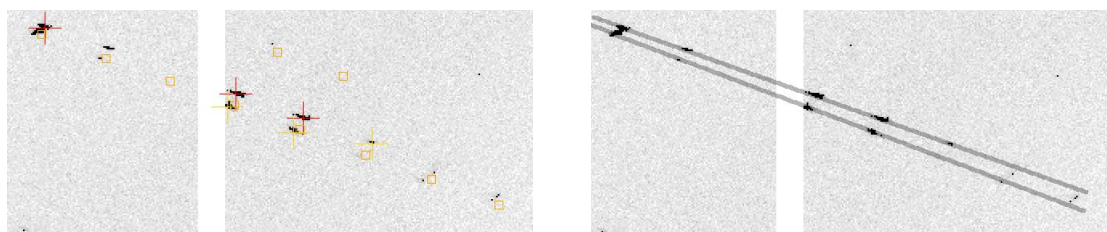
Oxidáza z *Microdochium nivale* (*MnCO*) je glykosylovaný flavoenzym tvořený řetězcem 473 aminokyselin s celkovou relativní molekulovou hmotností okolo 60 kDa s izoelektrickým bodem 9,0. Její nejvíce preferované substráty jsou disacharidy, např. celobióza a laktóza. Prostetická skupina flavinadenin dinukleotid (FAD) je navázána dvěma kovalentními vazbami na reziduích His70 a Cys132. Databáze proteinových struktur PDB [2] obsahuje strukturu *MnCO* (PDB kód 3RJ8) a strukturu komplexu *MnCO* s inhibitorem ABL (PDB kód 3RJA) [3]. Pro plné pochopení funkce tohoto enzymu jsou však potřebná další data odhalující mechanismus vazby ligandů do aktivního místa enzymu.

Experiment

MnCO byla krystalizována metodou visící kapky. Protein o koncentraci 20 mg/ml byl rozpuštěn v pufru obsahujícím 10 mM Tris-HCl, pH 7,5. Krystalizační kapky vznikly smícháním 1 μ l proteinu a 1 μ l rezervoáru o celkovém objemu 1 ml o složení 0,01 M ZnSO₄, 12 % (v/v) PEG550 MME, 0,1 M MES pH 6,5. Krystalizační destičky byly uchovávány při teplotě 298 K. Před měřením byly krystaly namočený do roztoku rezervoáru s přidáním ligandem a poté rychle zmrazeny v kapalném dusíku. Krystaly byly exponovány na synchrotronu Petra III v Hamburku (měřicí stanoviště P 13) zářením o vlnové délce $\lambda = 0,9201$ Å.



Obrázek 1: Difrakční snímek krystalu $MnCO$ pořízený na synchrotronu Petra III (měřicí stanoviště P13) v Hamburku. Snímek zobrazen pomocí programu iMOSFLM [4].



Obrázek 2: Vlevo je ukázána rozštěpená řada reflexí na snímku 3 proložená přímkou. Vpravo je znázorněno označení reflexí programem iMOSFLM [4] (červený kříž značí silné pozorované reflexe použité pro indexaci, žlutý kříž značí slabé pozorované reflexe nepoužité pro indexaci a čtverce znázorňují předpokládanou polohu dalších reflexí).

Vzdálenost vzorku od detektoru byla 419,67 mm. Bylo naměřeno 2 000 snímků rotační metodou, každý při rotaci o úhel $\Delta\phi = 0,1^\circ$, celkem tedy byla provedena rotace o úhel 200° . Jeden z difrakčních snímků je pro ilustraci přeložen na obrázku 1.

Reflexe byly při vizuální inspekci spatřeny při rozlišení $2,25 \text{ \AA}$. Na snímcích byly pozorovány řady rozštěpených reflexí, viz obr. 2. Vzorek je tedy tvořen dvěma krystaly, které pravděpodobně vznikly naštěpením jednoho.

Výsledky a diskuze

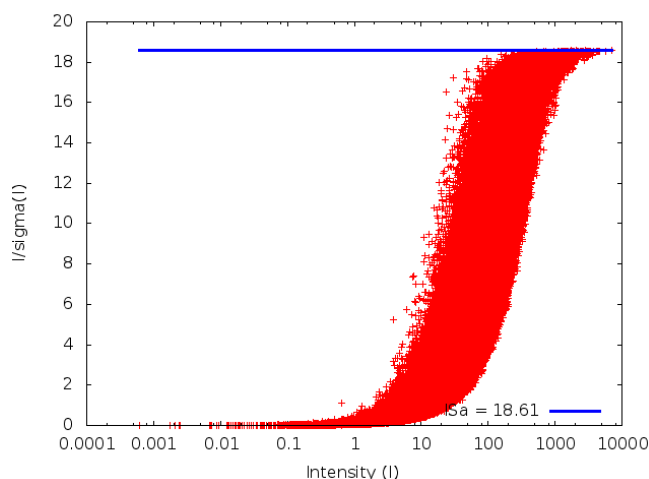
Difrakční data byla zpracována pomocí programu XDS [5]. Prostorová grupa krystalu byla ve shodě s předchozími strukturami stanovena jako $C 1 2 1$ [3]. V průběhu měření docházelo k radiačnímu poškození krystalu a data z konce měření jsou zatížena znatelnou chybou. Pro výsledné zpracování bylo vybráno pouze prvních 1 550 snímků. Výsledné rozlišení difrakčních dat je $2,0 \text{ \AA}$. Souhrn charakteristik zpracování difrakčních dat je uveden v Tabulce 1.

Tabulka 1: Statistické výsledky zpracování difrakčních snímků pomocí XDS. Hodnoty v závorkách odpovídají hodnotám ve slupce s nejvyšším rozlišením.

| | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| Použité snímky | 1–1 550 |
| Difrakční limit [Å] | 50,00–2,00 (2,12–2,00) |
| Prostorová grupa | $C 1 2 1$ |
| | $a = 132,77$ |
| | $b = 56,99$ |
| Parametry elem. buňky [Å] | $c = 86,88$ |
| | $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ |
| | $\beta = 95,66^\circ$ |
| Počet reflexí | 118 941 (17 525) |
| Počet nezávislých reflexí | 42 072 (6 477) |
| Kompletnost [%] | 95 (91) |
| Redundance | 2,8 (2,7) |
| Mozaicita [°] | 0,3 |
| $CC_{1/2}$ | 0,995 (0,571) |
| R_{meas} | 0,113 (0,898) |
| R_{merge} | 0,093 (0,738) |
| Wilsonův B-faktor [Å ²] | 36 |
| I/σ | 9,0 (2,0) |

Analýza expozice dat

Difrakční data byla podrobena analýze distribuce intenzit pomocí skriptu *IIs.py* [6]. Tento nástroj používá software XDS a umožňuje odhadnout optimálnost zvolené expozice vzhledem k dosažitelným hodnotám I/σ . Přexponovaná data se vyznačují velkým množstvím intenzivních reflexí s hodnotou I/σ velice blízké limitní hodnotě ISa . Naopak u podexponovaných dat se hodnoty I/σ intenzivních reflexí k ISa neblíží.



Obrázek 3: Graf závislosti poměru difrakční intenzity k chybě měření I/σ na intenzitě I . Limitní hodnota ISa je znázorněna modře.

Reflexe s vysokými intenzitami tohoto měření se hodnotami I/σ ve spoustě případů blíží limitní hodnotě ISa . Krystal tedy nebyl při měření podexponován. Takových reflexí však není výrazně dominantní množství, takže krystal nebyl při měření ani přexponován. To značí, že čas expozice byl nastaven optimálně. Delší expozice by nevedla k vyšším hodnotám I/σ a navíc by se stále více projevovало nežádoucí radiační poškození krystalu. Graf závislosti poměru difrakční intenzity k chybě měření I/σ na intenzitě I pro zde zpracovávaná data je uveden na Obrázku 3.

XSCALE – interpolace dat

Jelikož docházelo k radiačnímu poškození krystalu v průběhu měření, byla učiněna korekce dat vzhledem k tomuto vlivu. Pomocí programu XSCALE [5] byla provedena interpolace dat k hypotetické nulové absorbované dávce záření při doporučeném snímku 350 [7]. Vylepšení indikátorů kvality dat pomocí této interpolace je uvedeno v Tabulce 2.

Tabulka 2: Porovnání statistik indikátorů kvality optimalizovaného zpracování dat provedeného programem XDS a jeho dodatečné interpolace pomocí programu XSCALE. Použitý difrakční limit je 50–2 Å. Hodnoty v závorkách odpovídají hodnotám ve slupce s nejvyšším rozlišením (2,12–2,00 Å).

| Software | XDS | | XDS & XSCALE | |
|-------------|-------|---------|--------------|---------|
| $CC_{1/2}$ | 0,995 | (0,571) | 0,996 | (0,613) |
| R_{meas} | 0,113 | (0,898) | 0,099 | (0,847) |
| R_{merge} | 0,093 | (0,738) | 0,082 | (0,697) |
| I/σ | 9,0 | (2,0) | 11,3 | (2,4) |

Tabulka 3: Porovnání statistik indikátorů kvality optimalizovaného zpracování dat provedeného programem XDS a jeho dodatečné interpolace pomocí programu XSCALE. Použitý difrakční limit je 50–2 Å. Hodnoty v závorkách odpovídají hodnotám ve slupce s nejvyšším rozlišením (2,12–2,00 Å).

| Software | XDS | | XDS & XSCALE | |
|-------------|-------|---------|--------------|---------|
| $CC_{1/2}$ | 0,995 | (0,571) | 0,996 | (0,613) |
| R_{meas} | 0,113 | (0,898) | 0,099 | (0,847) |
| R_{merge} | 0,093 | (0,738) | 0,082 | (0,697) |
| I/σ | 9,0 | (2,0) | 11,3 | (2,4) |

Závěr

Difrakční data karbohydrátové oxidázy z *Microdochium nivale* s ligandem byla naměřena a zpracována s rozlišením 2 Å. Během měření docházelo k radiačnímu poškození krystalu. Korekce dat pro zohlednění tohoto vlivu byla provedena metodou interpolace na nulovou dávku. Zpětná analýza distribuce intenzit měřených reflexí ukázala, že radiační poškození nešlo před experimentem relevantně odhadnout. Zpracovaná data budou použita pro řešení struktury oxidázy a vyhodnocení interakce enzymu s ligandem.

Reference

- [1] F. Xu, E. J. Golightly, C. C. Fuglsang, P. Schneider, K. R. Duke, L. Lam, S. Christensen, K. M. Brown, C. T. Jørgensen, S. H. Brown. A novel carbohydrate:acceptor oxidoreductase from *Microdochium nivale*. *Eur. J. Biochem.* **268**: 1136-1142, 2001.
- [2] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research* **28**: 235-242, 2000.
- [3] J. Dušková, J. Dohnálek, T. Skálová, L. H. Østergaard, C. C. Fuglsang, P. Kolenko, A. Štěpánková, J. Hašek. Crystallization of carbohydrate oxidase from *Microdochium nivale*. *Acta Cryst.* **F65**: 638-640, 2009.
- [4] T. G. G. Battye, L. Kontogiannis, O. Johnson, H. R. Powell, A. G. W. Leslie. IMosflm: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM. *Acta Cryst.* **D67**: 271-281, 2011.
- [5] W. Kabsch: XDS. *Acta Cryst.* **D66**: 125-132, 2010.
- [6] J. Stránský, J. Dohnálek. Zanedbávaný parametr difrakčního experimentu: expoziční čas. *Sborník příspěvků 5. studentské vědecké konference fyziky pevných látek*. ČVUT v Praze, Praha, 22-27, 2015. ISBN 978-80-01-05842-8.
- [7] K. Diederichs, M. Junk. Post-processing intensity measurements at favourable dose values. *J. Appl. Cryst.* **42**: 48-57, 2009.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou ČVUT (projekt SGS16/246/OHK4/3T/14), Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekty NPUII - LQ1604, LM2015043 a LG14009), ERDF (projekt BIOCEV - CZ.1.05/1.1.00/02.0109) a institucionální podporou BTÚ AV ČR, v.v.i. (RVO: 86652036).

Analýza vlivu expozice na difrakční data a model struktury proteinu

Jan Stránský^{1,2}, Leona Švecová^{1,2}, Petr Kolenko^{1,2}, Jan Dohnálek²

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

²Biotechnologický ústav, Akademie věd České republiky, v. v. i.
jan.stransky@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Expoziční čas je důležitým parametrem pro úspěšné řešení, upřesnění a analýzu struktur bílkovin. Vysoká expozice způsobuje radiální poškození, nízká pak snižuje rozlišení difrakčních dat, rozmývá detaily v mapách elektronové hustoty a v některých případech může úplně znemožnit řešení fázového problému experimentálními metodami. V příspěvku z minulého roku bylo ukázáno, že graf závislosti poměru intenzity a chyby měření intenzity na intenzitě může být pomocným nástrojem při určování správné expozice již před sběrem kompletních difrakčních dat. V této případové studii je ukázán vliv různých expozičních časů na difrakční data a kvalitu krystalové struktury bílkoviny.

Klíčová slova: Proteinová krystalografie; Expozice; Radiální poškození; Zpracování dat.

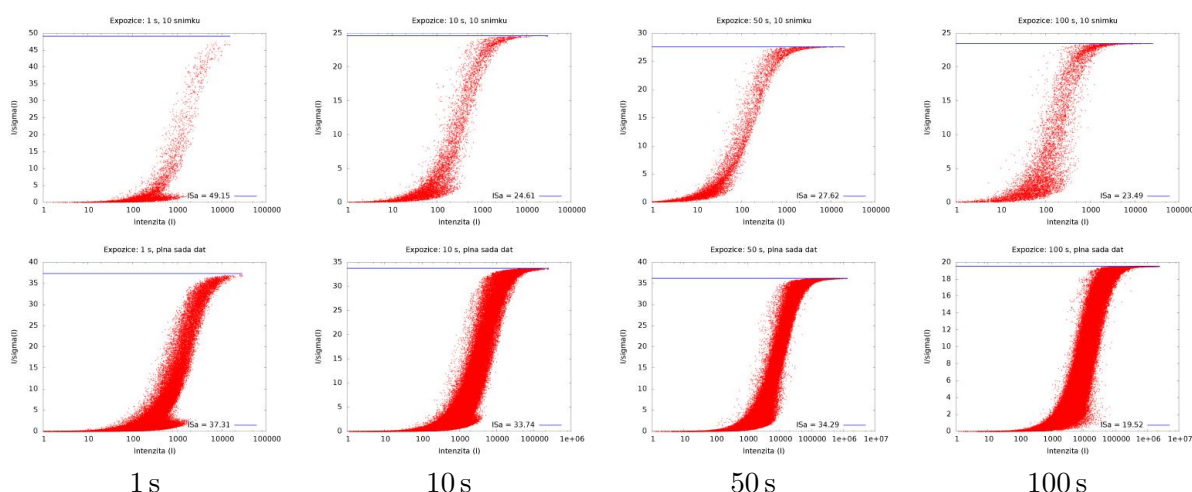
Úvod

Expozice je důležitý parametr difrakčního experimentu a může rozhodovat o úspěšnosti či neúspěšnosti řešení struktury z naměřených dat. Nové detektory záření však ztěžují odhad optimální expozice na základě vizuální inspekce snímků. Pomocným nástrojem pro odhad expozice může být graf závislosti $I/\sigma(I)$ na I [1] a byl proto vyvinutý skript pro rychlé vykreslení tohoto grafu [2]. Správnost expozice lze pak odhadovat na základě rozložení hodnot $I/\sigma(I)$ silných reflexí vzhledem k limitní hodnotě ISa [3]. Graf lze vykreslit již pro několik málo snímků, které je zapotřebí nasbírat pro určení strategie měření, a odhad expozice tak lze učinit před měřením kompletní sady difrakčních snímků. Pro porozumění vlivu různých expozičních časů na difrakční data a výsledný model struktury proteinu byla naměřena data s různou expozicí. Dále byla naměřena data pro analýzu vlivu oscilačního úhlu na graf závislosti $I/\sigma(I)$ na I . Vliv tohoto parametru na difrakční data byl analyzován dříve [4].

Metody

Krystalizace

Protein (lysozym) v prášku byl rozpuštěn v demineralizované vodě na koncentraci 100 mg/ml. Krystalizační experiment byl připraven krystalizačním robotem Gryphon (Art Robbins Instruments) do 96 jamkových desek v uspořádání sedící kapky. Pro krystalizaci byla použita sada podmínek Morpheus (Molecular Dimensions). Objem rezervoáru byl 70 μ l, kapky byly složeny ze směsi roztoku proteinu a krystalizačního roztoku v poměrech 2:1, 1:1 a 1:2 při



Obrázek 1: Grafy závislosti $I/\sigma(I)$ na I pro vybrané dílčí měření. V prvním řádku data pro prvních 10 snímků (7°), v druhém řádku pro kompletní sadu difrakčních dat dílčího měření. Modrou linií je vyznačena hodnota ISa , limitní hodnota $I/\sigma(I)$ pro velké hodnoty I [3].

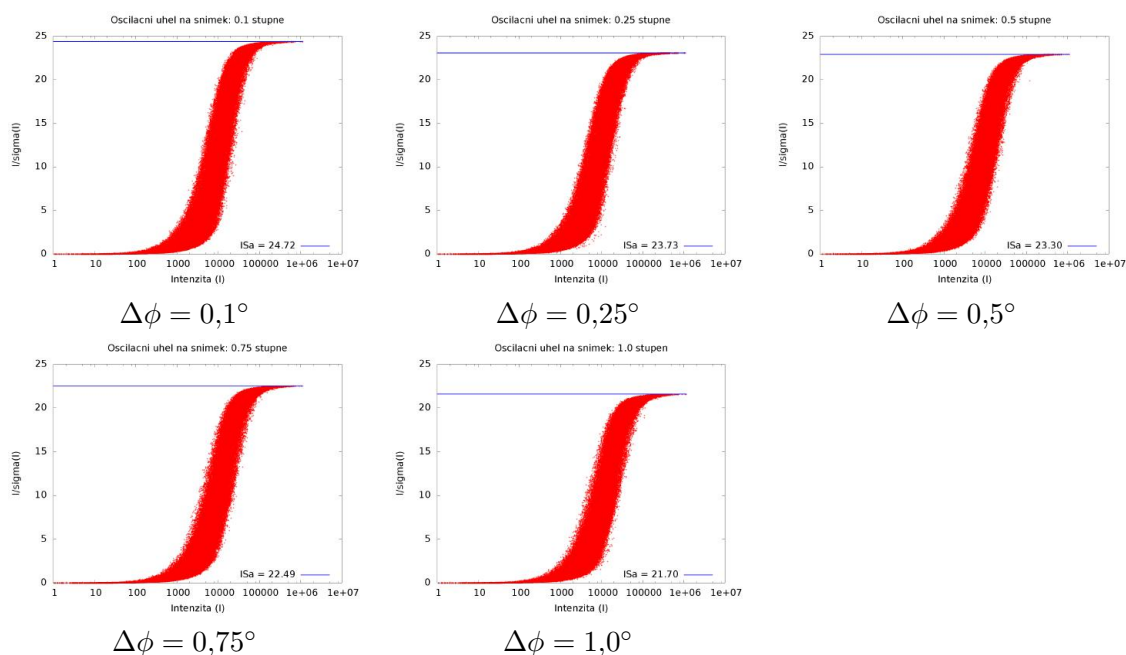
finálním objemu kapek $0,3 \mu\text{l}$. Deska byla následně uložena do krystalizačního hotelu RI-1000 (Formulatrix), kde probíhalo automatické snímkování. Krystal použitý pro difrakční experiment vyrostl v podmínce $0,2 \text{ M}$ mravenčanu sodného, $0,2 \text{ M}$ octanu amonného, $0,2 \text{ M}$ citronanu sodného, $0,2 \text{ M}$ vinnanu sodno-draselného, $0,2 \text{ M}$ šťavelanu sodného, 1 M směsi pufrů Tris a BICINE při $\text{pH } 8,5$, 40% (v/v) 1,2-ethandiol a 20% (w/v) PEG 8000.

Difrakční experiment

Difrakční data byla měřena na difraktometru D8 Venture (Bruker) se čtyřkruhovým goniometrem, zdrojem záření MetalJet (Excillum) a detektorem Photon 2 (Bruker). Data byla měřena při teplotě 100 K . Pro sběr kompletních dat byla zapotřebí 4 měření s různým nastavením goniometru a rotační osou ω , celkem 739° při oscilaci $0,7^\circ$ na snímek v bezzávěrkovém režimu. Kompletní data byla naměřena pro expoziční časy 1 s , 10 s , 50 s a 100 s . Na jiném krystalu byla naměřena data s rotační osou ϕ s oscilačními úhly na jeden snímek $0,1^\circ$, $0,25^\circ$, $0,5^\circ$, $0,75^\circ$ a $1,0^\circ$ při konstantní expozici 10 s na 1° rotace.

Zpracování difrakčních dat a řešení struktury

Difrakční data byla zpracována programem *XDS* [5] prostřednictvím nástroje *xds kappa*. Jednotlivé sady difrakčních dat byly seškálovány dohromady programem *XSCALE* [5]. Byla zvolena prostorová grupa $P4_32_12$ s mřížkovými parametry $a = b = 77,0 \text{ \AA}$, $c = 38,3 \text{ \AA}$. Fázový problém byl vyřešen metodou SAD programy *SHELXC/D/E* [6] na sadě dat, která vznikla spojením všech naměřených snímků. Ruční stavění modelu molekuly v programu *COOT* [7] a upřesňování v reciprokém prostoru programem *REFMAC5* [8] bylo provedeno oproti datům naměřených při expozici 50 s . Na finálním modelu pak bylo provedeno upřesnění v programu *REFMAC5* oproti datům naměřených s expozicemi 1 s , 10 s a 100 s . Při finálním kroku upřesňování v reciprokém prostoru byly použity anisotropní B-faktory.



Obrázek 2: Grafy závislosti $I/\sigma(I)$ na I pro různé oscilační úhly jednoho snímku ($\Delta\phi$) při stejné expozici na 1° měření. Grafy jsou vykresleny pro kompletní dílčí měření. Modrou linií je vyznačena hodnota ISa , limitní hodnota $I/\sigma(I)$ pro velké hodnoty I [3].

Výsledky a diskuze

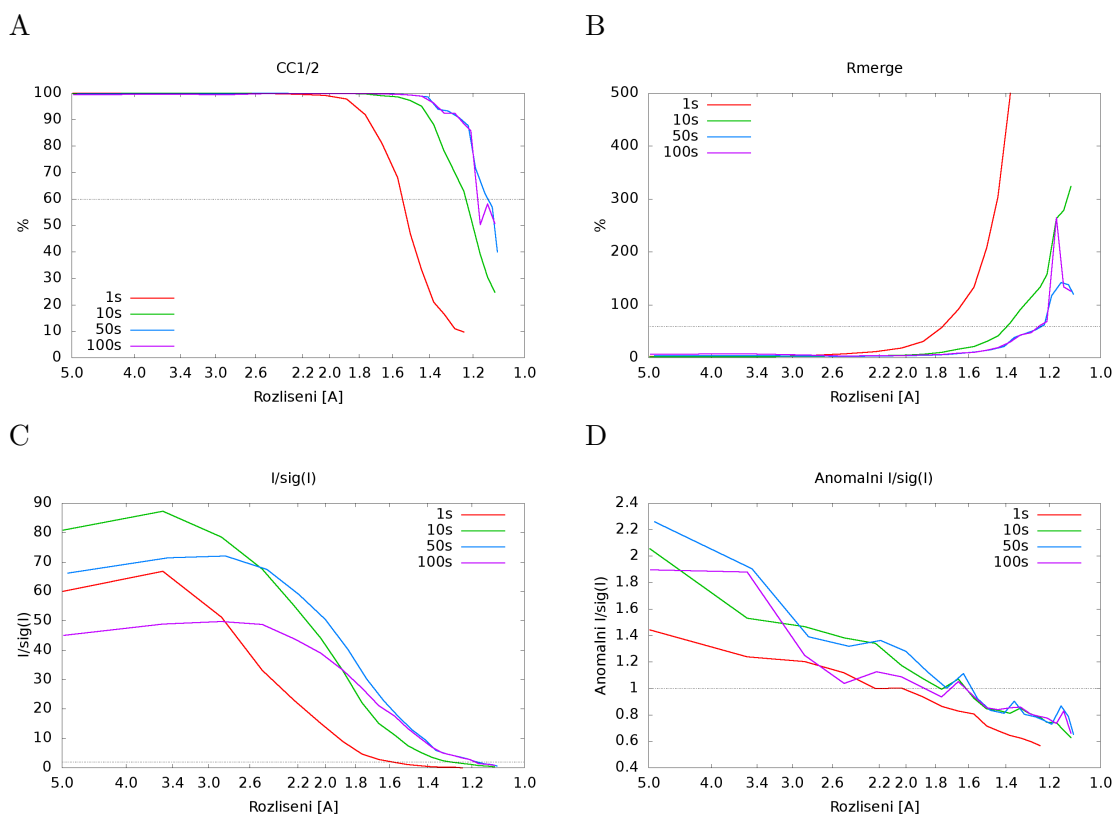
Grafy závislosti $I/\sigma(I)$ na I

Pro všechny změřené dílčí sady difrakčních dat byly vykresleny grafy závislosti $I/\sigma(I)$ na I . Pro kompletní data (spojená ze 4 dílčích měření) není možné graf vykreslit, protože chybový model a výpočet $\sigma(I)$ je prováděn při zpracování dílčích měření. Pro vybranou geometrii (tzn. měření se stejným nastavením goniometru, ale různé expozice) jsou grafy zobrazeny na Obrázku 1, společně s grafy vytvořenými pro data z prvních 10 snímků (7° rotace podle ω). V grafech pro expozici 1 s se téměř žádné reflexe nepřibližují limitní hodnotě ISa , pro expozici 10 s už se některé reflexe této limitě blíží. Pro hodnoty 50 s a 100 s je poblíž limitní hodnoty již velké množství reflexí, se zvyšující se expozicí pak přibývá reflexí, které i přes zvyšující se intenzitu I nezvyšují $I/\sigma(I)$ a tedy nepřinášejí nové informace. Při porovnání grafů pro prvních 10 snímků a pro celé dílčí měření se ukazuje, že celkový charakter grafu se zachovává.

Pro různé volby oscilačního úhlu při zachovávající se expozici na 1° se graf závislosti $I/\sigma(I)$ na I nemění (Obrázek 2).

Statistiky difrakčních dat a parametry struktury.

Kritériem pro stanovení difrakčního limitu dat použitých pro škálování byl korelační faktor mezi polovičními sadami ($CC_{1/2}$) v nejvyšší slupce dosahující hodnoty alespoň 0,6. Statistiky jsou uvedeny v Tabulce 1, závislost vybraných statistik na rozlišení je vynesena do Obrázku 3. Statistiky difrakčních dat se zlepšují se zvyšující se expozicí, mezi statistikami



Obrázek 3: Závislost statistik na rozlišení po průměrování difrakčních dat. *A* - korelace polovičních sad ($CC_{1/2}$), *B* - R_{merge} , *C* - $I/\sigma(I)$ a *D* - $I/\sigma(I)$ rozdílů Friedlových párů (anomální signál). Čárkované je vyznačen limit obvykle uznávaný jako parametr důvěryhodných dat.

pro měření při expozičních 50 s a 100 s však již nejsou žádné významné rozdíly; výjimkou jsou hodnoty $I/\sigma(I)$, které se v nízkých rozlišeních při zvyšování expozice nad 10 s snižují. Podobnou závislost lze pozorovat i pro $I/\sigma(I)$ anomálních rozdílů.

Pro smysluplnější porovnání shody modelu struktury s difrakčními daty byly po finálním upřesnění vypočteny strukturní statistiky (R -faktory, odchylky od geometrie, střední B -faktor) i pro rozlišení 1,5 Å, tedy na stejných sadách reflexí. Velký rozdíl mezi R a R_{free} pro expozici 1 s ukazuje, že na těchto datech již není vhodné používat upřesňování anisotropních B -faktorů. Rozdíly v R -faktorech a odchylkách od geometrie jsou mezi měřeními při 10 s, 50 s a 100 s minimální a mohou být způsobeny různým nastavením váhy difrakčních dat při upřesňování. Rozdíly mezi 50 s a 100 s (např. zvyšující se B -faktor) mohou být také způsobeny radiačním poškozením, jelikož měření s expozicí 100 s probíhalo jako poslední.

Závěr

Graf závislosti $I/\sigma(I)$ na I se ukazuje být vhodným pomocníkem při odhadu expoziční doby pro měření difrakčních dat, protože graf je možné vykreslit již pro několik počátečních snímků a jeho charakter je podobný jako graf pro kompletní data. Volba oscilačního úhlu při konstantní expozici na 1° nemá na podobu grafu vliv. Různé expoziční doby pak

Tabulka 1: Statistika zpracování difrakčních dat a parametry struktury

| Expoziční čas Slupka rozlišení | 1 s | | 10 s | | | |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|--------|
| | Celkem | Vnější | Celkem | 1,5 Å | Vnější | |
| Dolní limit rozlišení [Å] | 10,9 | 1,53 | 10,9 | 1,53 | 1,22 | |
| Horní limit rozlišení [Å] | 1,5 | 1,5 | 1,2 | 1,5 | 1,2 | |
| R_{merge} | 0,161 | 2,512 | 0,085 | 0,339 | 1,992 | |
| R_{meas} | 0,170 | 2,659 | 0,090 | 0,359 | 2,149 | |
| R_{pim} | 0,052 | 0,869 | 0,030 | 0,117 | 0,803 | |
| Počet pozorování | 382 820 | 16 479 | 645 979 | 16 454 | 24 513 | |
| Počet nezávislých reflexí | 18 982 | 922 | 36 572 | 925 | 1 767 | |
| Střední $(I)/\sigma(I)$ | 21,7 | 1,2 | 26,9 | 8,5 | 1,4 | |
| CC(1/2) | 0,999 | 0,608 | 0,999 | 0,982 | 0,657 | |
| Kompletnost [%] | 99,7 | 100 | 99,8 | 100 | 100 | |
| Multiplicita | 20,2 | 17,9 | 17,7 | 17,8 | 13,9 | |
| R_{work} | 0,1157 | | 0,1247 | 0,1137 | | |
| R_{free} | 0,1938 | | 0,1716 | 0,1583 | | |
| s. s. o. ¹ vazeb [Å] | 0,0234 | | 0,0223 | 0,0223 | | |
| s. s. o. ¹ úhlů [°] | 1,9769 | | 2,0080 | 2,0079 | | |
| Střední B-faktor [Å ²] | 16,21 | | 13,69 | 13,80 | | |
| Expoziční čas Slupka rozlišení | 50 s | | | 100 s | | |
| | Celkem | 1,5 Å | Vnější | Celkem | 1,5 Å | Vnější |
| Dolní limit rozlišení [Å] | 10,9 | 1,53 | 1,16 | 10,9 | 1,53 | 1,16 |
| Horní limit rozlišení [Å] | 1,14 | 1,5 | 1,14 | 1,14 | 1,5 | 1,14 |
| R_{merge} | 0,069 | 0,167 | 1,906 | 0,080 | 0,157 | 1,842 |
| R_{meas} | 0,074 | 0,177 | 2,091 | 0,085 | 0,166 | 2,023 |
| R_{pim} | 0,025 | 0,059 | 0,853 | 0,029 | 0,055 | 0,831 |
| Počet pozorování | 689 819 | 16 070 | 23 376 | 676 460 | 15 835 | 22 767 |
| Počet nezávislých reflexí | 42 491 | 925 | 2 088 | 42 538 | 924 | 2 082 |
| Střední $(I)/\sigma(I)$ | 27,5 | 17 | 1,4 | 23,2 | 18,1 | 1,5 |
| CC(1/2) | 0,998 | 0,995 | 0,683 | 0,998 | 0,996 | 0,684 |
| Kompletnost (%) | 99,7 | 100 | 99,5 | 99,7 | 100 | 99,3 |
| Multiplicita | 16,2 | 17,4 | 11,2 | 15,9 | 17,1 | 10,9 |
| R_{work} | 0,1327 | 0,1242 | | 0,1355 | 0,1274 | |
| R_{free} | 0,1698 | 0,1616 | | 0,1723 | 0,1649 | |
| s. s. o. ¹ vazeb [Å] | 0,0207 | 0,0207 | | 0,0212 | 0,0212 | |
| s. s. o. ¹ úhlů [°] | 1,9151 | 1,9156 | | 1,9308 | 1,9310 | |
| Střední B-faktor [Å ²] | 13,58 | 13,70 | | 14,21 | 14,32 | |

¹ Střední směrodatná odchylka od ideálních hodnot

mají významný dopad na měřená difrakční data. Testovací případ ukazuje, že se zvyšující se dobou expozice se zvyšuje rozsah použitelného rozlišení a zlepšují se indikátory kvality zpracování dat. Při zvyšování expozice nad určitou hodnotu (zde z 50 s na 100 s na snímek) už k žádnému zlepšení nedochází. Při zvyšování expozice naopak docházelo ke snižování odhadu $I/\sigma(I)$ pro nízké rozlišení, což může být způsobeno i radiačním poškozením, jelikož experiment probíhal na jednom krystalu. Zvyšování expozice nad 10 s také nemělo významný vliv na indikátory shody modelu struktury s měřením. Měření při expozici 1 s je podexponované a z krystalu je možné získat více informací při správném nastavení expozice. Naproti tomu měření při 100 s oproti nižším expozicím již žádné nové informace nepřináší. Rozsah expozic pro optimální měření je široký a konkrétní volba by tedy měla být přizpůsobena i dalším požadavkům s ohledem na radiační poškození a cíle měření.

Reference

- [1] T. Weinert, aj., Fast native-SAD phasing for routine macromolecular structure determination. *Nature Methods* **12**(2): 131–U163, 2015.
- [2] J. Stránský, J. Dohnálek, Zanedbávaný parametr difrakčního experimentu: expoziční čas. V *Sborník příspěvků 5. studentské vědecké konference fyziky pevných látek*, roč. 1, 22–27, ČVUT v Praze, 2015.
- [3] K. Diederichs, Quantifying instrument errors in macromolecular X-ray data sets. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **66**(6): 733–740, 2010.
- [4] M. Mueller, M. Wang, C. Schulze-Briese, Optimal fine φ -slicing for single-photon-counting pixel detectors. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **68**(1): 42–56, 2012.
- [5] W. Kabsch, XDS. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **66**(2): 125–132, 2010.
- [6] G. M. Sheldrick, Experimental phasing with SHELXC/D/E: combining chain tracing with density modification. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **66**(4): 479–485, 2010.
- [7] P. Emsley, aj., Features and development of coot. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **66**: 486–501, 2010.
- [8] G. Murshudov, A. Vagin, E. Dodson, Refinement of macromolecular structures by the maximum-likelihood method. *Acta Crystallographica Section D - Biological Crystallography* **53**(3): 240–255, 1997.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy granty LQ1604 NPU II, LG14009 a CIISB - LM2015043, Evropským fondem regionálního rozvoje č. CZ.1.05/1.1.00/02.0109, institucionální podporou Biotechnologického ústavu AV ČR, v. v. i. RVO: 86652036 a Grantovou agenturou ČVUT č. SGS16/246/OHK4/3T/14. Dále bychom chtěli poděkovat Jiřímu Pavlíčkovi z Centra molekulární struktury, BIOCEV za podporu při přípravě vzorků a měření.

Akustické povrchové vlny jako prostředek k měření elastických konstant

Kristýna Zoubková

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze
zoubkkri@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Teoretická část práce obsahuje matematický popis akustických povrchových vln včetně způsobů řešení. Následuje představení jejich praktického využití pro měření elastických konstant. Jako modelové příklady slouží experimenty, realizované v Laboratoři ultrazvukových metod ÚT AVČR. První z nich zkoumá kubický krystal InP v rovnovážném stavu. Druhý se zabývá monokrystalem multiferoika Fe-Pd, podrobeným ve směru [001] působení vnějšího napětí. V obou z nich byl úspěšně naměřen kompletní tenzor elastických koeficientů dané látky.

Klíčová slova: Elastické koeficienty; Christoffelova rovnice; povrchové vlny; laserově-ultrazvukové metody.

Úvod

Elastické konstanty c_{ijkl} mají podle Hookova zákona

$$\begin{aligned} T_{ij} &= c_{ijkl} S_{kl} \\ i, j, k, l &\in \{1, 2, 3\}, \end{aligned} \quad (1)$$

význam koeficientu úměrnosti mezi tenzorem napětí T_{ij} a tenzorem deformace S_{kl} . Představují proto fundamentální charakteristiku pevných látek. Pro obecné kontinuální anizotropní materiály, ale tvoří tenzor čtvrtého řádu, se kterým se poměrně obtížně pracuje. Pro zjednodušení se zavádí tzv. Voigtova notace, která umožňuje redukovat počet indexů na polovinu. Pro indexaci platí pravidla zanesená v Tabulce 1. Po aplikaci této notace přejde Hookův zákon do kompaktnějšího tvaru

$$\begin{aligned} T_I &= c_{IJ} S_J \\ I, J &\in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Následující část práce se zabývá problematikou ultrazvukového měření elastických koeficientů prostřednictvím akustických povrchových vln.

Tabulka 1: Voigtova notace pro indexaci elastických koeficientů.

| | | | | | | |
|----|----|----|----|--------|--------|--------|
| ij | 11 | 22 | 33 | 23, 32 | 13, 31 | 12, 21 |
| I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

Teorie

Povrchové vlny

Pro popis šíření akustických povrchových vln uvažujme materiál mající volný povrch s vnější normálou \mathbf{m} . Okrajovou podmínku volného povrchu lze matematicky vyjádřit jako

$$T_{ij}m_j = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} m_j = 0. \quad (3)$$

$$i, j, k, l \in \{1, 2, 3\}$$

Z elastodynamické rovnice

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \quad (4)$$

s okrajovou podmínkou (3), lze získat hodnoty vektoru výchylek $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$. Předpokládané řešení je ve tvaru rovinné harmonické vlny

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{U} \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})], \quad (5)$$

kde vlnový vektor $\mathbf{k} \in \mathbb{C}^3$. Aby mohlo být řešení prohlášeno za akustickou povrchovou vlnu, musí mít směr šíření \mathbf{n} kolmý k normále \mathbf{m} a imaginární část vlnového vektoru \mathbf{k} naopak rovnoběžnou s \mathbf{m} . K typickým vlastnostem povrchových vln totiž patří to, že se zvyšující se hloubkou (vzdáleností od povrchu) dochází k exponenciálnímu útlumu výchylek. Dále musí platit, že projekce reálné části \mathbf{k} do volného povrchu je nenulová a rovnoběžná s \mathbf{n} . Pak lze vlnové číslo definovat jako $k = \text{Re}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{n}$.

Po dosazení (5) do (4) je patrné, že až na okrajové podmínky se výsledná nelineární sekulární rovnice neliší od Christoffelovy rovnice

$$(\mathbf{\Gamma} - \rho v_\varphi^2 \mathbf{1}) \mathbf{U} = 0$$

$$\Gamma_{ij} = l_{iK} c_{KLL} l_{Lj} \quad (6)$$

$$K, L \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\},$$

jež slouží k hledání řešení úloh pro klasické objemové vlny. Γ_{ij} se nazývá Christoffelova matice a platí

$$l_{iK} = \begin{pmatrix} l_1 & 0 & 0 & 0 & l_3 & l_2 \\ 0 & l_2 & 0 & l_3 & 0 & l_1 \\ 0 & 0 & l_3 & l_2 & l_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad l_{Lj} = \begin{pmatrix} l_1 & 0 & 0 \\ 0 & l_2 & 0 \\ 0 & 0 & l_3 \\ 0 & l_3 & l_2 \\ l_3 & 0 & l_1 \\ l_2 & l_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

přičemž $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$ má význam jednotkového vektoru.

Výpočet Christoffelovy rovnice

Christoffelova rovnice představuje úlohu na výpočet vlastních čísel ρv_φ^2 a vlastních vektorů \mathbf{U} , řešitelnou sekulární rovnicí

$$\det(\mathbf{\Gamma} - \rho v_\varphi^2 \mathbf{1}) = 0. \quad (8)$$

Obecně je její výsledek možné získat pouze numerickou cestou.

Řešením problému povrchových vln v anizotropních látkách se podrobně zabývali Royer a Dieulesaint v článku [1]. Odvodili, že existuje pouze 16 kombinací krystalografických soustav, do kterých může látka patřit, a konkrétních směrů přípustných pro šíření vlny v této látce, které dají vzniknout povrchové vlně řešitelné analyticky.

Je zřejmé, že pokud mají být akustické povrchové vlny použity jako univerzální prostředek k měření elastických koeficientů, je vhodné nejprve nalézt metodu schopnou řešit daný problém numericky. Jedním z možných přístupů je použití metody konečných prvků (FEM)[2]. Bohužel získat řešení touto cestou zabere mnoho výpočetního času a výstupy budou i tak zatíženy relativně velkou chybou.

Alternativní numerická metoda se nazývá Ritz-Rayleighova. Využívá diskretizaci prostoru funkcí. Hlavní myšlenka této metody spočívá v rozložení vektoru výchylek $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ do fixní ortogonální funkční báze. To umožní transformovat původně nelineární sekulární rovnici na lineární, která je již snadno řešitelná.

Experiment

Elastické konstanty InP

Článek [3] podrobně popisuje průběh experimentu, využívajícího akustické povrchové vlny, jako prostředek k měření elastických konstant kubického krystalu InP. Základem je takzvaná inverzní procedura, která spočívá v minimalizaci funkce

$$F(c_{ijkl}) = \sum_p \left(v_{\varphi_p}^{\text{teor}}(c_{ijkl}) - v_{\varphi_p}^{\text{exp}} \right)^2, \quad (9)$$

kde $v_{\varphi_p}^{\text{exp}}$ udává experimentálně změřenou fázovou rychlost povrchových vln. Funkce $v_{\varphi_p}^{\text{teor}}$ představuje fázovou rychlost jako funkci elastických koeficientů, kterou lze získat provedením takzvané přímé procedury.

Přímá procedura slouží v první řadě k výpočtu fázové rychlosti u materiálů, jejichž elastické koeficienty jsou známé. V tomto případě je ale úkolem koeficienty změřit, použije se proto pouze jejich hrubý odhad \tilde{c}_{ijkl} . Nepřesnost odhadu by neměla minimalizaci $F(c_{ijkl})$ znatelněji ovlivnit.

V přímé proceduře v souladu s Hamiltonovým variačním principem hledáme takovou úhlovou frekvenci povrchových vln ω , aby byla splněna podmínka

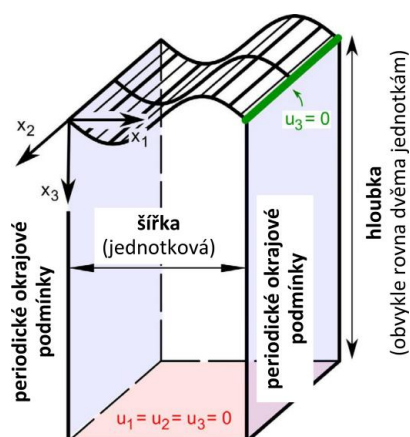
$$\frac{\delta}{\delta \mathbf{u}} \Lambda(\mathbf{u}, \tilde{c}_{ijkl}, \omega) = 0, \quad (10)$$

kde $\Lambda(\mathbf{u}, \tilde{c}_{ijkl}, \omega)$ je Lagrangeovská energie výpočetní domény (viz Obrázek 1).

Aplikací Ritz-Rayleighovy metody je úloha převedena na lineární sekulární rovnici pro vlastní čísla $\omega(\tilde{c}_{ijkl})$. Fázovou rychlost lze poté jednoduše získat ze vzorce

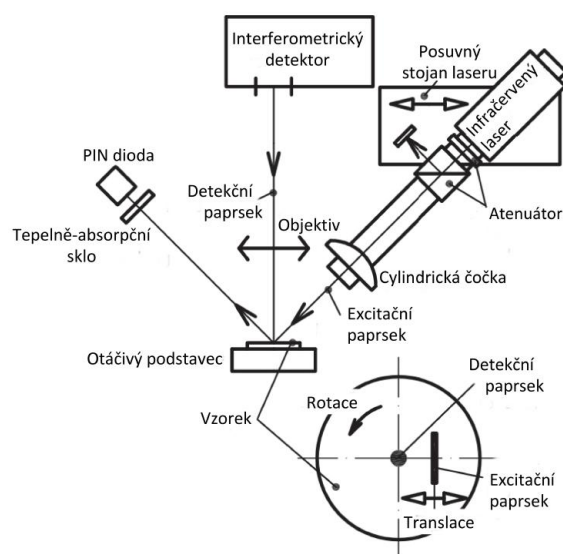
$$v_{\varphi}^{\text{teor}}(\tilde{c}_{ijkl}) = \frac{1}{2\pi} \omega(\tilde{c}_{ijkl}). \quad (11)$$

Za účelem experimentálního zjištění fázové rychlosti $v_{\varphi_p}^{\text{exp}}$ akustických povrchových vln byl krystal InP seříznut tak, aby vznikly dvě přibližně kolmé roviny (volné povrchy). K excitaci akustické vlny byl použit laser, jehož původně bodový průřez paprsku byl



Obrázek 1: Výpočetní doména s okrajovými podmínkami [3].

zfokusován do úsečky cylindrickými čočkami. Další laser byl následně použit k detekci postupující povrchové vlny v několika různých vzdálenostech od zdroje. Měřený vzorek se navíc nacházel na otáčivé platformě, což umožnilo skenování v různých směrech s celkovým rozsahem 180° (viz Obrázek 2). V některých z nich bylo možné naměřit i kvazi-příčné, kvazi-

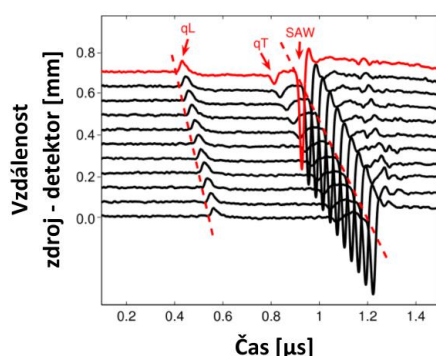


Obrázek 2: Schéma uspořádání experimentu. Horní část představuje pohled na aparaturu shora, spodní část zobrazuje detailně zkoumaný vzorek v bočním pohledu [3].

podélné nebo pseudo-povrchové vlny. Amplituda povrchových vln byla však v porovnání s nimi vždy výrazně vyšší a umožňovala přesné určení fázových rychlostí. Výsledky měření jsou zaznamenány na Obrázku 3.

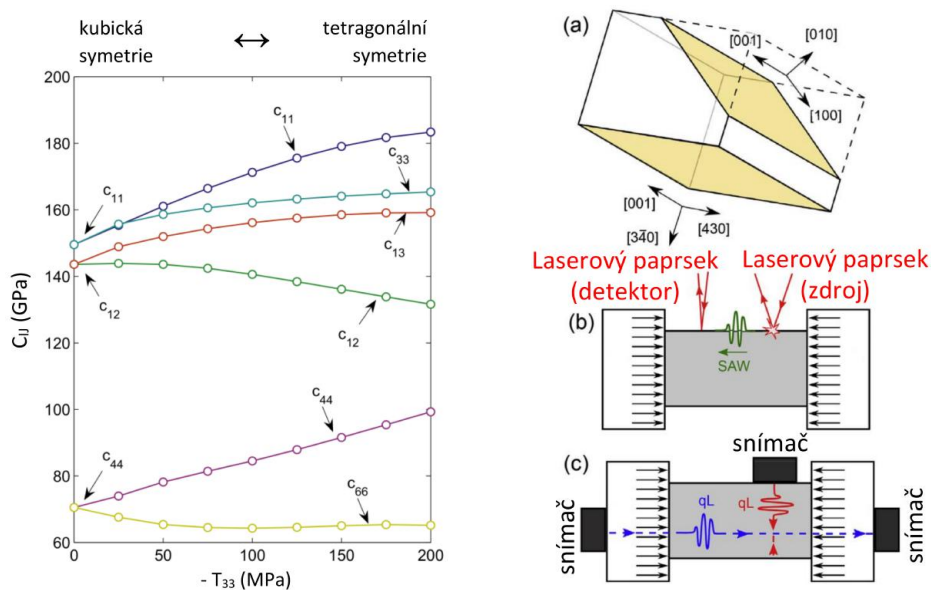
Elastické konstanty FePd pod vnějším napětím

Dalším příkladem využití akustických povrchových vln je měření elastických konstant materiálů, na které působí vnější přiložené napětí. V článku [4] je toto demonstrováno na krys-



Obrázek 3: Příklady vlnových křivek (qL - kvazi-podélné, qT - kvazi-příčné, SAW - akustické povrchové vlny) získaných měření v pevně daném směru, pro 11 různých vzdáleností zdroje od detektoru (naznačeno přerušovanou čarou) [3].

talů slitiny Fe-31,2at.%Pd. Ten byl nejprve ořezán do požadovaného tvaru (viz Obrázek 4(a)) a poté podroben silovému působení ve směru [001] (viz Obrázek 4(b)), spojenému s měřením elastických konstant stejným způsobem jako v předchozí sekci. Článek [3] po-



Obrázek 4: Vlevo: Závislost hodnot elastických konstant Fe-Pd na působícím napětí [4]; Vpravo: (a) geometrie vzorku; (b) experimentální uspořádání pro měření SAW; (c) experimentální uspořádání pro měření qL vln [4].

drobně rozebírá fakt, že při zjišťování kompletního tenzoru elastických konstant může být měření fázových rychlostí povrchových vln nedostatečné, neboť tyto vlny jsou citlivé spíše na smykové konstanty. Podélné mohou vycházet s relativně velkou chybou. Proto je vhodné provést i měření fázových rychlostí qL vln se směru rovnoběžným a kolmým k působícímu napětí. Tyto vlny byly generovány a následně i detekovány piezoelektrickými snímači (viz Obrázek 4(c)).

Analogicky k experimentálnímu postupu v předchozí sekci byl minimalizací funkce

$F(c_{ijkl})$ získán tenzor elastických konstant pro několik hodnot napětí v intervalu od 0 do 210 MPa s krokem 25 MPa. Tento rozsah byl zvolen tak, aby bylo zajištěno, že napětí nedosáhne meze pevnosti materiálu a deformace zůstane elastická.

V celém intervalu hodnot napětí a ve všech směrech šíření se fázové rychlosti vln, získané při zvyšování napětí, lišily od rychlostí získaných při snižování o méně než 0,07 mm/ μ s, což odpovídá přesnosti měření. Díky tomu bylo možné předpokládat nehysterezní vývoj fázové rychlosti a tudíž i elastických konstant. Za fázovou rychlost pro dané napětí byl stanoven průměr z rychlostí získaných při zvyšování a snižování napětí. Výsledky měření jsou zanesené na Obrázku 4.

Závěr

Akustické povrchové vlny jsou řešením Christoffelovy rovnice pro klasické objemové vlny, ovšem se specifickými okrajovými podmínkami. Jejich odlišnost spočívá v exponenciálním útlumu amplitudy při pronikání do hloubky materiálu. Obecně je nelze řešit analyticky. Existují ale numerické metody sloužící k hledání přibližných řešení, např.: FEM nebo Ritz-Rayleighova metoda.

Povrchové vlny lze využít jako univerzální prostředek k ultrazvukovému měření elastických koeficientů. Experimenty provedené v Laboratoři ultrazvukových metod ÚT AVČR ukazují, že je možné zkoumat všechny materiály bez jakýchkoliv požadavků na jejich symetrii.

Nevýhoda akustických povrchových vln spočívá v tom, že hodnoty smykových konstant vychází výrazně přesněji než hodnoty podélných. Pokud je tedy nezbytné zjistit kompletní tenzor elastických konstant, doporučuje se zpřesnit výsledky jinými metodami. Například využít kromě povrchových i kvazi-podélné vln excitované ve dvou navzájem kolmých směrech.

Další výzkum elastických koeficientů může směřovat například k výpočtu koeficientů třetího a vyššího řádu. Získané výsledky by mohly být cenné například pro multiferoikum FePd. Obrázek 4 totiž ukazuje, že elastické koeficienty druhého řádu FePd jsou funkcemi vnějšího napětí.

Reference

- [1] D. Royer, E. Dieulesaint. Rayleigh wave velocity and displacement in orthorhombic, tetragonal, hexagonal, and cubic crystals. *J. Acoust. Soc. Am.* **76**(5): 1438-1444, 1984.
- [2] B. Graczykowski, et al. Surface acoustic waves and elastic constants of Cu14%Al4%Ni shape memory alloys studied by Brillouin light scattering. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**(45), 2011.
- [3] P. Stoklasová, P. Sedlák, H. Seiner, M. Landa. Forward and inverse problems for surface acoustic waves in anisotropic media: A Ritz-Rayleigh method based approach. *Ultrasonics* **56**: 381-389, 2015.
- [4] H. Seiner, et al. Evolution of soft-phonon modes in Fe-Pd shape memory alloy under large elastic-like strains. *Acta Materialia* **105**: 182-188, 2016.

Spin Seebeck effect in Y-type hexagonal ferrite

Jan Hirschner^{1,2}, Jiří Hejtmánek², Karel Knížek², Alberto Anadón³, Myriam H. Aguirre³, Robert Uhrecký⁴, Josef Buršík⁴

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

² Department of Magnetism and Superconductors, Institute of Physics, AS CR, v.v.i.

³ Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, E-50018 Zaragoza, Spain

⁴ Institute of Inorganic Chemistry, AS CR, v.v.i.

jan.hirschner@fjfi.cvut.cz

Abstract

This work focuses on the spin-Seebeck effect (SSE) of the structure consisting of $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Y-type hexagonal ferrite with $\text{BaCo}_4\text{Ti}_4\text{Fe}_4\text{O}_{19}$ M-type hexagonal ferrite, which serves as a crystallization seeding layer. The observed SSE signal shows peculiar behavior, where the SSE signal hysteresis strongly mismatches the magnetic hysteresis of the structure. Magnetic hysteresis loop itself shows anomalous character for specified samples.

Keywords: Spin-Seebeck effect; Hexaferrite; Hysteresis.

Introduction

The content of this work is related to the novel field of spin caloritronics, which can be thought of as a natural offspring of its two preceding fields of physics – spintronics and thermoelectricity. The first one of them, spintronics, is a multidisciplinary field which involves the study of active manipulation of spin degrees of freedom in solid-state systems. The second one, thermoelectricity, concerns the ability of a given material to produce voltage when temperature gradient is present, thus converting thermal energy to electric energy. The aforementioned emerging research field of spin caloritronics may then be regarded as an interconnection of spintronics and thermoelectricity, combining spin-dependent charge transport with energy transport or heat transport.

One of the core elements of spin caloritronics is the spin-Seebeck effect discovered in 2008 by Uchida et al. [1]. The spin-Seebeck effect (SSE) is a combination of two phenomena – generation of a spin current by means of incoherent or coherent thermal excitation applied across a typically ferromagnetic or ferrimagnetic material (F), and a conversion of said spin current to electrical current by means of inverse spin Hall effect (ISHE) in a non-magnetic metal (N). We shall use the abbreviations F and N throughout the text as they are the standard way to describe the parts of the SSE component, where F describes the part which is responsible for generating spin current and N describes the part which generates the electric voltage through ISHE. Let us, however, note that this is only an operational terminology - the present knowledge of the phenomenon includes observations of this effect in materials with paramagnetic [2], diamagnetic [3] or antiferromagnetic [4] behavior and the N metal actually has to have a strong spin-orbit interaction [6]. The effect can be demonstrated in various materials, the core underlying principle is the energy transport mediated by the magnetic interaction, which is a general property of nearly all solids (let us mention the observation of a magnon flux in a paramagnet [5]), even though only in some of them the interaction is strong enough to produce spin currents of the desired energy flux density, so the effect becomes observable. The scattering of the (quasi)particles carrying spin or attenuation of magnons play a key role in realizing the observation of the effect, too.

As regards the magnetic material as a source of the spin current, it is more convenient to use insulators rather than conductors, in order to avoid parasitic signals such as anomalous Nernst

effect [7]. There are three main types of magnetic insulators possessing critical temperature T_C above the room temperature: spinels, garnets, and hexagonal ferrites. So far, most of the SSE experiments employed iron-based garnet, because of its very low Gilbert damping constant, i.e. slow attenuation of spin waves, since this decay limits the active region of the FM layer. However, SSE with comparable magnitude was also observed in other magnetic materials, and later it was proposed, that there is no clear correlation between the SSE magnitude and the damping constant of the samples, in particular in the longitudinal SSE configuration. However, the underlying physics, essential for a further progress, is yet to be fully clarified, even though the basic outline of the theory is well established [8]. On the other hand, a positive correlation with the Curie temperature and the saturation magnetization was observed [9].

In this paper we investigate thin films of hexagonal ferrite (hexaferrite) of Y-type $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ as the magnetic material for spin Seebeck effect.

Hexaferrites represent a rich family of structural types with possibility of modifying their magnetic and thermal properties by varying their crystal structure and cationic compositions. The basic members of the hexagonal ferrites (hexaferrites) family are $\text{BaFe}^{3+}_{12}\text{O}_{19}$ (M-type) and $\text{Ba}_2\text{Me}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{12}\text{O}_{22}$ (Y-type), where Me is a small 2+ ion such as Co, Zn, or Ni, and Ba can be substituted by Sr.

The hexaferrites are all ferrimagnetic or antiferromagnetic materials with T_C or T_N well above T_{room} (130–450 °C), and their magnetic properties are intrinsically linked to their crystalline structures. They all have a magnetocrystalline anisotropy, which means that the induced magnetization has a preferred orientation within the crystal structure. In this regard, two main groups may be distinguished - with an easy axis of magnetization in the c-direction and with an easy plane (or cone) of magnetization perpendicular to c-direction [10]. Due to their direction of easy growth lying in ab-plane, hexaferrites inherently tend to grow with their c-axis perpendicular to the film plane when deposited as thin films. Since the magnetization vector in SSE element should lie in parallel to the film surface, the hexaferrites with an easy plane of magnetization, which are almost all Y-hexaferrites, are more suitable for LSSE configuration.

The crystal structure of Y-hexaferrites belongs to the trigonal space group R-3m and is composed of alternating stacks of S (spinel $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$) and T ($\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$) blocks along the hexagonal c-axis. For a description of the magnetic structure of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, it is convenient to divide the unit cell in the L_m and S_m blocks, see Figure 1. Within these blocks the Fe spins are collinear and the resulting magnetic structure is a collinear ferrimagnet.

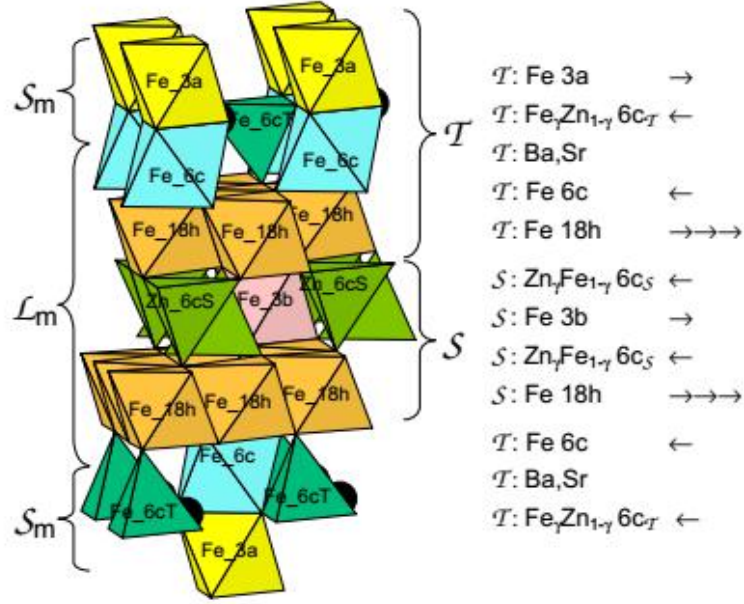


Figure 1: One formula unit of Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ structure. Alternating structural blocks S and T, and magnetic blocks S_m and L_m. Shown are Fe and Zn polyhedra and the sites of the large cations (black bullets). The arrows indicate direction of spins corresponding of the collinear ferrimagnetic structure.

Theory

The present theoretical treatment of SSE is described in [8]. Additional insight by proposed microscopic model is presented in [14]. From appendix to [8], we use following relation of the SSE signal magnitude to the thin film thickness

$$V_{SSE} \propto \frac{(1 - 1/\cosh(L/\Lambda))(1 - 1/\cosh(l/\lambda))}{(\tanh(L/\Lambda) + F_M)(\tanh(l/\lambda) + F_S) - G_M G_S}. \quad (1)$$

In this relation L stands for F thickness, Λ stands for thermal magnon mean free path in F , l stands for N thickness, λ stands for spin diffusion length in N . $F_{M,S}$ and $G_{M,S}$ are material dependent corrections.

Experiment

Thin films deposition

Thin films of hexagonal ferrites will be prepared by means of sol-gel method using spin coating deposition technique.

It was shown in [11] that it is difficult to grow higher (Y, Z, W-type) hexagonal ferrites directly from amorphous films with Y, Z, W stoichiometries deposited on conventionally used single crystalline substrates due to the need of high temperature annealing to crystallize these hexaferrites. This difficulty was successfully meliorated using the strategy of two-step processing described originally in [12]. In situation where the crystallization of desired phase is aggravated because film and substrate have different structures or larger mismatches, the fabrication of oriented films is still possible. In this case, successful growth is achieved through a two-step process where a polycrystalline film of suitable thickness (usually several nm) is first deposited,

and then heated to cause it to break-up into isolated grains (seeds) that possess a low interfacial energy. Subsequently, a thicker layer is deposited onto this surface and the isolated islands act as nucleation sites (seeds) for the growth of a highly oriented film.

Measurement

Spin Seebeck effect was measured in longitudinal configuration, in which a spin current flowing parallel to a temperature gradient is measured, see Figure 2.

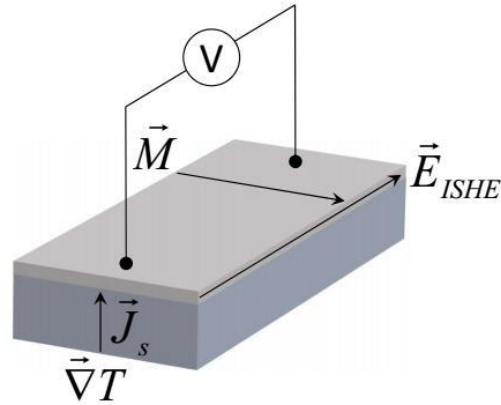


Figure 2: Geometric scheme of the longitudinal spin Seebeck effect (LSSE) configuration.

The directions of the spin current, magnetic moments and electrical current are mutually perpendicular. The longitudinal configuration is the simplest and most versatile structure for measuring the SSE [13].

The hysteresis loops were measured within the range of magnetic field from -25 to 25 kOe at room temperature and at 10 K using a SQUID magnetometer (MPMSXL; Quantum Design).

The phase purity and degree of preferred orientation of the thin films was checked by X-ray diffraction over the angular range $10 - 100^\circ 2\theta$ using the X-ray powder diffractometer Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation, secondary graphite monochromator).

AFM (Explorer, Thermomicroscopes, USA) analyses were used to evaluate microstructure of thin films.

Results and discussion

The purity was checked and all samples contain desired phases. XRR showed the thickness of sensing Pt layer to be approximately 8 nm.

The magnetic moment measurement is compared on following images for sample with and without seeding layer. AFM scans are attached.

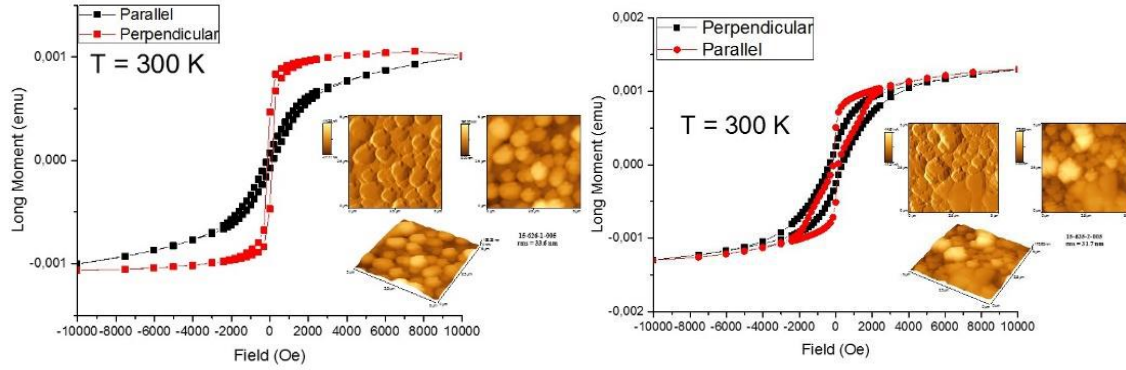


Figure 3: Magnetic measurement for Y-type sample with 210 nm thickness (left) compared to magnetic measurement for Y-type sample with 350 nm thickness (right). The resulting hysteresis curves are fundamentally different and can be linked to the incomplete orientation of the crystalline in the sample with the seeding layer. The structure of the crystals is slightly different (inset).

The sample series response can be modeled with the saturation function (1), but more samples are needed for precise fitting of the series. The observed signal is comparable with the signal of similar magnetic structures (Figure 4, left). The sample without the seeding layer gave an order of magnitude weaker signal than the rest of the samples.

An interesting property is that the coercivity of spin Seebeck voltage measured is much higher than the coercivity of the magnetization of the samples (Figure 4, right). This might be linked to the presence of the CoFe_2O_4 spinel phase or a nontrivial spectral characteristic of the magnon spectrum. The latter is rather unlikely, because for other materials it is accepted that the most important part of the magnon spectrum for SSE is the long wavelength subthermal part [15]. Observed behavior would favor the shorter wavelength part of the spectrum as the more important one.

The shape of the hysteresis curve (Figure 3, left) can be explained by addition of two or more hysteresis curves, perhaps highlighting the magnetic anisotropy and non-ideal orientation of the Y-hexaferrite by the seeding layer.

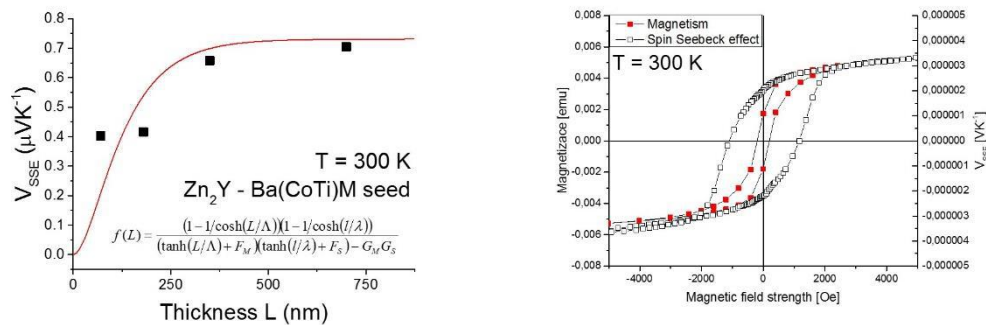


Figure 4: (left) Thickness dependency of the SSE voltage for Y-type hexaferrite series. (right) The hysteresis of the SSE signal (black open boxes) compared to the hysteresis of the magnetization (red full boxes).

Conclusion

Series of samples of Y-type hexaferrite was prepared. Samples were characterized by means of XRD, XRR, AFM, SQUID magnetometer and SSE measurement. The SSE signal shows saturation behavior. The results are however preliminary; a quantitatively greater series of samples needs to be produced and measured in order to refine fitting parameters with greater confidence. The observed SSE voltage mismatches the magnetic hysteresis curves for some samples, which is unusual. This is possibly explainable by presence of spinel CoFe_2O_4 phase, which has not been observed in XRD, however. The work on reproduction of the experiment and enlarging the sample series is under way.

References

- [1] K. Uchida, et al. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature* **455**: 778-781, 2008.
- [2] S. M. Wu, et al. Paramagnetic Spin Seebeck Effect. *Phys. Rev. Lett.* **114**(18): 186602, 2015.
- [3] C. M. Jaworski, et al. Giant spin Seebeck effect in a non-magnetic material. *Nature*
- [4] S. M. Wu, et al. Antiferromagnetic Spin Seebeck Effect. *Phys. Rev. Lett.* **116**(9): 097204, 2016.
- [5] M. Le Tacon, et al. Intense paramagnon excitations in a large family of high-temperature superconductors. *Nat. Phys.* **7**: 725–730, 2011.
- [6] J. Sinova, et al. Spin Hall effects. *Rev. Mod. Phys.* **87**(4): 1213-1260, 2015
- [7] K. Uchida, et al. Spin Seebeck insulator, *Nat. Mater.* **9**: 894, 2010.
- [8] H. Adachi, et al. Theory of the spin Seebeck effect. *Rep. Prog. Phys.* **76**(3): 036501, 2013.
- [9] K. Uchida, et al. Longitudinal spin Seebeck effect in various garnet ferrites. *Phys. Rev. B* **87**: 104412, 2013.
- [10] R. C. Pullar. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* **57**: 1191, 2012.
- [11] J. Buršík, et al. Oriented Y-type hexagonal ferrite thin films prepared by chemical solution deposition. *J. Solid State Chem.* **203**: 100 (2013)
- [12] F. F. Lange. Chemical Solution Routes to Single-Crystal Thin Films, *Science* **273**: 903, 1996.
- [13] K. Uchida. Longitudinal spin Seebeck effect: from fundamentals to applications, *J. Phys. Condens. Mat.* **26**: 343202, 2014.
- [14] I. Diniz, A. Costa. Microscopic origin of subthermal magnons and the spin Seebeck effect. *New J. Phys.* **18**: 052002, 2016.
- [15] S. R. Boona, J. P. Heremans. Magnon thermal mean free path in yttrium iron garnet. *Phys. Rev. B* **90**: 064421, 2014.

Acknowledgement

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS16/245/OHK4/3T/14.

On the highly mobile twin boundaries in 10M modulated martensite of Ni-Mn-Ga alloy

Vít Kopecký^{1,2}, Oleg Heczko²

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

²Functional Materials Department, Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic
kopecvi1@fjfi.cvut.cz

Abstract

In this work we present the investigation of highly mobile twin boundaries that appear in 10M modulated martensite of Ni-Mn-Ga alloy. Thanks to the highly mobile twin boundaries the material exhibits the Magnetically induced reorientation phenomenon. The effect describes reorientation of microstructure which leads to macroscopic pseudoplastic deformation. The deformation of several percent which can be obtained by magnetic field is unique. The crucial parameter for the effect is high mobility of twin boundaries. We study mobility of single twin boundary and here is presented a short introduction of our work in this field.

Keywords: Magnetic shape memory effect; Magnetically induced reorientation; Twin boundary mobility; Ni-Mn-Ga.

Introduction

Ni-Mn-Ga alloy in martensitic phase exhibits a unique phenomenon called Magnetically induced reorientation (MIR) or also Magnetic-field-induced strain (MFIS). This phenomenon allows the material to be pseudoplastically deformed up to 12 % of strain by 1 T of magnetic field or equivalently by 1 MPa of mechanical stress [1]. Such properties can be used in plenty applications, e.g. as actuator, sensor or generator of electric power from mechanical vibrations known as energy harvesting [2]. Another application which represents shape forming ability of the material is a micropump [3].

The effect is classed as a sub-effect of Magnetic shape memory effect [4]. The Magnetic shape memory effect, same as regular Shape memory effect, exists thanks to the thermoelastic martensitic transformation which is diffusionless and displacive [5, 6, 7]. It is the first order transition between cubic high-temperature phase called austenite and low-temperature lower-symmetry phase called martensite.

Tetragonal martensite can be obtained in three orthogonal orientations of lattice resulting in three variants. The variants are also called ferroelastic domains [4]. The connection of two variants can be done by various ways and one elastically compatible example is a diagonal cutting of tetragonal lattice. This interface between two variants is called twinning boundary/interface or shortly twin boundary (TB). Twin boundary is a mirror plane that connects two tetragonal variants directly with no need of dislocations. Although the twin boundary usually represents a mirror plane between variants, in general, it is not precise. Twin boundary can connect mirrored variants as well as variants that are rotated against each other.

The pseudoplastic deformation of martensite appears due to motion of highly mobile twin boundaries. The mobility of twin boundaries is denoted by twinning stress. The smaller twinning stress is the more mobile the twin boundary is and smaller external stress (mechanical or magnetic) is needed to get the deformation. Therefore easiness of twin boundary motion is crucial parameter for all possible utilizations. The reason why are twin boundaries in Ni-Mn-Ga so mobile is still not clear and even the mechanism of twin boundaries motion is not fully understood. The pseudoplastic deformation of material usually occurs by many of twin boundaries whereas we were able to study mobility of single twin boundary in order to achieve the maximal simplification.

Experiment

Single crystal sample of $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{29.4}\text{Ga}_{20.8}$ (at. %) transforms from martensite to austenite at 336 K and at room temperature it is in stable 10M modulated martensitic phase. The martensitic phase is ferromagnetic with Curie temperature at about 370 K. Dimensions of the sample are $21 \times 2 \times 0.9 \text{ mm}^3$.

The micrographs were taken by optical microscope Zeiss using Nomarski contrast (Differential Interference Contrast – DIC) which visualizes tilt of surface planes by different colors.

For studying mechanically induced reorientation, we used a small custom-made stress-strain machine with a step motor. The motor with a linear transmission produces continuous movement with a constant velocity. The sample was put between two parallel flat heads without further fixing to accommodate the large deformation due to twin boundary motion. The force is measured by sensor which can be loaded up to $\pm 10 \text{ N}$. The deformation strain (ϵ) is calculated from linear shift of the motor ($\Delta l = v \cdot t$) and initial sample dimension (l) as $\epsilon = \Delta l/l$.

The vibrating sample magnetometer (VSM) is a method for measuring magnetization. In this method the sample is vibrating in a homogeneous magnetic field and the moving magnetic moment of the sample induces an electric current in pick-up coils. There are always at least two pick-up coils to compensate the external noise and magnetic field. A magnitude of the induced current in pick-up coils is proportional to the sample magnetization.

Results and Discussion

In tetragonal martensite the twin boundary forms a mirror plane between two variants and it lies at exact positions of $\{101\}$ plane which is derived from the parent phase. Such twin boundary is called Type I [8, 9, 10].

In contrast to Type I which is mirroring one variant to another, the Type II twin boundary connects two variants that are related by 180° rotation about the twinning axis [8, 9, 11]. In tetragonal structure it is equivalent to mirror plane, i.e. Type I twin boundary [10]. For monoclinic structure the rotation produces different type of twin boundary.

It was found that for Ni-Mn-Ga 10M martensite the Type II TB lies approximately in crystallographic plane $\{10\ 1\ 10\}$ and the Miller indices are irrational [12]. That makes

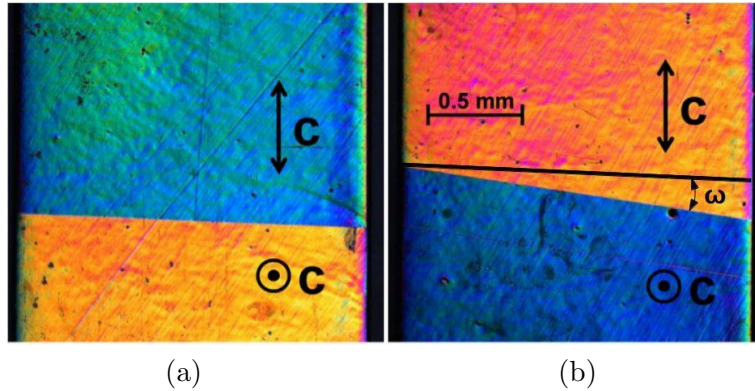


Figure 1: Optical micrographs of Type I and Type II twin boundaries. Each variant is marked by c-axis which determines orientation of microstructure. Different colours are caused by Nomarski contrast. The picture is taken from [13]. The original picture contains parts that were cut off because it exceeds range of this work. In addition, marking of ω angle in (b) is added.

the Type II TB inclined from the (101) plane for about four degrees. This can be seen in Figure 1 and the inclination angle is marked ω .

Figure 1 shows a Type I (a) and Type II (b) twin boundary from (100) face. Two variants (microstructures) are indicated by false colours produced by Nomarski contrast and each orientation of microstructure is marked in. The connection of two microstructures produces a tilt which is caused by a different dimension of a and c lattice parameters of low-symmetry martensite. The surface angle (not seen from (100) face) between two variants connected by a/c twin boundary is given approximately by $\alpha = 90 - 2 \cdot \arctg(c/a)$ which is derived from geometry [14]. The angle α is usually about 3 degrees.

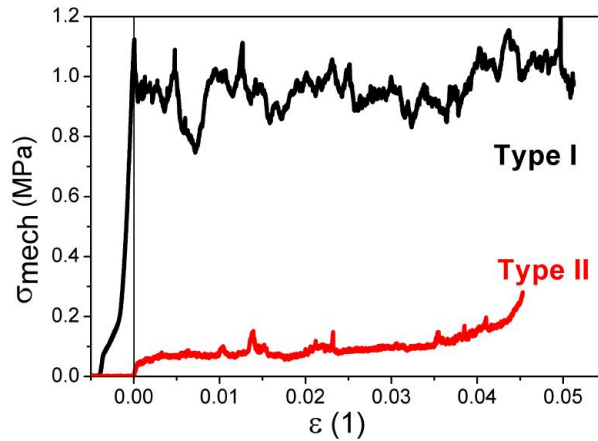


Figure 2: Stress-strain curves showing a single a/c twin boundary motion of Type I and Type II. The picture is taken from [15].

Type I and Type II twin boundaries differ strongly in their mobility. Figure 2 shows the typical compression test for both twin boundaries. The both TB went in the same direction through the approximately same part of the sample, but it was impossible to locate the initial position of the boundary on the exactly same place. Although both Types

of TB moved across the same sample, the stress needed to move the boundary sharply differed and the character of the dependency varied. It is about ten times easier to move Type II TB than Type I, i.e. twinning stress of Type II is about ten times smaller than twinning stress of Type I. The twinning stress of Type II is in the range of tenths of MPa which nicely corresponds to the literature [12, 16]. Peaks in the plateau, particularly for Type I TB, seems to be connected to surface scratches [17]. The observed fluctuations can be also caused by some internal inhomogeneities. For Type II the connections to defects seem to be somehow weaker as the stress-strain curve is mostly flat. Direct matching of surface defects with peaks in the plateau is in a schedule of the future work.

Magnetization curve of sample comprising single twin boundary in its initial state is shown in Figure 3 for Type I and Type II TB, respectively [18]. The sudden change in the slope, or a jump, of the magnetization curve will also occur in the case, if the material does not comprise a twin boundary, i.e. when twin boundary nucleates. The jump in magnetization curve denotes a magnitude of magnetic field in which the boundary starts to move. That point is called switching field H_{sw} because it begins the “switching” from one to another microstructural orientation. The switching field is marked in the Figure 3 for Type I and in the inset for Type II. Magnitude of H_{sw} of Type II is about ten times smaller than for Type I which is consistent with the magnitudes of mechanical stress.

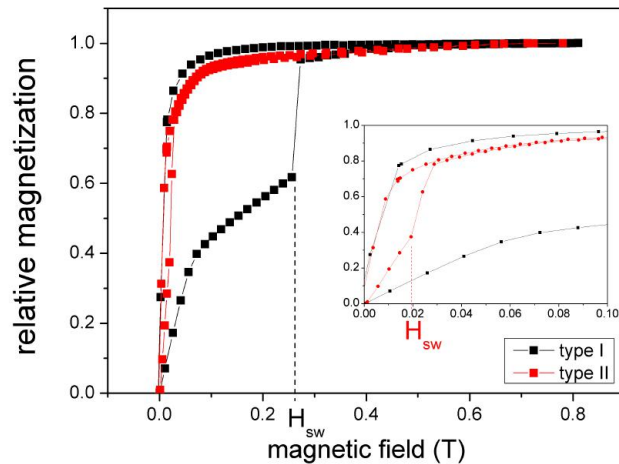


Figure 3: Magnetization curves of Type I (black) and Type II (red) twin boundary with marked switching field, i.e. magnetic field in which the twin boundary moves. Same graph with differently scaled x-axis is provided in the inset. Graph taken from [18].

It is necessary to mention that magnitude of switching field also depends on magnitude of demagnetization field. Demagnetization field is determined by dimensions of the sample. In general, the biggest contribution to magnetization comes from the variant with easy axis of magnetization along the external magnetic field. Therefore magnitude of demagnetization field and also switching field depends on the position of twin boundary in the sample [19].

Relation between mobility of twin boundary under mechanical stress and in magnetic field was studied for single twin boundary in our previous work [15]. We used model which allows to calculate twinning stress from magnitude of switching field [20, 21] and then we

compared it with mechanical stress calculated from stress-strain curve.

As martensite of Ni-Mn-Ga is a ferromagnet, magnetic domains have to be taken into account if any microscopic theory of twin boundaries mobility is to be formulated. We study influence of twin boundary motion on magnetic domains of the crystal. Thanks to the easy reorientation of microstructure we can study all three orientations of magnetic domains on the same sample and additionally on the same face of the sample [22]. After passage of twin boundary, induced by mechanical stress, the reoriented area exhibits unusual magnetic domain pattern called rake and granular domains as shown in [23]. It indicates that twin boundary passage disrupts well-defined magnetic domain structure.

Microscopic mechanism of mobility of twin boundaries is not well known. It is caused by quite complicated structure of martensite which is modulated and also seems to be twinned at several levels [24]. Motion of single twin boundary is the simplest case which can be studied and that is our approach.

Conclusions

We study a single twin boundary mobility in 10M modulated Ni-Mn-Ga alloy. The mobility is crucial parameter for Magnetic shape memory effect and also for its sub-effect Magnetically induced reorientation effect which is quite unique and very promising for applications. In this work we introduce two types of highly mobile twin boundaries in the Ni-Mn-Ga Heusler alloy.

References

- [1] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Appl Phys Lett* **102**(2): 021902, 2013.
- [2] O. Soderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P. Hannula. Ni-Mn-Ga multifunctional compounds. *Mater Sci Eng A* **481**(SI): 80–85, 2008.
- [3] K. Ullakko, L. Wendell, A. Smith, P. Müllner, G. Hampikian. A magnetic shape memory micropump: contact-free, and compatible with PCR and human DNA profiling. *Smart Mater Struct* **21**(11): 115020, 2012.
- [4] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch. Magnetic shape memory phenomena. In *Nanoscale magnetic materials and applications*, chap 14. Springer US, New York, 2009.
- [5] G. B. Olson. Introduction: Martensite in Perspective. In *Martensite: A Tribute to Morris Cohen*, Chap 1. first edition. AMS International, USA, 1992.
- [6] A. Ziolkowski, *Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies*. Elsevier Science, 2015.
- [7] K. Bhattacharya, *Microstructure of martensite: Why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect*, Oxford University Press, New York, 2003.
- [8] R. W. Cahn. Twinned crystals. *Adv Phys* **3**(12): 363–445, 1954.
- [9] J. W. Christian, S. Mahajan. Deformation twinning. *Progress Mater Sci*, **39**(1–2): 1–157, 1995.
- [10] J. W. Christian and D. E. Laughlin. Overview no. 67 the deformation twinning of superlattice structures derived from disordered B.C.C. or F.C.C. solid solutions. *Acta Metall* **36**(7): 1617–1642, 1988.

- [11] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Elsevier Science, Oxford, 2002.
- [12] 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* **59**(20): 7450, 2011.
- [13] O. Heczko, J. Kopeček, L. Straka, H. Seiner. Differently mobile twin boundaries and magnetic shape memory effect in 10M martensite of Ni-Mn-Ga. *Materials Research Bulletin* **48**(12): 5105 – 5109, 2013.
- [14] O. Heczko, L. Straka, H. Seiner. Different microstructures of mobile twin boundaries in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite. *Acta Mater* **61**(2): 622–631, 2013.
- [15] V. Kopecký, O. Perevertov, L. Straka, M. Sevčík, O. Heczko. Equivalence of mechanical and magnetic force in magnetic shape memory effect. *Acta Phys Pol A* **128**(4): 754–757, 2015.
- [16] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, L. Straka. Highly mobile type II twin boundary in Ni-Mn-Ga five-layered martensite. *Appl Phys Lett* **99**(12): 124103, 2011.
- [17] M. Chmielus, C. Witherspoon, K. Ullakko, P. Müllner, R. Schneider. Effects of surface damage on twinning stress and the stability of twin microstructures of magnetic shape memory alloys. *Acta Mater* **59**(8): 2948 – 2956, 2011.
- [18] V. Kopecký, O. Perevertov, O. Heczko. Ekvivalence magnetických a mechanických sil působících na materiál Ni-Mn-Ga vykazující jev magnetické tvarové paměti. Proceedings of the 4th Students' Science Conference on Solid State Physics, Dvorská Bouda 2013, Czech Technical University in Prague, Prague, p. 79–84, 2014, ISBN 978-80-01-05565-6
- [19] O. Heczko, D. Vokoun, V. Kopecký, M. Beleggia. Effect of magnetostatic interactions on twin boundary motion in NiMnGa magnetic shape memory alloy. *IEEE Magn Lett* **6**: 1–4, 2015.
- [20] A. A. Likhachev, K. Ullakko. Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni-Mn-Ga shape memory alloy. *Phys Lett A* **275**: 142–151, 2000.
- [21] O. Heczko, L. Straka, I. Aaltio, S.-P. Hannula. Strain and concurrent magnetization changes in magnetic shape memory Ni-Mn-Ga single crystals — experiment and model. *Mat Sci Eng A-Struct* **481–482**: 283–287, 2008.
- [22] O. Heczko, V. Kopecký, L. Fekete, K. Jurek, J. Kopeček, L. Straka, H. Seiner. Magnetic domains and twin microstructure of single crystal Ni-Mn-Ga exhibiting magnetic shape memory effect. *IEEE Trans Magn*, **51**(11): 1–4, 2015.
- [23] V. Kopecký, L. Fekete, O. Perevertov, O. Heczko. Changes in magnetic domain structure during twin boundary motion in single crystal Ni-Mn-Ga exhibiting magnetic shape memory effect. *AIP Advances* **6**(5): 2016.
- [24] H. Seiner, L. Straka, O. Heczko. A microstructural model of motion of macro-twin interfaces in Ni-Mn-Ga 10M martensite. *J Mech Phys Solids* **64**: 198–211, 2014.

Acknowledgement

This work was supported by Czech Science Foundation, grant No. 14-36566G and Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Luminiscenční vlastnosti GaN a heterostruktur na bázi GaN

František Hájek^{1,2}, Alice Hospodková², Karla Kuldová², Jiří Oswald², Jiří Pankrác²

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

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

Abstrakt

V této práci jsou představeny výsledky měření emisních luminiscenčních spekter GaN a heterostruktur InGaN/GaN v závislosti na intenzitě excitace I^{exc} . Cílem měření je přispět k optimalizaci přípravy těchto materiálů s ohledem na využití InGaN/GaN jako scintilačního krystalu. Spektrum InGaN/GaN obsahuje dva pásy. Vznik méně energetického pásu je zřejmě spjat s kvantovými tečkami InGaN a pozice jeho maxima závisí na I^{exc} . Druhý pás pochází z kvantové jámy. GaN vykazuje žlutý pás nezávisle na I^{exc} .

Klíčová slova: Fotoluminiscence; Kvantové jámy; III–V polovodiče; Emisní spektra.

Úvod

Nitrid galia a jeho slitiny s InN a AlN jsou významné polovodiče s využitím při výrobě LED (především v zelené a modré části viditelného spektra), laserů či vysokoteplotní elektroniky [1]. Tyto nitridy mohou krystalizovat ve struktuře sfaleritu, NaCl nebo wurtzitu. Z hlediska aplikací jsou důležité především nitridy s wurtzitovou strukturou [2]. Jejich krystaly vykazují silný piezoelektrický efekt [3].

Značným problémem pro jejich využití je vysoká koncentrace defektů. Ta je způsobená především tím, že stále není k dispozici vhodný substrát pro komerční výrobu. Nejčastěji používané substráty jsou Si, SiC a safír. Kvůli značnému rozdílu mřížkových konstant (např. 16 % u safíru) je koncentrace dislokací v těchto nitridech $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [4]. Defekty mají negativní vliv na kvantovou účinnost LED a laserů, u vysokoteplotní elektroniky jsou příčinou parazitních proudů [5]. Pro určování typů defektů v takovýchto materiálech jsou často používány metody luminiscenční spektroskopie [5].

Emisní spektrum galia nitridu se vyznačuje širokým žlutým pásem s maximem při asi 2.20 eV [5]. Jeho původ stále není s jistotou určen. Dříve se předpokládalo, že za vznik žlutého pásu mohou vakance galia V_{Ga} [5]. Postupně však byla tato představa vyvrácena, neboť slučovací energie V_{Ga} je příliš vysoká na to, aby se V_{Ga} mohlo vyskytovat ve vysokých koncentracích. V práci [6] je však dobře odůvodněno, že za vznik tohoto pásu mohou být zodpovědné zřejmě buď atomy uhlíku obsazující místo dusíku C_{N} nebo jejich komplexy s kyslíkem na místě dusíku $C_{\text{N}}O_{\text{N}}$. Oba tyto prvky jsou přítomny při pěstování GaN. Ke vzniku tohoto žlutého pásu však mohou přispívat i další defekty. Nižší koncentrace defektů bude znamenat nižší intenzitu žlutého pásu [7]. Opačná implikace bohužel neplatí, vybuzené částice mohou rekombinovat nezářivě. Přesto pro optické využití GaN a jeho heterostruktur má snížení intenzity žlutého pásu velký význam (zvláště pro scintilační detektory). Kvalitní GaN je základem pro výrobu slitin a heterostruktur.

Slitiny GaN s InN a AlN lze využít pro výrobu heterostruktur (např. $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$) s různými hloubkami kvantových jam (QW) v závislosti na koncentraci jednotlivých složek

a šírce QW [8]. Spektrum $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ se skládá ze dvou výrazných pásů – jeden lze s jistotou přiřknout rekombinacím v QW [9]. Původ druhého se budeme snažit vysvětlit.

Tato práce představuje výsledky měření emisních fotoluminiscenčních spekter GaN a heterostruktur InGaN/GaN v závislosti na intenzitě excitace I^{exc} u vzorků vyrobených ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR (FZÚ). Je ukázán posun kvality a diskutovány možné příčiny pásů v luminiscenčních spektrech. Dlouhodobým cílem je dosáhnout takové kvality $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$, aby bylo možné jej použít jako scintilační krystaly, tzn. aby intenzita pásu z QW byla daleko vyšší než intenzita druhého pásu. Tento požadavek by měl být splněn, aby obnovovací frekvence scintilátoru byla dostatečně vysoká (doba dozívání luminiscence pásu z kvantové jámy se předpokládá řádově nižší (ns) [10] než u druhého pásu).

Detaily experimentu

Vzorky GaN (GaN015 – GaN021) nejsou záměrně dotované. Jejich pořadí je chronologické dle data přípravy. Byly pěstovány pomocí metody Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE), kde jako prekurzor Ga bylo použito trimethylgalium a jako zdroj N se využil NH_3 . Za substrát byl zvolen safír. Heterostrukturní $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ byly pěstovány stejnou metodou, jen jako prekurzor Ga na bariéru a kvantovou jámu bylo užito triethylgalium kvůli nižší teplotě pěstování. Charakteristiky $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ jsou v Tabulce 1.

Tabulka 1: Charakteristiky heterostruktur InGaN/GaN .

| Vzorek | Počet kvantových jam | Tloušťka objemového GaN [μm] | Dotování | Rychlost růstu |
|--------|----------------------|---|----------|----------------|
| 029 | 4×5 | 7 | – | standardní |
| 031 | 2×5 | 7 | – | standardní |
| 033 | 6×5 | 7 | – | standardní |
| 038 | 2×5 | 2.5 | Si | nízká |
| 039 | 2×5 | 2.5 | Si | nízká |
| 040 | 2×5 | 2.5 | – | nízká |

U všech vzorků byla snaha, aby hmotnostní zlomek x byl stejný $x = 0.13$. Toho však zřejmě nebylo dosaženo kvůli difundování In do vyšších vrstev (viz. diskuze). Snížení tloušťky objemového GaN u novějších vzorků bylo učiněno kvůli zjištění, že větší tloušťka GaN nemá vliv na kvalitu QW pěstovaných na této vrstvě. U vzorků 038 a 039 byly bariéry GaN dotovány křemíkem.

Pro měření emisních spekter jsme využili uspořádání sestávající se z polovodičového laseru LD375 s vlnovou délkou 375 nm, monochromátoru s mřížkou 600 vrypů/mm, fotonásobiče GaAs s pracovním napětím 1000 V a synchronního detektoru PAR 5205. Měření spekter InGaN/GaN byla prováděna za pokojové teploty v závislosti na intenzitě excitace, jež byla postupně snižována pomocí neutrálních filtrů. Nejvyšší intenzita excitace byla přibližně $I_0^{\text{exc}} \approx 10 \text{ Wcm}^{-2}$ a pro snížené intenzity platí $I_1^{\text{exc}} = \frac{1}{10} I_0^{\text{exc}}$, $I_2^{\text{exc}} = \frac{1}{100} I_0^{\text{exc}}$, $I_3^{\text{exc}} = \frac{1}{1000} I_0^{\text{exc}}$.

Emisní spektra GaN byla měřena v rozmezí 1.709 – 3.099 eV ($\sim 400 - 725 \text{ nm}$). Intenzita $I(\lambda)$ byla získána z detektoru v závislosti na vlnových délkách λ a byla následně

přepočtena na intenzitu $I(E)$ v závislosti na energii E :

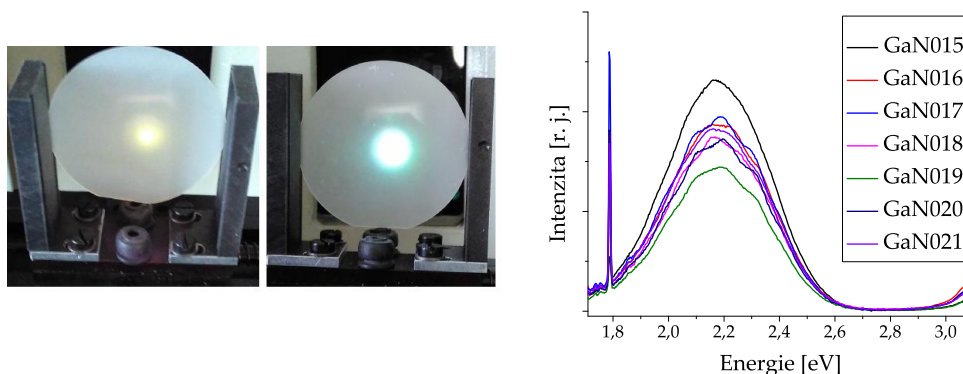
$$I(h\nu) = \lambda^2 I(\lambda), \quad E[\text{eV}] = \frac{1239.5}{\lambda[\text{nm}]} \quad (1)$$

Spektra InGaN/GaN byla měřena pro energie 1.836 – 3.099 ($\sim 400 - 675$ nm). Pro snadné určení případného posuvu pásů při měnící se I^{exc} byla spektra znormována.

Spektra GaN jsou na rozdíl od InGaN/GaN měřena ze strany substrátu a ve spektru tak nejsou patrné oscilace intenzity, které jsou způsobeny interferencí laserového záření odraženého od substrátu. InGaN/GaN je nevhodné měřit ze strany substrátu, protože před vrstvou QW se nachází silná vrstva objemového GaN.

Výsledky

Všechny vzorky GaN vyrobené ve FZÚ vykazují očekávaný žlutý pás s maximem při 2.18 eV (Obrázek 1). Maximum tohoto pásu se s měnící se intenzitou excitace neposouvá (tato měření nejsou na Obrázku 1 pro lepší přehlednost zaznamenána). Všechna spektra byla měřena za stejného nastavení aparatury tak, aby bylo možné provést srovnání relativní intenzity žlutého pásu. Spektra všech vzorků obsahují též různě intenzivní ostré červené maximum při 1.78 eV. U heterostruktur nebyl žlutý pás pozorován, protože jeho intenzita

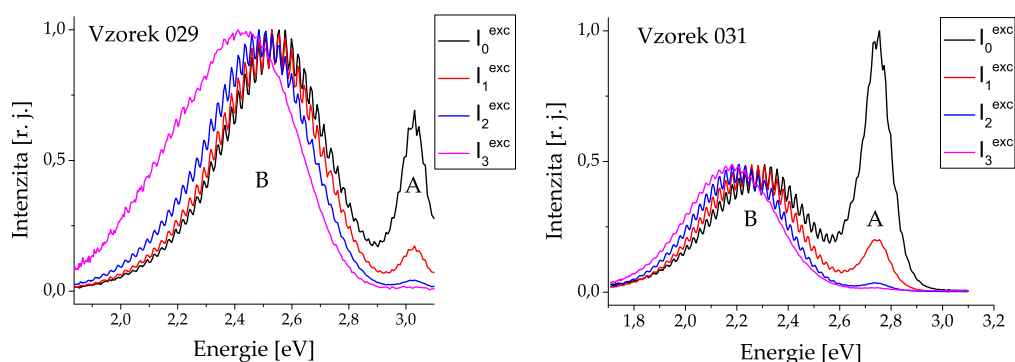


Obrázek 1: GaN a heterostruktura InGaN/GaN, luminiscenční spektra vzorků GaN.

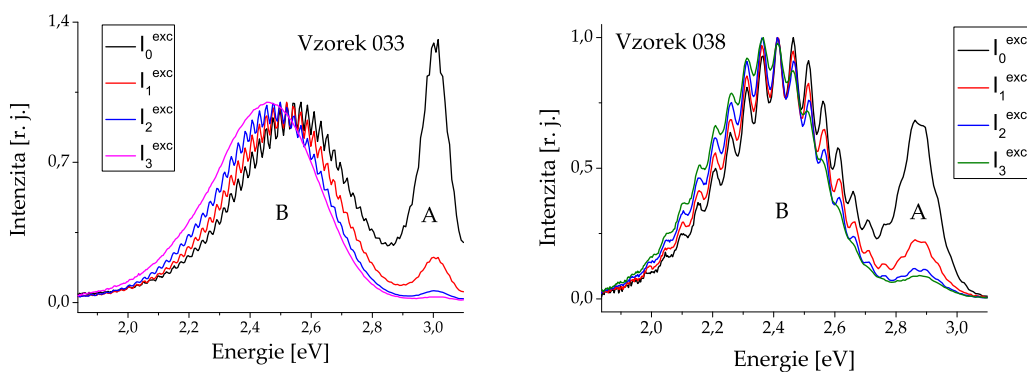
je podstatně menší než intenzita luminiscenčních pásů spojených s kvantovými jamami. Důležité charakteristiky spekter heterostruktur InGaN/GaN jsou zaznamenány v Tabulce 2. Heterostruktury InGaN/GaN mají spektrum závislé na šířce a hloubce kvantových jam [11]. Hloubka QW je dána koncentrací InN, závisí tedy na teplotě pěstování a rychlosti růstu. Obecně se spektrum skládá ze dvou pásů A a B (viz. spektra na Obrázcích 2, 3, 4), přičemž pás A pochází z rekombinací na hladinách kvantové jámy [11]. Při změně šířky a hloubky QW se maximum tohoto pásu posouvá, stejně jako maximum pásu B (jak je patrné z Obrázků 2, 3, 4). Při snižování intenzity excitace z I_0^{exc} na I_3^{exc} se posouvalo pouze maximum pásu B. Pozice maxima pásu A zůstávala beze změny, pouze klesala relativní intenzita luminiscence tohoto pásu vůči pásu B.

Tabulka 2: Charakteristiky emisních spekter heterostruktur InGaN/GaN

| Vzorek | Pozice maxima pásu A [eV] | Pozice maxima pásu B při I_0^{exc} [eV] | Pozice maxima pásu B při I_3^{exc} [eV] |
|--------|---------------------------|--|--|
| 029 | 3.02 | 2.54 | 2.32 |
| 031 | 2.75 | 2.30 | 2.18 |
| 033 | 3.01 | 2.54 | 2.46 |
| 038 | 2.87 | 2.46 | 2.36 |
| 039 | 2.89 | 2.46 | 2.43 |
| 040 | 2.84 | 2.38 | 2.32 |



Obrázek 2: Luminiscenční spektra vzorků 029 a 031 InGaN/GaN.

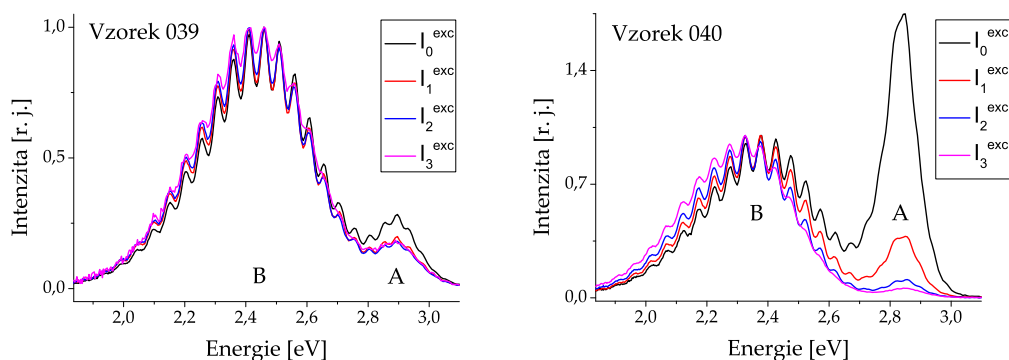


Obrázek 3: Luminiscenční spektra vzorků 033 a 038 InGaN/GaN.

Diskuze

U vzorků GaN je vidět, že vyšší pořadové číslo znamená pokročilejší technologii výroby, neboť došlo ke zlepšení přípravy tohoto materiálu s ohledem na jeho luminiscenční vlastnosti. Zlepšení bylo dosaženo optimalizováním teploty růstu, poměru NH_3 ku trimethylgaliu, nukleárního tlaku, doby nukleace a průtoku NH_3 . Ostré červené maximum ve spektru lze přisoudit chromu, který se neúmyslně dostal do substrátu (safír), neboť ve stejné aparatuře byl pěstován též rubín [12].

U heterostruktur InGaN/GaN je velmi obtížné určení defektů, které se mohou podílet



Obrázek 4: Luminiscenční spektra vzorků 039 a 040 InGaN/GaN.

na pásech ve spektru, protože chybí teoretické výpočty slučovacích energií možných defektů, hodnot jejich energetických hladin a celkově nejsou určeny možné rekombinační procesy. Domníváme se stejně jako autoři [9], že pás B má původ v kvantových tečkách tvořených InGaN s vyšším obsahem In. Při výrobě je možné, že indium snadno prodifunduje do vyšších vrstev, kde se pak vytvoří kvantové tečky s různou hloubkou potenciálové jámy. Kvůli tomu je luminiscenční pás B široký. S vyšší excitační intenzitou (a tím větším počtem vybuzených elektronů) se pak maximum tohoto pásu posouvá k vyšším energiím, protože v kvantových tečkách mohou rekombinovat elektrony z vyšších hladin energetického pásu, na které se dostanou kvůli zaplněnosti hladin nižších. Pološířka i tvar tohoto pásu se zachovávají, což je zřejmě způsobeno nehomogenitou hloubky kvantových teček. U všech vzorků se snížila relativní intenzita pásu B mnohonásobně oproti intenzitě pásu A z QW. To lze vysvětlit tak, že kvantové tečky jsou satureované – je jich jen konečný počet a na rozdíl od QW jejich hladiny může obsazovat jen značně omezené množství elektronů. Velmi zajímavým faktem je, že posuv pásů je synchronní, tj. že změní-li se hloubka kvantové jámy a tím se posune maximum jí odpovídajícího pásu, posune se i pás B. Příčina tohoto chování je zřejmě ta, že s měnící se koncentrací india použitého na kvantovou jámu může odpovídající množství prodifundovat a tím vytvořit kvantovou tečku hloubky, která odpovídá koncentraci india v InGaN. Rozdíl mezi pozicemi maxim se nezachovává (liší se od 0.41 po 0.53 eV), jelikož kvantové tečky se mohou vytvořit s různou distribucí danou prostorovým rozložením india.

Je vidět nejednoznačný chronologický vývoj intenzity pásu A z QW ku pásu B. Teoreticky by se zvyšujícím se počtem QW měla zvyšovat intenzita jejich pásu, což však na uvedených vzorcích není patrné. Nízká rychlost růstu měla také pomoci ke zvýšení intenzity tohoto pásu, aby indium mělo více času na zabudování se do heterostrukтуры.

Relativně nízká luminiscence z kvantové jámy u vzorků 038 a 039 je zřejmě způsobena legováním bariér křemíkem a následnými nežářivými přechody. Mechanismus těchto přechodů zůstává však zatím neznámý.

Závěr

Byly zkoumány vzorky GaN a heterostruktur InGaN/GaN pomocí měření fotoluminiscence v závislosti na intenzitě excitace. Prvním cílem byla snaha snížit intenzitu luminiscence žlutého pásu GaN s maximem při 2.18 eV, čehož bylo částečně dosaženo. Druhým

cílem bylo přispět ke zvýšení poměru intenzity pásu z kvantové jámy InGaN/GaN ku pásu, který zřejmě pochází od kvantových teček vznikajících ve vyšších vrstvách GaN difundováním india během přípravy vzorků. Předpoklady, že zvýšením počtu kvantových jam a snížením rychlosti růstu dojde ke zlepšení tohoto poměru, se plně nepotvrdili a budou potřeba další růstové experimenty. Dále bude vhodné použít metody časově rozlišitelné luminiscence a určit dobu vyhasínání luminiscence jednotlivých pásů k určení vlivů nezářivých přechodů.

Reference

- [1] J. Duboz, J. Garcia, J. GaN or the history of scientific explosion driven by applications and markets. In *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, chap. 1. Oxford University Press: New York, 2002.
- [2] A. Trampert, O. Brandt, K. H. Ploog. Crystal Structure of Group III Nitrides. In *Gallium Nitride (GaN) I*, chap. 7. ACADEMIC PRESS, San Diego, 1998.
- [3] J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak. Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**(13): 3399, 2002.
- [4] H. Amano, S. Kamiyama, I. Akasaki. Growth optimization of low-dimensional nitrides by metalorganic vapor phase epitaxy and dislocation control. In *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, chap. 5. Oxford University Press: New York, 2002.
- [5] Michael A. Reshchikov, Hadis Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics* **97**(6): 061301, 2005.
- [6] M. A. Reshchikov, D. O. Demchenko, A. Usikov, H. Helava, Yu. Makarov. Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN. *Journal of Applied Physics* **90**(23): 235203, 2004.
- [7] L. Macht, J. L. Weyher, A. Grzegorzczak, P. K. Larsen. Statistical photoluminescence of dislocations and associated defects in heteroepitaxial GaN grown by metal organic chemical vapor deposition. *Physical Review B* **71**: 073309, 2005.
- [8] H. Long, T. J. Yu, L. Liu, Z. J. Yang, H. Fang, G. Y. Zhang. Different exciton behaviors in blue and green wells of dual-wavelength InGaN/GaN MQWs structures. *Journal of Applied Physics* **111**(5): 053110, 2012.
- [9] G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki. Origin of multiple peak photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics* **88**(5): 2677-2681, 2000.
- [10] J. Yu, L. Wang, D. Yang, Z. Hao, Y. Luo, C. Sun, Y. Han, B. Xiong, J. Wang, H. Li. Improving the internal quantum efficiency of green InGaN quantum dots through coupled InGaN/GaN quantum well and quantum dot structure. *Applied Physics Express* **8**(9): 09401, 2015.
- [11] A. Hospodková, M. Nikl, O. Pacherová, J. Oswald, P. Brůža, D. Pánek, B. Foltynski, E. Hulicius, A. Beitlerová, M. Heuken. InGaN/GaN multiple quantum well for fast scintillation application: radioluminescence and photoluminescence study. *Nanotechnology* **25**: 455501, 2014.
- [12] R. Mogilevsky, S. Nedilko, L. Sharafutdinova, S. Burlay, V. Sherbatskii, V. Boyko, S. Mittl. Luminescence study of grown sapphire: from starting material to single crystal. *Physical Status Solidi* **S1**(6): S179–S183, 2009.

Real Structure and Residual Stresses in Advanced Welds Determined by XRD Techniques and Neutron Diffraction

Karel Trojan¹, Charles Hervochoes², Kamil Kolařík¹, Nikolaj Ganev¹, Pavol Mikula², Jiří Čapek¹

¹ CTU in Prague, Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Trojanova 13, 120 00 Prague 2, Czech Republic

² Nuclear Physics Institute, ASCR, v.v.i., Department of Neutron Physics, 25068 Řež, Czech Republic
trojaka2@fjfi.cvut.cz

Abstract

The paper outlines the capability of X-ray diffraction (XRD) for evaluation of real structure changes and residual stresses (RS) on cross-section of advanced thick welds due to the welding of ferromagnetic plates. The results of neutron diffraction describe a three-dimensional state of RS and also verify previous assumptions of RS redistribution as a result of the surface preparation for determination 2D maps measured by XRD.

Keywords: Residual stresses; Laser and MAG welding; XRD; Neutron diffraction.

Introduction

High local residual stresses existing in components could have vital influence on its properties. When a welded part with high local RS is machined the significant distortion may occur, due to the disruption of the equilibrium state of RS. On the other hand high tensile RS due to welding have a strong negative effect on the strength properties, especially under fatigue loading. Therefore, the determination of the RS distribution in complex welded components is accentuated.

Recent practical approaches distinguish between local and global welding RS [1]. The local RS are resulting from the local heating and cooling processes in the weld metal and adjacent heat affected zone (HAZ). Global RS exist in the entire component and they are resulting from shrinkage processes which occur in the whole component [1]. These global RS are affected by the stiffness of the component and the local shrinkage processes in the direction of black arrows in Figure 1. Tensile RS around a single pass weld in a plane sample are expected due to the restraint which is generated by the cool adjacent zones in the base material of the plate [1]. Therefore, the main direction of tensile RS due to shrinkage is applied along the weld. And in the perpendicular direction, the tensile RS should reach lower values according to this model.

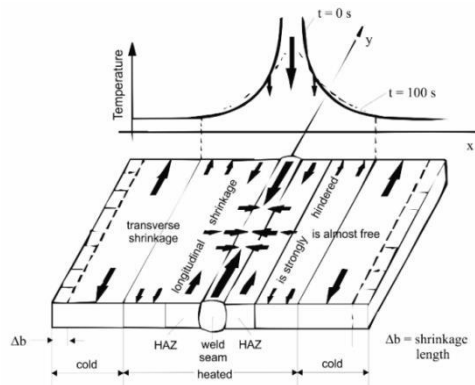


Figure 1: Shrinkage tendency and constraint conditions in a single pass weld (schematically) [1].

For a complete description of the austenite phase, the transformation associated with a change in volume must be taken into consideration as a significant source of RS especially in high strength steels. The local compressive RS, which arise in the weld zone as a consequence of the restrained volume expansion during the transformation of austenite in martensite, bainite or ferrite, are superimposed to the global tensile RS explained according to the model described above (Figure 1) [1]. The increase in the cooling rate of the welded plates will lead to quenching and formation of local compressive RS. Laser welding supplies into the weld lower heat input so that cooling of the weld is faster compared to the MAG technology. The resulting distribution of residual stresses is a combined effect of hindered shrinkage and phase transformations.

Developed laser welding methods using high power diode lasers (HPDL) took over the capability to fill groove with cold or hot wire metal from metal active gas (MAG) welding and thus to change mechanical properties of welds reducing their hardness due to the quenching [2]. Profitable changes of real crystallographic structure and RS in comparison with conventional laser welds improve the results during impact and tensile test and mainly enhance fatigue life as a result of a favourable distribution of RS and its relaxation during welding in the weld zone and HAZ [3].

To verify the results obtained by XRD, where the samples were cut in two pieces, it is preferable to use the neutron diffraction. It has distinguished benefits such as the unique deep-penetration, three-dimensional mapping capability, and volume-averaged bulk measurements characteristic of the scattering neutron beam for steel sample thickness up to 50 mm without cutting [4].

Experiment

The analysed samples were prepared by a HPDL laser with cold wire and MAG welding (Metal Active Gas (MAG) welding subtype of gas metal arc welding) from two 20 mm thick sheets made of S355J2 steel. The XRD measurements were performed by PROTO iXRD COMBO diffractometer with ω -goniometer and $\{211\}$ diffraction line of α -Fe was measured by $\text{CrK}\alpha$ radiation. Deformation of interplanar distances of variously rotated planes was converted to RS using the generalized Hooke's law according to the $\sin^2 \psi$ method. The corresponding neutron measurements were carried out on the diffractometer SPN-100 of the Nuclear Physics Institute which is installed at the channel HC-4 of the research reactor LVR-15 and operates at the neutron wavelength of 0.235 nm. The diffraction peak $\{110\}$ of α -Fe was measured. The strain was calculated using the Hooke's law based on the angular deviation of the diffraction profile position from the value related to the stress-free sample.

Sample orientations during XRD and neutron diffraction are shown in Figure 2a, b. The direction of the arrows always indicates the direction of the measured RS. The rotation of measured planes during $\sin^2\psi$ measurements is also shown in Figure 2a for XRD. The measurements were performed in three lines perpendicular to the welds. One line passes through the centre of the weld and the other two are located three millimetres below each surface, see red lines in Figure 2c. Upper side of the plate is the site which was firstly welded. To determine the real structure and RS by XRD on the cross section, it was necessary to cut the plate in two parts (solid lines and dashed lines in Figure 2c) and the affected surface layer electrochemically etched.

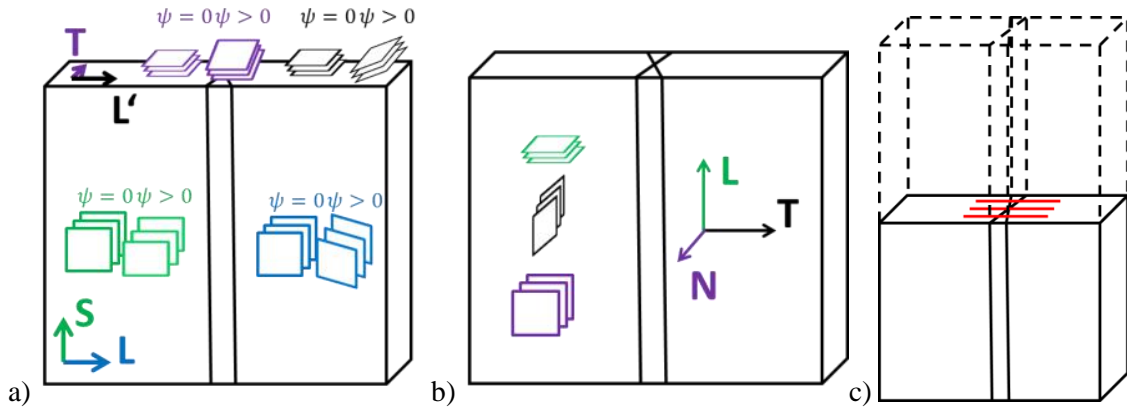


Figure 2: Sample orientations during XRD (a) and neutron diffraction (b) and measured lines (c).

Results

Gradients of RS measured by XRD in two directions on the surface of welded plates with a depth of penetration of the used radiation into the sample approx. $4\ \mu\text{m}$ are plotted in Figure 3. Dependences of three-dimensional state of RS determined by neutron diffraction technique related to the middle line and two lines with depth of three millimetres below both surfaces of laser and MAG samples can be seen in Figure 4. The comparison of RS obtained by XRD in direction L' and neutron diffraction in direction T is plotted in Figure 5. The parameter x is the perpendicular distance from the axis of the weld in all graphs.

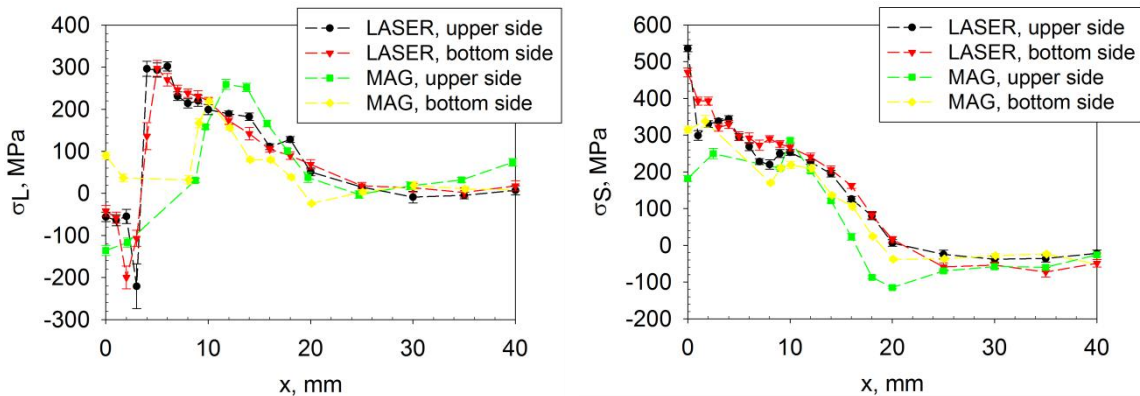


Figure 3: Surface residual stresses measured by XRD.

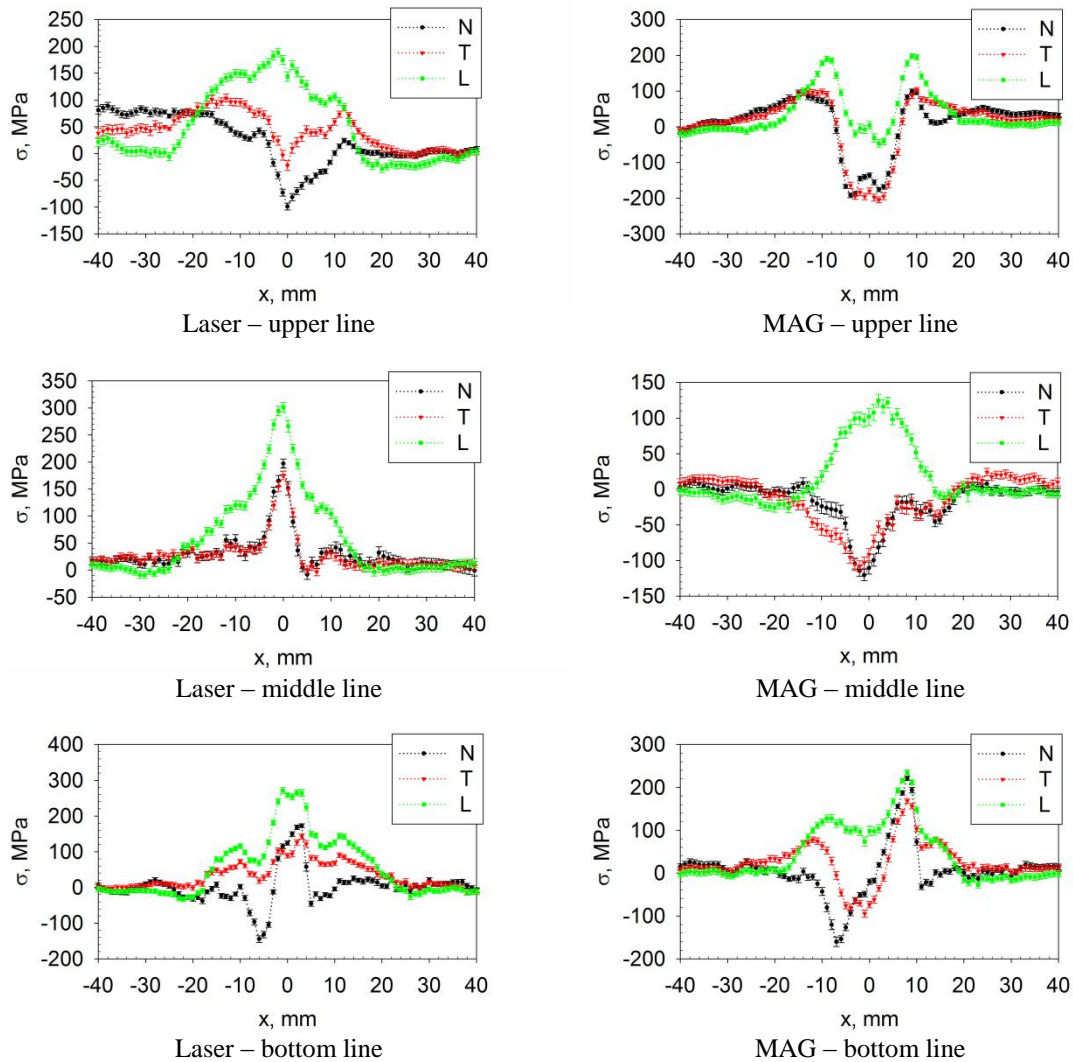


Figure 4: RS for laser and MAG sample along three measured lines obtained by neutron diffraction.

The most significant tensile RS on the surface are in the direction S according to the predictions (see Figure 1 and 3) for both samples. Tensile RS of the laser weld in the direction S exceed the yield strength of the used steel and for upper side even the tensile strength. This would suggest that the rapid cooling of laser weld created nonequilibrium hard phases with higher strength [5]. In L direction differently wide HAZ could be well observed.

According to Figure 4 tensile RS within all the three measured lines obtained by neutron diffraction have the maximum in the longitudinal direction for both samples. RS in the laser weld at middle line exceeding 300 MPa and for MAG in bottom line only 230 MPa. In the middle of the laser and MAG weld, the distribution of RS in both remaining directions N and T is the same. Shrinkage and other effects caused that RS were created in both directions homogeneously.

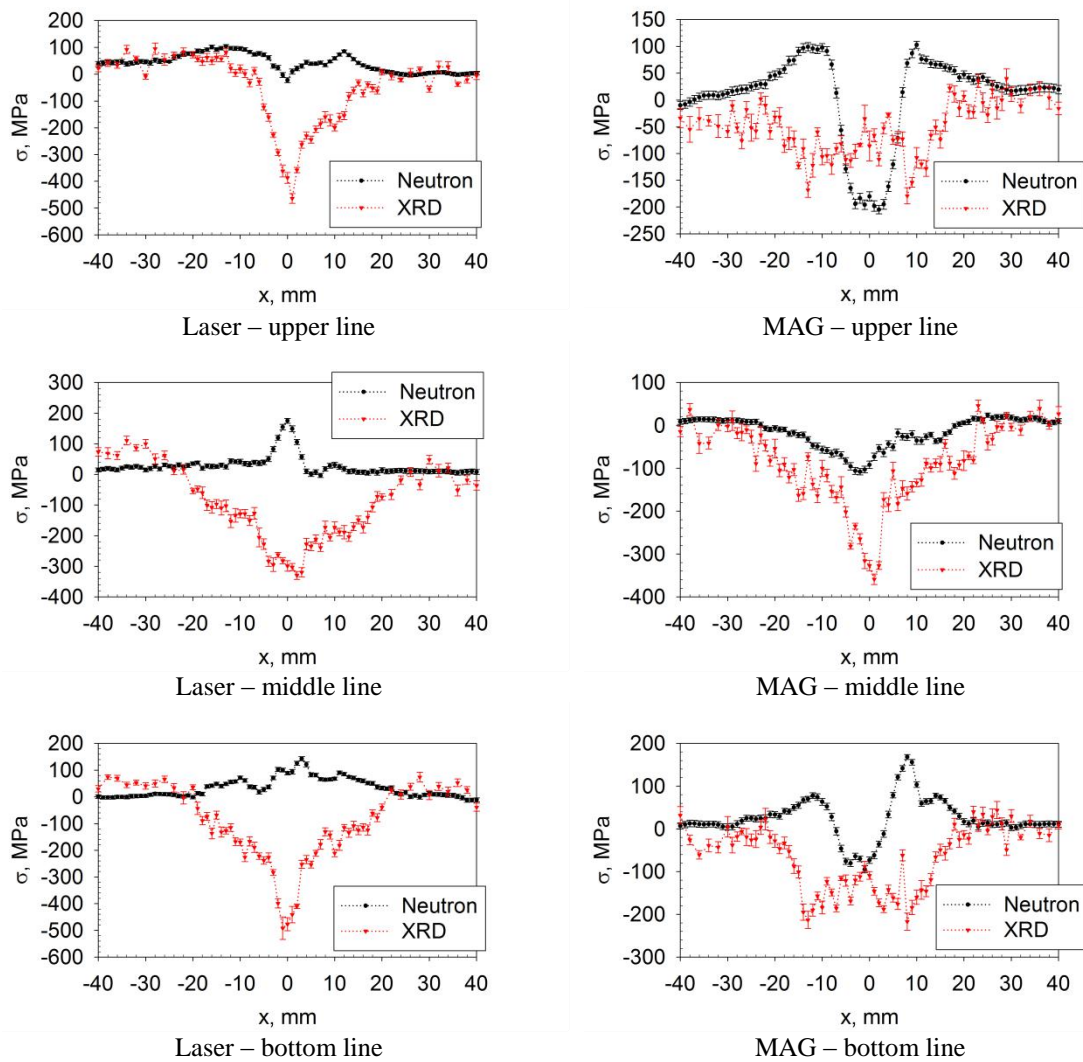


Figure 5: Comparison of RS obtained by XRD in direction L' and neutron diffraction in direction T along three measured lines and two samples.

In the middle of the laser weld according to Figure 5, RS obtained by neutron diffraction in the perpendicular direction to the weld reported more tension character than by XRD. This is most probably due to a significant contraction in the direction parallel to the weld. On the other hand in the case of the MAG weld, there are compressive stresses. This could suggest a predominance of phase transformation during the formation of RS rather than shrinkage. For both welds, RS obtained by XRD reported higher compressive results than obtained by neutron diffraction. The only exception is the upper line for the MAG weld, see Figure 5. Laser weld (according to the Figure 4) has a higher tensile residual stresses along the weld, therefore, redistribution after cutting the sample probably produced the greatest compressive stresses measured by XRD. After cutting the plate, the weld probably slightly dropped, and thus it caused compressive RS in the plane perpendicular to the weld.

Conclusion

It was found from the measured RS by neutron diffraction in three different sample orientations and in three different depths under the surface that the greatest gradient of residual stresses is in the direction parallel to the weld. According to the literature study and our results, greater tensile RS exhibits the laser weld in almost all measured lines. Furthermore, the results describing HAZ width (changes in values of RS) are very similar for both analytical methods (XRD and neutron diffraction).

The resulting RS gradients obtained using both methods with a different approach are in certain correlation. Each method describes the outcome of RS in different context. The redistribution of RS during the cutting has not yet been accurately described, so further measurements and verification using mathematical modelling will be needed.

References

- [1] T. Nitschke-Pagel, K. Digler. Sources and Consequences of Residual Stresses due to Welding, *Materials science forum*: 2777-2785, 2014.
- [2] M. Sokolov, A. Salminen, M. Kuznetsov. Laser welding and weld hardness analysis of thick section S355 structural steel. *Materials & Design* **32**(10): 5127-5131, 2011.
- [3] C. Lachmann, T. H. Nitschke-Pagel, H. Wohlfahrt. Nondestructive characterization of residual stress relaxation and fatigue processes in cyclically loaded welded joints. *Proceedings of the 6th international conference on residual stress*. Oxford UK. 2000.
- [4] W. Woo, et al. Neutron diffraction measurements of residual stresses in a 50 mm thick weld. *Materials Science and Engineering. A*, **528**(12): 4120-4124, 2011.
- [5] N. Jia, et. al. An in situ high-energy X-ray diffraction study of micromechanical behavior of multiple phases in advanced high-strength steels. *Acta Materialia* **57**(13): 3965-3977, 2009.

Acknowledgement

Measurements were carried out at the CANAM infrastructure of the NPI ASCR Řež supported through MŠMT project No. LM2011019 and Czech Science Foundation GAČR through the project No. 14-36566G entitled as Multidisciplinary Research Centre for Advanced Materials. This work was supported by the Student Grant Competition CTU in Prague grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14. The authors thank to MATEX PM for supplying the laser weld.

Study of real structure of oxide cutting ceramics

Jakub Němeček, Kamil Kolařík, Jiří Čapek, Nikolaj Ganev

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

Abstract

Currently, the extensive research in the field of oxide cutting ceramics is conducted and there are efforts to replacement cemented carbides by these materials. The reason is better availability of the source materials and lower production costs. In cooperation with the Moscow State Technological University STANKIN that provides manufacturing technology, the influence of machining technologies on the value of residual stresses in samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ oxide cutting ceramics were investigated by X-ray diffraction. Measurement was done for the both phases, the influence of the parameters of machining technology to residual stresses was studied and the resulting values were compared with each other.

Keywords: Oxide cutting ceramic; X-Ray diffraction; Residual stresses; Machining technology.

Introduction

Ceramic tools have been used by man since the Stone Age, when he used sandstone containing large amounts of silica blades, for example for the sharpening of knives, razor blades or other tools. This material was used henceforward as abrasive wheels during the ages of cutting weapons for sharpening of swords, knives and other blades. Only recently these grinding tools have been replaced by other modern materials for example SiC or diamond.

At the beginning of the 20th century, the first use of Al_2O_3 ceramics as a cutting tool occurred. Over the years, its development had moved to a level at which we were able to replace, for example, sintered carbides using those ceramic materials. This effort has been caused by the mechanical properties of aluminium oxide and the easy availability of the starting materials.

Preparation of samples

The starting materials and their properties have been known for a long time. The problem was to make compact replaceable inserts with the desired mechanical properties and dimensions. The current production process consists of three parts: first, grinding the starting material to a powder with grain size of the order of 100 nm, second, sintering the powders into a compact form and third, the surface treatment of the inserts to the desired dimensions.

An important technological aspect of the properties of cutting ceramics is the grain size of the starting powders. If the individual grain size is approximately the same (if they have ideal spherical shape), the uniform distribution and the pore size are gained more easily during forming and thereby for uniform compaction throughout the volume and easier reorganization of the particles during sintering. Preference is also to achieve the smallest grain size of the sample, because it leads to faster material transport [1].

The sintering process is very similar to that used with sintered carbides. The powder is pressed below the melting point into a compact body. But the main difference is the absence of a binder which during sintering formed a liquid phase, because it would cause degradation of mechanical properties. Today, ceramic is most commonly sintered into rods of cross section of

finite inserts and then cut to the desired dimensions. Individual plates are then variously surface treated and shaped [2].



Figure 1: Scheme of creation technology of cutting ceramic sample: refinement powders (wet grinding) – evaporation – pressing – sintering [3]

Experiment

In cooperation with the Moscow State Technological University STANKIN that provides manufacturing technology, the influence of machining technologies on the value of residual stresses in samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ oxide cutting ceramics were investigated in X-ray diffraction laboratory of the Department of Solid State Engineering of FNSPE CTU Prague. Not all of results are presented.

Grinding by diamond disc

After sintering, all samples were ground using a diamond wheel. An effect of displacement of the the workpiece on the lift at constant cutting speed, feed rate of the workpiece in the cutting direction and depth of cut was observed. Grinding parameters are given in Table 1.

Table 1: Parameters of grinding by diamond disc.

| Sample | V_c , cutting speed [m/s] | f , feed rate [m/min] | F_d , displacement on the lift [mm/dipl.] | a_p , depth of cut [mm] |
|--------|-----------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
| 1 | 30 | 12 | 0.5 | 0.04 |
| 2 | 30 | 12 | 1.0 | 0.04 |
| 3 | 30 | 12 | 1.5 | 0.04 |



Figure 2: Scheme of grinding by diamond disc [3]

Table 2: The values of normal and shear residual stresses after grinding by diamond disc

| Al_2O_3 | | | | TiC | | | |
|--------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| L direction RS MnKa 0210 | | | | L direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 1 | -216 | 33 | 0.787 | 1 | -518 | 77 | 0.759 |
| 2 | -182 | 39 | 0.693 | 2 | -536 | 77 | 0.741 |
| 3 | -165 | 37 | 0.859 | 3 | -530 | 74 | 0.708 |
| T direction RS MnKa 0210 | | | | T direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 1 | -436 | 36 | 0.804 | 1 | -776 | 67 | 0.668 |
| 2 | -470 | 30 | 0.709 | 2 | -805 | 93 | 0.759 |
| 3 | -580 | 37 | 0.772 | 3 | -938 | 89 | 0.679 |

Values of residual stresses were determined in two orthogonal directions L (direction of the grinding wheel) and T (direction of displacement on the lift). Because of unidirectional grinding anisotropy of values was observed in both directions. Different values are due to the different structure of Al_2O_3 (trigonal) and TiC (cubic) and the different number of slip planes.

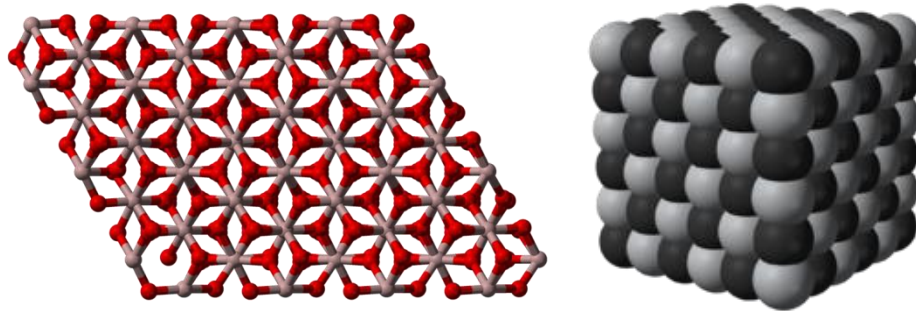


Figure 3: Structure of Al_2O_3 (left) and TiC (right)

Thermal annealing the samples after grinding by diamond disc

Next samples were ground by diamond disc with the same machining parameters and then thermally annealed at $800^\circ C$ for one hour. It is evident from Table 3 that the values of the macroscopic residual stresses decreased considerably. In contrast, the value of microstrains and grain size given by the parameter FWHM remained almost unchanged.

Table 3: The values of residual stresses after thermal annealing

| Al ₂ O ₃ | | | | TiC | | | |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| L direction RS MnKa 0210 | | | | L direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 12 | -185 | 19 | 0.666 | 12 | -516 | 91 | 0.965 |
| 13 | -203 | 16 | 0.888 | 13 | -290 | 40 | 0.609 |
| 14 | -199 | 30 | 0.889 | 14 | -289 | 112 | 0.847 |
| T direction RS MnKa 0210 | | | | T direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 12 | -303 | 20 | 0.781 | 12 | -599 | 71 | 0.782 |
| 13 | -359 | 6 | 0.802 | 13 | -474 | 57 | 0.613 |
| 14 | -342 | 27 | 0.769 | 14 | -473 | 104 | 0.908 |

Machining by blasting with compressed air (air abrasive machining)

In this method of machining, air of high pressure with added cutting microparticles is jetted on a rotating sample. The effect of air pressure changes on the residual stress in the sample was studied.

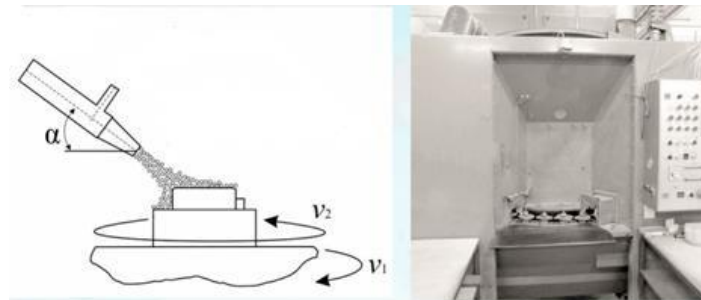


Figure 4: Scheme of air abrasive machining and a picture of machining chamber [3]

Table 4: Parameters of air abrasive machining

| Sample | P , air pressure [MPa] | T_{blasting} , [s] | T , at one point [s] | RPM |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|
| 4 | 1.5 | 60 | 2 | 50 |
| 5 | 2.0 | 60 | 2 | 50 |
| 6 | 2.5 | 60 | 2 | 50 |

The obtained values (Table 5) show that when a pressure increases from 2 to 2.5 bars a decrease of compressive residual stresses (stress relaxation) is observed. It is probably a result of overcoming the yield strength of the material. Perhaps machining process with higher pressure values influences deeper sub-surface layers of material. The energy required for crack propagation is therefore higher for these seemingly lower pressure residual stresses. To confirm this assertion, a depth-profile analysis of residual stresses by sequential force-free etching of surface layers is needed.

Table 5: Values of residual stresses after air abrasive machining

| Al ₂ O ₃ | | | | TiC | | | |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| L direction RS MnKa 0210 | | | | L direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 4 | -352 | 34 | 0.787 | 4 | -799 | 117 | 0.723 |
| 5 | -367 | 45 | 0.694 | 5 | -928 | 111 | 0.864 |
| 6 | -242 | 32 | 0.827 | 6 | -278 | 83 | 0.593 |
| T direction RS MnKa 0210 | | | | T direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 4 | -295 | 42 | 0.660 | 4 | -737 | 119 | 0.641 |
| 5 | -389 | 44 | 0.768 | 5 | -899 | 123 | 0.890 |
| 6 | -284 | 36 | 0.765 | 6 | -283 | 69 | 0.611 |

Rotational movement of the specimen during the machining leads to an isotropic stress distribution i.e., the values in both the directions L and T are similar

Laser Shock Peening

During machining by laser the samples are heated and it results in stress relaxation. Increased power will lead to higher temperatures, and thus to higher stress relaxation. Furthermore, it is possible to observe the influence of the laying of individual spots (overlapping) on the anisotropy of residual stresses' distribution.

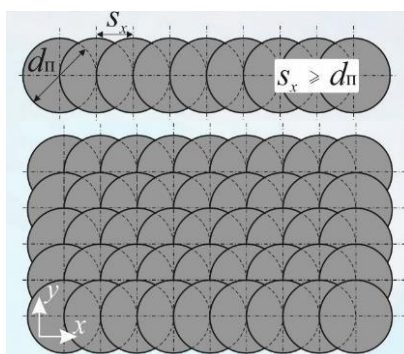


Figure 5: Scheme of linear and surface laying of spots [3]

Table 6: Parameters of LSP

| Sample | P , Power [W] | f , pulse frequency [kHz] | $s_x = s_y$, displacements [μm] | n , number of pulses |
|--------|-----------------|-----------------------------|---|------------------------|
| 10.1 | 2 | 30 | 40 | 1 |
| 10.2 | 5 | 30 | 40 | 1 |
| 10.3 | 10 | 30 | 40 | 1 |
| 10.4 | 15 | 30 | 40 | 1 |

Table 7: Values of residual stresses after Laser Shock Peening

| Al ₂ O ₃ | | | | TiC | | | |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| L direction RS MnKa 0210 | | | | L direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 10.1 | -53 | 31 | 0.731 | 10.1 | -318 | 111 | 0.594 |
| 10.2 | 31 | 31 | 0.717 | 10.2 | -259 | 96 | 0.657 |
| 10.3 | -29 | 23 | 0.757 | 10.3 | -200 | 106 | 0.637 |
| 10.4 | -62 | 17 | 0.751 | 10.4 | -220 | 95 | 0.568 |
| T direction RS MnKa 0210 | | | | T direction RS CrKa 311 | | | |
| Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] | Sample | σ_N [MPa] | σ_S [MPa] | FWHM [2 θ] |
| 10.1 | -155 | 9 | 0.856 | 10.1 | -509 | 148 | 0.619 |
| 10.2 | -125 | 9 | 0.868 | 10.2 | -448 | 135 | 0.545 |
| 10.3 | -71 | 42 | 0.737 | 10.3 | -367 | 135 | 0.543 |
| 10.4 | -48 | 39 | 0.704 | 10.4 | -288 | 123 | 0.618 |
| 11.3 | 47 | 24 | 0.649 | 11.3 | -240 | 66 | 0.446 |

Conclusions

Values of residual stresses of cutting ceramics Al₂O₃ + TiC were analysed in two perpendicular directions. The influence of machining technologies to residual stresses was studied in both the phases.

Anisotropy and different values for the two phases during grinding by diamond disc were obtained, and the thermal relaxation of macroscopic residual stresses after thermal annealing was also measured.

For air abrasive cutting overcoming of the yield stress was found out with increasing the pressure to 2.5 MPa. Due to rotational movement during air abrasive machining and water jet machining the values of surface residual stresses are isotropic.

Samples machined by laser exhibit thermal relaxation of residual stresses. At the same time, the found anisotropy of state of residual stresses is due to overlapping of laser-processed areas.

References

- [1] A. Humár. *Materiály pro řezné nástroje*. MM publishing, Prague, 2008.
- [2] C. B. Carter, M. G. Norton. *Ceramic materials: science and engineering*. Second edition, Springer Science & Business Media, New York, 2013.
- [3] University STANKIN. *Technological aspects of machining of ceramics*. Materials for experimental measurement, Moscow, 2015.

Acknowledgement

This work was supported by grant of Student Grant Competition CTU no. SGS16/246/OHK4/3T/14.

Tool Geometry Influence on Residual Stresses of Machined Duplex and Austenite Stainless Steel

Jiří Čapek¹, Kamil Kolařík¹, Zdeněk Pitrmuc², Libor Beránek², 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
capekjir@fjfi.cvut.cz

Abstract

The goal of this article was to describe the differences between residual stresses in the austenite steel and austenite phase of duplex steel. Residual stresses were studied as a function of tool geometry, namely side rake angle. Residual stresses were determined using X-ray diffraction techniques.

Keywords: Duplex steel; Austenite steel; X-ray diffraction; Side rake angle; Residual stresses.

Introduction

Duplex and austenite steels are usually used for their properties, primarily for high corrosion resistance. Duplex steels combine properties of both phases and moreover, due to two-phase microstructure, some properties are better than high-alloyed austenite steel, e.g. abrasion resistance [1].

Both, austenite and duplex steels have relatively low thermal conductivity (approx. 16 W/mK) [2] which leads to insufficient heat distribution into chip and workpiece and to excessive heat accumulation in cutting zone. This heat generation can result in microstructural changes, local changes of chemical composition, surface discoloration or inducing undesirable tensile residual stresses.

The residual stresses (RS) gradient is more important indicator of machined material than surface RS. A situation may arise that there are the favourable compressive RS on the surface but with a steep RS gradient which can result in very high unfavourable tensile RS in the subsurface layers, and reversely [3]. For this reason, it is very important to investigate the RS gradient.

The analysis of polycrystalline materials by X-ray diffraction methods is suitable for gaining information about state of RS of both the surface and subsurface layers. On the other hand, the other methods as hole-drilling determine the RS gradient from total deformation of material after disruption of RS balance.

Theory

Duplex stainless steels have high corrosion resistance in many environments, where the standard austenite steel is consumed, and where its properties significantly exceed austenite steel. Thereby, smaller amount of material from duplex steel is necessary to manufacture function components. Austenite and duplex steels 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 results in additional material inhomogeneity and blunting tool [4].

Realising that austenite steel has face centred cubic (*fcc*) lattice with close-packing structure of atoms, the primary slip system is $\langle 110 \rangle \{111\}$. The number of slip systems is 12, which is the sufficient amount to plastic deformation. Moving dislocations form so called stair-rod dislocations which have small stacking fault energy, i.e. high energy is necessary to have for intersect or cross slip of these dislocations [5]. Therefore, the austenite steels are prone to work-hardening, which cause mechanical modification and inhomogeneity on the machined surface, and leads to e.g. unstable chip formation. On the contrary, the ferrite crystallizes in a body centred cubic lattice (*bcc*). The 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 $\{211\}$.

Experiment

The tested samples of tube shape of 100/86 mm in diameter were made of AISI 304 (austenite) and AISI 2205 (duplex) type of stainless steel. The samples were annealed in air laboratory furnace for 5 hours at 420°C in order to reduce bulk macroscopic residual stresses.

For machining of the surfaces, four types of side rake angle were used (-6°; -2°; +7° and +12°). Side rake angles are considered in combination with particular insert holder, which has negative rake angle (-6°). DCLNR/L R-clamp tool-holders with lead angle of 95° (side cutting edge angle -5°) for four 80° negative rhombic inserts were used, namely F3M, SF, NF, and PP chip breakers of Iscar Cutting Tools. All inserts had the same tip radius 0.4 mm. For elimination of blunting tool effect, the cutting tool was always new for machining of each tube segment.

Cutting conditions were as followed: feed rate 0.14 mm/rev, cutting speed 140 m/min, and depth of cut 2 mm. Direction of feed rate was parallel to axis of the sample (tube) *A* and perpendicular to tangential direction *T*. According to the principles of design of experiments (DOE) method, three 1cm tube segments were machined using the same cutting conditions.

Using $MnK\alpha$ and $CrK\alpha$ radiation, *X'Pert PRO MPD* diffractometer was used to measure lattice deformations in austenite and ferrite, respectively. The average penetration depth of X-ray radiation is approx. 4 μm and 6 μm for ferrite and austenite phase, 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 Pearson VII function and Rachinger's method was used for separation of the diffraction lines $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$. For residual stress determination, Winholtz & Cohen method [6] and 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 ferrite phase, respectively.

Results and discussion

In Figures 1a-c, there are influences of surface macroscopic residual stresses $\langle \sigma_A \rangle$; $\langle \sigma_T \rangle$, MPa on the side rake angle, °. These residual stresses were averaged from three values of RS of tube segments machined the same side rake angle.

Generally, the increasing of the side rake angle in the positive direction leads to a lowering of cutting force and temperature in the cutting zone [3]. For prediction of RS dependence on the side rake angle, the yield strength ratio $R_m/R_{p0.2}$ of the given material is necessary to take into account. Generally, the temperature influence causes the tensile RS and contrarily, the plastic deformation leads to compressive RS. The type of the RS and their value deeply depend on the mechanical and thermal properties of the machined material [3, 7].

For austenite steel, the yield strength ratio is approx. 2.5, which is typical value for plastic material. The tensile RS are created during machining using great load on the cutting tool, i.e. using the negative side rake angle, and smaller load causes the compressive RS, i.e. using the positive side rake angle [3]. For this reason, higher compressive (axial direction) and smaller tensile (tangential direction) RS were determined with increasing of the side rake angle, see Figure 1a.

On the other hand, for ferrite steel, the yield strength ratio is less than 1.25, which is typical value for elastic materials. According to [3], the shear type chips should be created which should cause the interruption of the connection between chips and the material. The additional effect of strain filed of chips is not transferred in the machined surface. For this reason, the greater force causes that the plastic deformation influence is predominant and higher compressive or smaller tensile RS may be determined with increasing of the side rake angle.

Furthermore, for duplex steel, which is consisted of both phases, it is possible to presume that the dependence of RS on the side rake angle is generally not monotonic for both the phases because of their mutual influence during plastic deformation, see Figures 1b-c.

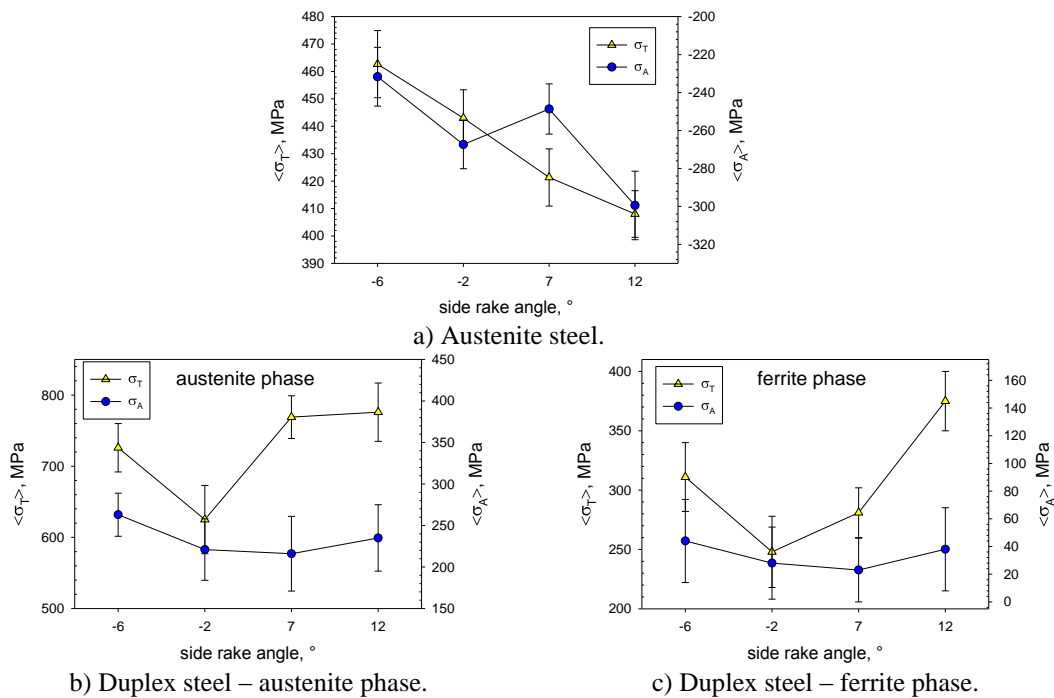


Figure 1: Axial and tangential residual stresses $\langle\sigma_A\rangle$, $\langle\sigma_T\rangle$ as a function of side rake angle, °.

Conclusions

The present study showed:

- The surface RS distribution is dependent not only on the side rake angle but on the material, too.
- For austenite (one phase steel), the dependence of RS on the side rake angle is decreasing which is in line with theory.
- On the contrary, for austenite and ferrite (in the two phase steel), the dependence is not monotonous. The reason is yield strength ratio which is different for austenite and ferrite, in other words different mechanical properties.

- Using these cutting conditions, the austenite steel has higher compressive residual stresses in the comparison with both phases of duplex steel. For this reason, the austenite steel is better material to produce of the dynamically loaded components.

References

- [1] R. Dakhlaoui, C. Braham, A. Baczmański. Mechanical properties of phases in austeno-ferritic duplex stainless steel—Surface stresses studied by X-ray diffraction. *Mater Sci Eng A* **444**(1): 6-17, 2007.
- [2] M. Boniardi, et al. *Stainless steels*. Lucefin S.P.A., Italy, 2011, [2016-06-09], www.lucefin.com/wp-content/files_mf/stainlesssteels_low.pdf
- [3] F. Neckář, I. Kvasnička. Vybrané statě z úběru materiálu. České vysoké učení technické, 1991.
- [4] J. Čapek, et al. Residual stress analysis into each phase of turning duplex steel and their influence on service life of rotary and dynamically loaded components. In *The 5th Student Scientific Conference on Solid State Physics*, 11-15. ČVUT Praha, 2005, ISBN 978-80-01-05842-8.
- [5] J. J. Moverare, M. Oden. Deformation behaviour of a prestrained duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng.: A* **337**(1): 25-38, 2002.
- [6] U. Welzel, et al. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **38**(1): 1-29, 2005.
- [7] T. Leppert, R. L. Peng. Residual stresses in surface layer after dry and MQL turning of AISI 316L steel. *Produc. Eng.* **6**(4-5): 367-374, 2012.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Problems in Semiconductor Device Manufacturing

Jaromír Galle

Department of solid state engineering, Faculty of nuclear sciences and physical engineering,
Czech technical university in Prague
jaromir.galle@jfifi.cvut.cz

Abstrakt

Process integration is a method in chemical engineering which emphasizes the unity of the process and considers the interactions between different unit operations, rather than optimizing them separately. This can also be called integrated process design or process synthesis. Process integration can be defined as a holistic approach to process design and optimization, which exploits the interactions between different units in order to employ resources effectively and minimize costs. The main advantage of process integration is to consider a system as a whole (i.e. integrated or holistic approach) in order to improve their design and operation. In contrast, an analytical approach would attempt to improve or optimize process units separately without necessarily taking advantage of potential interactions among them.

Keywords: Dislocations; High temperature processes; Leakage current; Plasma damage; Power VD MOSFET.

Introduction

A detailed description of the leakage mechanism, and determination of the root cause of the leakage are essential for proper adjustment of the manufacturing process in order to eliminate the leakage. The determination of the root cause of the leakage current is a complicated issue, as there always is a large number of potential causes generating leakage. A failure analysis is the first step in treating a leakage current. The aim of the failure analysis is to define the leakage current and determine the root cause [1]. Proper experiments in manufacturing process on leakage current elimination can be proposed only when the leakage mechanism and root cause are well understood. A combination of channel length and dislocation depth seemed to be the main factor causing the leakage current. Dislocation induced channel shortening was assumed to be the root cause of the leakage [2]. Manufacturing process experiments related to channel lengthening and channel doping were performed to confirm the theory of dislocation induced channel shortening.

Experiment

Two manufacturing process experiments were performed in order to confirm the theory that drain leakage (IDSS leakage) was caused by dislocation induced channel shortening. The first experiment consisted in lengthening the transistor channel by prolonging the channel post implant annealing. The second experiment consisted in increasing the electric field in the channel (i.e. electric field of boron acceptors) by increasing the channel implantation dose. It was predicted that the lengthened channel and increased boron concentration in the channel region would suppress dislocation induced subsurface punchthrough [2].

Suppressing IDSS leakage by prolonging the channel post implant annealing

The standard diffusion procedure of boron atoms forming a transistor channel is 35 min of annealing at 1150 °C. One set of wafers with annealing time prolonged to 45 min was processed. A comparison of IDSS leakage distribution (represented by box plots) for wafers with channel annealed for 35 min and 45 min respectively can be seen in Figure 1. The group of wafers with prolonged annealing time showed significant suppression of IDSS leakage.

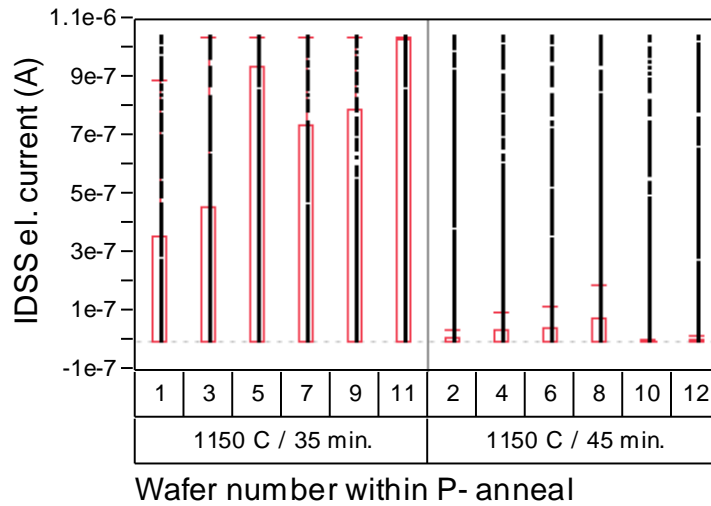


Figure 1: P Box plot represented distributions of IDSS leakage for wafers, where boron implanted layer (i.e. channel) was annealed for 35 min and for 45 min respectively at a temperature of 1150 °C. The IDSS leakage was significantly suppressed for wafers with longer annealing time.

Suppressing IDSS leakage by increasing the channel implantation dose

The standard implantation dose of boron atoms forming a channel region is 4.2×10^{13} atoms/cm². Two sets of wafers with higher implantation doses were processed. The first group had an implantation dose of 4.6×10^{13} atoms/cm² and the second group had an implantation dose of 5.0×10^{13} atoms/cm². A comparison of IDSS leakage distribution (represented by box plots) for wafers with various channel implantation doses can be seen in Figure 2. Both groups of wafers with higher channel implantation doses showed significant suppression of IDSS leakage.

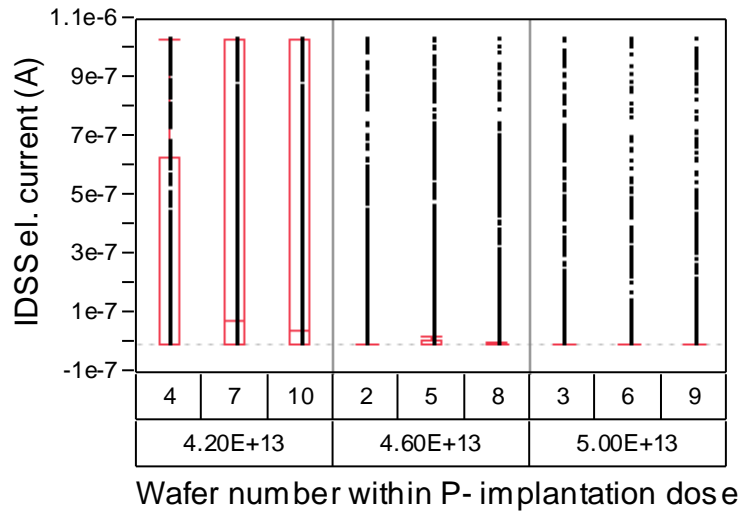


Figure 2: Box plot represented distributions of IDSS leakage for wafers, where boron implanted layer (i.e. channel) was annealed for 35 min and for 45 min respectively at a temperature of 1150 °C. The IDSS leakage was significantly suppressed for wafers with longer annealing time.

Discussion

When dislocations are located within the depletion region of the PN junction, anomalous junction leakage current can flow [3]. The leakage is caused by enhanced dopant diffusion along dislocations, as dislocations act as tubes of easy diffusion paths [4-8]. The dislocations cause diffusion pipes or diffusion spikes, which then become a leakage path between the source and the drain [9], [10]. It is estimated that the leakage current occurred as a result of the diffusion spikes of phosphorus atoms lengthening the N+ source layer, which means that the interface of N+ and P- layer was shifted into the transistor channel at the site of the dislocation. The transistor channel was shortened at the site of the dislocation and punchthrough causing the IDSS leakage occurred for $V_{DS} > 10$ V. The mechanism is described in Figure 3.

Leakage caused by punchthrough should be suppressed by lengthening the channel and by increasing the channel implantation dose (increasing threshold voltage) [11]. Both these assumptions were verified by manufacturing process experiments (Figure 1 and Figure 2) and punchthrough was confirmed as the IDSS leakage mechanism. In addition, GIDL was excluded as the leakage mechanism in an experiment with increasing the channel implantation dose, as GIDL should be increasing for increasing channel doping (increasing threshold voltage) [11], [12]; however, an opposite trend was observed (Figure 2).

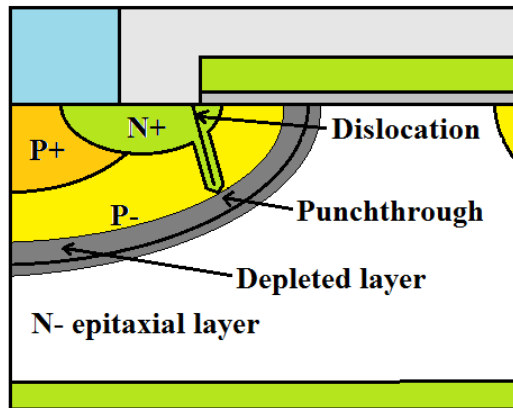


Figure 3: Mechanism of dislocation induced punchthrough causing $IDSS$ leakage in power VD MOSFET structure.

The formation of dislocations in the N+ source area is often attributed to phosphorus implantation damage [6-8]. If dislocations were caused by implantation damage, we would expect random placement of dislocations in the N+ source area. But dislocations were always located in the corners of transistor cells near the edge of the polycrystalline silicon gate. For this reason, implantation damage does not seem to be the cause of the dislocations.

The corners of transistor cells are subjected to the following surface stressing operations: 1. plasma etching of the polycrystalline silicon gate, 2. growth of P+ implantation screen oxide (surface oxidation), 3. plasma etching of this oxide, 4. growth of N+ implantation screen oxide (surface oxidation). Surface stress caused by these manufacturing steps can generate dislocations in the corners of transistor cells. It is especially the dislocations under the edge of a plasma etched pattern (edge of the polycrystalline silicon gate in our case) which can be attributed to surface stress caused by plasma etching process [9], [13].

Conclusion

Transistor channel shortening caused by dislocations was determined to be the root cause of the leakage. Manufacturing process experiments related to channel lengthening and channel doping confirmed the theory of dislocation induced channel shortening.

The occurrence of dislocations in the corners of transistor cells was attributed to surface stress induced by plasma etching and oxide growing. Our future work will be focused on suppression of the leakage. Plasma etching process steps and high temperature process steps will be optimized in order to eliminate the leakage.

References

- [1] L. C. Wagner. Introductoin. In Failure analysis of integrated circuits tools and techniques, Springer, New York, 1999.
- [2] S. Wolf. MOS transistor device physics: part 3 - the submicron MOSFET. In Silicon processing for the VLSI era, Vol. 3: The submicron MOSFET, Lattice Press, Sunset Beach, 1994.

- [3] D. Ha, et al. Anomalous junction leakage current induced by STI dislocations and its impact on dynamic random access memory devices. *Trans. Electron Devices*, **46**(5): 940-946, 1999.
- [4] M. N. Shetty. Diffusion along grain boundaries and dislocations. In *Dislocations and Mechanical Behaviour of Materials*, PHI Learning, Delhi, 2013.
- [5] J. G. Fiorenza, et al. Investigation of misfit dislocation leakage in supercritical strained silicon MOSFETs. In *Reliability Physics Symposium, 42nd Annual IEEE International*, IEEE, 2004.
- [6] A. Qiang, et al. Optimization of arsenic and phosphorus Source/Drain implantation for low power NMOS device. In *Quality Electronic Design, 3rd Asia Symposium on*, IEEE, Kuala Lumpur, 2011.
- [7] J. Xu, M. E. Law. A comparison of boron and phosphorus diffusion and dislocation loop growth from silicon implants into silicon. In *Ion Implantation Technology, 11th International Conference on*, IEEE, Austin, 1996.
- [8] H. Belgal. A new mechanism of pipeline defect formation in CMOS devices. In *Reliability Physics Symposium, 32nd International Annual*, IEEE, San Jose, 1994.
- [9] C. T. Wang, et al. Pipeline defects in CMOS MOSFET devices caused by SWAMI isolation. In *Reliability Physics Symposium, 30th International Annual*, IEEE, San Diego, 1992.
- [10] F. Shimura. Grown-in and process-induced defects. In *Semiconductor silicon crystal technology*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [11] S. B. Kim, et al. On-chip stacked punchthrough diode design for 900V power MOSFET gate ESD protection. In *Solid-State and Integrated Circuit Technology, 12th International Conference on*, IEEE, Guilin, 2014.
- [12] J. H. Park, et al. Leakage Current Reduction Using 350-nm Ultra-Violet Irradiation in P-channel Polycrystalline-Silicon Thin-Film Transistors. *Trans. Device and Materials Reliability*, **15**(1): 82-85, 2015.
- [13] H. Miura, S. Ikeda. New mechanical reliability issues for deep-submicron devices. In *Semiconductor Manufacturing Technology Workshop*, IEEE, Taiwan, 1998.

Acknowledgment

This work was supported in part by ON Semiconductor Czech Republic, in part by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (grants No.SVK 32/13/F4, SVK 39/14/F4 and SVK 38/15/F4).

Teplotně závislá fotoluminiscence center křemík-vakance v CVD diamantových tenkých vrstvách

Kateřina Dragounová^{1,2}, Zdeněk Potůček¹, Štěpán Potocký², Zdeněk Bryknař¹,
Alexander Kromka²

¹Katedra Inženýrství pevných látek, Fakulta Jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

²Oddělení Optických materiálů, Fyzikální ústav, v. v. i., Akademie věd České republiky

Abstrakt

V tomto příspěvku je provedena studie teplotní závislosti fotoluminiscence center křemík-vakance v tenké nanokrystalické diamantové vrstvě připravené MWPE CVD technikou. Spektra byla pořízena v teplotním rozsahu 11 K – 300 K a analyzována pro stanovení teplotní závislosti parametrů nulfonyonové linie- polohy a pološířky. Získané závislosti jsou srovnány s těmi předpovězenými teoretickým modelem a následně jsou diskutovány jevy, které za teplotní chování zodpovídají.

Klíčová slova: Centra křemík-vakance; Fotoluminiscence; CVD diamant.

Úvod

Záporně nabitá centra křemíku a uhlíkové vakance (SiV) v diamantu náleží do skupiny barevných center, které jsou perspektivní pro optoelektrické aplikace jako například zdroje jednotlivých fotonů a fluorescenční značky pro bioobrazování. Fotoluminiscenci (PL) SiV center tvoří ostrá nulfonyonová linie (ZPL) v blízkosti 738 nm převládající v emisním spektru i při pokojové teplotě a nevýrazné fononové pásmo. Typický tvar této lumíniscence v blízké infračervené oblasti spektra je důsledkem speciální struktury SiV center (konfigurace rozštěpené vakance) [1]. Mimoto, je zkoumání SiV center v CVD diamantech důležité také proto, neboť je známo, že křemík běžně kontaminuje všechny typy diamantů pěstovaných metodami chemické depozice z plynné fáze (CVD) kvůli leptání Si substrátů, křemenných okének a stěn reakčních nádob [2].

V současné době je lumíniscenční vlastnostem SiV center v diamantových vrstvách i nanočásticích věnována velká pozornost, zejména vlivům parametrů depozice na aktivitu lumíniscence SiV [3 – 6]. Bylo zjištěno že PL nezávisí na volbě substrátu [3], je velmi citlivá na změny složení plynné směsi [4] a na teplotu substrátu [5]. Navíc autoři [6] stanovili optimální složení plynné směsi a teplotu substrátu odpovídající maximální PL aktivitě. Studiu původu elektronových přechodů v SiV centru, jeho struktury a geometrii byly věnovány práce uvádějící ab initio výpočty [7], EPR měření a studie jejich optických vlastností v polarizovaném světle [1, 2, 8]. Na základě toho byl navržen model energetických hladin SiV centra v pásu zakázaných energií diamantu. Kromě toho je v současnosti velmi zajímavým tématem diskuzí teplotní chování PL SiV center v diamantových vrstvách a nanočásticích, zejména poloha ZPL a pološířka (šířka v polovině výšky, FWHM). Autoři [9] připisují teplotní závislost těchto parametrů sledovaných v homoepitaxní CVD diamantové vrstvě s nízkým pnutí kontrakci mřížky a elektron-fononovému vázání v porušené mřížce. Toto tvrzení bylo částečně podpořeno prací [10], která navíc uvažuje vliv spin-orbitální interakce.

V tomto příspěvku je provedena studie teplotní závislosti fotoluminiscence SiV center v tenké nanokrystalické diamantové (NCD) vrstvě připravené MWPE CVD technikou. Je

zkoumán teplotní průběh polohy a pološířky a diskutovány možné zodpovídající mechanismy s ohledem na dříve uvedené teoretické modely.

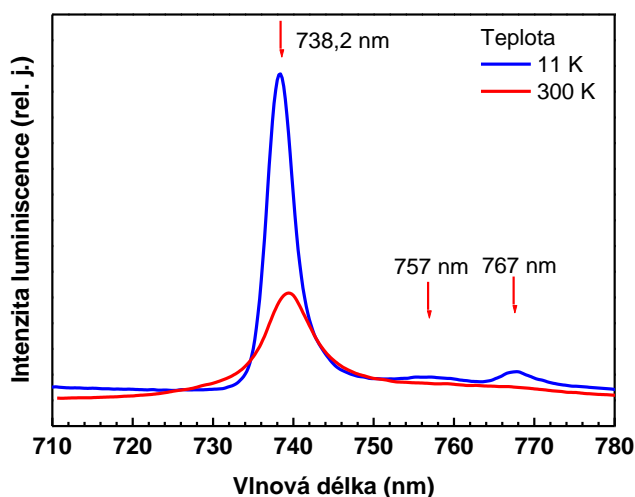
Experiment

Diamantové vrstvy byly deponovány na křemenném substrátu o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Před samotným růstem byl substrát ultrazvukově ošetřen v suspenzi deionizované vody a ultradisperzního prášku detonačního diamantu. CVD depozice diamantu byla provedena v MWPE CVD reaktoru s elipsoidálním rezonátorem využívajícím fukusovanou na vodík bohatou plazmu s metanem [11] (1 % vůči proudu H_2). Během depozice nebyly použity žádné plynné směsi obsahující křemík, takže atomy Si se musely začlenit do diamantové vrstvy jako důsledek leptání křemenného substrátu a komponent CVD komory reaktoru (křemenný zvon), jak bylo již sledováno dříve [12].

PL emisní spektra za různých teplot excitovaná linií v 442 nm He-Cd laseru byla měřena v uspořádání na odraz v rozsahu teplot 11 – 300 K. Aparatura se skládala z monochromátoru Carl Zeiss SPM2 (mřížka 650 vrypů/1 mm, spektrální rozsah 193-1022 nm). PL intenzita byla snímána chlazeným fotonásobičem RCA31034 (GaAs fotokatoda, spektrální rozsah 200-930 nm) operující v módu čítání jednotlivých fotonů. Intenzita excitačního světla byla zaznamenávána pomocí fotonásobiče 67 PK511 (fotokatoda S20) a kyvety s roztokem rhodaminu B v etylenglykolu. Následně byla všechna spektra zkorigována na spektrální odezvu aparatury.

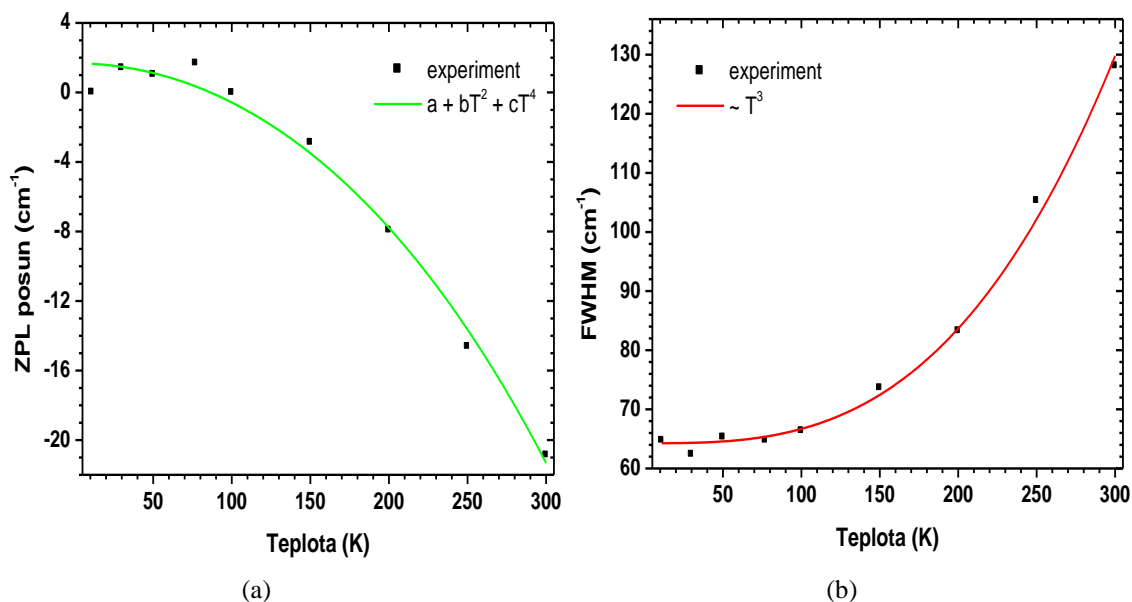
Výsledky a diskuze

Obrázek 1 ukazuje PL emisní spektra NCD vrstvy pro nízkou a pokojovou teplotu v rozsahu vlnových délek od 710 do 780 nm. Kromě ostré ZPL v 738,5 nm lze ve fononovém pásmu spektra pořízeného při nízké teplotě vidět maxima v 757 nm a 767 nm, viz Obrázek 1. Tyto maxima jsou připisována po řadě delokalizovanému fononovému mřížky a lokálnímu fononovému módu substitučního Si atomu [10, 13]. Při pokojové teplotě tyto maxima splývají mezi příspěvky dalších fononových módů a již ve fononovém pásmu nejsou patrná. Z Obrázku 1 si lze také povšimnout, že s rostoucí teplotou klesá intenzita ZPL oproti fononovému pásmu.



Obrázek 1: Emisní spektra fotoluminiscence SiV center v nanokrystalické tenké vrstvě diamantu při nízké a pokojové teplotě. Luminiscence byla excitována 442-nm linií He-Cd laseru.

Výsledná teplotní závislost polohy a FWHM získané pro nul fononovou emisi v blízkosti 738 nm je uvedena na Obrázku 2. Jak lze vidět z obrázku 2a, poloha ZPL vykazuje modrý posun s klesající teplotou přibližně o 20 cm^{-1} (1,2 nm), zatímco na Obrázku 2b lze vidět zužování linie s ochlazením z hodnoty 130 cm^{-1} (přibližně 7 nm) na asi 65 cm^{-1} (přibližně 3,5 nm). Výrazné změny se odehrávají především v oblasti vyšších teplot až do teploty 100 K, poté již hodnoty polohy a FWHM zůstávají téměř beze změn.



Obrázek 2: Teplotní závislost (a) posunu linie a (b) pološířky (FWHM) získané pro nul fononovou linii emise fotoluminiscence SiV centra v NCD tenké vrstvě. Luminiscence byla buzena vlnovou délkou 442 nm He-Cd laseru. Pro odečet posunu linie byla jako referenční hodnota zvolena poloha při teplotě 11 K.

Podle [9, 10] může být chování ZPL polohy s teplotou vysvětleno ve smyslu dvou vzájemně působících procesů, kontrakce mřížky a kvadratické elektron-fononového vázání, pro něž byla odvozena závislost $aT^2 + bT^4$, kde a a b jsou konstanty. Druhý člen bT^4 vyjadřuje efekt vzájemně neoddelitelných příspěvků kontrakce mřížky a elektron-fononového vázání s tvrdými fononovými módy, zatímco člen aT^2 se vyskytuje ve výrazu dodatečně, pokud bereme v úvahu měknutí vazeb v excitovaném stavu centra. Srovnáním této předpovězené závislosti s našimi experimentálními průběhy na Obrázku 2a docházíme k velmi dobré shodě.

Pro popis teplotního průběhu pološířky dospěla Neu et al. [9] ke kombinaci 3 členů úměrných T^7 , T^3 a T^5 . První z nich odpovídá závislosti fononů porušené krystalové mřížky na přechodu mezi nedegenerovanými elektronovými stavy v Debyeově aproximaci. Součet prvního a druhého výrazu odpovídá působení elektron-fononovému vázání v případě degenerovaných elektronových stavů, který v sobě zahrnuje také efekt měknutí vazeb v excitovaném stavu barevného centra. Současně byla ověřena dominantní role druhého členu pro případ N-V centra. Třetí člen je typický pro teplotní závislost šířky ZPL při působení dynamického Jahn-Tellerova efektu v daném degenerovaném elektronovém stavu. Závislost úměrná T^3 byla také přisouzena vlivu fluktuujících polí způsobených modulací vzdáleností mezi SiV centrem a dalšími defekty ve vrstvě kvůli interakci s fonony. Bylo zjištěno, že dominantním členem závislosti, který určuje hlavní mechanismus rozšiřování linie, je T^3 . Ke stejnému závěru lze dospět i pro naše vzorky, proložíme-li experimentální data touto závislostí, viz Obrázek 2b. Předpokládáme, že získaný výsledek je především důsledkem defektní struktury studované diamantové vrstvy, což je v souladu s pozorováním autorů [9].

Závěr

Byly studovány a analyzovány emisní spektra fotoluminiscence v teplotním rozsahu od 11 K do 300 K. Sledované zužování nulfonyonové linie s ochlazováním lze dobře popsat závislostí T^3 vyjadřující homogenní rozšiřování určené především fluktuujícími poli mezi SiV centrem a jinými defekty ve vrstvě v důsledku jejich interakce s fonony. Byl sledován modrý posun linie, který nastává při poklesu teploty z pokojové na 11 K a lze ho popsat závislostí $aT^2 + bT^4$, vyjadřující vlivy kontrakce mřížky a slábnutí síly kvadratického elektron-fononového vázání. Tyto závěry odpovídají teoretickým modelům a výsledkům studií jiných autorů.

Reference

- [1] U. F. S. D'Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green, et al. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. *Phys Rev B* **84**: 245208, 2011.
- [2] E. Neu, R. Albrecht, M. Fisher, et al. Electronic Transitions of Single Silicon Vacancy Centers in the Near-Infrared Spectral Region. *Phys Rev B* **85**: 245207, 2012.
- [3] V. S. Sedov, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, et al: Gas-Phase Growth of Silicon-Doped Luminescent Diamond Films and Isolated Nanocrystals. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **38**: pp. 291-296, 2011.
- [4] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, et al. Silicon incorporation into chemical vapor deposition diamond: A role of oxygen. *Appl Phys Lett* **71**(5): 629-631, 1997.
- [5] S. Singh, S.A. Catledge, Silicon vacancy color center photoluminescence enhancement in nanodiamond particles by isolated substitutional nitrogen on {100} surfaces. *J. Appl. Phys.* **113**: 044701, 2013.
- [6] Š. Potocký, T. Ižák, M. Varga, et al. Influence of gas chemistry on Si-V color centers in diamond films. *Phys Stat Sol B reprint*: 1-5, 2015, DOI 10.1002/pssb.201552222.
- [7] A. Gali, J. R. Maze. Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties. *Phys Rev B* **88**: 235205, 2013.
- [8] L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. W. Doherty, et al. Electronic structure of negatively charged silicon-vacancy center in diamond. *Phys Rev B* **89**: 235101, 2014.
- [9] E. Neu, Ch. Hepp, M. Hauschild, et al. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New J Phys* **15**: 043005, 2013.
- [10] K. D. Jahnke, A. Sipahigil, et al. Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond. *New J Phys* **17**: 043011, 2015.
- [11] M. Fünér, C. Wild, P. Koil. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis. *Appl Phys Lett* **72**: 1149-1151, 1998.
- [12] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, M. Nesladek. Photochromism of vacancy-related centres in diamond. *J Phys Condens Matter* **12**: 189-199, 2000.
- [13] A. Dietrich, K. D. Jahnke, et al. Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond. *New J Phys* **16**: 113019, 2014.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS16/244/OHK4/3T/14, grantem Grantové agentury České republiky č. 14-04790S (KD, SP) a grantem MŠMT č. RVO14000.

Simulace organometalických struktur pro vysoce citlivou detekci plynů - Předběžná studie

Jaroslava Fojtíková

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze
jaroslava.fojtikova@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Tento příspěvek je stručným přehledem používaných senzorů k detekci NH_3 a H_2 . Zabývá se hlavně široce používanými optickými senzory s návazností na SPR metodu a současným trendem miniaturizace těchto zařízení. Dále jsou zde shrnuty výpočetní možnosti Laboratoře materiálového modelování na KIPL, kterými může přispět do vznikajícího projektu „Highly sensitive Detection of technically relevant gases with Organometallic Nanostructures - HiDeON“ ve spolupráci s Leibniz Institute of Photonic Technology v Jeně.

Klíčová slova: Amoniak; Vodík; Sensory; Nanočástice; HR-LSPR.

Úvod

Ačkoli o tom třeba ani nevíme, senzory jsou předmětem naší každodenní potřeby. Většinou se jedná o velmi diskrétní zařízení zajišťující naši bezpečnost. Můžeme se s nimi setkat v letadlech, zabezpečovacích systémech, ledničkách apod. Existuje mnoho druhů senzorů od kovových, polovodičových až po optické nebo akustické. Nelze přímo říct, jaký typ senzoru je nejlepší, jelikož vždy záleží, za jakým účelem je konstruován.

Příkladem může být výfukové potrubí aut s dieslovým motorem, kde je potřeba senzor s vysokou citlivostí (desítky ppm), který dokáže pracovat za relativně vysokých teplot ($100^\circ - 200^\circ\text{C}$) a s krátkou obnovovací dobou (kolem 1 minuty). Naproti tomu, při sledování koncentrace amoniaku nebo jiných plynů ve vzduchu může být použit senzor pracující za nižší teploty, ale disponující vysokou citlivostí a selektivitou, jelikož množství amoniaku ve vzduchu se pohybuje kolem jednotek ppb. [1]

Nejdůležitější parametry charakterizující vlastnosti senzorů jsou měřicí rozsah, citlivost, selektivita a čas odezvy.

Velmi rozšířené je používání optických senzorů, jelikož nejsou ovlivnitelné elektrickým polem a lze je použít i ve výbušném prostředí. Navíc, v případě distribuovaných vláknových senzorů lze monitorovat plyn v prostorově rozsáhlé oblasti (např. podél ropovodů).

Nejvíce se pro detekci plynů vyvíjí a používají elektrické senzory (rezistory, diody, tranzistory), až 40% všech senzorů. Druhou nejpočetnější skupinou jsou senzory optické (15%). V posledních dvou dekádách je velmi populární miniaturizace těchto zařízení a tím pádem se i výzkum přesouvá do nanooblasti. Jen na detekci H_2 pomocí nanostruktur bylo do roku 2009 publikováno 25 článků a množství samozřejmě od té doby roste exponenciálně. [2]

Naše katedra se dlouhodobě zabývá detekcí plynů pomocí optických měřicích metod. Zde se zaměříme hlavně na detekci amoniaku a vodíku.

Amoniak

Amoniak je plyn, který se přirozeně vyskytuje v ovzduší, ale člověk svou činností uměle navyšuje jeho koncentraci (výroba hnojiv a chladiv, automobilový průmysl, hospodářská činnost). Lidský nos je schopen detekovat NH_3 při 50 ppm (cca $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), což je množství, které už je dráždivé pro respirační systém, oči a kůži. Maximální koncentrace, při které mohou lidé dlouhodobě pracovat je 20 ppm. Samozřejmě i lidské tělo samo vytváří amoniak a vylučuje ho ve formě moči nebo pomocí potních žláz. Určité množství amoniaku v těle může také indikovat onemocnění. Například jeho zvýšená koncentrace v dechu pacienta může značit onemocnění ledvin nebo vředy způsobené bakteriálním onemocněním žaludku, kde jistý druh bakterie produkuje NH_3 . Pro takovou lékařskou analýzu by bylo potřeba jen několik ml vydechnutého vzduchu pacienta. Podobné využití by měly takto kvalitní dechové senzory i pro jiné plyny, jako jsou H_2 nebo CO_2 . [1]

V současné době se pro velmi citlivou detekci používá několik druhů senzorů na NH_3 . Příkladem jsou senzory z kovových oxidů (nejčastěji SnO_2 nebo WO_3), které fungují na základě chemisorpce plynu na povrchu kovové vrstvy. Vlivem chemisorpce dojde k snížení Schottkyho bariéry na hranici zrn materiálu a tím pádem změně jeho vodivosti.

Dalším typem jsou senzory z katalytických kovů, které se využívají i při detekci jiných plynů. Největší nevýhodou je jejich nízká selektivita, kterou se snaží vědci a inženýři zlepšovat, například úpravou detekční vrstvy nebo použitím membrán pro předvýběr plynu (zvýšení jeho koncentrace) k další detekci.

Existují i různé druhy senzorů z vodivých polymerů (polypyrol, polyanilín) či fotometrické analyzátoři, které detekují přítomnost NH_3 jen na základě změny barvy určitého analytu (Nesslerův reagent, Berthelotova reakce). [1]

Zároveň nezapomeňme zmínit další optické metody jako přímé měření optické absorpce pomocí vysokovýkonných laserů nebo levnější variantu detekce NH_3 pomocí optických vláknových senzorů. Zde dochází ke změně měřeného spektra na základě reakce převodníku s amoniakem v polymerním obalu optického senzoru. [3]

Vodík

Vodík je silné redukční činidlo a má schopnost procházet mnoha druhy materiálů. Jelikož je bezbarvý, bez zápachu a bez chuti, nelze tento plyn detekovat lidskými smysly. Historie detekce vodíku začala před více než sto lety spolu s konstrukcemi vzducholodí. Hlavním účelem senzorů je sledovat nejen přítomnost vodíku, ale velmi přesně určit jeho koncentraci. Důležité je to hlavně v oblastech, kde se může H_2 volně mísit se kyslíkem a způsobit tak v určitém poměru explozi.

Ve srovnání s ostatními nehořlavými plyny má vodík několik neobvyklých vlastností: nízkou hustotu a bod varu v kombinaci s vysokou difuzivitou a vztlakem (schopností vznášet se na hladině vody a ve vzduchu). Co se týká hořlavosti potřebuje vodík k vzplanutí velmi málo energie. Teplota vznícení je přibližně 560°C . [2]

Vývoj detekce H_2 je stálým trendem již několik dlouhých let a to hlavně díky rozvoji průmyslu, kde se plyn přímo používá nebo vzniká jako vedlejší produkt. Příkladem jsou: metalurgický průmysl (výroba hliníku), jaderné elektrárny (přepřacování plutonia nebo nechtěná reakce vody s jádrem reaktoru a křehnutí obalových materiálů), výroba výbojek (H_2 kontaminuje vzácné plyny Kr, Xe, ...). Detekce H_2 hraje roli i v biomedicině, kde může být opět indikátorem určité nemoci; případně značí znečištění životního prostředí.

Senzory pro H_2 skrývají vysoký potenciál i do budoucna, jelikož se čím dál více diskutuje využití tohoto plynu v automobilovém průmyslu. S tím by také souvisel rozvoj palivových stanic, plynovodů, úložných kontejnerů atd. Nejnovější výzkum se tedy zaměřuje na zlepšení citlivosti, selektivity, času odezvy a navíc vhodné zmenšení velikosti senzorů, snížení ceny a spotřeby energie.

Podobně jako u NH_3 i senzory H_2 se dají rozdělit do několika skupin podle principu, na základě kterého fungují. Pokud pomineme laboratorní metody měření koncentrace H_2 jako jsou hmotnostní spektroskopie nebo plynová chromatografie, které jsou velmi drahé a neefektivní pro průmyslové účely, spojuje většinu senzorů použitý materiál, citlivý na H_2 . Může se jednat buď o Pd nebo Pt, které fungují jako katalyzátory nebo absorbanty H_2 . Díky reakci s H_2 ale zároveň dochází k degradaci těchto kovů. Mimo katalytické aktivity na povrchu, dochází k absorpci H_2 do objemu materiálu. Velká změna objemu je zapříčiněná opakovanou absorpcí a desorpcí, které zeslabuje kovovou strukturu a může být příčinou praskání, vytváření puchýřů a delaminaci kovových filmů. Takzvaný efekt křehnutí má samozřejmě negativní vliv na stabilitu H_2 -senzorů založených na vzácných kovech.

Můžeme tedy najít několik publikací zaměřujících se na stabilizaci těchto citlivých vrstev: pomocí oxidů (VO_x , V_2O_5) nebo polymerů (PVDF), popřípadě vytvářením slitin (Pd+Ni, Pd+Au, Pd+Ag), které vydrží vyšší koncentraci H_2 . Dalšími druhy detekčních materiálů citlivých na H_2 jsou kovové oxidy: ZnO, TiO_2 , SnO_2 , VO_2 , atd. [2]

Kromě hledání nejefektivnějších materiálů reagujících na výše uvedené plyny, dochází také k miniaturizaci detekčních zařízení a tedy k přesunu do nanooblasti. V dnešní době se můžeme často setkat s vývojem různých druhů nanočástic nebo využitím uhlíkových nanotrubiček a nanotyček.

Miniaturizace se týká všech typů senzorů. Zatím nejpropracovanějším se jeví MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*). [2]

Experiment

Co se týká optických senzorů, shrňme několik nejpoužívanějších druhů.

Buď se jedná o optická vlákna (a jiné vlnovody), které mají na svém povrchu materiál citlivý na určitý typ látky. Po absorpci plynu dojde k změně rozměrů této vrstvy nebo změně jejího indexu lomu a my pak detekujeme fázové změny světelného paprsku procházejícího vláknem.

Další typ optického senzoru využívá existence evanescentního pole. Jedná se o elektromagnetické pole, které se vytvoří na hranici určitého typu světlovodného média, jako je například jádro optického vlákna. Toto pole exponenciálně klesá se vzdáleností od jádra. Senzory založené na tomto principu mají v detekční části vlákna speciálně upravený obal. Interakce obalu s plynem způsobuje změnu indexu lomu, což vede k změně útlumu evanescentního pole. Toto může být detekováno jako změna v transmisním spektru.

Využívá se také strukturních úprav samotného jádra vlnovodu, optické vlákno s mřížkou (FBG - *Fibre Bragg Gratings*). Mřížka je vyryta do jádra optického vlákna a umožňuje periodickou modulaci indexu lomu ve vlákně. Mřížka odráží světlo o specifické vlnové délce a po vystavení vlákna plynu dochází ke změně Braggovské vlnové délky. Vlnová délka je také silně závislá na teplotě, což musí být zohledněno při interpretaci signálu.

V dnešní době je jednou z hojně používaných senzorických optických metod rezo-

nance povrchových plazmonů (SPR - *Surface Plasmon Resonance*). Jedná se o jev, kdy je na rozhraní dielektrického a kovového materiálu vybuzena rezonanční oscilace vodivostních elektronů (tj. elektromagnetická vlna o specifických vlastnostech). Tato vlna se šíří rovnoběžně s rozhraním kov-dielektrikum, a je citlivá na změny v kovové vrstvě. Plazmon jednoznačně charakterizují dvě veličiny; konstanta šíření β a jeho fázová rychlost $v(n_{\text{diel}})$. Konstanta šíření je navíc závislá na reálné části dielektrické konstanty kovu (ϵ_{kov}) a indexu lomu dielektrika (n_{diel}).

S oblibou se tato metoda používá v biomedicině. Před více než 20 lety se SPR biosenzory staly hlavním nástrojem na charakterizaci a vyhodnocování biomolekulárních interakcí. Vlivem adsorpce/zachycení nějaké molekuly (například proteinu, DNA) na kovové vrstvě dochází ke změně indexu lomu materiálu a měříme buď změnu rezonanční frekvence nebo rezonančního úhlu dopadajícího světla (světlo, které budí plazmony) nebo určíme změnu intenzity odraženého světla.

I v případě těchto biosenzorů je detekce trochu zesložitěna, jelikož k SPR jsou vhodné jen některé kovy (Au, Ag, Pd...) a povrch, na který může biomolekula dosednout je velmi malý. Ke zvýšení efektivity jsou na kovovou vrstvu přidávány další detekční složky jako například polymery, které imobilizují biomolekuly - nachytají jich víc, udrží je u povrchu a zároveň je v některých případech mohou účelně rovnat v prostoru detekční plochy. [4]

S vývojem nanočástic se dostává tato sensorická oblast ještě dál, tzv. LSPR - *Localized Surface Plasmon Resonance*. Princip excitace plazmonů je stejný, nicméně s mnohem lepším výsledkem. Excitované elektromagnetické pole (mnohem vyšší amplituda, tj. intenzita plazmonické rezonance) je lokalizované na nanočástici a směrem od rozhraní nanočástice/dielektrikum jeho amplituda velmi strmě klesá. Díky tomu jsou tyto sensorické částice velmi dobře rozlišitelné v prostoru a další rozlišení záleží jen na jejich velikosti. Druhou výhodou je mnohem vyšší citlivost.

Dalším posunem v této oblasti je HR-LSPR (*High Resolution - Localized Surface Plasmon Resonance*). Nanočásticová detekce látek z roztoku (z kapalně fáze) se přesouvá k detekci z plynné fáze s velmi nízkou koncentrací hledaného plynu. Je například známo, že použitím Au a Ag nanočástic pro detekci helia a argonu v dusíkové atmosféře bylo dosaženo obrovské citlivosti, jelikož naměřené změny objemového indexu lomu byly menší než $3 \cdot 10^{-4}$. Nutno dodat, že extinkční spektra při měření HR-LSPR jsou silně závislá na velikosti a tvaru nanočástic. [5]

Díky těmto slibným výsledkům (měření koncentrace He a Ar pomocí HR-LSPR) jsme se rozhodli použít tuto metodu k zdokonalení naší sensorové metody - detekce amoniaku, vodíku a kyslíku pomocí chemicky upraveného obalu optického vlákna.

K detekci H_2 byly vybrány nanočástice Pd, jelikož Pd výběrově interaguje s H_2 . V případě detekce NH_3 se předpokládá použití podobného postupu jako u vláknových senzorů. Do obalu z PDMS (polydimetylsiloxan) bude imobilizován převodník – látka reagující s NH_3 za vzniku organometalického komplexu, který změní vlnové vlastnosti evanescentního pole na rozhraní jádro-obal. Zde by byla polymerem pokryta nanočástice, pravděpodobně Au, a měřila by se změna vlnové délky v extinkčním spektru, při adsorpci NH_3 .

Před reálnou přípravou těchto nanočásticových senzorů je nejprve nutné předpovědět, v jaké škále se budou pohybovat jejich určité vlastnosti, měřené při kvalitativní charakterizaci těchto senzorů. Za tímto účelem bude využito různých metod počítačových simulací. Předběžná osnova simulací je diskutována níže.

Diskuse

Simulace výše uvedených nanostruktur budou prováděny ve třech fázích. V první by měly být prostudovány optické vlastnosti reagentu v PDMS a reakční kinetika při navázání NH_3 (kvantově mechanické metody, popřípadě kombinace QM a molekulární mechaniky).

Druhá výpočetní část se bude zabývat charakterizací připravených nanostruktur pomocí molekulární dynamiky, tj. sledování difuze plynu v závislosti na míře zesíťování polymeru a přítomnosti reagentu v polymeru (PDMS) a koncentraci NH_3 .

V případě samotných Pd nanočástic budeme řešit opět difuzní parametry H_2 v Pd a zároveň bychom měli předpovědět strukturní vlastnosti vzniklých PdH_x . Měli bychom tak ověřit, zda dochází ke křehnutí Pd stejně jako se to děje u makroskopických senzorů.

Posledním způsobem charakterizace budoucích senzorů by měl být výpočet optické odezvy připravených nanostruktur pomocí programu COMSOL.

Závěr

Článek velice stručně shrnuje dosavadní trendy v oblasti aplikované sensoriky, která je zaměřena na detekci plynného amoniaku a vodíku. Podstatná část je věnována optickým metodám, hlavně povrchové plazmonové rezonanci, jejíž experimentálně doložené zdokonalení nás motivuje k vylepšení citlivosti našich vlastních optických senzorů. Před reálnou přípravou těchto nanosenzorů, budeme provádět jejich charakterizaci pomocí počítačových simulací.

Reference

- [1] B. Timmer, W. Olthuis, A. van der Berg. Ammonia sensors and their applications - a review. *Sensors and Actuators B* **107**: 666-677, 2005.
- [2] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach. Hydrogen sensors - A review. *Sensors and Actuators B* **157**: 329-352, 2011.
- [3] J. Aubrecht, L. Kalvoda. Characterization of long-term stability of PDMS-based chemo-optical transducer driving distributed fiber-optic sensor of ammonia gas. *Proceedings of SPIE, Sixth European Workshop on Optical Fibre Sensors* **9916**(81), 2016.
- [4] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors - review. *Sensors and Actuators B* **54**: 3-15, 1999.
- [5] J. M. Bingham, J. N. Anker, L. E. Kreno, R. P. Van Duyne. Gas Sensing with High-Resolution Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J Am Chem Soc* **132**: 17358-17359, 2010.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Diquaternary ammonium cations as structure-directing agent (SDA) in synthesis of SSZ-16 zeolite

Taťána Supíňková^{1,2}, Ivan Jirka¹, Jan Drahokoupil^{3,4}, Vlastimil Fíla², Libor Brabec¹, Milan Kočířik¹

¹ Department of Structure and Dynamics in Catalysis, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences

² Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology in Prague

³ Department of Advanced Structural Materials, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences

⁴ Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

Abstrakt

Zeolites are stable microporous aluminosilicates with numerous applications in chemical technology such as separation of species and catalytic transformations. Our study is focused on a weakly explored zeolite SSZ-16 with pore constrictions defined by 8-membered rings. The key results are: preparation of appropriate SDA and finding optimum synthesis conditions with respect to the phase purity. The location of SDA molecules in zeolite structure is under progress.

Keywords: Zeolite; Hydrothermal Synthesis; SSZ-16; AFX; Structure-directing Agent.

Introduction

Zeolites are crystalline aluminosilicates with regular microporous structure. The framework consists of tetrahedral building units of TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) that are interconnected through oxygen atoms. The intracrystalline pores of molecular dimensions form a regular network of channels and/or cavities. The surface of intracrystalline pores is formed by oxygen atoms. The critical pore width is thus frequently determined by oxygen rings (containing usually 6, 8, 10 or 12 atoms). The pores can accommodate spherical molecules typically with the diameter of 0.3-1.0 nm or cylindrical molecules with cylinder diameter in the above range. Zeolites are called the molecular sieves due to possible exclusion of molecules with size exceeding some critical value. Therefore, zeolites are perspective materials for industrial applications due to their high adsorption capacity, and frequently to the presence of catalytic sites or to their ion exchange capability.

A relatively novel zeolite SSZ-16 shows high thermal, chemical and mechanical stability, offering potentially protracted lifetimes in apparatuses of chemical technology and therefore reduced maintenance cost. The main field of its application is believed to be in gas separation of various hydrocarbons and mixtures containing molecules such as CO_2 , H_2 , CH_4 and other gases [1-3]. Furthermore, zeolite SSZ-16 can be used as microporous layers and particles to develop composite and mixed matrix materials.

Small-pore zeolite SSZ-16 belongs to high silica eight-membered ring zeolites that are attractive for membrane gas separation [4-6] and catalysis (for example Cu-SSZ-16) [7, 8]. Zeolite H-SSZ-16 was found to be highly selective to dimethylamine in the catalytic reaction of ammonia and methanol [9].

The principal aim of this work is to optimize zeolite SSZ-16 hydrothermal synthesis and contribute to answering questions concerning limits to phase purity, yield and possibility to

control morphology and size of crystals. Moreover, the research could clarify the role of diquatary ammonium molecules in the synthesis.

Theory

Zeolite SSZ-16 and its structure

Zeolite SSZ-16 is isotopic with its zeolite analogue SAPO-56 [7, 10, 11]. Both these microporous materials exhibit the framework of AFX. This framework shows the hexagonal symmetry, the corresponding space group of symmetry is $P6_3/mmc$ and the unit cell idealized parameters are $a = 13.7 \text{ \AA}$, $c = 19.7 \text{ \AA}$. Fundamental articles on SSZ-16 present the AFX framework type in terms of composite building units: gmelinite (*gme*) and *aft* cages, and *d6r* (double six-ring) unit [10, 12, 13], see Figure 1.

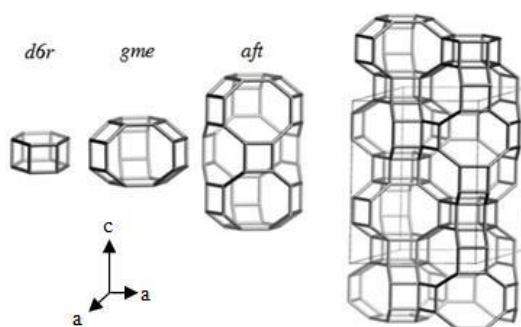


Figure 1: AFX framework type composite building units and their arrangement (adapted from www.iza-online.org).

Zeolites SSZ-16 and SAPO-56 belong to small-pore zeolites with 3D pore system. The narrowest passages through these pores (also called bottlenecks or constrictions) are formed by 8-membered oxygen rings. Dimensions of these rings in \AA were published for SAPO-56 [11], see Figure 2.

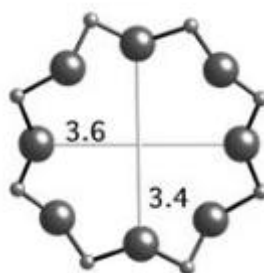


Figure 2: 8-membered oxygen ring in SAPO-56 viewed normal to [001], large spheres – oxygen atoms, small spheres – T-atoms (adapted from www.iza-online.org).

Role of SDA molecules in synthesis of SSZ-16

Essential components for zeolite synthesis are silica, alumina, source of alkali, SDA and water. Theoretical approaches offer a great number of hypothetical zeolite structures. However, only a small fraction of them can be synthesized. Besides, a considerable number of zeolite phases can be formed only in the presence of particular organic species termed as structure-directing agents

(SDA). A mechanism of SDA action in synthesis mixtures is still an open question. Attempts were made to explain SDA effect on the basis of SDA molecule size and shape, its rigidity, hydrophobicity/hydrophilicity and SDA molecule interactions with solution components. Diquaternary ammonium species were proposed in the nineties as a novel group of SDA molecules for the synthesis of zeolites. The research in our laboratory showed that hexaethylpentane diammonium cation ($(C_2H_5)_3N^+(CH_2)_5N^+(C_2H_5)_3$) (also called as Et₆-diquat-5), appears to be, among diquaternary ammonium species, the most efficient SDA for the synthesis of zeolite SSZ-16 [14]. The model of this SDA molecule is shown in Figure 3.

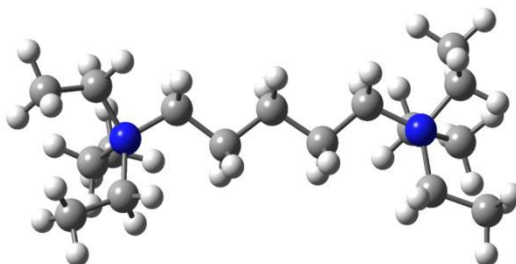


Figure 3: Structure of SDA – hexaethylpentane diammonium cation (blue spheres – nitrogen, grey – carbon, white – hydrogen).

Experimental

Synthesis of SDA

In view of the fact that the price of this species containing Et₆-diquat-5 cation appeared to be prohibitive, we also developed a protocol for its synthesis. The reactants used for this purpose were 1,5-dibromopentane and triethylamine. The reaction proceeded in ethanol solvent.

Synthesis of SSZ-16 particles

The research was directed to the development of a static in-situ hydrothermal crystallization procedure of SSZ-16 zeolite [14]. The synthesis was performed in three steps: Preparation of starting synthesis mixture, ageing of synthesis mixture (formation of viable nuclei), and crystallization of aged mixture.

The starting mixture composed of silica (various sources), aluminum nitrate nonahydrate, sodium hydroxide, organic template Et₆-diquat-5 and deionized water [14]. Three different types of silica were tested: monomeric silica tetraethoxysilicate TEOS (99% Sigma–Aldrich), fumed silica Aerosil 380 (Degussa), and colloidal silica LUDOX AS 30 (30% Sigma–Aldrich).

The synthesis process was adapted by changing of synthesis solution composition, ageing period, temperature and duration of crystallization [15]. The composition of synthesis solution was varied and optimized to obtain pure phase of SSZ-16 particles. The ageing period was performed within several days to promote nucleation of precursor particles (formation of viable nuclei). The ageing process of SSZ-16 was promoted at elevated temperature with the synthesis solutions heated up to 80 °C inside an oil bath, continuous stirring was ensured by a magnetic stirrer inside Teflon vessels. The crystallization process was performed for several days, temperature adjusted between 140-160 °C. The hydrothermal in-situ synthesis of SSZ-16 crystalline particles performed inside Teflon-lined stainless steel stationary autoclaves from the pre-aged solutions under autogenous pressure. The crystalline SSZ-16 products were purified inside an ultrasonic bath, washed and dried in a pre-heated oven overnight. After the synthesis, the SDA was removed by the two-cycle thermal calcination process under nitrogen/air atmosphere to open pores inside the *aft* cage.

Characterization

Zeolite SSZ-16 particles were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique using JEOL JSM 5500LV to examine crystal morphology and particle size.

Powder X-ray diffraction (XRD) technique was used to determine crystallinity and phase purity of zeolite SSZ-16 particles. X-ray diffraction was performed on PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Co anode (wavelength $\lambda=0.1789$ nm) and spectra were collected in the 2θ range of $0-40^\circ$.

The micropore volume of calcined zeolite SSZ-16 particles was evaluated from nitrogen adsorption-desorption isotherms. The isotherms were measured on ASAP 2020 (Micromeritics, USA) volumetric instrument at -196°C . The sample was degassed under a vacuum at 350°C for 8 h prior to the analysis. The micropore volume was evaluated by the t-plot method.

Results and Discussion

TEOS-based synthesis procedures, in spite of better hydrogel processability, did not currently lead to the crystallization of zeolite SSZ-16 phase. A hindernis for nucleation is the necessity of TEOS hydrolysis and evaporation of produced ethanol. In the synthesis mixtures based on fumed silica source, dense hydrogels were formed leading to more difficult manipulation during the whole synthesis. LUDOX-based synthesis mixtures had the best properties both from the point of view of hydrogel density and capacity of crystallization.

Optimum synthesis batch composition to eliminate unwanted phases in product was determined as 3 SDA: 15 Na_2O : 0.5 Al_2O_3 : 30 SiO_2 : 1200 H_2O . Deviation from this composition causes considerable changes in phase composition and formation of different zeolitic phases.

Usage of fumed silica led to the formation of large spherical SSZ-16 particles ($\sim 50\ \mu\text{m}$) with core-shell internal morphology. The core consisted of amorphous gel phase and the shell of polycrystalline SSZ-16 (Figure 4 A). A dramatic positive change in the size of particles was observed for colloidal silica. The size of particles decreased to approximately $2\ \mu\text{m}$ (Figure 4 B) and well-developed polycrystalline particles formed (Figure 4 C).

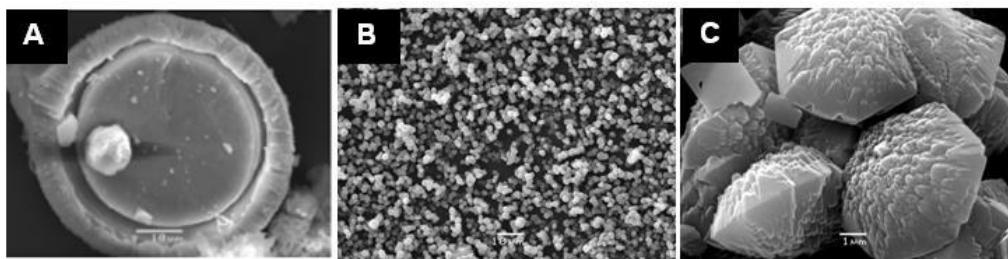


Figure 4: A – core-shell morphology (2000 \times), B – selected calcined sample (1000 \times), C – well developed polycrystalline particles (10 000 \times).

Figure 5 represents the X-ray diffraction spectra of seven selected calcined samples (S1-S7) compared to the theoretical diffraction spectrum for the zeolite SSZ-16. The samples S4-S7, synthesized using colloidal silica, were confirmed to be crystalline and pure phase SSZ-16 particles. The samples S1-S3, synthesized using fumed silica, contained impurities or amorphous cores presented by additional peaks.

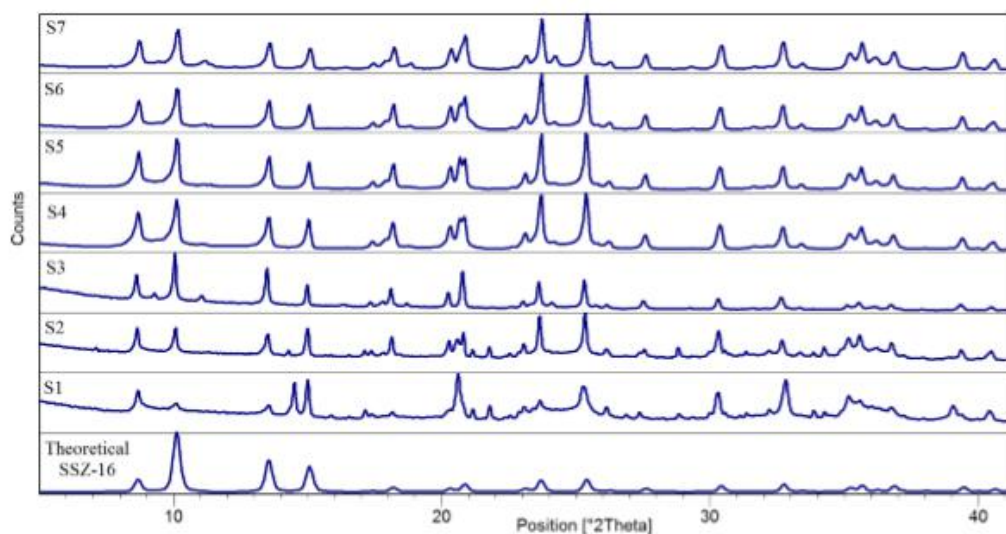


Figure 5: XRD spectra of selected samples (S1-S7) and theoretical spectrum of SSZ-16.

Measurements of N₂ adsorption-desorption isotherm at -196 °C were performed on selected calcined sample S4 (Figure 6). The isotherm shows a sharp rise in N₂ adsorption at low relative pressure. Its shape shows that the material is microporous with negligible effect of mesopores. The sample showed the micropore volume of 0.24 cm³/g.

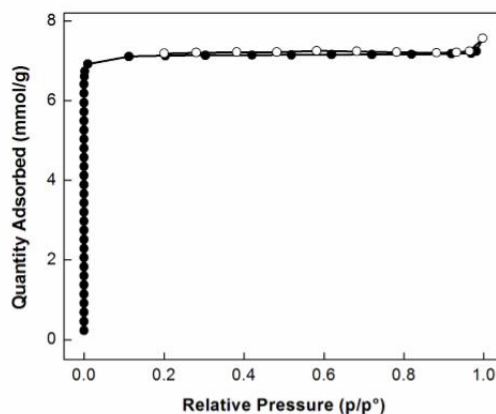


Figure 6: N₂ adsorption-desorption isotherm. Full circles – adsorption, empty circles – desorption.

Conclusions

The principal contribution of this work is the feasibility of zeolite SSZ-16 synthesis. The selected SDA hexaethylpentane diammonium cation turned out to be appropriate and the synthesis route to this species was elaborated. By variation of synthesis parameters of aging and crystallization, the particle size was reduced from cca 50 μm to approximately 2 μm. Also we found the conditions to attain purity of SSZ-16 higher than 98 %. Moreover, polycrystalline samples with well developed morphology were obtained. Using N₂ adsorption and desorption at -196 °C, volume of micropores $V_{\text{micro}} = 0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ was evaluated.

References

- [1] M. Pera-Titus. Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. *Chem Rev* **114**(2): 1413-1492, 2014.
- [2] J. Caro, M. Noack. Zeolite membranes - Recent developments and progress. *Microporous Mesoporous Mater* **115**(3): 215-233, 2008.
- [3] S. G. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble. Improved SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations. *Adv Mater* **18**(19): 2601-2603, 2006.
- [4] M. Moliner, C. Martinez, A. Corma. Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem Mater* **26**(1): 246-258, 2014.
- [5] R. Krishna, J. M. van Baten. Separating n-alkane mixtures by exploiting differences in the adsorption capacity within cages of CHA, AFX and ERI zeolites. *Sep Purif Technol* **60**(3): 315-320, 2008.
- [6] N. Kosinov, et al. High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation. *J Mater Chem A* **2**(32): 13083-13092, 2014.
- [7] D. W. Fickel, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Appl Catal B* **102**(3-4): 441-448, 2011.
- [8] M. J. Wulfers, et al. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. *Chem Comm* **51**(21): 4447-4450, 2015.
- [9] H. Y. Jeon, et al. Catalytic evaluation of small-pore molecular sieves with different framework topologies for the synthesis of methylamines. *Appl Catal A* **305**(1): 70-78, 2006.
- [10] R. F. Lobo, S. I. Zones, R. C. Medrud. Synthesis and Rietveld refinement of the small-pore zeolite SSZ-16. *Chem Mater* **8**(10): 2409-2411, 1996.
- [11] S. T. Wilson, et al. Synthesis, characterization and structure of SAPO-56, a member of the ABC double-six-ring family of materials with stacking sequence AABCCBB. *Microporous Mesoporous Mater* **28**(1): 125-137, 1999.
- [12] Y. Bhawe, et al. Effect of Cage Size on the Selective Conversion of Methanol to Light Olefins. *Acs Catal* **2**(12): 2490-2495, 2012.
- [13] P. Y. Feng, X. H. Bu, C. S. Yang. Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate. *Microporous Mesoporous Mater* **50**(2-3): 145-149, 2001.
- [14] S. H. Lee, et al. Zeolite synthesis in the presence of flexible diquatery ammonium ions (C(2)H(5))(3)N(+)(CH(2))(n)N(+)(C(2)H(5))(3) with n=3-10 as structure-directing agents. *Microporous Mesoporous Mater* **60**(1-3): 237-249, 2003.
- [15] P. Hrabanek, et al. Combined silica sources to prepare preferentially oriented silicalite-1 layers on various supports. *Microporous Mesoporous Mater* **174**: 154-162, 2013.

Acknowledgement

The financial support by Czech Science Foundation via grant GA16-02681S is gratefully acknowledged.

Chameleon coatings

Jakub Skocdopole¹, Petr Nozar²

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

²Istituto Materiali per Elettronica e Magnetismo IMEM-CNR

Abstract

The Chameleon coating changes its tribological properties according to the external conditions, like chameleon changes color of his skin. The main parameters we are interested in are withstanding high loads without fracture, high wear resistance and low friction coefficient. This coating consists from amorphous and polycrystalline phases. Deposition of this thin film is very complex problem and the ideal method for creating this coating could be IJD (Ion Jet Deposition).

Keywords: Ion Jet Deposition; Chameleon coating; Raman spectroscopy; Scanning electron microscopy.

Introduction

The idea is to prepare coating which changes its properties according to the external conditions, like chameleon changes color of his skin. The tribological attributes we will be interested in are withstand high loads without fracture, high wear resistance and low friction coefficient [1].

Theory

To obtain the best attributes is often necessary to use combination of different materials. For example in humid conditions is possible to combine DLC (diamond like carbon) from which is created amorphous matrix. To this matrix then implement small grains of hard material for example tungsten carbide (WC). The grains should have the diameter in tens of nm and distance between them in nm for the best mechanical properties. The diamond like matrix provides the high hardness and low friction of deposited thin film, while the grains of carbide prevent the film from brittle fracturing. Unfortunately the low friction of this film occurs only in humid environment, because the DLC under the friction became graphite. The graphite does not have good wear resistance however it could be compensated by the grains of hard material. Graphite has low friction coefficient only in humid environment. To provide low friction of the film in dry environment or in vacuum it is necessary to add another material. This material could be MoS₂ which has hexagonal structure like graphite, but is good lubricant for dry environment or vacuum. For providing the low friction the MoS₂ has to have the hexagonal planes parallel with surface. Fortunately the MoS₂ under friction oriented in the structure which provides the lowest friction coefficient. This ability allows only to add the MoS₂ in the DLC matrix with carbide and greatly lower the friction coefficient in dry environment. Film MoS₂/DLC/WC could be called chameleon because it adjusts its mechanical properties to the environment in which it is. In humid environment the amorphous DLC provides low friction, the MoS₂

and WC are scratch from surface like debris. In dry environment the low friction provides MoS₂, the graphitized DLC and WC are scratch from surface [1] (Figure 1).

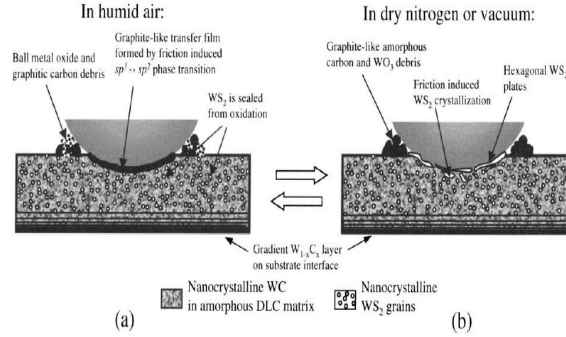


Figure 1: Chameleon coating [1].

We assume that the IJD could be good choice for preparing this film. There are two options how the IJD could be used. First option uses two electron guns (IJDs) with own targets. Then the substrate must be placed in position where both plasma plume overlap. The second options use only one electron gun but need rotary target holder. The rotary target holder provides opportunity to deposit form multiple targets only with one electron gun (IJD). It was prepared only a part of the chameleon coating, respectively only the hard films for improvement of the mechanical properties, namely SiC and TiN films. These films were prepared only by one IJD system without rotating target.

Experiment

It was prepared two types of hard material for increasing resistance against fracturing. The prepared thin films by IJD were SiC on aluminum alloy and TiN on stainless steel and monocrystalline silicon. The Kuba samples and the K samples were prepared separately. The sample K2 is representative sample from K series. The K samples are all thin film of SiC on aluminium alloy. The films were analyzed by Raman spectroscopy and SEM.

Important parameters for deposited samples are Time of deposition, Pressure during deposition and distance between target and substrate see table 1.

Table 1: Deposition parameters.

| Name | Substrate | Film | Time [min] | Pressure [mbar] | Distance [mm] |
|-------|-----------------|------|------------|-----------------|---------------|
| Kuba7 | Silicon wafer | TiN | 15 | 1.6 | 105 |
| Kuba9 | Stainless-steel | TiN | 14 | 1.4 | 105 |
| K2 | aluminium alloy | SiC | 30 | 0.6 | 180 |

Results and Discussion

Raman spectroscopy

The measurement was performed using the laser source with the wavelength of 488 nm, objective 50 short, filter edge and at room temperature. The exact positions of the peaks (bands) in the Raman spectrum were found by using a function findpeaks in matlab R2008b. The Raman spectrum of the sample K2 is referred in the Figure 2:

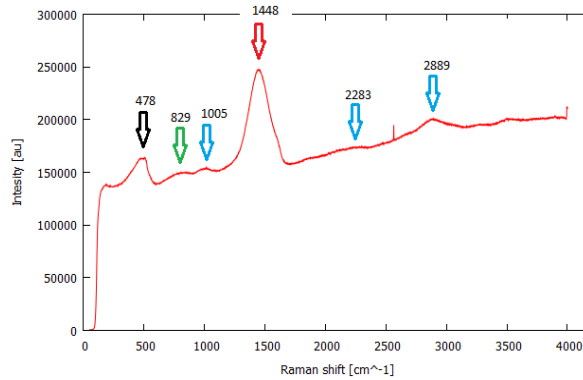


Figure 2: Raman spectrum for K2 sample.

The measured Raman band at 478 cm^{-1} (black arrow) is corresponding with Si-Si amorphous bond and 1448 cm^{-1} (red arrow) is corresponding with C-C amorphous bond. The Raman band at 829 cm^{-1} (green arrow) corresponds with Si-C bond. The low intensity of Si-C peak is not due to the number of the bonds, but to small Raman transition probability. The bands at 1005 cm^{-1} , 2283 cm^{-1} and 2889 cm^{-1} (blue arrows) are from Si-H and C-H bond [2].

The Raman spectrum of the sample Kuba 7 and Kuba 9 is referred in the Figure 3:

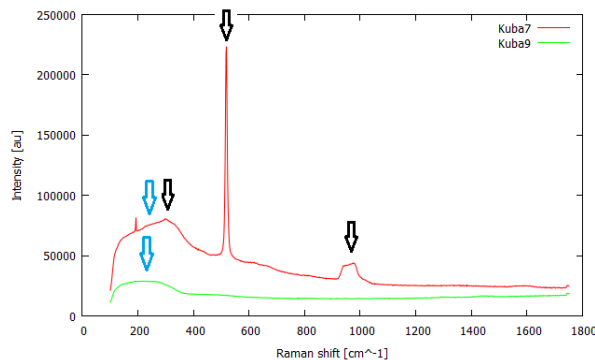


Figure 3: Raman spectrum for Kuba9 and Kuba7 sample.

According to [3] the peaks for TiN are found at 250;330-360 and 560 cm^{-1} and are marked by blue arrows. Observed peak could be induced by the presence of TiN in the deposited layer, however, the intensity of the peaks is too weak to be a decisive prove for

TiN compound existence. The peaks marked by black arrows are from monocrystalline silicon [6]

Some shifts in the positions of characteristic Raman bands compare to literature are observed for all studied samples. This fact could be caused by some small variations of the stoichiometry of deposited films. For supposed applications it is necessary to obtain well-defined grains of SiC or TiN. Unfortunately for this aim the thin films of SiC are probably amorphous. To be able to grow the polycrystalline SiC layers it is, probably, necessary to heat the substrate during the deposition process, which was not performed during the present depositions [6]. It is not possible to categorically determine if the thin films of TiN are really composed of pure TiN only or of some mixture of metallic Ti, TiN and titanium oxide. All these materials exhibit rather similar Raman spectra [4] and because of small intensity of the spectra obtained from present measurement it is impossible to be sure about the nature of grown material.

SEM

In all images we will focused on the particles as was mention before. In Figure 4 is visible roughness of surface. The roughness is from the aluminium alloy and the thin film only follows the surface structure. In the Figure 4 sample K2 is possible to see particles with size under 500 nm. The film is homogenous despite of fact that SiC is very hard material and was expected to be consisted from separated particles

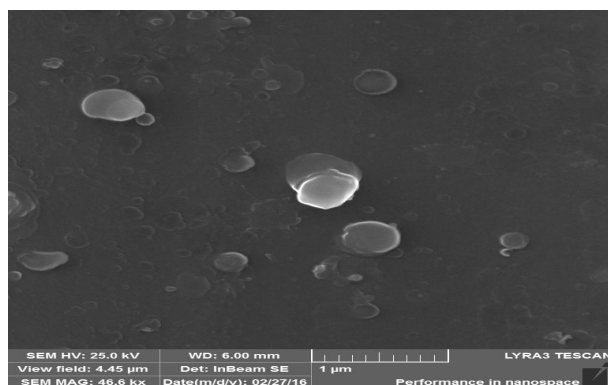


Figure 4: Film K2 of SiC on aluminum alloy.

The TiN was deposited on the stainless steel, monocrystalline silicon and glass. In the Figure 5 sample Kuba 7 are particles with size under 150 nm. The film is very homogenous and from the measurement done in [5] the film is also probably amorphous. In the Figure6 sample Kuba 9 are particles under 250 nm. The film is probably polycrystalline. This fact could be deduced from grain boundaries, which are marked by red lines in the figure6 and from measurements done in [5].

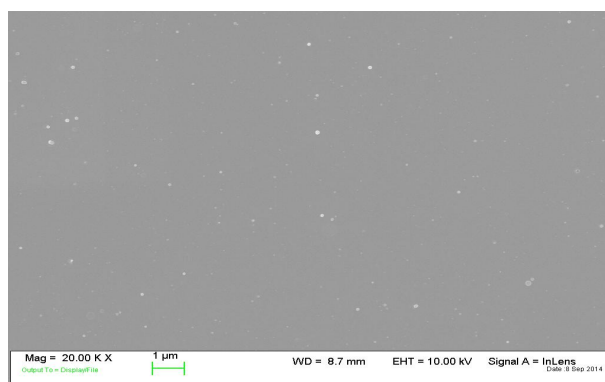


Figure 5: Film Kuba7 TiN on monocrystalline silicon.

In the Figure 6 sample Kuba 9 are particles under 250 nm. The film is probably polycrystalline. This fact could be deduced from grain boundaries, which are marked by red lines in the figure 6 and from measurements done in [5].

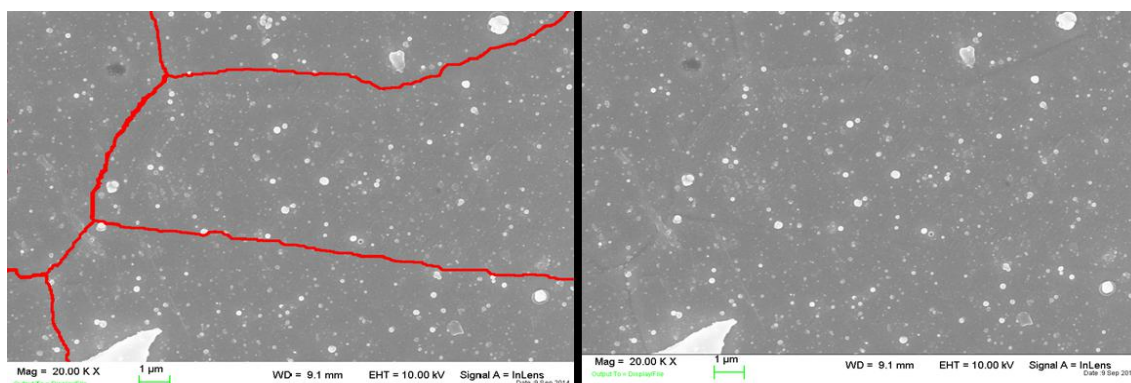


Figure 6: Film Kuba 9 TiN on stainless steel with and without marked grain boundaries.

All samples exhibit some type of well pronounced particles on their surface. The particles different from each other mostly in the size. The size of the particles is important factor for mechanical improvement of the chameleon coating. The particles cannot be too large that the cracks of the coating could occur inside them and not too small that the crack can go around them without problem. The smallest particles are on the film TiN on monocrystalline silicon. The ideal size of the particles is between tens and hundreds of nanometer [1]. Only the seperated particals are needed for preparation of the chameleon coating.

Conclusions

The SiC and TiN film prove themself as possible part of chameleon coating. The deposition of particles from these materials were successfull, but the size of particles must be improved. For the SiC film is necessary to create crystalline phases which will improve its mechanical properties. The Next step will be to try to deposit MoS₂ thin film by IJD and analyzed

it if it will be possible to its use for chameleon coating.

References

- [1] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski. Supertough wear-resistant coatings with ‘chameleon’ surface adaptation. *Thin Solid Films* **370**: 223-231, 2000.
- [2] Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsuishi. Raman spectra of amorphous SiC. *Solide State Commutations* **48**(12): 1071-1075, 1983.
- [3] W. Spengler, R. Kaiser. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN. *Physical Review B* **17**(3): 1095-1101, 1978.
- [4] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, G. A. N. Connell. Interference-Enhanced Raman Scattering of Very Thin Titanium and Titanium Oxide films. *Physical Review Letters* **44**(4): 273-276, 1980.
- [5] J. Skocdopole. *Preparation of thin layers by IJD method and characterization of their physical-chemical properties*. Prague. Bachelor thesis. Czech Technical University in Prague. Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, 2015.
- [6] J. Skocdopole. *Construction of system for deposition of thin films by IJD method and trial deposition of chosen materials*. Prague. Research thesis. Czech Technical University in Prague. Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, 2016.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

To RNDr. Petr Nozar, CSc. for his supervision and very valuable advice. To Doc. Ing. Irena Kratochvilova, Mgr. Martin Golan, Bc. Antonin Schenk and Dr. Lucrezia Aversa PhD for their help with sample measurements. To the company Noivion, namely Ing.

Gianpiero Tedeschi, Noivion CEO, for providing technology for preparation of the samples; institute IMEM-CNR, namely Dr. Salvatore Iannotta, director, Dr. Roberto Verucchi in Trento and Dr. Giacomo Baldi, PhD researcher in Parma for providing technical background.

Charakterizace vlivu přípravy na mikrostrukturu materiálů Ti–6Al–4V a Ti grade 2 pro iontovou implantaci dusíku

Petr Veřtát¹, Jan Drahokoupil^{1,2}, Petr Vlčák³

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

²Oddělení progresivních strukturních materiálů, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

³Ústav fyziky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze

vertapet@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Iontová implantace je moderní metodou úpravy povrchů mnohých materiálů. Průmyslově užívaná titanová slitina Ti–6Al–4V a tzv. *komerčně čistý* Ti grade 2 byly charakterizovány pomocí metod rentgenové difrakce. Před procesem implantace byla zkoumána textura materiálu a závislost vlastností jeho mikrostruktury na technice úpravy povrchu vzorků za účelem stanovení vhodné metody přípravy vzorků pro implantační proces. Dále je diskutována struktura povrchu slitiny Ti–6Al–4V před a po iontové implantaci dusíku a pomocí této je vysvětleno pozorované zpevnění povrchu.

Klíčová slova: Ti–6Al–4V; Ti grade 2; Iontová implantace; Rentgenová difrakce.

Úvod

Titanová slitina Ti–6Al–4V (nazývaná též Ti grade 5) a tzv. *komerčně čistý* Ti grade 2 jsou materiály hojně užívané v průmyslu a biomedicině pro svou nízkou hustotu, vysokou pevnost v tahu, dobrou biokompatibilitu a odolnost vůči korozi v běžných prostředích. Nevýhodou titanu a titanových slitin pro některé aplikace je však jejich horší odolnost při otěru, nedostatečná povrchová tvrdost a špatná odolnost vůči některým chemickým prostředím. Z tohoto důvodu je nutno pro mnohé aplikace povrch titanových materiálů modifikovat.

Jednou z nejvýhodnějších v současné době uvažovaných metod modifikace povrchu těchto látek se jeví být iontová implantace dusíku do povrchu vzorku. Ukazuje se, že tato metoda značně zlepšuje mechanické vlastnosti a zátěžovou a korozní odolnost velké skupiny materiálů (kovů, polymerů a keramik). U titanu a jeho slitin očekáváme v důsledku implantace dusíku tvorbu pevných TiN_x fází [1] či stabilizaci α–Ti fáze [2] vedoucí ke zvýšení tvrdosti povrchu.

Mezi výhody iontové implantace ve srovnání s dalšími běžně užívanými metodami modifikace povrchů pevných látek patří možnost přesného řízení celého procesu (zejména dávky implantovaných iontů, jejich energie a tím hloubky vnikání) a tedy i možnost automatizace procesu pro průmyslové aplikace, rychlost celého procesu (je-li kýžená) a možnost provedení za nízkých teplot, čímž lze v procesu vyloučit deformace, ke kterým může dojít při užití jiných technologií.

Experiment

Pro účely charakterizace vlivu přípravy vzorků a samotné iontové implantace na vlastnosti povrchu byla zkoumána slitina Ti–6Al–4V (Ti grade 5) s mikrostrukturou složenou z α + β fází a s chemickým složením (wt% 0.1% C, 5.50–6.75% Al, 3.50–4.50% V, 0.2% O, 0.05% N, 0.0125% H, 0.3% Fe a Ti zbytek) a Ti grade 2 tvořený zejména α fází Ti, chemické složení (max. wt% 0.08% C, 0.25% O, 0.03% N, 0.015% H, 0.3% Fe a zbytek Ti).

Vzorky ve tvaru válečků byly uříznuty z komerčně dostupných tyčí a opracovány broušením a leštěním diamantovou pastou za účelem vytvoření hladkého rovného povrchu vhodného pro iontovou implantaci.

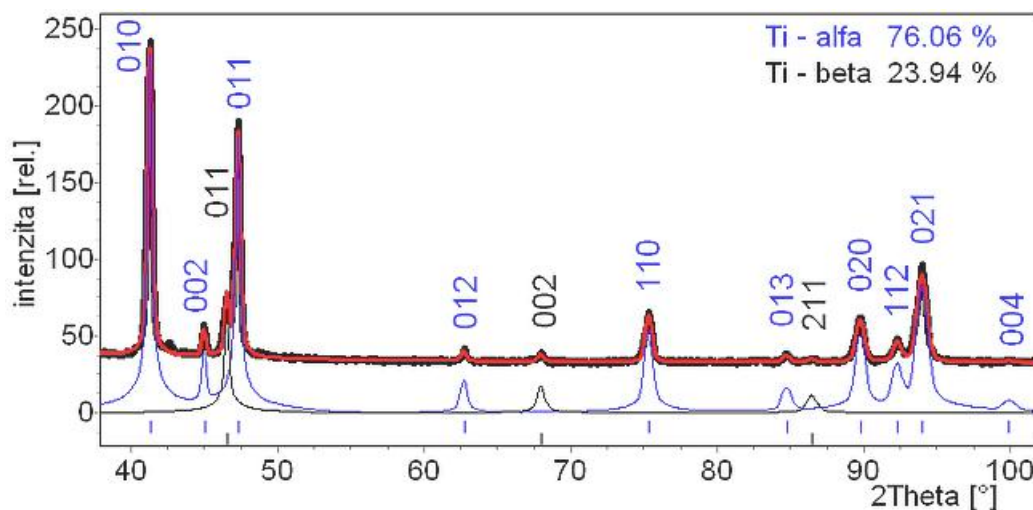
Fázové složení polykrystalických vzorků, velikost krystalitů a textura byly určovány pomocí rentgenové difrakce. Data byla měřena na horizontálním práškovém difraktometru PANalytical X'Pert PRO s kobaltovou anodou ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.1789$ nm) za užití Braggova-Brentanova uspořádání. Pro měření pólových obrazců byla užitá texturní kolébka ATC-3 umožňující otáčení vzorku v úhlu φ , náklon vzorku v úhlu χ a vodorovný posun. Pro teplotní měření bylo užitó HTK 2000 teplotní komůrky umožňující plynulou regulaci teploty od pokojové do 2000 °C. Výsledky měření byly zpracovány pomocí Rietveldovy metody programem TOPAS 3, texturní měření byla zpracována programem X'Pert Texture.

Za účelem ověření efektu iontové implantace na vlastnosti povrchu vzorku Ti-6Al-4V a za účelem jeho vysvětlení bylo přikročeno k implantaci dusíkových iontů do povrchu vzorku v konvenčním uspořádání v množství $6 \cdot 10^{17}$ cm⁻² při urychlujícím napětí 90 keV a za teploty nepřesahující 80°C.

Výsledky a diskuse

Charakterizace vzorků před iontovou implantací dusíku

Opracované vzorky Ti-6Al-4V a Ti grade 2 byly zkoumány metodou difrakční fázové analýzy. Měření vzorku Ti-6Al-4V (Obrázek 1) ukazují přítomnost dvou titanových struktur: hexagonální fáze α -Ti (76%) a kubické fáze β -Ti (24%). Ve vzorku Ti grade 2 byla odhalena pouze přítomnost fáze α -Ti.

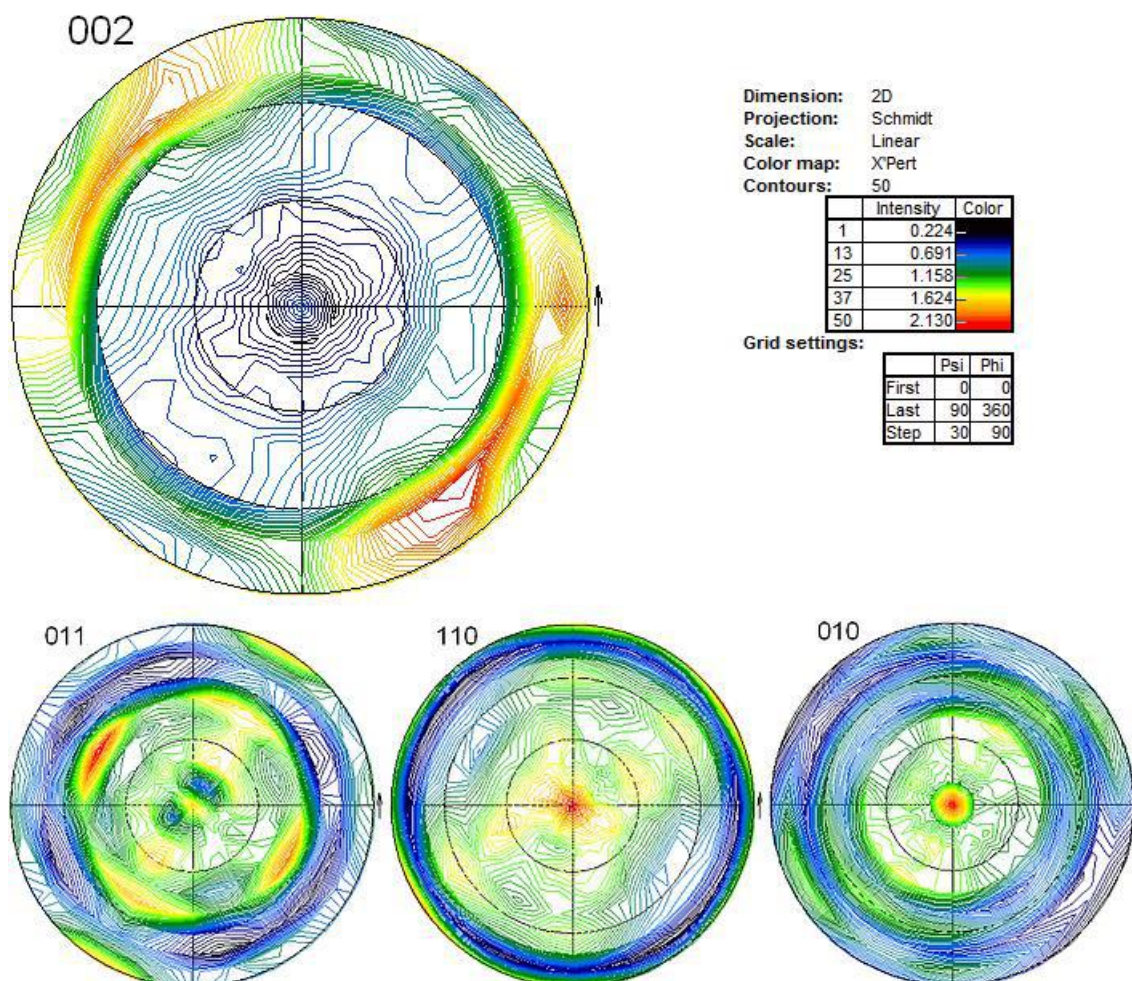


Obrázek 1: Difrakční záznam slitiny Ti-6Al-4V s vyznačením obou nalezených fází Ti, čísla nad difrakčními maximy značí Millerovy indexy příslušných rovin.

Metodou texturní analýzy byly měřeny části přímých pólových obrazců difrakčních rovin 002, 010, 011 a 110 vzorku Ti grade 2.

Jelikož v užitě reflexní geometrii není možné naměřit obrazce kompletní, postupovali jsme cestou výpočtu ODF z naměřených dat a napočítání kompletních pólových obrazců. Při tomto vyhodnocování byla provedena korekce na pozadí a defokusaci. Kompletní korigované přímé pólové obrazce daných rovin ukazuje Obrázek 2. Měřené difrakce vykazují symetrii se středem

souměrnosti v počátku souřadnic. Zejména u pólového obrazce roviny 002 pozorujeme maxima intenzity na okrajích.



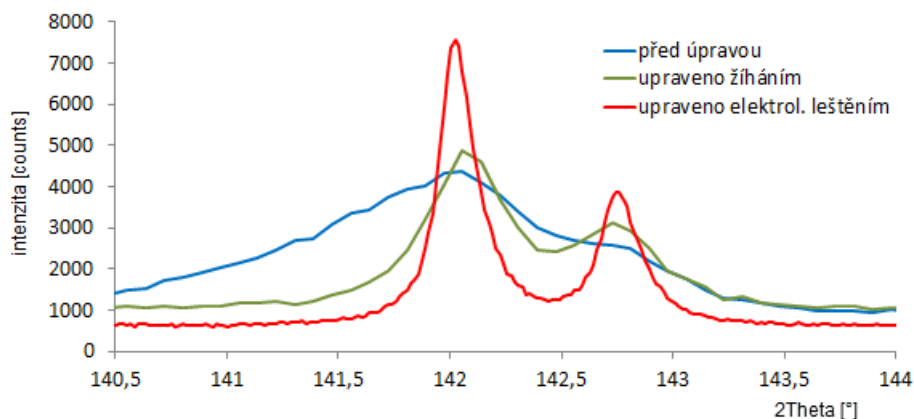
Obrázek 2: Kompletní pólové obrazce rovin 002, 010, 011 a 110 vzorku Ti grade 2.

Dále byl u Ti grade 2 zkoumán vliv přípravy vzorků na jejich mikrostrukturu. Při detailním pohledu na difrakční profily vzorku upraveného pouze broušením a leštěním diamantovou pastou (za účelem docílení rovného hladkého povrchu vhodného pro iontovou implantaci) pozorujeme rozšíření difrakčních linií, ukazující na menší velikost krystalitů a vyšší mikronapětí, a značnou asymetrii značící hloubkový gradient vlastností (Obrázek 3). Ve snaze odstranit tyto efekty vzniklé potřebnou přípravou vzorku byl zkoumán vliv elektrolytického leštění a žíhání na mikrostrukturu. Příslušné naměřené profily po těchto procedurách rovněž ukazuje Obrázek 3. Rozdíl intenzit difrakčních maxim je způsoben zmíněnou texturou materiálu.

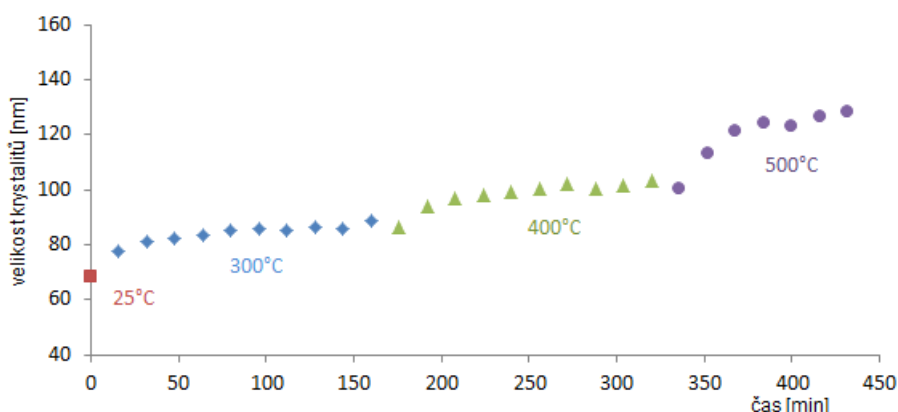
Naměřený vliv žíhání při různých teplotách (300 °C, 400 °C a 500 °C) na velikost krystalitů ukazuje Obrázek 4 představující časovou závislost této veličiny.

Výsledek ukazuje dostatečný nárůst velikosti krystalitů (nad 100 nm) ve srovnání s počátečním stavem vzorků po jejich přípravě broušením a leštěním diamantovou pastou. Vliv samotné přípravy vzorků však není odstraněn zcela.

Stav nejbližší původní mikrostrukturě objemového vzorku odhaluje dle Obrázku 3 elektrolytické leštění. Za běžných podmínek lze tedy tento způsob úpravy vzorků považovat za nejvhodnější. U slitiny Ti–6Al–4V předpokládáme chování analogické.



Obrázek 3: Detailní pohled na difrakční profil vzorku Ti grade 2 při různých opracování.



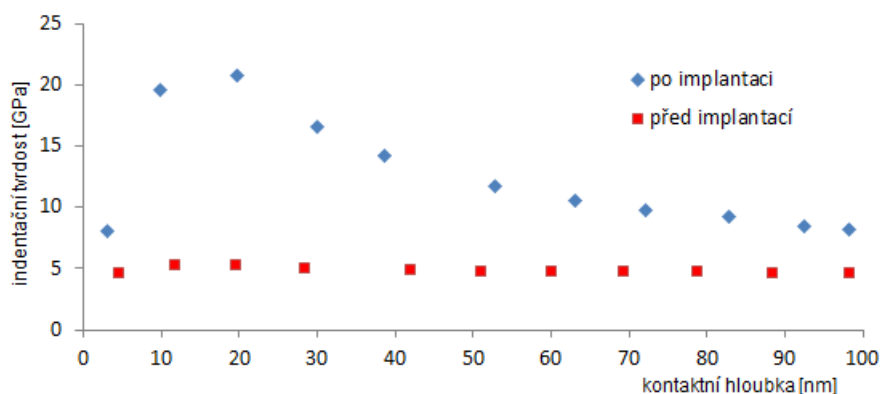
Obrázek 4: Časová závislost velikosti krystalitů při žihání vzorku Ti grade 2 opracovaného broušením a leštěním diamantovou pastou. Barevně jsou odlišeny různé teploty žihání, rovněž je zobrazena počáteční hodnota velikosti krystalitů za pokojové teploty.

Charakterizace vzorků po iontové implantaci dusíku

Po iontové implantaci dusíku do vzorků Ti–6Al–4V při vhodných parametrech metody dochází ke kýženému zpevnění povrchu, což dokazuje typický hloubkový profil nanoindentační tvrdosti (Obrázek 5) [3].

U vzorků po implantaci s parametry popsány v sekci 2 bylo charakterizováno fázové složení. Kromě hexagonální fáze α -Ti a kubické fáze β -Ti, které byly přítomny před implantací, byly detekovány dvě fáze nově vzniklé: malé procento tuhého roztoku α -Ti(+N) a majoritní pevná fáze TiN. Vznik těchto dvou fází dobře vysvětluje mechanismus pozorovaného zpevnění povrchu.

Vliv různých parametrů implantace na konkrétní fázové složení a mechanické vlastnosti těchto titanových materiálů jsou nyní objektem dalšího výzkumu.



Obrázek 5: Hloubkový profil indentační tvrdosti povrchu Ti-6Al-4V před a po implantaci dusíkových iontů [3].

Závěr

Metodou rentgenové difrakce byly charakterizovány vzorky Ti-6Al-4V (Ti grade 5) a Ti grade 2. Diskutována byla problematika textury ve vzorcích běžně dostupných materiálů a zlepšení jejich mikrostrukturních vlastností žíháním za různých teplot a elektrolytickým leštěním.

Ověření zmíněných kroků dává předpoklad pro další výzkum v oblasti funkcionalizace povrchu Ti-6Al-4V a Ti grade 2, který se ubírá zejména směrem charakterizace vlivu jednotlivých parametrů implantace na fázové složení a vlastnosti těchto materiálů, čímž cílí na optimalizaci dané metody pro její aplikaci v průmyslu a biomedicině.

Reference

- [1] Y. Z. Liu, et al. Phase formation and modification of corrosion property of nitrogen implanted TiAlV alloy. *Vacuum* **81**: 71–76, 2006.
- [2] H. Schmidt, et al. Compound formation and abrasion resistance of ion-implanted Ti6Al4V. *Acta Mater* **49**: 487–495, 2011.
- [3] P. Vlčák, et al. The microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature. *J. Alloys Compd* **620**: 48–54, 2015.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS16/245/OHK4/3T/14 a Grantové agentury České republiky (č. 16-22276S).

Microstructure and thermoelectric properties of mixtures of natural and synthetic tetrahedrite

Petr Levinský^{1,2,3}, Jiří Hejtmánek², Christophe Candolfi³, Anne Dauscher³, Bertrand Lenoir³

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

² Department of Magnetism 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
petr.levinsky@jfifi.cvut.cz

Abstract

Recently, tetrahedrites, naturally occurring sulfosalt minerals with the chemical formula $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Fe,Zn,Cu,...})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$, have been proposed for direct use in manufacturing moderate temperature thermoelectric devices. It has been shown that mechanical alloying can be used for their rapid synthesis. We report on the microstructure and thermoelectric properties of mixtures of natural and synthetic tetrahedrite prepared via two routes: grinding in an agate mortar and high energetic ball milling.

Keywords: Thermoelectric properties; Ball milling; Natural minerals; Tetrahedrite.

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 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 on 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 operating 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.

Natural tetrahedrites cannot be used directly for the fabrication of thermoelectric modules since they are electrically insulating [4]. They can, however, be mixed with synthetic tetrahedrite to obtain a material with suitable thermoelectric properties. In this paper we

investigate the microstructure and thermoelectric properties of samples fabricated by mixing equal parts of a natural mineral with its synthetic counterpart. The two are mixed by simple grinding in an agate mortar or by high energetic ball milling.

Experimental

The samples were prepared by mixing two components: a natural mineral and synthetic $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. The mineral originated from a mine in Peru and was obtained from a mineral collector. Its crystal structure was verified with by means of powder X-ray diffraction (XRD) carried out with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer using $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ radiation. Quantitative chemical analysis was performed by electron probe micro-analysis (EPMA) on mirror-polished graphite-coated sample using a Cameca SX 100 microprobe and yielded the following mineral composition: $\text{Cu}_{9.93}\text{Ag}_{0.08}\text{Zn}_{1.84}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{1.37}\text{As}_{2.61}\text{S}_{13.11}$.

The synthetic component was fabricated via solid-state synthesis. The elements used (Cu powder 99.99 %, ChemPur; Sb shots 99.999 %, 5N Plus; S granules 99.999 %, Strem Chemicals) were mixed in stoichiometric amounts under Ar atmosphere, loaded into degassed quartz tubes, evacuated to $<10^{-6}$ mbar, and sealed. These were then slowly heated to 650 °C in a rocking furnace and kept at that temperature for 12 h. Following slow cool down, the resulting ingots were ground in an agate mortar, pressed into pellets, sealed in evacuated quartz tubes, annealed at 450 °C for one week, and quenched in room-temperature water.

Two samples were prepared by mixing equal parts of the two components 1) by grinding in an agate mortar and 2) by high energetic ball milling. The latter was performed in 20 ml ZrO_2 grinding bowls with six 10 mm ZrO_2 balls and a ball-to-powder ration of 9. The bowl was placed in a Fritsch Pulverisette 7 planetary ball mill and milled at 600 RPM for 90 minutes. Every 10 minutes a small amount of powder was taken for subsequent analyses with XRD and SEM (FEI Quanta 650 FEG microscope equipped with a Bruker XFlash silicon drift detector).

To allow thermoelectric measurements, the samples were then sintered under 80 MPa of pressure at 450 °C for 4 minutes using the Dr. Sinter 515S spark plasma sintering (SPS) apparatus. The obtained pellets, 10 mm in diameter, approximately 4 mm in height and over 97 % relative density, were cut for further measurements. Measurements of the Seebeck coefficient and the electrical resistivity were performed simultaneously between 300 and 700 K with a four-point method using a ZEM-3 (Ulvac-Riko) apparatus. The thermal diffusivity α was determined in a similar 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

Figure 2 shows the evolution of XRD patterns for the ball milled sample throughout the process. Since the cell parameters of the two phases are very close (10.32 Å for the synthetic and 10.29 Å for the natural) we only show the spectrum between $47^\circ < 2\theta < 62^\circ$ for better readability. During the first 10 minutes there is little change and we see a simple superposition of two diffraction patterns of the two phases. With on-going ball milling we notice significant broadening of the diffraction peaks caused by the decreasing size of crystallites. This is supported by a SEM analysis (see Fig. 2 left) which shows that the size of individual grains after 90 min of ball milling is on the order of 50 nm. The positions of the diffraction maxima stay constant throughout the process implying that no change of structure takes place. This is more

evident for the ‘natural’ peaks while those belonging to the synthetic phase hide within them. This can be seen from their left-heavy asymmetry. After the 60 minute mark no more change is evident.

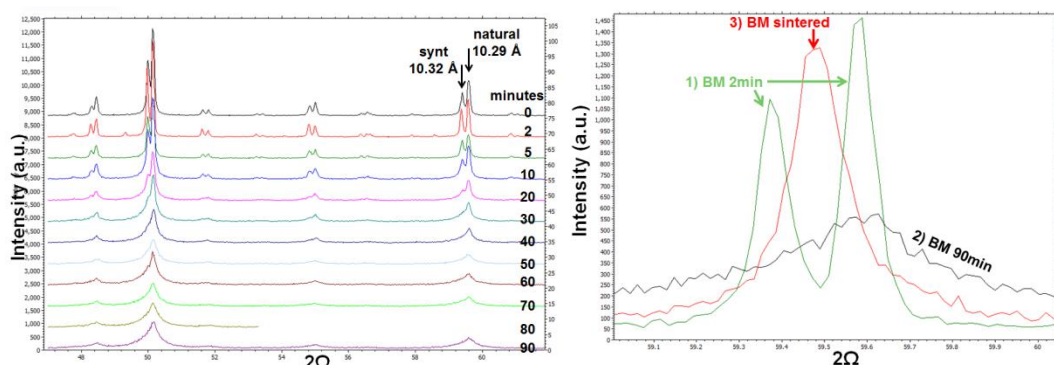


Figure 1: Evolution of XRD spectra of the tetrahedrite mixture during various phases of the process. Left: during ball milling. Right: before ball milling, after 90 minutes of ball milling, after sintering.

Right part of Figure 1 shows a detail of the diffractions centred on $2\Theta < 59.5^\circ$ where the difference between the beginning and end of the ball milling process is more evident. The third curve corresponds to the ball milled powder after sintering. The diffraction maximum of the resulting material is located halfway between the two maxima of the initial phases indicating that a solid solution has formed during sintering. The crystallite size has also increased judging from the width of the peak.

Contrary to the ball milled sample, the hand ground one does not form a solid solution during sintering. The diffraction patterns both before and after sintering are identical and correspond to the spectrum of the ball-milled sample after 2 minutes of milling, i.e. with two distinct phases. Back-scattered electron image of the sintered sample (Figure 2 right) clearly shows the coexistence of the two phases at a scale of approximately $10\ \mu\text{m}$.

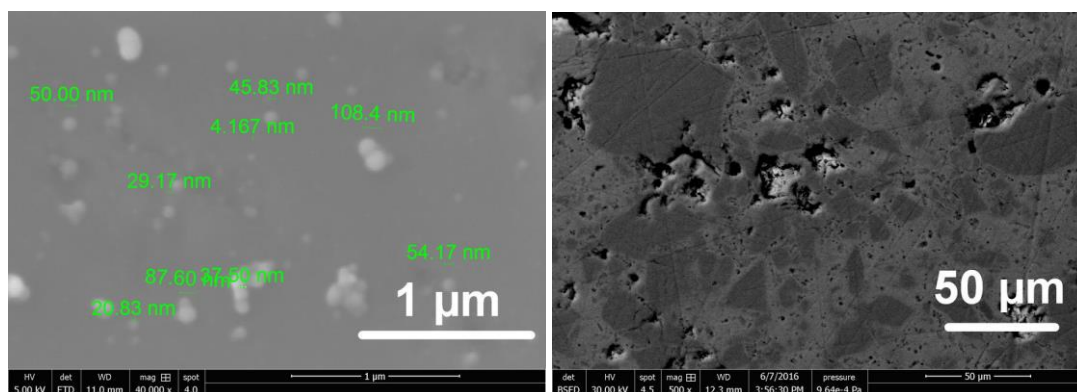


Figure 2: Electron microscope images of the samples. Left: powder after 90 min of ball milling. Right: sintered hand ground sample (back-scattered electron image, dark and light areas represent the natural and synthetic phases, respectively).

Figure 3 shows the thermoelectric properties of the two samples as well as the initial components. Given the fact that equal parts of initial components were mixed, the behaviour of both samples is much closer to the synthetic $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. The values of the Seebeck coefficient S , virtually identical for both samples, vary between $100\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ at room temperature and $150\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ at 600 K. These values are only 10 % higher than that of the synthetic sample while

being one fourth that of the natural one. This is due to the fact that the natural sample is rather insulating, giving rise to very large values of S , while the analysed samples are metallic.

Resistivity ρ is influenced more; the hand ground sample is twice as resistive as the ball milled one which is in turn twice as resistive as the pure synthetic one. The difference between the synthetic and ball milled samples can be explained simply as a different level of doping – adding the insulating natural mineral to the metallic p-type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ adds divalent Zn and Fe ions whose electrons fill holes which originally served as carriers. This hypothesis, however, cannot explain the difference between the hand ground and ball milled samples since their average chemical composition is identical. Instead we may understand this difference by picturing (with the help of Figure 2 right) the conduction paths through the metallic zones trying to avoid the semiconducting ones. This would also explain the slightly semiconductor-like temperature dependence of ρ which is influenced more by the semiconducting phase than the metallic one.

The variation of total thermal conductivity κ between the samples is influenced mainly by its varying electronic part κ_e . The lattice part κ_l is comparable for all four samples.

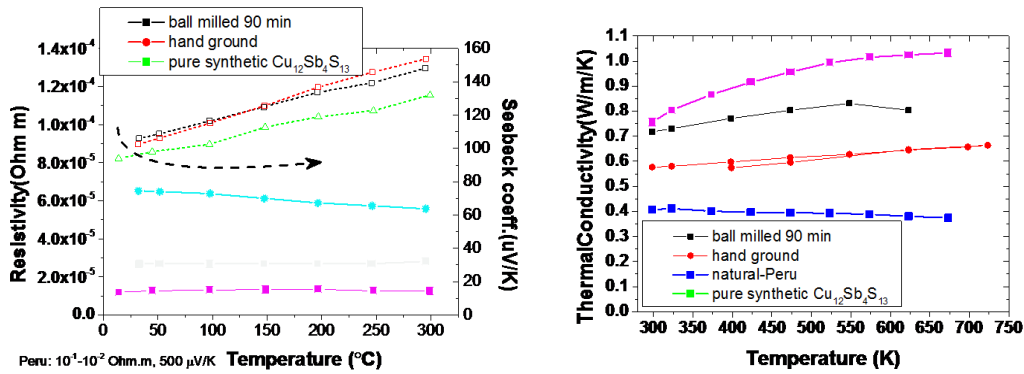


Figure 3: Electrical resistivity and Seebeck coefficient (left) and thermal conductivity (right) for the two sintered samples (hand ground and ball milled), as well as the initial components (natural and synthetic).

Conclusions

Two samples made of equal parts synthetic ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) and natural (origin: Peru) tetrahedrite were prepared via two different routes: grinding in an agate mortar and high energetic ball milling. X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that ball milling lasting several tens of minutes reduces the crystallite size to <100 nm while allowing the two phases to co-exist. Short SPS sintering at 450 °C transforms this system into a single-phase solid solution. This is in contrast with hand grinding for which the crystallite size is on the order of 10 μm and the double-phase composition is not influenced by sintering. Electrical properties reflect the phase composition with the hand ground sample being twice as resistive as the ball milled one due to the existence of rather insulating regions impeding electrical transport. The ball milled sample is twice as resistive as $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ due to lower carrier concentration caused by the introduction of mainly Zn^{2+} ions from the natural mineral.

References

- [1] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano. Thermolectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity. *Appl. Phys. Express* 5: 051201-1, 2012.

- [2] X. Lu, D.T. Morelli, et al. High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* **3**: 342–348, 2013.
- [3] F. di Benedetto, et al. Crystal Chemistry of Tetrahedrite Solid-Solution: EPR and Magnetic Investigations. *Can. Mineral* **40**: 837–847, 2002.
- [4] P. Levinský, et al. Thermoelectric Characterization of Natural Tetrahedrites-Tennantites of Various Origins. In *Proceedings of 4th Student Scientific Conference on Solid State Physics*. CTU in Prague, Prague, 2015.

Acknowledgements

This work was performed with the financial support of the Grant Agency of the Czech Republic project No. and 14-36566G and the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Geometric resonances in reflectivity spectra of lead zirconate

Zuzana Docekalova^{1,2}, Jiri Hlinka²

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

²Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences
docekalova@fzu.cz

Abstract

The paper deals with effects of domain boundaries on the THz–frequency range dispersion of the complex dielectric permittivity tensor of lead zirconate. In the case of a sufficiently narrow domain widths (in comparison to the wave–length of the light used in the experiment), the effective–medium average permittivity shows additional peaks identified as geometric resonances, i.e. extraneous excitations created by the material interface. Features of the far–infrared reflectivity spectra of the twinned lead zirconate crystal in the limit of narrow and wide domains are estimated with the help of the damped harmonic oscillator model with parameters fully determined from recent experiments.

Keywords: Lead zirconate; Infrared spectroscopy; Geometric resonances.

Introduction

Being the first compound identified as antiferroelectric (AFE), lead zirconate (PbZrO_3 , PZO) serves as a model material for this group of substances and it is frequently discussed when dealing with issues concerning antiferroelectricity [1–4]. The paraelectric–antiferroelectric (PE–AFE) phase transition is located at $T_c \approx 505$ K. The high–temperature PE phase has a perovskite–type structure, i.e. simple cubic lattice and 1 formula unit (5 atoms) in the unit cell, the low–temperature AFE phase is derived from the former one by small atomic displacements and oxygen octahedra tilting. While the former structure is the representant of the $Pm\bar{3}m$ space group, the latter belongs to the centrosymmetric orthorhombic $Pbam$ space group with 8 formula units (40 atoms) in the unit cell [5]. For the relation between these two structures see Figure 1a.

Despite the fact that new features were brought from the phenomenological considerations and ab–initio calculations as well as from the experimental studies [3, 4, 6], the mechanism of the transition still remains a matter of debate. From the macroscopic point of view, the antiferroelectric phase transition in PZO belongs to the ferroelastic species $m\bar{3}m > m\backslash mm$, listed as species # 199 in [7].

Not only ceramics and polycrystalline materials, but also single–crystals and thin films naturally contain twin boundaries. Unless removed by an appropriate detwinning procedure, they may influence results of the intrinsic–property measurements. This paper refers to one of the possible effects on the IR reflectivity spectra, extra peaks that do not correspond to any optic phonon mode and that appear as a result of implementation of a domain wall interface into the structure together with the assumption of the narrow domain limit. These extraneous excitations are called geometric resonances [8]. Geometric resonances in

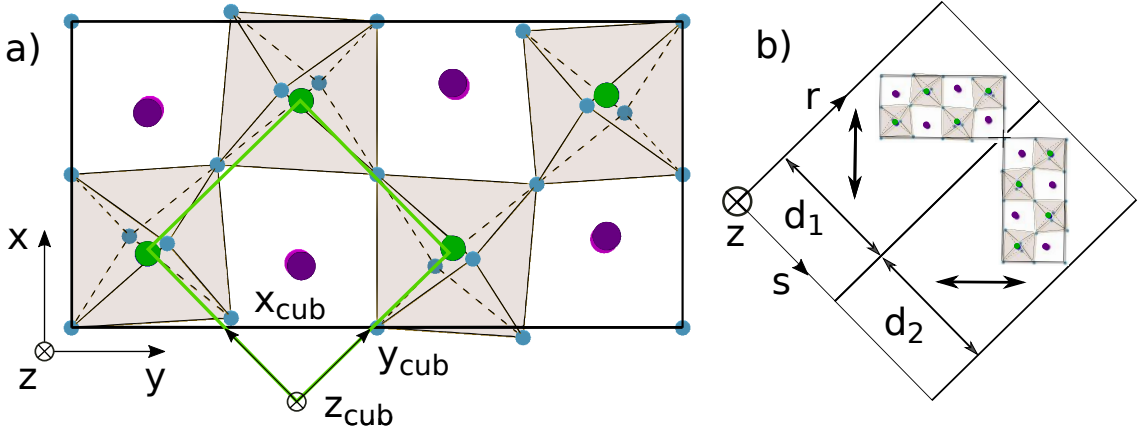


Figure 1: a) Relation between the cubic and the orthorhombic PZO structures (lead – violet and pink, zircon – green, oxygen – blue); b) scheme of the twinned-crystal with assignment of the directions parallel (\mathbf{r}) and perpendicular (\mathbf{s}) to the twinned-crystal interface. The bold double-arrows are parallel to the antiferroelectric lead-ion displacements (local x axis).

PZO reflectivity spectra for the certain arrangement have already been predicted theoretically in the framework of a shell-model based description of the polar phonon modes [9]. Here we derive geometric resonances directly from experimental description of the polar phonon modes of PZO.

Theory

From the classical theory of lattice vibrations we expect 3 acoustic modes and $3ZN - 3$ distinct optic modes in a crystal with Z formula units per unit cell and N atoms per formula unit. In the case of orthorhombic PZO we have $Z = 8$ and $N = 5$, that gives 117 optic modes in total. According to the factor group analysis, the zone-centre modes include the following irreducible representations: $16 \times A_g$, $16 \times B_{1g}$, $14 \times B_{2g}$, $14 \times B_{3g}$, $12 \times A_u$, $11 \times B_{1u}$, $17 \times B_{2u}$, $17 \times B_{3u}$. Nevertheless, only modes with symmetry representations $B_{1u}(z)$, $B_{2u}(y)$ and $B_{3u}(x)$ — 45 optic normal modes in total — are polar and thus IR-active and observed in IR spectra.

There are two main parts that contribute to the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of a dielectric material: high-frequency electronic polarization part ε_∞ and polar phonon contribution ε_{ph} . In order to express the frequency dependence of the i -th principal component of the dielectric tensor in the IR polar-phonon region, a simple damped oscillator model as introduced in [10] can be used in its product form:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_m \frac{\omega_{LO,m}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO,m}}{\omega_{TO,m}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO,m}}. \quad (1)$$

Each oscillator represents a polar optic mode m with eigenfrequency ω_m and damping factor γ_m , where abbreviations LO and TO assign longitudinal and transversal optic phonon modes, respectively, and the mode index m serves also as a product index when going over all modes of respective symmetry. Then, the shape of the normal incidence reflectivity

spectra is given by the usual relation

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

Lets now consider a regular arrangement of ferroelastic domains in the form of infinite layers of thickness $d_1 = d_2$ as depicted in the Figure 1b and the reflectivity measurements in the twinned sample carried out with polarizers parallel to the principal axes of the single domain (along the top bold double-arrow of Figure 1b). Then assuming that the domains are wide and employing the superposition principle for the linearly polarized light, it is easy to derive that the total reflectivity reads

$$R_{\text{wide domains}} = R_{\text{ab}} = \frac{1}{2}(R_{\text{a}} + R_{\text{b}}). \quad (3)$$

If the layer width is small with respect to the wavelength of the IR radiation (limit of narrow domains), the twinned material can be considered as a medium with an effective homogeneous permittivity. Expression for the effective homogeneous permittivity of such laminate structure has been considered for example in [11]. In our case, the principal axes of the effective homogeneous permittivity tensor are parallel to the rotated cartesian r, s axes (see Figure 1). In this reference frame such effective homogeneous permittivity tensor reads

$$\varepsilon^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \frac{2\varepsilon_{\text{a}}\varepsilon_{\text{b}}}{\varepsilon_{\text{a}}+\varepsilon_{\text{b}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon_{\text{a}}+\varepsilon_{\text{b}}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\text{c}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{s}} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\text{r}} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\text{c}} \end{pmatrix} \quad (4)$$

and the corresponding reflectivity is

$$R_{\text{narrow domains}} = R_{\text{sr}} = \frac{1}{2}(R_{\text{r}} + R_{\text{s}}). \quad (5)$$

Results and Discussion

In order to plot reflectivity spectra, LO- and TO-frequencies together with their damping factors and high-frequency permittivity have been used as presented in [13]. These data have been obtained by fitting the simple damped oscillator model to the low-temperature IR reflectivity experimental results. Note that authors of [13] have tabeled more mode parameters than the factor group analysis predicts and some modes have been marked as consequences of a possible leakage of a mode of another symmetry. In our computations we have excluded modes with dielectric strenght lower than 0.2, so that we obtained proper numbers of modes of each symmetry.

Resulting reflectivity spectra together with the x - and y -longitudial loss functions defined as

$$\varepsilon''' = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (6)$$

and the marks for the TO-mode frequencies can be seen in Figure 2. Positions of the maxima of the longitudinal loss functions correspond to the LO-phonon frequencies and within one symmetry representation the LO- and TO-frequencies alternate regularly.

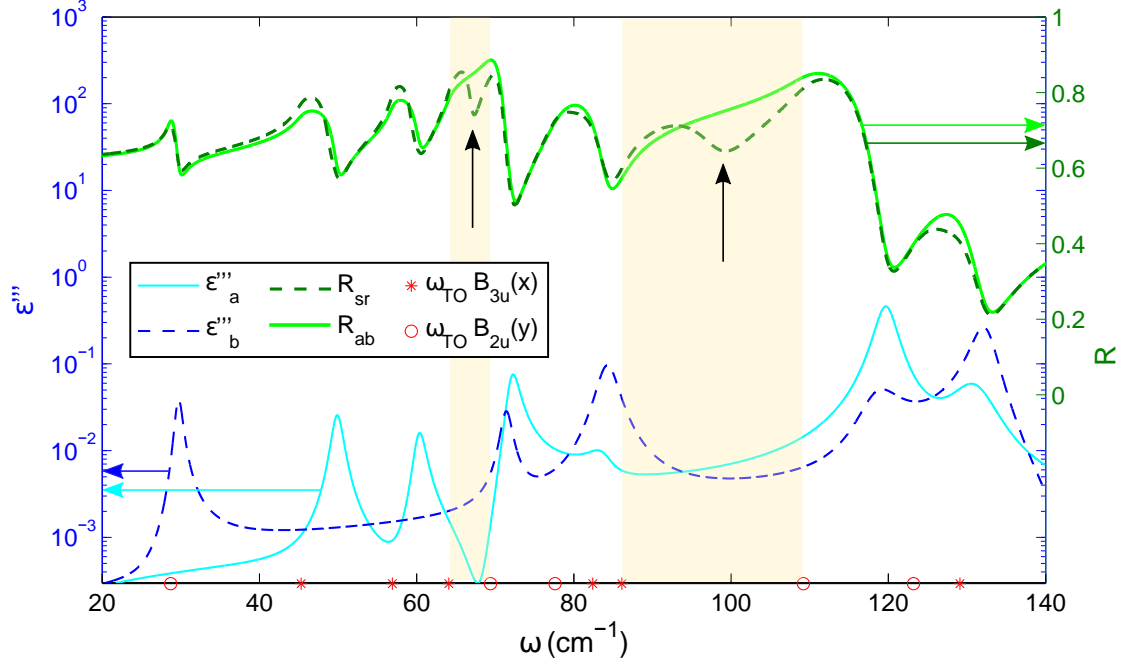


Figure 2: Longitudinal loss functions ε''_a , ε''_b for the principal component of single domain PZO permittivity along its x and y directions (left scales) and the macroscopic IR reflectivity R_{ab} , R_{sr} spectra of the twinned crystal, assuming IR light polarized along the y axis of the d_1 domain, in the limit of wide and narrow domain layers (right scales). Several sharp minima that do not have their counterparts in the peaks of the longitudinal loss function spectra, are so-called geometric resonances (highlighted by the black arrows) [8, 12].

Reflectivity spectra resulting from equation (3), i.e. the bright green full line of Figure 2, and equation (5), i.e. the dark green dashed line of Figure 2, are quite similar, apart from some distinct frequency regions, for example around 65 cm^{-1} or 95 cm^{-1} (highlighted in Figure 2). At these frequencies, special negative peaks appear and these minima do not have their counterparts in the peak of the longitudinal loss function spectra. Therefore, they do not correspond to the single-domain B_{3u} and B_{2u} LO-mode frequencies. Rather, they can be interpreted as hybrid excitations associated with the domain boundaries, known as the geometric resonances as we have introduced above. These resonances originate from the r -direction part of the dielectric function (see equation (4)).

The existence and the position of the geometric resonance can be predicted from the theory. It is expected within a pair of nearest neighbor B_{2u} and B_{3u} TO-frequencies, provided that they are separated at least by 2γ and that there is no intrinsic LO mode (in other words, maximum of the longitudinal loss function ε''') in between them. This is the case of the geometric resonances highlighted in Figure 2). There are two more such regions (at approximately 80 cm^{-1} and 125 cm^{-1}), but these TO phonons are too close to each other in frequencies that a proper geometric resonance does not appear and it results in only a weak modulation of the reflectivity function.

Conclusions

The calculation of the $R_{\text{narrow domains}}$ spectrum assumes that the electric field is homogeneous across the domain width, so that the presence of geometric resonance is sensitive to the domain sizes in the sample in comparison to its wavelength. Such small domains are typical for thin films [14]. Therefore, comparison of thin-film and single-crystal reflectivity spectra might provide an interesting opportunity to test the conditions for the effective medium approximation.

The analysis performed here suggests that in a PZO sample narrow domains arranged as in Figure 1 one can expect to observe quite clear geometric resonances at 65 cm^{-1} and 95 cm^{-1} .

References

- [1] E. Sawaguchi. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbTiO_3 and PbZrO_3 , *J Phys Soc Jpn* **8**: 615–629, 1953.
- [2] K. M. Rabe. Antiferroelectricity in oxides: a reexamination. In *Functional metal oxides: new science and novel applications*, Hoboken (NJ), Wiley, 2013.
- [3] A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R. G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J. H. Ko, N. Setter. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 . *Nat Commun* **4**: 2229, 2013.
- [4] J. Hlinka, T. Ostapchuk, E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Kuzel, I. Gregora, J. Kroupa, M. Savinov, A. Klic, J. Drahokoupil, I. Etxebarria, J. Dec. Multiple soft-mode vibrations of lead zirconate. *Phys Rev Lett* **112**: 197601, 2014.
- [5] A. M. Glazer, K. Roleder, J. Dec. Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO_3 . *Acta Cryst Sec B: Struct Science* **49**(5): 846–852, 1993.
- [6] J. Iniguez, M. Stengel, S. Prosandeev, L. Bellaiche. First-principles study of the multi-mode antiferroelectric transition of PbZrO_3 . *Phys Rev B* **90**(22): 220103, 2014.
- [7] J. Hlinka, J. Privratska, P. Ondrejko, V. Janovec. A symmetry guide to ferroaxial transitions. *Phys Rev Lett* **116**(17): 177602, 2016.
- [8] J. Hlinka, E. Simon, C. Bogicevic, F. Karolak, P. E. Janolin. Geometric resonances in far-infrared reflectance spectra of PbTiO_3 ceramics. *Phys Rev B* **84**(9): 092104, 2011.
- [9] Z. Docekalova, M. Pasciak, J. Hlinka, Theoretical modeling of infrared spectra of the twinned lead zirconate. *Phase Trans* doi: 10.1080/01411594.2016.1202409.
- [10] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, T. Ostapchuk. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. *Phase Trans* **79**(1-2): 41-78, 2006.
- [11] G. Arlt, H. Peusens. The dielectric constant of coarse grained BaTiO_3 ceramics. *Ferroelectrics* **48**(1): 213–224, 1983.
- [12] G. Pensl, R. Helbig. *Advances in solid state physics. Festkoerperprobleme*. Wieveg, Germany. **33**: 149–176, 1994.
- [13] T. Ostapchuk, C. Kadlec, P. Kuzel, J. Kroupa, V. Zelezny, J. Hlinka, J. Dec. Anisotropic dielectric response of lead zirconate crystals in the terahertz and infrared range at low temperature. *Phase Transitions* **87**(10-11): 1129-1137, 2014.

- [14] X. K. Wei, K. Vaideeswaran, C. S. Sandu, C. L. Jia, N. Setter. Preferential creation of polar translational boundaries by interface engineering in antiferroelectric PbZrO_3 thin films. *Advanced Materials Interfaces* **2**:18, 2015.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague No. SGS16/244/OHK4/3T/14.

Room-temperature electromagnon in Z-hexaferrite (Ba_xSr_{1-x})₃Co₂Fe₂₄O₄₁

Jakub Vít^{1,2}, Filip Kadlec¹, Christelle Kadlec¹, Jan Prokleška³, Josef Buršík⁴, Yi Sheng Chai⁵, Stanislav Kamba¹

¹Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences

²Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering

³Faculty of Mathematics and Physics, Charles University

⁴Institute of Inorganic Chemistry, Czech Academy of Sciences

⁵Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

jakub.vit@fjfi.cvut.cz

Abstract

Z-type hexaferrite (Ba_xSr_{1-x})₃Co₂Fe₂₄O₄₁ becomes in external magnetic field a spin-induced ferroelectric via inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction. Static magnetic and magnetoelectric properties of ceramic sample were measured to compare the results with those of single crystal. THz, infrared, microwave, Raman and inelastic neutron scattering spectra were investigated in a broad range of temperatures and magnetic fields. A sharp electromagnon is observed near 37 cm⁻¹ in magnetic fields and temperatures corresponding to the transverse-conical magnetic structure. Above 2 T the magnetic structure changes and the electromagnon vanishes. Surprisingly, the electromagnon is not seen in inelastic neutron scattering spectra unlike similar electromagnon in relative Y-type hexaferrite.

Keywords: Multiferroics; Hexaferrites; Magnetoelectric Effect; Terahertz Spectroscopy; Electromagnon.

Introduction

Maxwell's equations couple the electric and magnetic fields to each other. Therefore, it would be natural to expect a coupling between magnetic and charge ordering in any substance. Nevertheless, the pathway from Maxwell's description towards finding mechanisms of magnetoelectric (ME) coupling was remarkably tortuous.

The main reason preventing us to observe pronounce ME effect is, that electrons contributing to the charge and magnetic ordering are distinct: While charge ordering (e. g. ferroelectricity) is caused by the electrons in *s* and *p* atomic shells, magnetic ordering is driven by the electrons from *d* and *f* orbitals.

Disregarding microscopic nature, one can first find a help in symmetry arguments to predict the materials where ME coupling could occur. Actually this was the way of Pierre Currie [1] who firstly proposed the possibility of the ME effect. As a matter of fact, only time-reversal symmetry should be broken to expect a linear ME coupling. In multiferroics, where magnetic and ferroelectric orders coexist and the linear ME effect is expected to be the highest, space inversion symmetry is broken too. Next, thermodynamics gives us even quantitative estimate of the linear ME coupling, which is limited by the product of dielectric permittivity and magnetic permeability. In experimental point of view with regards to finding new materials, such symmetry restriction and limitation are very useful, since those quantities are easy to predict or known from older measurements.

The possible application of the ME effect is more or less clear: Thus far, electronic memories are based on energy-consuming charge transfer (most of flash memories), and/or, poling the

material requires electric current, heating a device (magnetic memories – e.g. hard discs). In desired ME multiferroics, it would be possible to control magnetic ordering via voltage or optically, which are much smarter ways. Nevertheless, the effect is usually weak and present often only at low temperatures. In this regard, materials with hexaferrite structure are promising ones, since some of them exhibit relatively strong ME effect at room temperature.

The ME effect is caused by electrically-active magnetic excitation called electromagnons, occurring usually in GHz-THz range. Therefore, we investigated this region by infrared, THz and inelastic neutron spectroscopies and revealed the electromagnon near 1 THz.

Theory

General description of the ME effect

The ME effect, by definition, describes electric polarization induced by magnetic field or vice versa, magnetization induced by electric field. These effects are proportional to each other, nonetheless, the original microscopic mechanism is the polarization activated by spin ordering; the reverse effect can be understood as a feedback. Taking the model of two magnetic ions (Fe^{3+} in our case) and nonmagnetic one in between them (0^{2-} in our case), the polarization is given by three contributions:

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

Here S_i, S_j are spins of magnetic ions, \mathbf{e}_{ij} is the unity vector connecting them and other symbols are parameters of the model. The first term coming from the Heisenberg Hamiltonian is attributed to the magnetostriction. In this mechanism, spin-Peierls distortion can lead to a generation of electric polarization [2]. The second term represents inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction (also called spin-current model), which is the spin-orbit interaction of the first order [3]. Such mechanism can induce finite polarization in cycloidal or transverse-conical spin structures. The third term in Eq. (1) is ascribed to the variation in the spin-dependent metal-ligand $d-p$ hybridization, and it is the spin-orbit interaction of the second order [4]. By contrast to the second term in Eq. (1), resulting macroscopic nonzero polarization is allowed in case of proper-screw or longitudinal-conical spin structures.

There are few remarks to emphasize owing to Eq. (1): First, polarization in original microscopic derivation is purely electronic. However, entirely naturally, atomic cores move together with electrons, giving the ionic polarization, usually comparable with the electronic one. For that reason, we can expect excitations causing such effects of similar energies as phonons. These excitations, called electromagnons, should be both electric- and magnetic-dipole active; we can roughly imagine them as spin waves accompanied by ionic movements. We can then take Eq. (1) either in static limit or dynamically. In one material, one or more terms can contribute and dynamic contributions can differ from the static ones.

One more feature of electromagnons should be noted here: When both space-inversion and time-reversal symmetries are broken, the complex refractive index, according to Maxwell's equations, has generally four solutions depending on polarization and, interestingly, also on the wave vector of propagating light. Such an effect is enhanced at the frequencies of electromagnon excitations. Experimentally, one can observe changes in transmission of unpolarised light (or linearly polarized light, in contrast to circular dichroism or magnetic circular dichroism, where difference in transmission is observed for left and right circularly polarized light) observed when propagating in opposite directions.

Properties of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Hexaferrites are iron oxides with hexagonal crystal structures. In point of magnetic structures, hexaferrites are ferrimagnets with Curie temperatures far above room temperature. In some cases, magnetic frustration can establish noncollinear magnetic structure, crucial for the ME effect. The description of a magnetic structure by every single spin direction is impossible, since positions of metallic ions with different spins are not determined uniquely. Instead, it is convenient to consider only spins of “magnetic blocks” L , S (Figure 1c) stacked along hexagonal axis. The blocks L , S hold large and small spins, respectively.

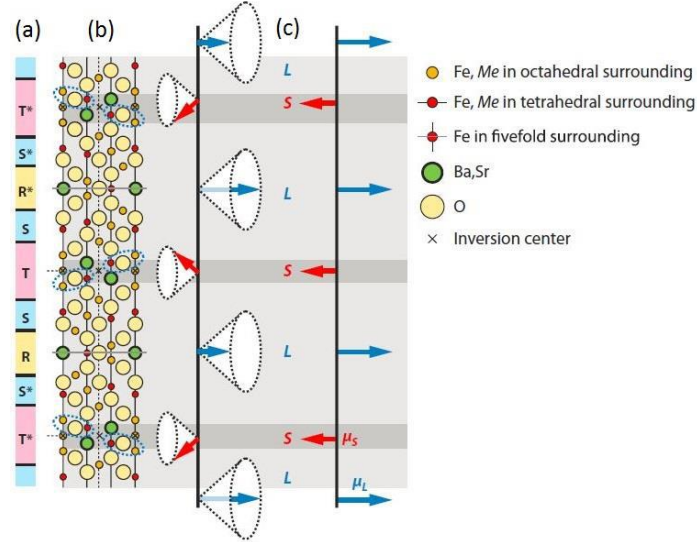


Figure 1 (Taken from [5]): (a) Sequence of crystalline blocks along c -axis. * denotes a 180° -rotation of a corresponding block around c axis. (b) Crystal structure of Z-type hexaferrite. (c) Possible magnetic structures: Transverse-conical structure at zero and small magnetic fields below ~ 2 T and collinear ferrimagnetic structure in high fields.

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (high-temperature space group $P6_3/mmc$) transforms at $T_C \approx 700$ K into collinear ferrimagnetic state with spins parallel with hexagonal axis. At $T_{C2} \approx 500$ K, spins start to rotate towards hexagonal plane, ended up in transverse-conical magnetic structure with magnetic modulation vector $\mathbf{Q} = [0,0,1]$ at $T_{\text{CON}} \approx 400$ K [6][7]. As Dzyaloshinskii-Moriya interaction (2nd term in Eq. (1)) is responsible for the ME effect in the material, applying magnetic field $\mathbf{H} \approx 10 - 50$ mT in ab plane (which determines the direction of spin cone axis) induces polarization perpendicular both to \mathbf{Q} and \mathbf{H} . The polarization direction is uniquely determined only if poling electric and magnetic fields are applied as the cross product $\mathbf{E}_p \times \mathbf{H}_p$ defines the spin helicity. Note that without magnetic field, the directions of spin cones are randomly oriented and macroscopic polarization is then zero. On the other hand, magnetic field $\mathbf{H} > 2$ T destroys transverse-conical structure and polarization disappears [7].

Experiment

Static magnetic and magnetoelectric properties were measured using conventional devices VSM, SQUID and PPMS. The far infrared reflectivity spectra ($30 - 3000$ cm^{-1}) were measured using commercial FTIR spectrometer *Bruker IFS 113v*. THz spectra were measured by custom made THz spectrometer ($5 - 90$ cm^{-1}), allowing to apply magnetic field up to 7 T using split coil magnet in both Voigt ($\mathbf{B} \perp \mathbf{k}_{\text{THZ}}$) and Faraday ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}_{\text{THZ}}$) configurations, \mathbf{k}_{THZ} being the wave vector of THz radiation.

Results and discussion

Static magnetic and ME properties of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics

First we carried out magnetic and magnetoelectric measurements of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics for comparison with previously published results on single crystal. Magnetization curves show that the material is magnetically soft. The magnetization measurements are consistent with the known phase diagram, when, at low temperatures and in $B \approx 2$ T, saturated magnetization corresponding collinear magnetic structure is reached. In detailed view, several kinks pointing out metamagnetic phase transitions can be found below $T_{\text{CON}} \approx 400$ K. With increasing temperature, this threshold decreases when approaching T_{CON} , and above T_{CON} , no kinks in magnetization curves are observed.

Magnetoelectric measurements revealed qualitatively the same shape of magnetic field induced polarization, although the absolute values were two orders lower than that of single crystal. This can be ascribed to the strict directional dependence of the effect with respect to crystallographic axes – note that there are conditions both on electric and magnetic field directions. Furthermore, in repeated measurements we found qualitatively different shapes of curves, pointing out to the fact that the spin helicity in polycrystalline is fragile and history-dependent quantity, hardly controllable by outer fields.

Dynamic properties of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics and single crystal

To investigate dynamic properties depending on crystallographic directions, we measured $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics and $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ single crystal. The crystal was grown as a plate with hexagonal axis normal to a plate plane. Therefore, for both IR reflectivity and THz transmission measurements, light direction was parallel to hexagonal axis, while the light polarization laid in hexagonal plane, which is assumed to be isotropic. For that reason, all excitations seen in single crystal have E-symmetry, while excitations seen in ceramics but missing in single crystal have A-symmetry. It is now important to point out that with such setup, we cannot distinguish whether an excitation is electric- or magnetic-dipole active.

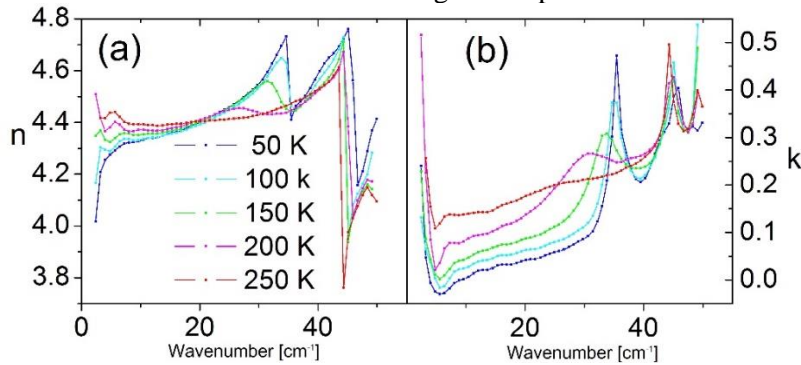


Figure 2: Temperature dependence of THz spectra of the (a) real and (b) imaginary part of the complex refractive index of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics.

Far infrared spectra ($50 - 600$ cm^{-1}) of both ceramics and single crystal do not change on cooling when the magnetic structure changes remarkably, thus all observed excitations are assumed to be phonons. We resolved 21 phonons in single crystal and 22 in ceramics, which is much less than is allowed by crystal symmetry. Such discrepancy is obviously caused by weakness and overlapping of several phonons. For completeness, we must admit that determining phonon number and their parameters is ambiguous task affected by remarkable statistical error.

More interestingly, THz spectra of ceramics (Figure 2) revealed a sharp excitation at 37 cm^{-1} at low temperatures, which softens and becomes heavily damped on heating toward the

phase transition at $T_{\text{CON}} \approx 400$ K, when the transverse-conical state transforms into the collinear one. This confirms us that the observed excitation is of magnetic origin and is linked to the transverse-conical state. As we did not observe such excitation in the single crystal, it must be active in $H^0 \parallel c$ or $E^0 \parallel c$. In the meanwhile, Chun observed an excitation with very similar behaviour in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ single crystal cut in ac -plane, active only in $E^0 \parallel c$ [8]. As that excitation is of magnetic origin, but excited only by electric field, it must be an electromagnon; for that reason, we assume that our excitation is also an electromagnon.

To further investigate features of the electromagnon, we measured THz spectra of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics in external magnetic field up to 7 T (Figure 3). Similarly as heating, magnetic field damps the electromagnon; critical field is ≈ 2 T, which again corresponds to the disappearance of the transverse-conical magnetic structure. The low frequency peak with the frequency proportional to the magnetic field can be assigned to a ferromagnetic resonance coming from Zeeman splitting, since it is seen only when external magnetic field is parallel to the H^0 . In addition, the proportionality constant – gyromagnetic ratio $\gamma = 0.028$ THz/T – roughly corresponds to the value for a free electron (0.032 THz/T). The remaining excitation, seen near 47 cm^{-1} is a phonon, because it is not influenced by magnetic field and it remains in the spectra also in paramagnetic phase above 700 K (not shown).

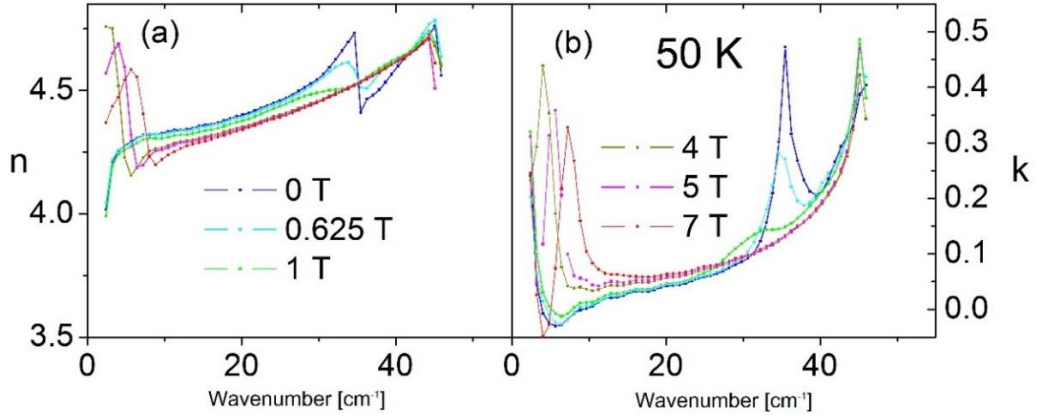


Figure 3: Magnetic-field dependence (in Voigt configuration) of THz spectra of the (a) real and (b) imaginary part of the complex refractive index of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ceramics at 50 K.

An electromagnon can be induced by any of three mechanisms introduced in Eq. 1. In our case, the electromagnon represents dynamic electric polarization along c -axis, which cannot be explained by Dzyaloshinskii-Moriya term (2nd term in Eq. 1) inducing electric polarization in hexagonal plane. Next, since the electromagnon is seen in optical (THz) spectra, it must be a Brillouin zone center excitation. It could be also an excitation with the wave-vector equal to the modulation vector \mathbf{Q} , but for our sample, $\mathbf{Q}=[0,0,1]$ which is equivalent point to the Brillouin zone center.

In agreement with that, similar electromagnon in Y-hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ was interpreted as the Brillouin zone center resonance caused by the exchange-striction model (1st term in Eq. 1) [9], where the terms containing temporal changes – $\mathbf{S}_i \cdot \delta \mathbf{S}_j$, $\mathbf{S}_j \cdot \delta \mathbf{S}_i$ – are the leading ones. Moreover, even the electromagnon observed in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ was interpreted as the zone center mode [8]. As the density of states usually diverges at such a symmetric point, the electromagnon was recently observed in the inelastic neutron scattering (INS) spectra [10]. We performed time-of-flight INS experiment on powder $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, but we did not see a maximum at the electromagnon frequency, which is a surprising fact that must be confirmed by further experiments.

There are several possibilities to explain such an absence of the electromagnon in INS spectra. First, the electromagnon in Z-hexaferrite is much weaker than that of Y-hexaferrite

$\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, therefore, it can be hidden in the background of the INS spectra. We then propose to perform INS experiments on single crystal, where all magnon dispersion branches should be seen. The other way is to concede that the origin of the electromagnon is different than those of reported so far [8], [9], [10]. It can be caused by higher order terms employing Taylor expansion in time in the Eq. (1), or by a multimagnon scattering.

Conclusions

We performed the static magnetic and magnetoelectric measurements of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, ceramics, which are with agreement with the results previously published on single crystal. In the FIR spectra, we observed much less phonons than is allowed by symmetry, which is obviously caused by their overlapping.

In the THz spectra, we observed a sharp electromagnon active in $E^0||c$. Similar electromagnons observed in Y-hexaferrites were interpreted as the Brillouin-zone center modes caused by the exchange-striction mechanism. However, in that case, it should be seen as maximum in the inelastic neutron spectra, which is not our case. We propose new experiments confirming/denying our results; and other possible explanations of our results.

References

- [1] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, *J. Phys.* **3** (Ser. III), 393, 1894.
- [2] M. Cross and D. S. Fisher, A new theory of the spin-Peierls transition with special relevance to the experiments on TTFCuBDT, *Phys. Rev. B* **19**, 402, 1979.
- [3] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205, 2005.
- [4] T. Arima, Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702, 2007.
- [5] T. Kimura, Magnetoelectric hexaferrites, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 93-110, 2012.
- [6] J. Wu et al., Synthesis and room temperature four-state memory prototype of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ multiferroics, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 122903, 2012.
- [7] S. H. Chun et al., Electric field control of nonvolatile four-state magnetization at room temperature, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177201, 2012.
- [8] T. Kimura, Magnetoelectric hexaferrites, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 93-110, 2012.
- [9] S. H. Chun, Static and dynamic magnetoelectric effects in multiferroic hexaferrites, *APS March Meeting 2014*, [2016-06-25], [https://absuploa ds.aps.org/presentation.cfm?pid=10935](https://absuploa.ds.aps.org/presentation.cfm?pid=10935)
- [10] N. Kida et al., Electric-dipole-active magnetic resonance in the conical-spin magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, *Phys. Rev. B* **80**, 220406, 2009.
- [11] T. Nakajima et al., Electromagnon excitation in the field-induced noncollinear ferrimagnetic phase of $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ studied by polarized inelastic neutron scattering and terahertz time-domain optical spectroscopy, *Phys. Rev. B* **93**, 035119, 2016.

Acknowledgement

This work was supported by the Czech Science Foundation projects 15-08389S and 14-18392S, the program of Czech Research Infrastructures, project LM2011025, MŠMT project LD15014 and Grant Agency of the Czech Technical University in Prague No. SGS16/244/OHK4/3T/14.

Fázová analýza drátu ze slitiny NiTi na základě synchrotronového 2D difrakčního záznamu

Martin Dudr¹, Jan Drahokoupil^{1,2}, Daniel Šimek²

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská při Českém vysokém učení technickém v Praze

²Oddělení progresivních strukturních materiálů, Fyzikální ústav Akademie věd
dudrmart@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Tato práce se zabývá zjednodušenou fázovou analýzou 2D difrakčních záznamů z transmisních difrakčních experimentů na synchrotronu ESRF v Grenoblu na nitalolové pružině. V MATLABu byl vytvořen program, který je schopný integrovat 2D difrakční záznam v devíti sektorech a ve všech najednou určovat parametry linií ve vztahu k relevantním fyzikálním parametrům. Výsledné poměry austenitu a martenzitu jsou hrubými odhady, zejména kvůli aproximativnímu předpokladu vláknité textury a kvůli zanedbání R fáze ve fitování.

Klíčová slova: Superelastická; Nitinol; PXRD; Kvantitativní fázová analýza.

Úvod

Na synchrotronu ESRF v Grenoblu proběhly transmisní difrakční experimenty s mikrofokusovaným svazkem na drátu ze superelastické slitiny NiTi. Vzorek byl vystaven kombinovanému namáhání.

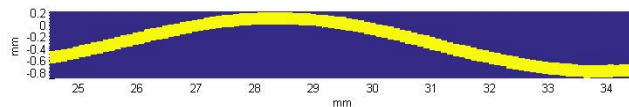
Tato práce se zabývá pouze zjednodušenou fázovou analýzou těchto snímků. Byly vytvořeny rutiny v MATLABu umožňující automatizované načítání vybraných snímků, jejich integraci v různých sektorech snímku a následné fitování 1D záznamů ve všech sektorech naráz. Dále byla provedena zjednodušená fázová analýza, ve které byla zanedbána R-fáze a byly zavedeny aproximativní předpoklady o textuře.

Smyslem této práce je zejména vytvoření skupiny programů v MATLABu, která by umožnila automatizované zpracovávání většího množství 2D difrakčních snímků z texturovaného vzorku, a následné ověření jejich funkčnosti.

NiTi - nitinol

Téměř ekvatomární slitina NiTi (nitinol) je známa jako zástupce slitin s tvarovou pamětí. Ta je u NiTi založena na martenzitické transformaci (MT), která může být jak teplotně, tak mechanicky indukovatelná. O chování konkrétní slitiny v daných podmínkách (teplota, mechanické zatížení, rychlost změny teploty nebo zatížení) rozhoduje zejména chemické složení a předchozí termomechanické zpracování.

U NiTi byly pozorovány tři různé fáze: austenit, martenzit a tzv. R-fáze. Austenit má kubickou symetrii $Pm\bar{3}m$ ve struktuře CsCl (dva atomy v primitivní základní buňce). [1] Martenzit je monoklinický s grupou symetrie $P2_1/m$, struktura $B19'$ (4 atomy v základní buňce). [1] R-fáze je romboedrický (trigonální) martenzit nitalolu s grupou symetrie $P3$ a strukturou $B2'$. [1] Jedná se o jakousi mezifázi mezi austenitem a martenzitem, kterou je obtížné připravit ve vzorku samostatně, samotná je zpravidla nestabilní. [2]



Obrázek 1: Vizualizace těch měření, kdy primární svazek v proskenované oblasti zasáhl vzorek. Jeden pixel odpovídá jednomu měření, obě osy mají stejné měřítko.

Teorie a Experiment

Kvantitativní rentgenová difrakční fázová analýza

Integrální intenzitu difrakční linie I_{hkl} je možné vyjádřit obecně následujícím způsobem: [3]

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad . \quad (1)$$

Pro kvantitativní fázovou analýzu je klíčový *škálovací faktor* K , protože je přímo úměrný objemu dané fáze, který se podílí na difrakci. Dále je p_{hkl} multiplicitní faktor, L_{θ} Lorentzův faktor, P_{θ} polarizační faktor, A_{θ} absorpční faktor, T_{hkl} texturní faktor, E_{hkl} extinkční faktor, $|F_{hkl}|^2$ je kvadrát strukturního faktoru.

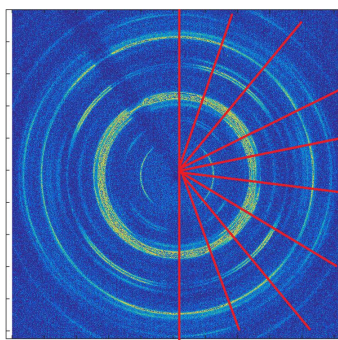
Difrakční záznam, který vznikne difrakcí na směsi fází, bude superpozicí difrakčních záznamů těchto fází. Pak poměr škálovacích faktorů jednotlivých fází bude přímo odpovídat poměru objemů fází v difraktujícím objemu vzorku.

Pro důkladnou fázovou analýzu je zřejmě zapotřebí popsat texturu, v tomto článku se však pohybuje pouze v prvním přiblížení - byly navrženy dvě aproximace. Za první byla navržena *vláknitá textura* (radiálně symetrická; zpravidla přítomna v drátech tažených za studena) a za druhé pak byla předpokládána *absence textury* (tj. dokonale náhodná orientace krystalků).

Experiment

Zkoumaným vzorkem byla natažená pružina z drátu o průměru 0,2 mm ze slitiny NiTi#1. Pružina byla tedy pod kombinovaným namáháním, neboť byla jak v krutu tak v tahu. Předpokládáme, že rozložení fází na průřezu pružiny je ve všech místech stejné, z důvodů symetrie vzorku však vůči sobě pootočené. Mikrofokusovaným svazkem o průměru $10\mu\text{m}$ synchrotronového rtg záření o vlnové délce $\lambda = 0,0268128\text{ nm}$ byla proskenována obdélníková oblast o rozměrech $10\text{ mm} \times 1,1\text{ mm}$ s krokem $100\mu\text{m}$ a cca $9,1\mu\text{m}$. Bylo tedy provedeno 100 měření ve směru osy x a 120 měření ve směru osy y , dohromady 12 000 měření, ze kterých však pouze cca 2200 zaznamenalo difrakci na vzorku. Předpokládá se, že tento postup je ekvivalentní snímání jednotlivých snímků na jednom konkrétním průřezu drátu rotujícího kolem vlastní osy.

Na Obrázku 1 je vidět proskenovaná oblast (každý pixel odpovídá jednomu měření) se zvýrazněním těch měření, kde byla zaznamenána větší celková intenzita na snímku (při difrakci na vzorku se intenzita primárního svazku rozptylovala mimo beamstop a proto na těchto snímcích byla celková intenzita větší). Je zřejmě vidět obrys drátu.



Obrázek 2: Naznačení devíti sektorů, ve kterých byly záznamy zvlášť integrovány. Každý sektor měl úhlovou šířku 20° .

Výsledky

Zpracování dat

V tomto oddíle bude předvedeno jen stručné shrnutí zpracování dat, podrobný popis provedených úkonů a použité vzorce se nacházejí ve výzkumném úkolu Martina Dudra. [4]

Před samotným zpracováním dat byla s použitím dvou kalibračních snímků určena vzdálenost vzorek-detektor a také vlnová délka použitého záření. Dále byla provedena korekce na vytočení detektoru z roviny kolmé na primární svazek (tilting).

Pak bylo zapotřebí provést integraci v polárním úhlu. Protože byl vzorek silně texturovaný a je očekávána makrodeformace, byla integrace provedena v devíti sektorech, jak je naznačeno na Obrázku 2.

Struktura austenitu a martenzitu NiTi je známá [5] a je tedy možné odhadnout polohy difrakčních linií. Byl navržen algoritmus, který se na místo každé linie snaží nafitovat analytickou funkci Pearson VII, kterou je možno vyjádřit takto: [6]

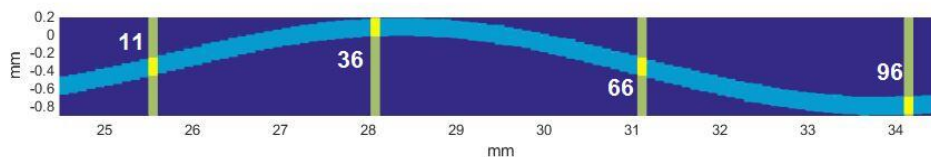
$$P^{\text{VII}}(x) = A_1 \frac{1}{[1 + (x - A_2)^2 A_3]^{A_4}}. \quad (2)$$

Parametry A_1 , A_2 , A_3 a A_4 definují výšku linie, její pozici, šířku a tvar. V práci bylo použito jiné vyjádření $P^{\text{VII}}(x)$, nicméně pro účely tohoto článku postačí se znovu odkázat na výzkumný úkol [4]. Jakým způsobem byly tyto analytické parametry vztahy k různým fyzikálním parametrům jako jsou např. mřížkové parametry nebo makrodeformace je podrobně popsáno tamtéž.

Následně byla vytvořena funkce v MATLABu provádějící fitování metodou nejmenších čtverců ve všech sektorech najednou. Jelikož jsou kromě výšek linií A_1 všechny parametry ve funkci $P^{\text{VII}}(x)$ nelineární, bylo zapotřebí použít nelineární metodu nejmenších čtverců, konkrétně byl použit Levenberg-Marquardtův algoritmus.

Vstupem pro tuto funkci jsou následující údaje: cesta k difrakčnímu záznamu, počáteční mřížkové parametry, počáteční hodnoty fitovaných nelineárních parametrů pro každou fázi a pak sekvence jedniček a nul, které určují, jaké nelineární parametry se budou při tomto spuštění upřesňovat. Výstupem jsou nafitované hodnoty parametrů, výsledná suma čtverců a R_p faktor.

Je tedy možné napřed fitovat jen některé z nelineárních parametrů a následně provést



Obrázek 3: Naznačení čtyř scanů napříč pružinou. Na osách x a y je stejné měřítko, velikostní poměry by tedy měly odpovídat skutečnosti. U každého scanu je uvedeno jeho pořadové číslo (scanů bylo dohromady 100).

fit znovu s použitím nových hodnot a s dalšími parametry. Toto postupné „pouštění“ parametrů je běžnou praxí. Fitování jednoho záznamu tak probíhá v několika cyklech.

Je důležité zdůraznit, že tento program upřesňuje pouze linie austenitu a martenzitu, nikoliv R-fáze.

Pro účel fázové analýzy je nezbytné určit integrální intenzity jednotlivých linií ve všech sektorech. Obsah plochy pod funkcí Pearson VII je možné analyticky vyjádřit z fitovaných parametrů.

Takto získaná intenzita byla vydělena Lorentzovým a polarizačním faktorem, byla provedena korekce na vláknovou texturu, dále byla intenzita každé linie vydělena kvadrátem strukturního faktoru roviny a její multiplicitou (podle 1). Výsledný difraktující objem pro danou fázi byl získán srovnáním zbylých intenzit nejintenzivnější austenitické linie a čtyř martenzitických linií v jejím okolí (z těchto byl vypočítán vážený průměr, kde byly jako váhy použity strukturní faktory).

Šlo tedy o postup, kdy byl fitován celý záznam (tak se stabilizovaly polohy všech linií), ale k vlastnímu určení fází byla pak použita jen jedna linie austenitu (110) a čtyři martenzitické line z ní odvozené. Tato skupina linií se vzájemně překrývala a proto bylo zásadní fitovat celý záznam, aby byly jejich polohy přesně definované a fit mohl dále upřesňovat jen intenzity. Na Obrázku 5 je zmiňovaná skupina linií vidět.

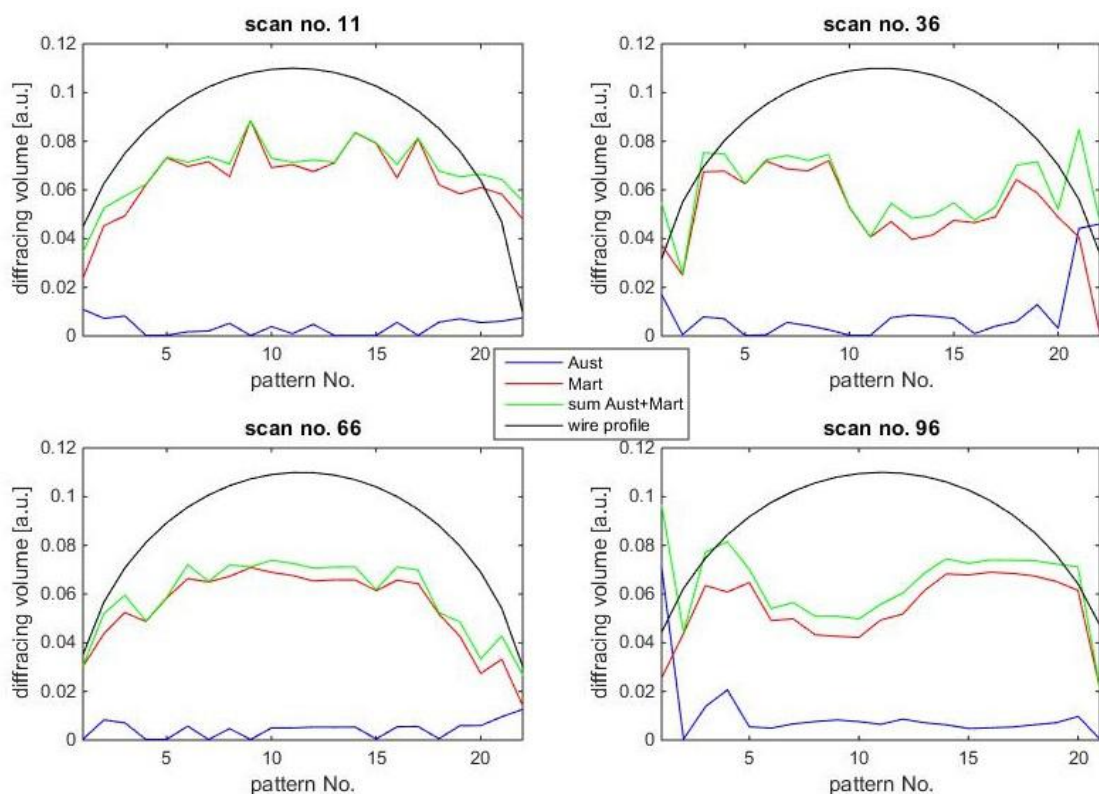
Výsledky

Byly vybrány 4 scany napříč drátem (viz Obrázek 3), každý cca o 22 záznamech, tak, aby mezi sebou měly cca čtvrt periody ohybu drátu. Grafy znázorňující určené difraktující objemy fází se nachází na Obrázku 4. Na tomto obrázku se nachází také součty těchto difraktujících objemů - ty by měly nabýt formu půlelipsy, protože v příčném řezu má drát na krajích méně hmoty než uprostřed. Na obrázcích je vyznačena referenční půlelipsa černou linií - ta má sloužit pouze jako pomůcka k vizualizaci průběhu součtu difraktujících objemů v různých místech průřezu vzorku.

Podle našich výsledků je ve vzorku jednoznačná převaha martenzitu nad austenitem.

Diskuze výsledků

Na Obrázku 4 je vidět, že scany 1 a 3 splňují ten předpoklad, že na součtu difraktujících objemů obou fází je vidět půloblouk. Ve scanech 2 a 4 tuto vlastnost součtu difraktujících objemů austenitu a martenzitu nepozorujeme. To, co chybí k doplnění této křivky na půloblouk je pravděpodobně R-fáze. R-fáze se zpravidla vyskytuje na rozhraní austenitu a martenzitu, a je pravděpodobné, že u scanů 2 a 4 se na některých snímcích vyskytovala



Obrázek 4: Výsledky fázové analýzy pro čtyři scany. Na ose y se nachází difraktující objemy, na ose x jsou pořadová čísla snímků v daném scanu. Modrá barva znázorňuje difraktující objem austenitu, červená martenzitu a zelená křivka je součtem předchozích dvou. Černá linie je ilustrativní půlelipsa.

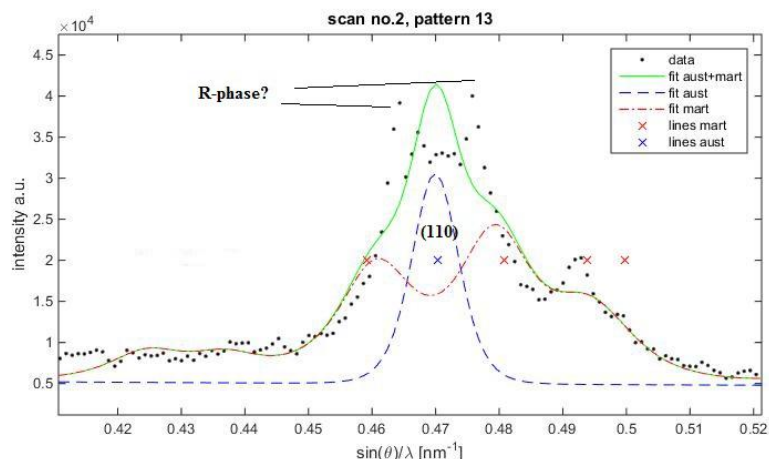
poměrně podstatně více, než ve scanech 1 a 3, kde svazek pravděpodobně procházel vrstvou R-fáze kolmo a její podíl v difraktujícím objemu byl tedy zanedbatelný.

Na Obrázku 5 je skupina linií z nichž byly určovány objemy fází a je vidět, že v okolí austenitické linie (110) jsou přítomny 2 linie, které se nachází na jiných pozicích, než by odpovídalo martenzitu. Austenitická linie (110) se při přechodu do R-fáze štěpí právě na dvě linie a proto níže uvedený obrázek považujeme za důkaz přítomnosti R-fáze.

Závěr

Byla provedena zjednodušená fázová analýza 2D difrakčních záznamů z transmisních difrakčních experimentů na synchrotronu ESRF v Grenoblu na nitinolové pružině. Pro tento účel byl vytvořen v MATLABu fitovací program, který nelineární metodou nejmenších čtverců rozlišil obě fáze ve směsi a po zjednodušujícím předpokladu vláknité textury bylo možné přibližně odhadnout poměr fází. Jelikož v tomto modelu nebyla uvažována R-fáze (která je reálně přítomna), u těch záznamů, kde se R-fáze zaznamatelně vyskytovala, fit hůře konvergoval.

Pro demonstraci byly vybrány čtyři scany napříč drátem a poměry fází na nich byly zanalyzovány. U scanů v místech, které byly natočeny vrstvou R-fáze kolmo k primárnímu



Obrázek 5: Skupina linií, ze které byly určovány difraktující objemy austenitu a martenzitu (scan 2, snímek 13). Polohy linií jsou označeny křížky stejné barvy jako má fit linie dané fáze (austenit modrá, martenzit červená). Součet je vyznačen zelenou barvou, naměřené hodnoty jsou černé tečky

svazku (scany 1 a 3 viz Obrázek 3) je možné pozorovat očekávaný půloblouček u součtové křivky objemů fází (Obrázek 4). Ovšem scany 2 a 4, u kterých u součtové křivky dochází k propadu, by potřebovaly difraktující objem do půlobloučku doplnit - bylo navrženo vysvětlení, že jde o oblasti ve kterých znatelně difraktuje také R-fáze, která je tím chybějícím objemem.

Reference

- [1] J. A. Shaw, C. B. Churchill, M. A. Iadicola. Tips and Tricks for Characterizing Shape Memory Wire: Differential scanning calorimetry and basic phenomena. *Experimental techniques* **23**(5): 55-62, 2008.
- [2] Šittner, Landa, Lukáš, Novák. R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals, *Mechanics of Materials* **38**: 475–492, 2006.
- [3] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd edition, Springer, USA, e-ISBN: 978-0-387-09579-0, 2009.
- [4] M. Dudr. *Fázová analýza drátu ze slitiny NiTi na základě synchrotronového 2D difrakčního záznamu*, FJFI při ČVUT, Praha, 2016.
- [5] H. P. Stuwe, Y. Shimomura. Gitterkonstanten der Kubisch Raumzentrierten Phasen FeTi, CoTi, NiTi, *Zeitschrift für Metallkunde* **51**: 180-181, 1960.
- [6] R. Kužel. Informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování, *Materials Structure* **10**(1a): 18-19, 2003.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Studentské grantové soutěže Českého vysokého učení technického v Praze, grant číslo SGS-16/245/OHK4/3T/14.

| Čas | 27.6. (po) | 28.6. (út) | 29.6. (st) | 30.6. (čt) | 1.7. (pá) | |
|--------------------|-----------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 7:30-9:00 | | Snídaně | Snídaně | Snídaně | Snídaně | |
| 9:00-9:20 | | Dráb | Jubilanti 2016 Fyzika za první republiky Kraus | Pfleger | Levinský | |
| 9:20-9:30 | | Zoubková | | | (9:45) | Dočekalová |
| 9:30-9:40 | | Hirschner | | Stráník | | Vít |
| 9:40-10:00 | | Kopecký | | | Dudr | |
| 10:20-10:30 | | Hájek | | Focení | Coffee break (10:30 - 11:00) | Slovo závěrem (Kalvoda) |
| 10:30-10:40 | | Coffee break (10:40 - 11:10) | | | | Volno |
| 10:40-11:00 | | Trojan | Oběd (11:20 - 13:20) | Dragounová | | |
| 11:00-11:10 | | Němeček | | | | Fojtíková |
| 11:10-11:20 | | Čapek | | Oběd (12:00 - 14:00) | | |
| 11:20-11:40 | | Oběd (12:10 - 13:50) | | | | Oběd (12:00 -) |
| 11:40-12:00 | | Focení | Volno | | | |
| 12:00-12:20 | | Hejtmánek | | Neugebauer (14:45) | | |
| 12:20-12:40 | | Sedlák (15:15) | Aubrecht (15:05) | | | |
| 12:40-13:00 | | Landa | | Coffee break (15:05 - 15:35) | | |
| 13:00-13:20 | | Coffee break (16:00 - 16:30) | Drahokoupil (15:55) | | | |
| 13:20-13:40 | | Malý | | Supiňková (16:15) | | |
| 13:40-13:50 | | Kolenko | Skočdopole | | | |
| 13:50-14:00 | | Stránský | | Veřtát | | |
| 14:00-14:10 | | Kalvoda | Volno | | | |
| 14:10-14:20 | | Večeře | | Večeře | | |
| 14:20-14:40 | | Večeře | Večeře | | | |
| 14:40-14:50 | | Večeře | | Večeře | | |
| 14:50-15:00 | | Večeře | Večeře | | | |
| 15:00-15:10 | | Večeře | | Večeře | | |
| 15:10-15:20 | | Večeře | Večeře | | | |
| 15:20-15:40 | | Večeře | | Večeře | | |
| 15:40-16:00 | | Večeře | Večeře | | | |
| 16:00-16:20 | Zahájení (Kalvoda) | Coffee break (16:00 - 16:30) | | Večeře | Večeře | Večeře |
| 16:20-16:30 | Malý | Workshop MTEX (19:00) | Drahokoupil (15:55) | | | |
| 16:30-16:40 | Kolenko | | | Supiňková (16:15) | | |
| 16:40-17:00 | Stránský | | Skočdopole | | | |
| 17:00-17:20 | Kalvoda | | | Veřtát | | |
| 17:20-17:40 | Večeře | Volno | | | | |
| 19:00 | Večeře | | Večeře | Večeře | Večeře | Večeře |

Chairmani:

| | | | | | | | | | |
|--|----------|--|------------|--|-----------|--|---------|--|----------|
| | Aubrecht | | Dragounová | | Čapek | | Kalvoda | | Levinský |
| | Aubrecht | | Dočekalová | | Dudr | | Vít | | Kalvoda |
| | Dráb | | Stránský | | Fojtíková | | | | |

Obsah

| | |
|--|------------|
| Optimalizace parametrů zpracování difrakčních dat oxidázy z <i>Microdochium nivale</i> (M. Malý , J. Dušková, L. H. Østergaard, J. Stránský, L. Švecová, P. Kolenko, J. Dohnálek) | 5 |
| Analýza vlivu expozice na difrakční data a model struktury proteinu (J. Stránský , L. Švecová, P. Kolenko, J. Dohnálek) | 10 |
| Akustické povrchové vlny jako prostředek k měření elastických konstant (K. Zoubková) | 16 |
| Spin Seebeck effect in Y-type hexagonal ferrite (J. Hirschner , J. Hejtmánek, K. Knížek, A. Anadón, M. H. Aguirre, R. Uhrecký, J. Buršík) | 22 |
| On the highly mobile twin boundaries in 10M modulated martensite of Ni-Mn-Ga alloy (V. Kopecký , O. Heczko) | 28 |
| Luminiscenční vlastnosti GaN a heterostruktur na bázi GaN (F. Hájek , A. Hospodková, K. Kuldová, J. Oswald, J. Pankrác) | 34 |
| Real Structure and Residual Stresses in Advanced Welds Determined by XRD Techniques and Neutron Diffraction (K. Trojan , C. Hervoches, K. Kolařík, N. Ganey, P. Mikula, J. Čapek) | 40 |
| Study of real structure of oxide cutting ceramics (J. Němeček , K. Kolařík, J. Čapek, N. Ganey) | 46 |
| Tool Geometry Influence on Residual Stresses of Machined Duplex and Austenite Stainless Steel (J. Čapek , K. Kolařík, Z. Pitrmuc, L. Beránek, N. Ganey) | 52 |
| Problems in Semiconductor Device Manufacturing (J. Galle) | 56 |
| Teplotně závislá fotoluminiscence center křemík-vakance v CVD diamantových tenkých vrstvách (K. Dragounová , Z. Potůček, Š. Potocký, Z. Brykmar, A. Kromka) | 61 |
| Simulace organometalických struktur pro vysoce citlivou detekci plynů – Předběžná studie (J. Fojtíková) | 65 |
| Diquaternary ammonium cations as structure-directing agent (SDA) in synthesis of SSZ-16 zeolite (T. Supíňková , I. Jirka, J. Drahokoupil, V. Fíla, L. Brabec, M. Kočířík) | 70 |
| Chameleon coatings (J. Skočdopole , P. Nozar) | 76 |
| Charakterizace vlivu přípravy na mikrostrukturu materiálů Ti-6Al-4V a Ti grade 2 pro iontovou implantaci dusíku (P. Veřtát , J. Drahokoupil, P. Vlčák) | 82 |
| Microstructure and thermoelectric properties of mixtures of natural and synthetic tetrahedrite (P. Levinský , J. Hejtmánek, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir) | 87 |
| Geometric resonances in reflectivity spectra of lead zirconate (Z. Dočekalová , J. Hlinka) | 92 |
| Room-temperature electromagnon in Z-hexaferrite $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (J. Vít , F. Kadlec, C. Kadlec, J. Prokleška, J. Buršík, Y. S. Chai, S. Kamba) | 98 |
| Fázová analýza drátu ze slitiny NiTi na základě synchrotronového 2D difrakčního záznamu (M. Dudr , J. Drahokoupil, D. Šimek) | 104 |

Editori: K. Dragounová, T. Koubský, L. Kalvoda, J. Aubrecht, J. Fojtíková
Název díla: Sborník příspěvků 6. studentské vědecké konference fyziky pevných látek,
Sedliště 2016
Vydalo České vysoké učení technické v Praze v roce 2016
Zpracovala Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00 Praha 2
Tel.: +420 22435 8621
Vytiskla Česká technika - nakladatelství ČVUT, výroba
Adresa tiskárny: Zikova 4, 166 36, Praha 6. 112 stran, náklad 30 kusů