

ISBN 978-80-01-06931-8



## Obsah

Úvodní slovo	
Ladislav Kalvoda .....	3
Atomic-resolution diffraction data of S1 nuclease	
Jakub Hrubý et al. ....	4
Automated matrix microseeding improves crystallization of FAD-dependent oxidoreductase	
M. Malý et al. ....	9
Doping of the Organic-Inorganic Halide Perovskites: When It Goes Wrong	
Aleš Vlček et al. ....	15
Vývoj metodiky zpracování signálů z měření rychlostí povrchových akustických vln na pokročilých materiálech	
Jakub Kušnír .....	19
Spektroskopie s přechodovou mřížkou pro měření elasticity materiálů	
Kristýna Zoubková et al. ....	26
Zvyšování transformačních teplot slitiny Ni-Mn-Ga dopováním	
Vít Kopecký et al. ....	31
Ab-initio calculations of Heusler alloy Ni-Mn-Ga	
Jakub Luštinec .....	37
Troubles with Zn contamination in InGaN/GaN quantum wells	
František Hájek et al. ....	43
Studium fázových přechodů pomocí generace druhé harmonické	
Dalibor Repček et al. ....	49
Description of the microstructure of the laser-cladded H13 tool steel using EBSD	
Karel Trojan et al. ....	55

Vážený a milý Čtenáři.

Máš před sebou sborník studentských příspěvků prezentovaných na desáté, jubilejní Studentské vědecké konferenci (SVK) fyziky pevných látek a materiálů. Konference se konala v termínu 22. – 25. června 2021, pod pořadatelskou záštitou Katedry inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze (FJFI ČVUT).

Protiepidemická opatření ovlivnila místo a formu konání konference, naštěstí, dle mého soudu bez negativního dopadu na kvalitu průběhu. Místo tradiční „výjezdní“ lokality jsme s kolegy zvolili krásné a inspirující prostředí jedné z nově rekonstruovaných věží budovy FJFI ČVUT v Trojanově ulici, formu účasti a prezentace jsme pak nastavili jako „hybridní“, tj. umožňující jak prezenční, tak on-line příspěvky. S velkými díky v této souvislosti oceňujeme podporu SVK grantem Studentského grantového systému (SGS) ČVUT, a dále grantem Vnitřní soutěže ČVUT, díky kterému bylo možno zajistit technické vybavení nutné pro on-line komunikaci průběhu konference v prostředí MS Teams.

Na konferenci bylo presentováno celkem 32 příspěvků (dominantní většina z nich prezenční formou), z toho 23 studentských, a dále 9 lektorských, přednesených pracovníky katedry Inženýrství pevných látek a zvanými hosty. Témata presentovaných příspěvků lze obecně charakterizovat jako převážně interdisciplinární, spojujících řadu oblastí současné materiálové vědy a fyziky pevných látek s optikou, plasmonikou, nanovědou, fyzikální elektronikou, fyzikou biomakromolekul či kvantovými technologiemi. Vybrané studentské příspěvky, které byly v termínu podány a vyhověly požadkům recenzního řízení, tvoří odborný obsah tohoto sborníku, jehož četbu Ti čtenáři vřele doporučujeme.

Jako každoročně končím úvodní slovo poděkováním. Děkuji svým kolegům z organizačního výboru – tajemnici Monice Kučerákové, členům Martinu Drábovi, Petrovi Kolenkovi, Kubovi Skočdopolemu a Petrovi Sedlákovvi, neformálním spolupracovníkům (Tibor Košťál, Lucie Celbová, a mnozí další..) – za výbornou spolupráci, jejímž výsledkem byl hladký průběh konference. Lektorům děkuji za velmi kvalitní inspirující příspěvky. A na závěr, to nejdůležitější, děkuji všem studentům za jejich pečlivě připravené přednášky, které představily kvalitní výsledky jejich rozmanité tvůrčí práce. Mnoho badatelských úspěchů do dalších let!

První dekáda SVK FPLM je za námi, vzhůru do té další! :)

Za kolektiv organizátorů

Ladislav Kalvoda, vedoucí KIPL FJFI ČVUT v Praze

# Atomic-resolution diffraction data of S1 nuclease

Jakub Hrubý<sup>1,2\*</sup>, Petr Kolenko<sup>1,2</sup>, Tomáš Koval<sup>2</sup>, Kristýna Adámková<sup>2,3</sup>,  
Martin Malý<sup>1,2</sup>, Lars H. Østergaard<sup>4</sup>, Jan Dohnálek<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, v.v.i.

<sup>3</sup>University of Chemistry and Technology Prague, Department of Biochemistry and Microbiology

<sup>4</sup>Novozymes A/S, Kongens Lyngby, Denmark

\* hrubyj18@fjfi.cvut.cz

## Abstract

S1 nuclease is a metalloenzyme containing three zinc ions in its active site, widely used in the biotechnological industry. The possibility of extraction of these ions by a chelating agent ethylenediaminetetraacetic acid was studied. The modified nuclease was crystallized and diffraction experiments were performed on the obtained crystals. The highest diffraction limit was 1.0 Å with the space group being determined as *P1*. The data set was integrated using *DIALS* software and scaled using *AIMLESS*. Key statistics arising from the data processing were evaluated.

**Keywords:** nuclease; protein crystallography; X-ray structure analysis; data processing, atomic resolution.

## Introduction

The S1 nuclease belongs to a broad S1-P1 family of nucleases. Our S1 nuclease originates from *Aspergillus Oryzae*, a mold widely used mainly in biotechnology research but also in the food industry [1]. The S1 nuclease is an endonuclease (*i.e.*, capable of cleavage of bonds inside the nucleic acid chain) with preference towards single-stranded DNA. It can also be classified as a metalloenzyme, since it contains three  $Zn^{2+}$  ions in the active site [2]. One of the applications in biochemical research is determination of the secondary structure of nucleic acids [3].

According to the results published previously [4], removal of one zinc ion using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) results in a significant loss of the S1 nuclease activity (about 50%). Removal of two or all three zinc ions results in complete and irreversible inactivity together with the disruption of the secondary structure of the S1 nuclease.

In this work, experiments aimed at the chelation of zinc ions using EDTA followed by crystal structure determination were conducted. Crystallization attempts with the EDTA-treated enzyme were successful and the obtained crystals were subjected to diffraction experiments at the Bessy II synchrotron radiation source, Helmholtz Zentrum Berlin. Diffraction data at atomic resolution were collected and processed.

## Materials and Methods

Enzyme provided by Novozymes A/S was deglycosylated using Endo-F1 and transferred to a storage buffer (50 mM NaCl, 25 mM Bis-Tris, pH 6.0). The protein concentration was 12 mg/ml. Consequently, a solution of EDTA-treated S1 nuclease (1:1 molar ratio) was prepared. This solution was incubated for 30 minutes at room temperature before the crystallization was initiated. The protein concentration at this stage was set at 10 mg ml<sup>-1</sup>.

For crystallization, the vapor diffusion method with a hanging drop configuration at 20 °C was used. The duration of crystal growth was mostly about 7-10 days. Protein crystals grew in a crystallization condition containing 200 mM NaCl, 50 mM CaCl<sub>2</sub>, 25% (w/v) PEG 3350, 100 mM Bis-Tris, pH 5.5. The crystal used for further diffraction experiments is shown in Figure 1.

Diffraction experiments were performed at the Bessy II synchrotron facility, Helmholtz Zentrum Berlin, Germany. The data collection parameters are shown in Table 1. The diffraction pattern of the crystal of EDTA-treated S1 nuclease including presence of ice rings (originating from either an insufficiently cryo-protected crystal or powder diffraction of the ice covering the protein crystal) is shown in Figure 2.

Table 1: Data collection parameters

X-ray wavelength [Å]	0.918
Temperature [K]	100
Detector type	Pilatus 6M
Crystal-to-detector distance [mm]	150
Exposure time per frame [s]	0.1
Oscillation angle/total range [°]	0.1/360

Table 2: Statistics after data integration (*DIALS*) and scaling (*AIMLESS*). Values in parentheses are for the low-resolution shell, values in braces are for the high resolution.

Resolution range [Å]	44.71 – 1.00	(44.75 – 2.71)	{1.02 – 1.00}
No. reflections (total)	794 555	(43 672)	{36 998}
No. reflections (unique)	222 064	(11 836)	{10 656}
Completeness [%]	83.8	(89.5)	{80.1}
Average multiplicity	3.6	(3.7)	{3.5}
Space group	<i>P1</i>		
CC <sub>1/2</sub>	0.985	(0.982)	{0.554}
Average I/σ	6.8	(14.1)	{1.4}
R <sub>merge</sub>	0.087	(0.058)	{0.669}
R <sub>meas</sub>	0.103	(0.067)	{0.794}
R <sub>pim</sub>	0.053	(0.035)	{0.422}
Wilson <i>B</i> [Å <sup>2</sup> ]	8.3		

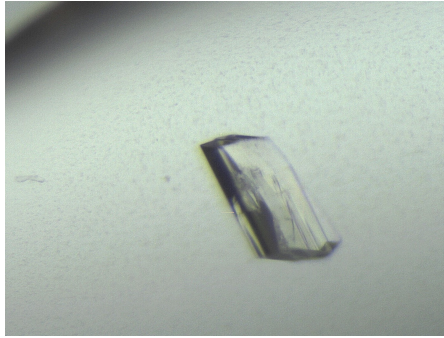


Figure 1: Crystal of S1 nuclease modified by chelating agent EDTA (1:1 molar ratio) selected for the diffraction experiment.

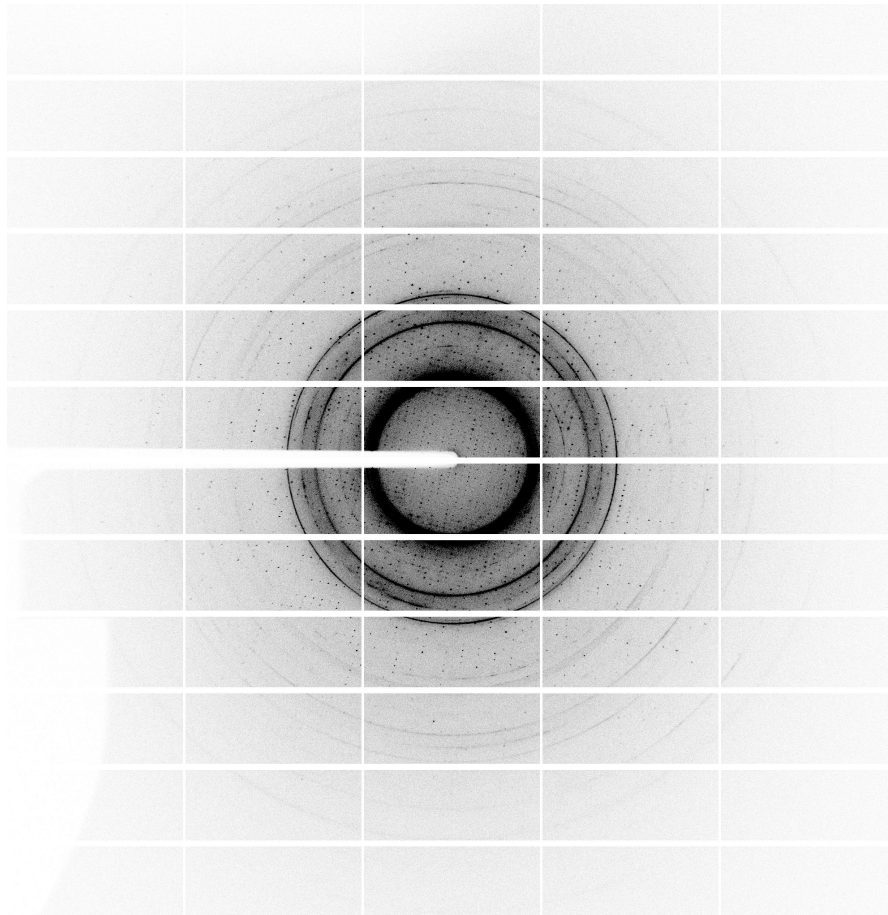


Figure 2: Diffraction pattern of the crystal of EDTA-treated S1 nuclease (1:1 molar ratio) measured at Bessy II synchrotron, HZB.

The data collected during the experiment was integrated using *DIALS* [5] software with a high-resolution diffraction limit of 1.0 Å. Consequently, scaling of the measured data was carried out using *AIMLESS* [6] software with the results listed in Table 2.

## Results and Discussion

The diffraction data from the crystal of the EDTA-treated S1 nuclease were processed at the atomic resolution of 1.0 Å. Such high resolution of diffraction on S1-nuclease crystals has not been published yet [7]. Since zinc ions play also a role of structure stabilizers, a deterioration in resolution was expected. Hence, obtaining the atomic resolution was rather surprising.

Low completeness (below 90 %) both in the overall resolution range and in the outer shell (high resolution) is caused by *P1* space group, which has no symmetry elements other than identity (Table 2). However, the data presented in this work were obtained using only the angle  $\kappa = 0^\circ$ . Merging this data set with another data set with a different crystal orientation (*e. g.*,  $\kappa = 100^\circ$ ) would lead to an increase in data completeness.

Higher multiplicity could be obtained by measuring in a wider total range, *i. e.*, in more oscillations. However, possible radiation damage must be considered in this case, since the exact properties of crystals containing EDTA-treated S1 nuclease are not known.

In spite of the inferior values of multiplicity and completeness, we consider the results of the key statistics ( $CC_{1/2}$ ,  $I/\sigma$ , and  $R$ -values, Tab. 2) to be satisfactory. The overall values seem to be very promising for further model building. Despite the deterioration of the statistics in the outer shell, the values show that our data is well applicable.

It is possible to push the 1.0 Å diffraction limit used in this work to an even better resolution using the paired refinement [8] with a use of a reasonably modified model of S1 nuclease after several cycles of refinement. However, this validation requiring the structural model is beyond the scope of this work.

## Conclusions

We succeeded to measure the diffraction data of EDTA-treated S1 nuclease. The presence of EDTA in 1:1 molar ratio did not significantly affect the diffraction quality of the crystal. The high-resolution diffraction limit of the data was set to 1.00 Å. The structure determination process is currently ongoing to reveal the structural changes caused by the EDTA treatment.

## References

- [1] C. A. Blatt, M. L. Tortello. Encyclopedia of Food Microbiology: *Aspergillus oryzae*, p. 92 – 96, 2nd edition: Academic Press, 2014.
- [2] K. Adámková. Krystalizace biomedicínsky významné plísňové nukleasy s 5'-mononukleotidovými ligandy. *Bachelor's thesis*. University of Chemistry and Technology Prague. 2015.
- [3] T. Koval', L. H. Østergaard, J. Lehmebeck, *et al.* Structural and Catalytic Properties of S1 Nuclease from *Aspergillus oryzae* Responsible for Substrate Recognition, Cleavage, Non-Specificity, and Inhibition. *PLoS ONE* **11**, e0168832, 2016.
- [4] S. Gite, V. Shankar. Characterization of S1 nuclease. Involvement of carboxylate groups in metal binding. *European Journal of Biochemistry* **210(2)**, 437-441, 1992.
- [5] G. Winter, D. G. Waterman, J. M. Parkhurst, A. S. Brewster, R. J. Gildea, M. Gerstel, L. Fuentes-Montero, M. Vollmar, T. Michels-Clark, I. D. Young, N. K. Sauter,



- G. Evans. DIALS: implementation and evaluation of a new integration package. *Acta Crystallographica Section D* **74**, 85-97, 2018.
- [6] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Crystallographica Section D* **69**, 1204-1214, 2013.
- [7] 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.
- [8] M. Maly, K. Diederichs, J. Dohnalek, P. Kolenko. Paired refinement under the control of PAIREF. *IUCrJ* **7**, 681 – 692, 2020.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (grant No. SGS19/189/OHK4/3T/14) and by the Ministry of Education, Youth and Sports CR – projects CAAS (grant No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778).

# Automated matrix microseeding improves crystallization of FAD-dependent oxidoreductase

Martin Malý<sup>1,2</sup>, Petr Kolenko<sup>1,2</sup>, Jiří Pavlíček<sup>1</sup>, Jan Stránský<sup>1</sup>,  
Leona Švecová<sup>1,2</sup>, Kristýna Adámková<sup>1,3</sup>, Jakub Hrubý<sup>1,2</sup>,  
Karolína Špeldová<sup>1,2</sup>, Jan Dohnálek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, BIOCEV, Vestec

<sup>2</sup>Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

<sup>3</sup>Department of Biochemistry and Microbiology, Faculty of Food and Biochemical Technology, University of Chemistry and Technology, Prague

[martin.maly@ibt.cas.cz](mailto:martin.maly@ibt.cas.cz)

## Abstract

Microseeding is an important approach to the crystallization of biological macromolecules. Recent development of crystallization robots has allowed automation of the microseed matrix screening. Its remarkably positive impact was observed while using the MORPHEUS crystallization screen on the particular case of an FAD-dependent oxidoreductase. Using seeds, crystals were obtained in several conditions that previously contained only a light amorphous precipitate. After further optimization, promising diffraction patterns were collected.

**Keywords:** Macromolecular crystallography; Crystallization; Seeding; Diffraction

## Introduction

In order to investigate atomic structures of proteins or nucleic acids using diffraction techniques, a crystalline phase of a sample is required. The most common crystallization method is vapor diffusion in the setting of sitting or hanging drop. An individual enclosed experiment consists of a reservoir with a precipitant solution and the small drop, a mixture of the protein sample and the precipitant solution (Figure 1a). In most of the conditions water molecules move from the drop to the reservoir; thus, the system can reach a condition suitable for the crystal nucleation and subsequent growth [1].

One of the standard methods in crystallization is *microseeding*, *i.e.* addition of a very small amount of submicroscopic crystals into the drop with the same crystallization condition [2]. The provided nucleation centers prove to be beneficial in many cases for obtaining larger and better diffracting crystals. Moreover, the method was further extended to *matrix microseeding* where seeds are added into nonidentical conditions [3, 4].

In this work, we report the impact of automated matrix microseeding performed with a crystallization robot on the crystallization of a biotechnologically relevant enzyme belonging to FAD-dependent oxidoreductases [5].

## Materials and methods

*Sample.* For the crystallization study, we used a freshly purified protein sample of the FAD-dependent oxidoreductase with a molecular weight of 41.3 kDa including His-tag,

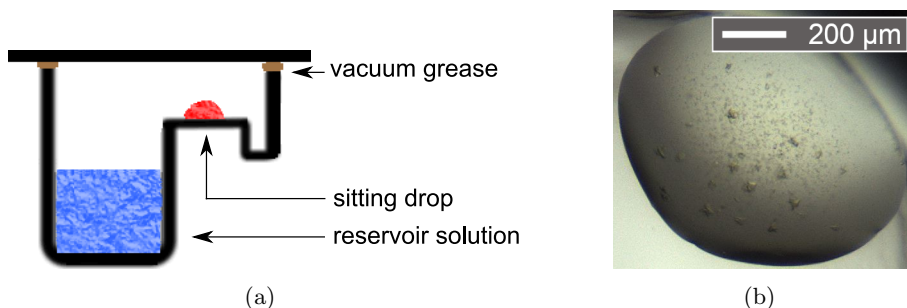


Figure 1: (a) Schematic diagram of the vapor diffusion method – sitting drop. [6]. (b) Crystalline material obtained in the MORPHEUS screen [7] in the condition C2 that was used for the preparation of seeds.

having a concentration of 10 mg/ml and stored in 20mM BIS-TRIS pH 6.5 and 50mM NaCl. The enzyme exhibits an intense yellow color that is caused by the presence of the FAD cofactor.

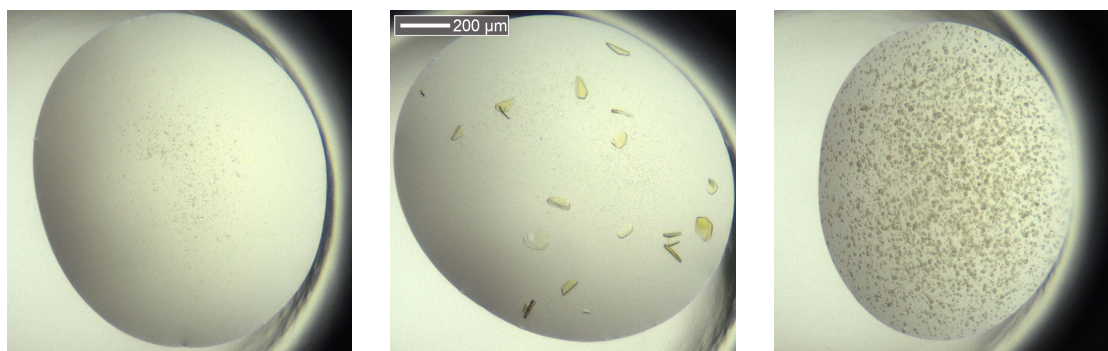
*Seed stock.* During previous crystallization trials with the FAD-dependent oxidoreductase, small crystals (Figure 1b) were obtained in the MORPHEUS screen [7] in the condition C2 (10% w/v PEG 8000, 20% v/v ethylene glycol, 0.03 M sodium nitrate, 0.03 M disodium hydrogen phosphate, 0.03 M ammonium sulfate, 0.1 M MES/imidazole pH 6.5) [7]. The drop (0.3  $\mu$ l) with the crystalline material was diluted in 10  $\mu$ l of the reservoir solution from the crystallization plate. Then the mixture underwent three times the following process: (i) crushing with a crystal crusher (Hampton Research) in a 200 $\mu$ l Eppendorf tube for 2 min, (ii) vortexing for 1 min, (iii) addition of further 10  $\mu$ l of the reservoir solution and continuous mixing in a pipette for 1 min. Hence, the final volume of the seed stock was 40  $\mu$ l.

*Crystallization setting.* The crystallization screen MORPHEUS [7] was set with an NT8 crystallization robot (Formulatrix) into two 96-well plates – a seeded plate and a control plate. Every condition was set into three sitting drops with a total volume of 0.3  $\mu$ l varying in the ratio of protein sample and precipitant solution: 2:1, 1:1, 1:2; having a joint reservoir. The seed stock solution (50 nl per drop) was placed by the robot into drops of the seeded plate, whereas the control plate was left without seeds. Both plates were stored and monitored in a crystallization hotel RI1000 (Formulatrix) at 20°C. Crystals in the form of plates with a length of over 100  $\mu$ m were obtained after an optimization process of condition C2, including seeding and changes in the concentrations of PEG, ethylene glycol and salts. The crystallization and diffraction experiments were performed at the Centre of Molecular Structure, Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, BIOCEV.

*Diffraction experiment.* Diffraction patterns from these crystals were collected at 100 K using a D8 Venture diffractometer (Bruker) with a MetalJet D2 X-ray source (Excillum, gallium  $K_{\alpha}$ ), a 4-circle goniometer and a Photon III detector (Bruker). Collected data were processed with *XDSKAPPA* [8], *XDS* [9] and scaled using *AIMLESS* [10].

## Results and discussion

After 60 days, the drops in seeded and control plates were scored into seven categories according to the nature of the resulting form. The typical examples of the categories “light



(a) E12, protein:precipitant 1:1, no seeds, light precipitate      (b) E12, protein:precipitant 1:1, seeded, crystal plates      (c) G9, protein:precipitant 1:2, no seeds, granular precipitate

Figure 2: Sitting drops of FAD-dependent oxidoreductase with MORPHEUS. Images are on the same scale. For the condition E12, despite only a light precipitate in the control plate (a), crystals were obtained in the seeded plate (b). The condition E12 consists of 12.5% w/v PEG 1000, 12.5% w/v PEG 3350, 12.5% v/v MPD, 0.1 M bicine/Trizma base pH 8.5 and 0.03 M of each ethylene glycol (di-, tri-, tetra-, penta-).

Table 1: Scored results of the crystallization experiments with MORPHEUS and FAD-dependent oxidoreductase for the control plate (left) and the seeded plate (right).

control plate – no seeds													seeded plate												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	A	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
B	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	B	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
C	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	C	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
D	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	D	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
E	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	E	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
F	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	F	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
G	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	G	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate
H	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	H	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate	light precipitate

precipitate”, “granular precipitate” and “crystal plates” are shown in Figure 2. The best result from three drops with the same reservoir solution was recorded in Table 1.

The comparison between the plates shows a strong positive effect of seeding on crystallization, similarly to D’Arcy *et al.* [3] and Ireton & Stoddard [4] for other proteins. Crystals were found in 16 conditions in the seeded plate, whereas there was a single hit (C2) in the control plate. Moreover, we did not observe the situation where a crystalline matter would be in the control and not in the seeded plate. In other words, the quality was only improved or remained similar with seeding but never not worsened.

In particular, very promising crystals were obtained in drops in rows C-G and columns 6, 9 and 12 in the seeded plate (Figure 2ab). Although the crystals grew without seeding in condition C2 (pH 6.5), the majority of the crystals in the seeded plate were found in the conditions with pH 8.5 – columns 9–12 (see the MORPHEUS formulation in Table 3 in Appendix). Surprisingly, crystals were obtained in all four different precipitant mixes used in MORPHEUS, representing polyethylene glycols (PEG) with a broad range of lengths from 1000 up to 20 000 daltons.

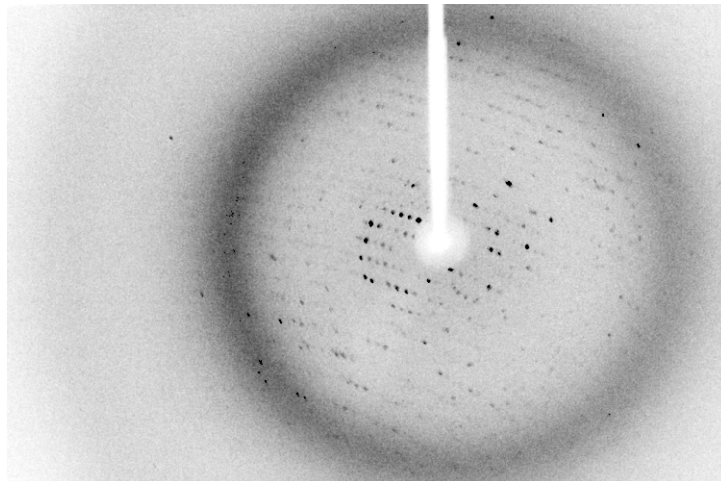


Figure 3: Diffraction pattern from a crystal that grew in the optimized and seeded MORPHEUS condition C2: 12% w/v PEG 8000, 24% v/v ethylene glycol, 0.06 M sodium nitrate, 0.06 M disodium hydrogen phosphate, 0.06 M ammonium sulfate, 0.1 M MES/imidazole pH 6.5.

Diffraction data from optimized crystals are promising, however, they are still too weak. The reflection spots are visible up to 2.9 Å (Figure 3). Nevertheless, the reflections are blurry, not well shaped, probably due to the plate shape of the crystal. Moreover, the diffraction exhibits severe anisotropy, resolution limits were estimated in the range from 2.7 Å to 2.9 Å [10]. Indicators of data quality have poor values (*e.g.*  $R_{\text{meas}} = 0.215$ ); the data statistics are listed in Table 2 and attempts to build a structure model were not successful. Thus, further optimization of crystallization is necessary to collect diffraction data suitable for the solution of the phase problem and the structure determination.

Table 2: Statistics of diffraction data collected from the optimized crystal, a diffraction pattern from the related data set is shown in Figure 3.

Wavelength [Å]	1.3418		
Crystal-detector distance [mm]	158.0		
Number of images	3,103		
Oscillation per image [°]	0.2		
Space group	P1		
Unit-cell parameters [Å, °]	$a = 53.22$ ; $b = 95.91$ ; $c = 95.96$ $\alpha = 113.36$ ; $\beta = 102.90$ ; $\gamma = 103.08$		
Resolution range [Å]	46.74–2.90	46.74–9.61	3.04–2.90
Total observations	226,989	6,440	23,212
Unique reflections	35,245	959	4,621
Multiplicity	6.4	6.7	5.0
$R_{\text{merge}}$	0.198	0.073	0.798
$R_{\text{meas}}$	0.215	0.079	0.890
$R_{\text{pim}}$	0.083	0.029	0.385
$CC_{1/2}$	0.982	0.993	0.756
Mean $I/\sigma(I)$	7.4	16.3	1.6
Completeness [%]	99.9	99.2	99.4

## Conclusion

Automated matrix microseeding [3, 4] was proven to be a technique dramatically improving the results of crystallization of FAD-dependent oxidoreductase using the MORPHEUS screen [7]. Crystals grew in conditions with different lengths of PEG: from 1000 up to 20 000 daltons, mostly in pH 8.5. However, the collected diffraction data from the optimized crystals exhibited multiple imperfections and could not be used for the solution of the protein structure. Further optimization of the crystallization of the FAD-dependent oxidoreductase, including seeding experiments, is required.

## References

- [1] J. Drenth, M. Jeroen. Refinement of the Model Structure. In *Principles of Protein X-ray Crystallography, 3rd ed.*, chap. 13. Springer, New York, 2010.
- [2] T. Bergfors. Seeds to crystals. *J. Struct. Biol.* **142**: 66–76, 2003.
- [3] A. D’Arcy, F. Villard, M. Marsh. An automated microseed matrix-screening method for protein crystallization. *Acta Cryst. D***63**: 550–554, 2007.
- [4] G. C. Ireton, B. L. Stoddard. Microseed matrix screening to improve crystals of yeast cytosine deaminase. *Acta Cryst. D***60**: 601–605, 2004.
- [5] L. Trisolini, N. Gambacorta, R. Gorgoglione, M. Montaruli, L. Laera, F. Colella, M. Volpicella, A. De Grassi, C. L. Pierri. FAD/NADH Dependent Oxidoreductases: From Different Amino Acid Sequences to Similar Protein Shapes for Playing an Ancient Function. *J. Clin. Med.* **8**: 2117, 2019.
- [6] Vapour Diffusion Method. School of Engineering and Applied Sciences, Harvard. [2021-06-29], [https://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Vapour\\_Diffusion\\_Method](https://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Vapour_Diffusion_Method).
- [7] F. Gorrec. The MORPHEUS protein crystallization screen. *J. Appl. Cryst.* **42**: 1035–1042, 2009.
- [8] J. Stránský, J. Dohnálek. A synchrotron tool used to process home source data. *Materials Structure* **24**: 60, 2017.
- [9] W. Kabsch: XDS. *Acta Cryst. D***66**: 125–132, 2010.
- [10] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Cryst. D***69**: 1204–1214, 2013.

### Acknowledgement

We acknowledge CMS-Biocev Crystallization and Diffraction, part of Instruct-ERIC, supported by the MEYS CR (LM2018127). This work was supported by the MEYS CR (projects CAAS – CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 and ELIBIO – CZ.02.1.01/0.0/0.0/15\_003/0000447) from the ERDF fund; by the institutional support of the Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences (RVO: 86652036); by the Czech Science Foundation (projects 18-10687S and 20-12109S); and by the GA CTU in Prague (SGS19/189/OHK4/3T/14).

## Appendix: MORHEUS screen

Table 3: Schematic chemical formulation of the MORPHEUS screen [7].

Columns	Precipitant
1, 5, 9	10% w/v PEG 20000, 20% v/v PEG MME 550
2, 6, 10	10% w/v PEG 8000, 20% v/v ethylene glycol
3, 7, 11	10% w/v PEG 4000, 20% v/v glycerol
4, 8, 12	12.5% w/v PEG 1000, 12.5% w/v PEG 3350, 12.5% v/v MPD
Columns	Buffer system
1–4	0.1 M MES/imidazole pH 6.5
5–8	0.1 M MOPS/HEPES-Na pH 7.5
9–12	0.1 M bicine/Trizma base pH 8.5
Rows	Salts or other additives
A: Divalent cations	0.3 M magnesium chloride, 0.3 M calcium chloride
B: Halides	0.3 M sodium fluoride, 0.3 M sodium bromide, 0.3 M sodium iodide
C: NPS	0.3 M sodium nitrate, 0.3 M disodium hydrogen phosphate, 0.3 M ammonium sulfate
D: Alcohols	0.2 M 1,6-hexanediol, 0.2 M 1-butanol, 0.2 M (RS)-1,2-propanediol, 0.2 M 2-propanol, 0.2 M 1,4-butanediol, 0.2 M 1,3-propanediol
E: Ethylene glycols	0.03 M M of each ethylene glycol (di-, tri-, tetra-, penta)
F: Monosaccharides	0.2 M D-glucose, 0.2 M D-mannose, 0.2 M D-galactose, 0.2 M L-fucose, 0.2 M D-xylose, 0.2 M N-acetyl-D-glucosamine
G: Carboxylic acids	0.2 M sodium form., 0.2 M ammonium acet., 0.2 M trisodium citr., 0.2 M sodium potassium L-tartrate, 0.2 M sodium oxamate
H: Amino acids	0.2 M sodium L-glutamate, 0.2 M DL-alanine, 0.2 M glycine, 0.2 M DL-lysine HCl, 0.2 M DL-serine

# Doping of the Organic-Inorganic Halide Perovskites: When It Goes Wrong.

Ales Vlk<sup>1,2</sup>, Lucie Abelova<sup>1,3</sup>, Zdenka Hajkova<sup>1</sup>, Pavla Bauerova<sup>1</sup>, Martin Ledinsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Nanostructures and Nanomaterials, Institute of Physics, ASCR, 162 00 Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

<sup>3</sup>Centre for Advanced Photovoltaics, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, 166 27 Prague, Czech Republic

corresponding author: vlkal@fzu.cz

## Abstract

Organic-inorganic halide perovskites are materials of wide spectra of applications, such as solar cells, LEDs or radiation detectors. To extend and explore their potential in those applications, we decided to study doping by rare earth elements, Yb and Er. Here, we present surprising results of one of the crystallization experiments.

**Keywords:** Organic-Inorganic Halide Perovskites; Photoluminescence; Rare Earth Elements; Doping; Photon Up-Conversion.

## Introduction

Organic-inorganic halide perovskites (OHPs) have, despite their complex structure and simple preparation at relatively low temperatures, high radiative recombination rates. One of the promising applications for doped OHPs single crystals is high-energy radiation detectors. Due to the incorporated heavy elements, OHPs demonstrate superior X-ray stopping power.[1] Nevertheless, one of the drawbacks of OHPs is the small Stoke's shift and thus higher probability of photon reabsorption.[2] This issue may be overcome by shifting the emission to lower energies by host ions. In recent, several papers on doping of OHPs with rare earth (RE) elements were published. Ytterbium is one of the RE elements which stands out thanks to its high absorption cross-section.[3, 4] It can be used for so-called quantum cutting, which can lead to PL quantum efficiency beyond 190 %.[5]

One of the first steps when introducing a new element into the perovskite structure usually is to check if the necessary conditions (Goldschmidt and octahedral factor) for stable perovskite formation is fulfilled. The Goldschmidt and octahedral factors are defined by equations (1) and (2) and for OHPs should lie in the intervals (0.8-1.1) and (0.4-0.7) respectively.[6, 7]

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

where  $r_A$ ,  $r_B$  and  $r_X$  are the ionic radii for the ion in the A, B and X sites <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Chemical formula of perovskite ABX<sub>3</sub>.



$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

In the following text, we report our efforts to dope methylammonium lead iodide with Yb atoms and an interesting outcome of our experiments.

## Methods

Samples were prepared by crystallization from solution. The sample L051 was prepared from solution containing 867  $\mu\text{l}$  of MAI+PbI<sub>2</sub> dissolved in dimethylformamide (DMF) (taken from 0.3190 g of MAI + 0.9235 g of PbI<sub>2</sub> dissolved in 1.71 ml of DMF) and 133  $\mu\text{l}$  of YbI<sub>2</sub> dissolved in DMF (taken from 0.0772 g YbI<sub>2</sub> dissolved in 0.513 ml of DMF). The standard CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) was prepared from the same solution without adding the YbI<sub>2</sub>.

The photoluminescence spectra were obtained using Renishaw InVia<sup>TM</sup> Raman Microscope in a confocal arrangement. The sample was excited using 442 nm laser excitation (Kimmon Dual Wavelength HeCd, model IK5651R-G). The intensity of the laser light was reduced to prevent any structural degradation during the measurements.

EDS analysis was performed using scanning electron microscope MAIA 3 (Tescan) equipped with a detector for elemental analysis. The acceleration voltage of 15 kV was used for the analysis and the sample was placed on an c-Si wafer.

## Results and Discussion

First, we calculated the tolerance factors for Yb<sub>2</sub><sup>+</sup> and Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. The conditions for stable perovskite formation were fulfilled, and the results are shown in the Tab. 1.[6, 7, 8]

Ion	Goldschmidt (0.8-1.1)	Octahedral (0.4-0.7)
Pb <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.9	0.5
Yb <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0.5

Table 1: The values of the Goldschmidt and octahedral tolerance factors calculated for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>XI<sub>3</sub>, where X  $\in$  Pb<sub>2</sub><sup>+</sup>, Yb<sub>2</sub><sup>+</sup> .[6, 7, 8]

The samples were prepared using the method of crystallization from solution (described in section Methods). Following the earlier described process, we managed to grow a semi-transparent yellow crystal (further refereed as L051). This crystal of unknown composition was further characterized using photoluminescence spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray crystallography.

The spectral shape of the luminescence spectra of the L051 sample is the same as of the standard MAPbI<sub>3</sub> sample. The peak parameters are shown in the Tab. 2. The photoluminescence of the sample L051 is blue-shifted in comparison with MAPbI<sub>3</sub> sample. This shift can be caused by the doping by Yb atoms similarly as in the case of doping of MAPbI<sub>3</sub> by Br.[9, 10]

Sample	Center [eV]	FWHM [meV]
MAPbI <sub>3</sub>	1.594 ± 0.05	95 ± 5
L051	1.639 ± 0.05	96 ± 5

Table 2: Peak parameters and Urbach energy of the MAPbI<sub>3</sub> and L051 samples.

The energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis confirms the presence of the Yb ions in the L051 crystal.

Although the photoluminescence spectroscopy and EDS suggest the existence of the Yb-doped MAPbI<sub>3</sub> perovskite, the XRD analysis shows different than perovskite structure. This analysis shows that the solvent DMF is incorporated into the crystal, this organic part is coordinated towards the ytterbium ion. This matrix is permeated by chains of Pb/I atoms. These results leave a question about the photoluminescence spectrum of this sample which is similar to the MAPbI<sub>3</sub> perovskite.

One of the possible explanations for our observation is that the crystal L051 contains small clusters with a perovskite structure which collects the electron-hole pairs created throughout the whole crystal. These electron-hole pairs then recombine radiatively within these perovskite structures, which caused the observed perovskite-like photoluminescence spectrum.

## Conclusions

We managed to prepare a yellow semi-transparent crystal, which exhibits a narrow perovskite-like luminescence peak in the near infrared region. Detail characterization using energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray crystallography confirmed the incorporation of ytterbium into the crystalline structure. However, the structure is not perovskite as the photoluminescence spectroscopy suggested, but there is an organic matrix coordinated towards the ytterbium ion and inorganic PbI chains. The shape of the photoluminescence is most probably caused by small volumes in the crystal which possess the perovskite structure in which the radiative recombination of electron-hole pairs takes place.

## References

- [1] B. Nafradi, G. Nafradi, L. Forro, E. Horvath. Methylammonium lead iodide for efficient X-ray energy conversion. *J. Phys. Chem. C*, **119**45: 25204-25208, 2015.
- [2] K. Schotz, A. M. Askar, W. Peng, D. Seeberger, T. P. Gujar, et al. Double peak emission in lead halide perovskites by self-absorption. *J. Phys. Chem. C*, **87** 2289-2300, 2020.
- [3] G. Pan, X. Bai, D. Yang, X. Chen, P. Jing, et al.: Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties. *Nano Lett.*, **17**12, 8005–8011, 2017.
- [4] J. Valenta, A. Repko, M. Greben, D. Nižňanský. Absolute Up- and down-Conversion Luminescence Efficiency in Hexagonal Na(Lu/Y/Gd)F<sub>4</sub>: Yb, Er/Tm/Ho. *AIP Adv.*, **8**7, 075226, 2018.

- [5] D. M. Kroupa, R. Y. Joo, T. J. Milstein, S. E. Creutz, D. R. Gamelin. Quantum-Cutting Ytterbium-Doped CsPb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Perovskite Thin Films with Photoluminescence Quantum Yields over 190%. *ACS Energy Lett.*, **8**(10), 2390–2395, 2018.
- [6] H. Kim, J. S. Han, J. Choi, S. Y. Kim, H. W. Jang. Halide perovskites for applications beyond photovoltaics. *Small Methods*, **23**: 1700310, 2018.
- [7] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, et al. Formability of ABX<sub>3</sub> (X= F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta. Crystallogr. B. Struct.*, **64**(6): 702-707, 2008.
- [8] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, textbf325: 751-767, 1976.
- [9] M. Pazoki, A. Röckert, M. J. Wolf, R. Imani, T. Edvinsson, J. Kullgren. Electronic structure of organic–inorganic lanthanide iodide perovskite solar cell materials. *J. Mater. Chem. A*, **5**(44): 23131-23138, 2017.
- [10] , Q. Ou, X. Bao, Y. Zhang, H. Shao, G. Xing, et al. Band structure engineering in metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications. *Nanomaterials*, **14**: 268-287, 2019.

#### Acknowledgement

We acknowledge to the support of Czech Science Foundation Project No. 17-26041Y; Operational Programme Research, Development, and Education financed by the European Structural and Investment Funds and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000760 - SOLID21; CzechNanoLab Research Infrastructure supported by MEYS CR (LM2018110) and Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/188/OHK4/3T/14 and Czech Science Foundation, grant No. 14-36566G.

# Vývoj metodiky zpracování signálů z měření rychlostí povrchových akustických vln na pokročilých materiálech

Bc. Jakub Kušnír<sup>1</sup>

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

kusnijak@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Vztah mezi strukturou a vlastnostmi je základ fyziky pevných látek. Signál ze spektroskopie s prechodovou mřížkou (TGS) obsahuje informace o elasticitě v akustické části a teplotné difuzivitě v neakustické části signálu. Pro lepší extrakci informací o materiálu je potřebné signál spracovať a odstrániť parazitný signál. Sledovali sme zmenu príspevku akustických vln do akustickej časti pri zmene meranej fáze a závislosť anizotropie tepelnej difuzivity na elastických vlastnostiach.

**Keywords:** elasticita; anizotropné prostredie; spracovanie signálu; spektroskopia s prechodovou mriežkou; tepelná difuzivita

## Úvod

Propagácia akustického vlnenia v pevných anizotropných homogénnych látkach je zložitá a ponúka široké možnosti pre výskum. Pri pridaných heterogenitách ako je napr. voľný povrch, prináša ďalšie vlastnosti a možnosti pre skúmanie ako sú nové typy viazaného akustického vlnenia v okolí voľného povrchu. Prvé viazané vlnenie pri povrchu bolo objavené Lordom Rayleigh [1, 2], ktorý ukázal, že pri povrchu sa šíri tzv. povrchová vlna zložená z dominantnej priečnej vlny s výchylkou kolmou na povrch a minoritnej pozdĺžnej vlny.

V našej práci sa budeme hlavne venovať akustickému vlneniu v blízkosti povrchu v izotropných a anizotropných telesách. Popíšeme ako môžeme akustické vlnenie detegovať pomocou spektroskopie s prechodovou mriežkou (Transient Grating Spectroscopy).

Cieľom našej práce bolo vyvinúť spracovanie, postup merania a odstránenie parazitného signálu zo spektroskopie s prechodovou mriežkou. Pri spracovaní a meraní chceme aby signál obsahoval čo najviac informácií o akustickej a neakustickej odozve povrchu na budenie pomocou infračerveného laseru. Chceme aby akustická časť signálu obsahovala povrchovú ale aj limitujúce objemové vlny, ktorých informácia nám pomôže pre stabilizáciu numerickej inverznej úlohy, pomocou ktorej dostávame elastické konštanty z nameraných rýchlostí a ich závislosti na smere šírenia. Neakustická časť signálu obsahuje informáciu o tepelných vlastnostiach, ktoré sú zaujímavé a málo kto ich pozoruje alebo skúma pomocou spektroskopie s prechodovou mriežkou [3, 4, 5, 6].

## Teória

TGS pracuje na princípe excitácie povrchových a limitujúcich objemových vln pomocou lineárnej mriežky na Obr. 1 (a1) a (a2). Táto mriežka je vytvorená pomocou interferencie dvoch laserových lúčov pod uhlom  $\theta$ . V prípade čiarových zdrojov je ich vzdialenosť  $L$  daná vzťahom [7, 6]:

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{\theta}{2})}, \quad (1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka laseru a  $\theta$  uhol medzi dopadajúcimi lúčmi. Zvýšená teplota v týchto zdrojoch, spustí teplotnú rozťažnosť, ktorá spôsobí periodickú zmenu výšky povrchu vzorky a to vytvorí dve monochromatické povrchové akustické vlny, pohybujúce sa v opačných smeroch s vlnovou dĺžkou o veľkosti  $L$ . Na povrchu vznikne stojaté vlnenie s fixnou vlnovou dĺžkou rovnou veľkosti mriežky  $L$ .

Signál povrchovej akustickej vlny (akustická časť) a teplotného poklesu (neakustická časť) v závislosti na čase sa deteguje pomocou druhého laseru. Tento detekčný laser ma zvyčajne inú vlnovú dĺžku ako budiaci laser a je kontinuálny.

Pretože mriežka, ktorou meriame nám vyberá vlnovú dĺžku vlnenia, vieme určiť rýchlosť povrchovej vlny alebo limitujúcej objemovej vlny ako:

$$v_{SAW} = fL, \quad (2)$$

kde  $f$  je frekvencia detegovanej vlny vo frekvenčnom spektre.

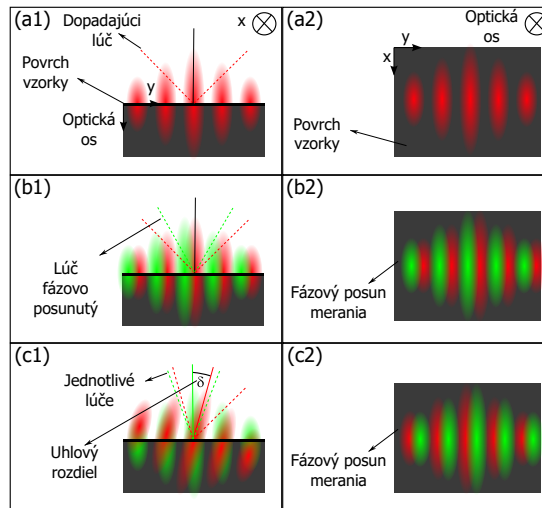


Figure 1: Tvar interferenčného obrazca v pohľade paralelnom s povrchom (a1) a kolmo na povrch (a2). Ak je jeden z dopadajúcich lúčov fázovo posunutý nastane posun interferenčného obrazca (b1) a (b2). Tento efekt posunu obrazcov sa dá urobiť aj tým, že dopadajúce dvojice lúčov majú medzi sebou uhlový rozdiel. Spolu s posunom vzorky po optickej ose docielime rovnaký efekt posunu meranej fáze (c1) a (c2).

Zmena fáze merania spôsobí zmenu prekrytia interferenčných obrazcov laserov na povrchu vzorky. Fázový rozdiel medzi lúčmi spôsobí posun interferenčného obrazca (b1) a (b2). V zásade je jedno či posúvame interferenčný obrazec budiaceho alebo detekčného laseru. Neznámi fázový posun sa dá docieľiť aj zlým nastaveným priestorového prekrytia laserov. Ak lasery nie sú dokonale prekryté pri dopade na optickú mriežku, to spôsobí, že medzi vytvorené interferenčné obrazce budú oproti sebe natočené o uhol  $\delta$  Obr. 1 (c1) (c2). Pri posunutých obrazcoch oproti sebe budeme sledovať inú časť stojatého vlnenia, v ktorej môžu byť ľahšie detegované limitujúce objemové vlny.

## Experimentálne usporiadanie

Naše TGS usporiadanie je na Obr. 2. Využívame budiaci pulzný 1064 nm infračervený laser s frekvenciou pulzov 1 kHz s energiou pulzu  $\sim 224 \mu\text{J}$ , kontinuálny detekčný 532 nm zelený laser a výkonom  $\sim 100 \text{ mW}$ . Pri meraní využívame signál z oboch ramien. Signál ramien je od seba odčítaní pre odstránenie parazitného signálu a následne zosilnení v zosilňovači o 60 dB. Maximálna detegovaná frekvencia na diódach je 1 GHz. Signál sa následne meria a spriemeruje na osciloskope s triggrom z diódy, ktorá meria príchod pulzu infračerveného laseru. Namerané dáta sú následne poslané do PC, ktorý taktiež riadi otáčanie rotačného stolčeku, na ktorom je umiestnená vzorka.

Usporiadanie  $\frac{\lambda}{2}$  fázových doštičiek a polarizačných kociek je používané na zníženie intenzity pre naladenie signálu a pre obmedzenie výkonu infračerveného laseru aby sme sa nedostali do ablačného módu. Optickú fázovú mriežku si môžeme voliť z 3 vlnových dĺžok 5, 10 a 20  $\mu\text{m}$  vzniknutého vlnenia. Všetky merania sme robili na 10  $\mu\text{m}$  mriežke. Valcová šošovka  $V_1$  slúži na vytvorenie čiar z bodového laseru a  $V_2$  na prevedenie čiarového odrazu zo vzorky na bodový lúč pre lepšiu detekciu na fotodiódach. Šošovka  $S_3$  slúži na fokusovanie lúčov na meracie diódy. Pre fokusovanie lúčov na povrch vzorky využívame 4f zobrazovací systém s sférickými šošovkami  $S_1$  a  $S_2$  s fókusom v optickej mriežke a povrchom vzorky. Zrkadlo  $M_1$  slúži na zmenu priestorového prekrytia zeleného a infračerveného lúča, pomocou posunu infračerveného lúča. Týmto zrkadlom môžeme meniť uhlový rozdiel  $\delta$  Obr. 1 dopadu zeleného a infračerveného laseru, čo využívame pri zmene meranej fáze.

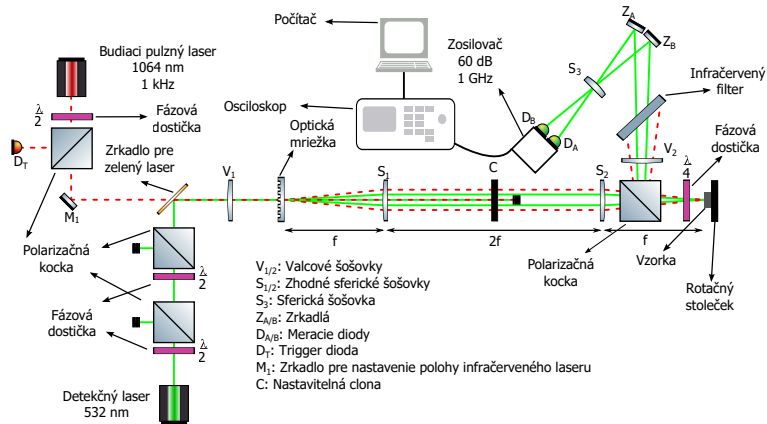


Figure 2: Schéma nášho TGS experimentu.

## Diskusia a výsledky

Všetky vzorky boli merané na strane (110) približne od smeru [-110] do [001]. Použitá bola  $10 \mu\text{m}$  TGS mriežka. Porovnanie možných odstránení parazitného signálu sú na Obr. 3. Vidíme, že pre túto vzorku je najvhodnejšie odstránenie parazitného signálu vo frekvenčnom spektre, kvôli zníženému parazitnému signálu v oblasti 300-350 MHz. Toto odstránenie parazitného signálu budeme používať pri skúmaní možných spracovaní signálu.

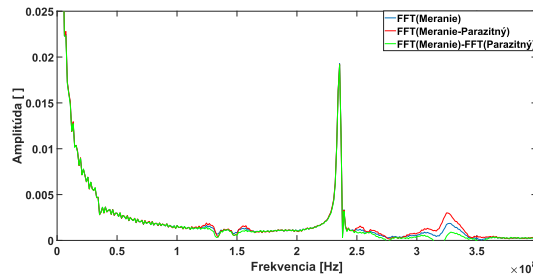


Figure 3: Porovnanie frekvenčných spektier signálu, signálu s odčítaním parazitným signálom v časovom spektre a signál s odčítaním parazitným signálom vo frekvenčnom spektre. Merania boli urobené na vzorke FeSi.

Na Obr. 4 sú porovnané rôzne spracovania signálu oproti nespracovanému signálu a simulovaným rýchlostiam. Numerická derivácia bola urobená na časovom signále a následne bol signál spracovaný pomocou FFT. Pri odstránení neakustickej časti sme použili vzťah [3]:

$$I(t) = A \left[ \operatorname{erfc}(q\sqrt{at}) - \frac{\beta}{\sqrt{t}} \exp(-q^2at) \right] + B, \quad (3)$$

kde  $A$  a  $B$  sú konštanty,  $q = 2\pi/L$ ,  $L$  je veľkosť TGS mriežky,  $\alpha$  teplotná difuzivita a  $\beta$  podiel príspevku deformácie povrchu a reflektivita povrchu. Tento vzťah sme fitovali na neupravený signál pomocou metódy nelineárnych najmenších štvorcov a následne ho odpočítali od neupraveného signálu. Vidíme, že obe nové spôsoby spracovania pomohli zvýrazniť signál od limitujúcich objemových vln hlavne limitujúcich objemových pozdĺžnych vln, ktoré sú potrebné pre stabilizáciu výpočtu numerickej inverznej úlohy.

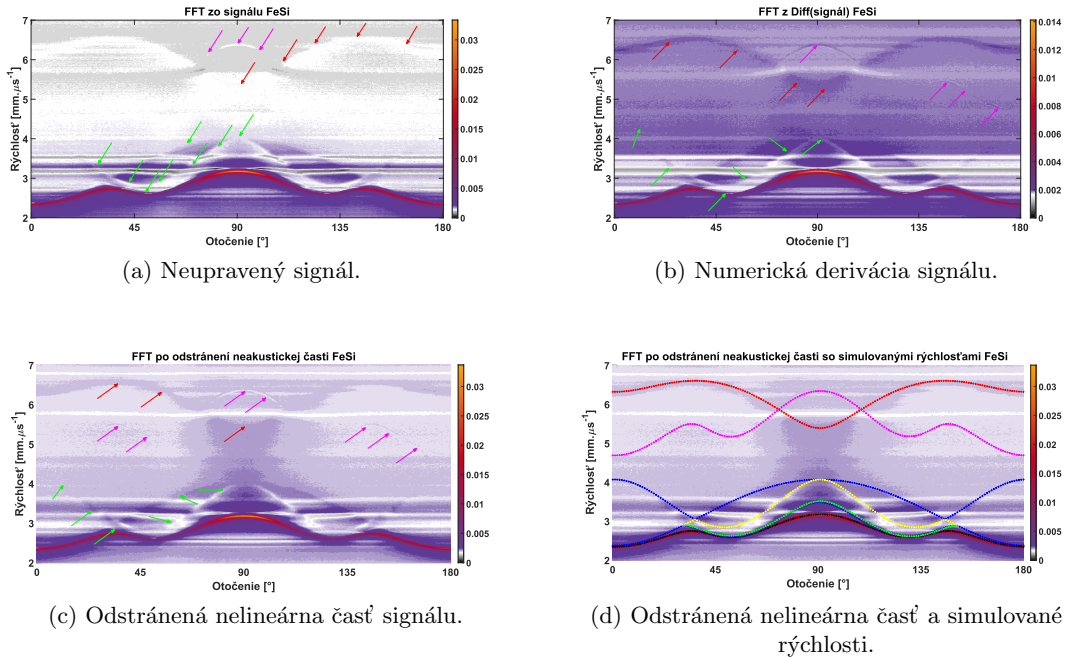


Figure 4: Porovnanie nameraných závislostí amplitúdy FFT na frekvencii prepočítanej na rýchlosť a smere merania na povrchu. Povrchová akustická vlna je silno červeno-oranžová závislosť. Rýchlosť povrchovej vlny závisí na smere šírenia na povrchu vzorky FeSi. Meranie malo krok 0.5°. Biele a sivé horizontálne čiary sú parazitný signál. Zelené šípky ukazujú možnú polohu limitujúcich objemových priečných vln, červené polohu limitujúcej objemovej pozdĺžnej vlny a fialové druhú harmonickú vlnu k povrchovej vlnu. Simulované rýchlosti majú rovnaké farby až na limitujúce priečne vlny kde jednotlivé polarizácie majú zelenú, žltú a modrú farbu. Povrchová vlna má čiernu farbu v simulovaných rýchlostiach.

Na Obr. 5 je nameraná anizotropia pre jednotlivé materiáli a ich simulovaná anizotropia limitujúcej pozdĺžnej vlny. Vzorka monokryštálu Mo je slabo elasticky anizotropná a jej nameraná teplotná difuzivita bola  $\sim 5,45 \text{ m}^2\text{s}^{-1}\cdot 10^{-5}$  tá je veľmi blízka tabuľkovej hodnote  $5,37 \text{ m}^2\text{s}^{-1}\cdot 10^{-5}$  [8]. U ostatných vzoriek bola pozorovaná anizotropia tepelnej difuzivity aj napriek tomu, že vzorky majú kubickú symetriu a mali by mať izotropnú tepelnú difuzivitu. Zvyšok vzoriek sme nemohli porovnať s tabuľkovými hodnotami, kvôli tomu, že zvyšné vzorky sú monokryštály zliatin alebo intermetalík a bolo by potrebné urobiť meranie na danej vzorke. Konštantná hodnota u Mo nám



dokazuje, TGS nevyvoláva zmenu mernej kapacity alebo hustoty v meranom smere. Meriame teda asi skutočnú anizotropiu tepelnej vodivosti. Taktiež si môžeme všimnúť, že anizotropia tepelnej difuzivity sa objavuje u vzoriek so silnou anizotropiou v limitujúcej objemovej pozdĺžnej vlně.

Myslíme si, že mriežka TGS experimentu rozdeľuje fonóny na tie, ktoré majú voľnú dráhu  $<\lambda_{SAW}$  a transportujú teplo difúzne a fonóny s voľnou dráhou  $>\lambda_{SAW}$  transportujú teplo balistickým modom a teda neprispievajú do tepelnej difuzivity. Tento fenomén bol tiež nameraný v [6, 9, 5, 3].

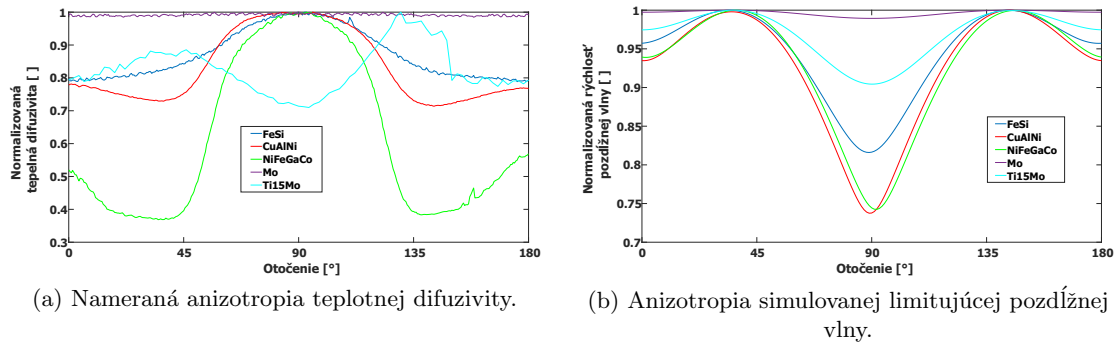


Figure 5: Závislosť anizotropie tepelnej difuzivity a limitujúcej objemovej pozdĺžnej vlny v závislosti na smere šírenia.

Postupná zmena fáze merania pomocou posunu lúču infračerveného laseru podľa Obr. 1 (c1) a (c2) a posunu vzorky po optickej ose, cyklicky zosilňovala a zoslabovala amplitúdu limitujúcej objemovej pozdĺžnej vlny. Amplitúda limitujúcej objemovej pozdĺžnej vlny je teda závislá na naladení dobrého fázového posunu merania. Na presné posúvanie fáze merania budeme ale potrebovať fázový retardér. Pri zmene fáze bol nameraný priebeh tepelnej difuzivity rovnaký.

## Záver

Nami vyvinuté metódy nám umožnili:

- Lepšie odstránenie parazitného šumu a to buď v časovom spektre alebo frekvenčnom spektre.
- Zvýraznenie signálu limitujúcich objemových a povrchových akustických vln v spracovanom signále.
- Meranie teplotnej difuzivity.
- Namerali sme anizotropiu tepelnej difuzivity.
- Prítomnosť limitujúcich objemových vln je závislá na meranej fáze.

## References

- [1] J. W. S. -. Rayleigh, “Scientific papers. Vol. 2 1881-1887,” University Press ( Cambridge ), Tech. Rep., 1900. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1908/1407>
- [2] J. W. S. Rayleigh and R. B. Lindsay, *The Theory of Sound, Two Volumes In One*. New York: Dover Publications, 1945.
- [3] C. A. Dennett and M. P. Short, “Thermal diffusivity determination using heterodyne phase insensitive transient grating spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 21, p. 215109, Jun. 2018, publisher: American Institute of Physics. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5026429>
- [4] F. Hofmann, D. R. Mason, J. K. Eliason, A. A. Maznev, K. A. Nelson, and S. L. Dudarev, “Non-Contact Measurement of Thermal Diffusivity in Ion-Implanted Nuclear Materials,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 16042, Nov. 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep16042>
- [5] J. A. Johnson, J. K. Eliason, A. A. Maznev, T. Luo, and K. A. Nelson, “Non-diffusive thermal transport in GaAs at micron length scales,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 15, p. 155104, Oct. 2015, publisher: American Institute of Physics. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4933285>
- [6] J. A. Johnson, A. A. Maznev, M. T. Bulsara, E. A. Fitzgerald, T. C. Harman, S. Calawa, C. J. Vineis, G. Turner, and K. A. Nelson, “Phase-controlled, heterodyne laser-induced transient grating measurements of thermal transport properties in opaque material,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 2, p. 023503, Jan. 2012, publisher: American Institute of Physics. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.3675467>
- [7] A. Maznev and A. Every, “Secluded supersonic surface waves in germanium,” *Physics Letters A*, vol. 197, no. 5, pp. 423–427, Feb. 1995. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596019400985X>
- [8] S. R. Choi, D. Kim, and S.-H. Choa, “Thermal Diffusivity of Metallic Thin Films: Au, Sn, Mo, and Al/Ti Alloy,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, no. 5, pp. 1551–1563, Sep. 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0118-2>
- [9] J. A. Johnson, A. A. Maznev, J. Cuffe, J. K. Eliason, A. J. Minnich, T. Kehoe, C. M. S. Torres, G. Chen, and K. A. Nelson, “Direct Measurement of Room-Temperature Nondiffusive Thermal Transport Over Micron Distances in a Silicon Membrane,” *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 2, p. 025901, Jan. 2013, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.025901>

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS13/219/OHK4/3T/14, and Czech Science Foundation, grant No. 14-36566G.

# Spektroskopie s přechodovou mřížkou pro měření elasticity materiálů

Kristýna Zoubková<sup>1</sup>, Pavla Stoklasová<sup>2</sup>, Tomáš Grabec<sup>1</sup>, Hanuš Seiner<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Oddělení ultrazvukových metod, Ústav termomechaniky, Akademie věd České republiky  
zoubkkri@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

The main aim of this paper is to introduce the laser-ultrasound technique called Transient grating spectroscopy. This method enables a contactless and non-destructive measurement of the angular distribution of acoustic wave velocities on a free surface of the material, which allows the calculation of elastic constants. The uniqueness of the method lies in a simultaneous recording of surface acoustic waves and arguably also longitudinal and transverse bulk acoustic waves, which is necessary for revealing a complete tensor of elastic constants. The results obtained on the (01 $\bar{1}$ ) plane of Cu-Al-Ni shape memory alloy are presented.

**Klíčová slova:** Laserově-ultrazvukové metody; Spektroskopie s přechodovou mřížkou; Elasticita; Akustické vlny.

## Úvod

Elasticita je jednou z nejzásadnějších materiálových charakteristik, která určuje vztah mezi vnějším mechanickým napětím působícím na materiál s příslušnou deformací [1]. Elastické konstanty jsou druhou derivací volné energie podle deformace, což znamená, že určují míru zakřivení křivky volné energie, což zároveň dává informaci o síle meziatomových vazeb v materiálu [2]. Znalost vývoje elasticity s teplotou nebo mechanickým napětím umožňuje např. odhalit fázové přechody v materiálu [3].

## Teorie

Základním vztahem v teorii elasticity je zobecněný Hookův zákon

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l \in \{1, 2, 3\}, \quad (1)$$

kde  $\sigma_{ij}$  a  $\varepsilon_{kl}$  jsou tenzory mechanického napětí a malých deformací a  $c_{ijkl}$  je tenzorem elastických konstant. Elasticita libovolného materiálu je plně charakterizovaná maticí

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1113} & c_{1112} \\ & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2213} & c_{2212} \\ & & c_{3333} & c_{3323} & c_{3313} & c_{3312} \\ & & & c_{2323} & c_{2313} & c_{2312} \\ sym. & & & & c_{1313} & c_{1312} \\ & & & & & c_{1212} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

přičemž počet nezávislých elastických konstant je určen symetrií elementární mřížky daného materiálu [4]. Například pro kubické materiály jsou nezávislé pouze tři elastické konstanty ( $c_{1111}$ ,  $c_{1122}$  a  $c_{1212}$ ) a pro izotropní dokonce jen dvě ( $c_{1111}$  a  $c_{1212}$ ).

Měření elasticity může být založeno například na přímé aplikaci Hookova zákona - vzorek je umístěn do trhačky, která zaznamenává závislost mechanického napětí na deformaci. Použití této metody vyžaduje výrobu relativně velikých a velmi precizně připravených vzorků, což ne vždy bývá možné. Navíc při menší symetrii materiálu musí být změřeno více různě orientovaných vzorků. Alternativou k mechanickým experimentům je měření elasticity prostřednictvím akustických vln. Pokud známe hustotu materiálu  $\rho$  a rychlosti akustických vln  $v$  v dostatečném počtu nezávislých směrů, můžeme zjistit elastické konstanty  $c_{ijkl}$  vyřešením rovnice

$$(c_{ijkl}n_i n_j - \delta_{ik} \rho v^2)U_k = 0, \quad (3)$$

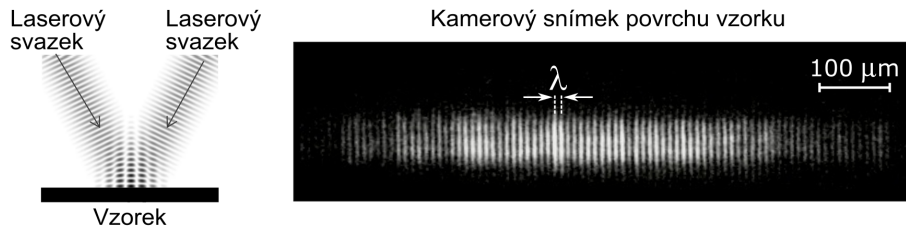
kde  $n_i$  značí směr šíření vlny,  $U_k$  polarizaci vlny a  $\delta_{ik}$  Kroneckerovo delta.

V závislosti na typu polarizace rozlišujeme vlny podélné, které mají výchylky rovnoběžné se směrem šíření, a vlny příčné, jejichž výchylky jsou ke směru šíření kolmé. Oba typy vln nazýváme vlnami objemovými, neboť jsou řešením rovnice (3) pro nekonečné kontinuum. V případě, kdy uvažujeme materiál ohraničený z jedné strany volným povrchem, můžeme jako řešení dostat také povrchové akustické vlny, jež se vyznačují směrem šíření rovnoběžným s povrchem a eliptickými výchylkami, jejichž amplituda klesá exponenciálně se vzdáleností od povrchu. Právě pro měření rychlostí povrchových akustických vln byla navržena metoda zvaná Spektroskopie s přechodovou mřížkou, která je podrobně popsána v následující sekci.

## Spektroskopie s přechodovou mřížkou

Spektroskopie s přechodovou mřížkou (v anglické literatuře ji najdeme pod názvem Transient grating spectroscopy [5, 6], z čehož vychází zkratka TGS) je unikátní laserově ultrazvuková metoda využívaná k měření rychlostí povrchových akustických vln různorodých materiálů [7]. Je bezkontaktní a nedestruktivní a vhodná i pro tenké vrstvy, neboť využívá akustické vlnové délky v řádu jednotek až desítek mikrometrů. Metoda umí zprostředkovat, mimo jiné, například *in situ* sledování vývoje fázových transformací, neboť umožňuje měřit vývoj elasticity s teplotou a mechanickým napětím.

Obecným znakem všech laserově-ultrazvukových metod je generace akustických vln v materiálu prostřednictvím laseru. V případě kovových vzorků nastává po osvětlení laserem lokální zahřátí tenké vrstvy materiálu, která vlivem teplotní roztažnosti prudce expanduje, čímž vyše do materiálu tlakový pulz šířící se ve formě akustických vln. Při použití laserového paprsku s kruhovým průřezem dostáváme akustické vlny šířící se do všech směrů od zdroje. Pokud je cílem měřit rychlost akustických vln v jednom konkrétním směru v materiálu, je nutné kruhový zdroj změnit na čárový. Konkrétně metoda TGS využívá interference dvou paprsků infračerveného laseru, která na povrchu vzorku vygeneruje interferenční obrazec skládající se z řady rovnoběžných čar (viz Obr. 1). Tento způsob generace akustických vln zajišťuje, že směr šíření je vždy kolmý na osu interferenčních pruhů. Každý pruh složí jako samostatný zdroj vln, jejichž složením vznikne stojaté akustické vlnění s vlnovou délkou  $\lambda$  odpovídající vzdálenosti proužků, jež je pevně určená vzájemným úhlem



Obrázek 1: Vlevo ilustrace schématu - pohled shora na vzorek, na nějž dopadají symetricky dva paprsky pulsního infračerveného laseru. Vpravo snímek interferenčního obrazce infračerveného laseru, vyfoceného na povrchu vzorku kamerou.

budících laserových paprsků. Pro kompletní charakterizaci úhlové závislosti rychlostí akustických vln na daném povrchu vzorku je nutné vzorkem otáčet okolo normály povrchu a měření provádět v několika různých směrech.

Detekce akustických vln probíhá také prostřednictvím laseru. Zelený laserový paprsek je vyslán na povrch vzorku, kde se jednak odráží a také difraktuje na difrakční mřížce tvořené stojatým akustickým vlněním. Odražený svazek je využit jako reference a difraktovaný svazek v sobě nese informaci o výchylce povrchu ve směru normály. Oba paprsky jsou vedeny na fotodiody a dále do osciloskopu, který zaznamenává kmitání povrchu vzorku v reálném čase. Z časového signálu poté získáme provedením Fourierovy transformace frekvenční spektrum, ve kterém nejvyšší pík obvykle odpovídá povrchové akustické vlně (PAV). Při známé frekvenci  $f^{\text{PAV}}$  a vlnové délce  $\lambda$  můžeme pro daný směr šíření vlny, vyjádření úhlem natočení  $\alpha$ , vypočítat rychlost šíření jako

$$v^{\text{PAV}}(\alpha) = \lambda \cdot f^{\text{PAV}}. \quad (4)$$

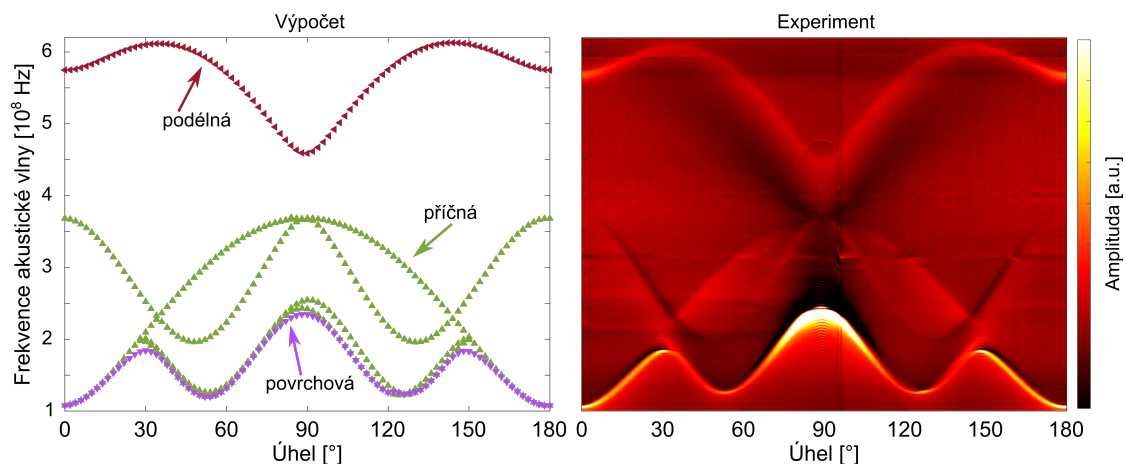
Znalost úhlové závislosti rychlostí povrchových akustických vln umožňuje pro kubické materiály vypočítat elastické konstanty  $c' = (c_{111} - c_{112})/2^1$  a  $c_{1212}$ . Pro výpočet zbývajících (třetí) elastické konstanty by bylo nutné mít informaci o rychlostech podélných akustických vln.

Na ploše  $(01\bar{1})$  slitiny Cu-Al-Ni bylo provedeno celkem 180 měření metodou TGS s krokem rotace  $1^\circ$  (první měření ve směru  $[011]$ , poslední ve směru  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ). V každém směru bylo zaznamenáno celkem 10 000 časových signálů dlouhých 400 ns, které byly zprůměrované pro odstranění šumu.

## Výsledky a diskuze

Obr. 2 (vpravo) ukazuje frekvenční spektra získaná metodou Spektroskopie s přechodovou mřížkou v různých směrech na ploše  $(01\bar{1})$  slitiny Cu-Al-Ni. Při porovnání s vypočtenými frekvencemi všech akustických módů daného materiálu (viz Obr. 2 vlevo) se ukazuje, že metoda TGS nezaznamenává pouze povrchové akustické vlny, ale prakticky všechny módy akustické odezvy povrchu. Tento výsledek naznačuje, že Spektroskopie s přechodovou mřížkou by mohla potenciálně umožnit získání kompletního popisu elastického chování materiálu (neboli celého tenzoru elastických konstant). Tím by efektivně nahradil několik

<sup>1</sup>Smyková elastická konstanta  $c'$  se běžně používá v literatuře, neboť přímo souvisí např. s fázovými transformacemi v materiálu.



Obrázek 2: Porovnání vypočtených frekvencí akustických vln na ploše  $(01\bar{1})$  slitiny Cu-Al-Ni (vlevo) s frekvenčním spektrem naměřeným metodou TGS (vpravo). Úhel natočení  $0^\circ$  odpovídá směru  $[011]$ .

Tabulka 1: Elastické konstanty slitiny Cu-Al-Ni získané metodou TGS a z článku *Landa et al.* [8].

	Metoda TGS	<i>Landa et al.</i> [8]
$c'$ [GPa]	$8,15 \pm 0,11$	7,98
$c_{1212}$ [GPa]	$95,7 \pm 1,0$	95,90

samostatných metod, jako například metodu pulse-echo, která se nejběžněji používá k měření rychlostí podélných a příčných akustických vln.

Rychlosti povrchových akustických vln byly použity pro výpočet elastických konstant  $c_{1122}$  a  $c_{1212}$ . Výsledky jsou prezentovány v Tab. 1, společně se známými hodnotami z literatury pro porovnání. Bylo dosaženo velmi dobré shody.

## Závěr

Jednou z možných metod měření elasticity materiálů je Spektroskopie s přechodovou mřížkou. Tato bezkontaktní nedestruktivní metoda umožňuje měřit rychlosti akustických vln na daném povrchu vzorku. Jednou z výhod této metody je velmi silná směrová selektivita měření, díky které lze zjišťovat směrové závislosti rychlostí povrchových akustických vln. Další předností je možnost měření *in situ* s teplotou a potenciálně i mechanickým napětím. Metoda TGS byla použita k charakterizaci elastických vlastností slitiny Cu-Al-Ni. Z naměřených dat o rychlostech povrchových akustických vln byly vypočteny elastické konstanty  $c'$  a  $c_{1212}$ . Dále se při porovnání naměřených a vypočtených frekvenčních spekter Cu-Al-Ni ukázalo, že frekvenční spektra TGS mohou obsahovat informace i o podélných akustických vlnách.

## Reference

- [1] M. E. Gurtin. The Linear Theory of Elasticity. In *Linear Theories of Elasticity and Thermoelasticity*, chap. 1. Springer, Berlin, Heidelberg, 1973.
- [2] R. G. Leisure, F. A. Willis. Resonant ultrasound spectroscopy. *J Phys Condens Matter* **9**: 6001–6029, 1997.
- [3] J. Maynard. Resonant ultrasound spectroscopy. *Phys Today* **49**(1): 26–31, 1996.
- [4] I. Kraus *Struktura a vlastnosti krystalů*. Academia, Praha, 1993.
- [5] A. A. Maznev, K. A. Nelson, J. A. Rogers. Optical heterodyne detection of laser-induced gratings. *Opt Lett* **23**(16): 1319–1321, 1998.
- [6] C. A. Dennett, M. P. Short. Thermal diffusivity determination using heterodyne phase insensitive transient grating spectroscopy. *J Appl Phys* **123**(21): 215109, 2018.
- [7] J. A. Rogers, M. Fuchs, M. J. Banet, J. B. Hanselman, R. Logan, K. A. Nelson. Optical system for rapid materials characterization with the transient grating technique: Application to nondestructive evaluation of thin films used in microelectronics. *Appl Phys Lett* **71**(2): 225–227, 1997.
- [8] M. Landa, V. Novák, P. Sedlák, P. Šittner. Ultrasonic characterization of Cu-Al-Ni single crystals lattice stability in the vicinity of the phase transition. *Ultrasonics* **42**(1-9): 519–526, 2004.

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14.

# Zvyšování transformačních teplot slitiny Ni-Mn-Ga dopováním

Vít Kopecký<sup>1,2</sup>, Oleg Heczko<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Katedra Inženýrství pevných látek, Fakulta Jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze, Břehová 7, Praha 1

<sup>2</sup> Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 1999/2, Praha 8

\*heczko@fzu.cz

## Abstrakt

Dopování slitiny Ni-Mn-Ga vede k výrazným změnám teploty martensitické transformace ( $T_m$ ) a Curieovy teploty ( $T_C$ ). Doposud nebyl proveden systematický experimentální výzkum vlivu dopantů na tyto transformační teploty ač jsou klíčovým aspektem aktuálního materiálového výzkumu spojeného s jevem magnetické tvarové paměti. Zvolili jsme tedy tři dopanty Fe, Co a Ni a zaměnili 5 at. % postupně za každý z původních prvků stechiometrické slitiny  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ . Získali jsme množinu osmi slitin, jejichž transformační teploty jsme porovnali s původní nedopovanou slitinou. Zjistili jsme, že Fe zvyšuje  $T_C$  a Ni zvyšuje  $T_m$ , avšak zároveň snižují druhou transformační teplotu. Navíc, velice závisí na tom, který původní prvek je nahrazován.

**Klíčová slova:** Ni-Mn-Ga; dopování; Heuslerova slitina; martensitická transformace; magnetická tvarová paměť.

## Úvod

Jev magnetické tvarové paměti (angl. magnetic shape memory) umožňuje mimo jiné až 12% vratnou deformaci v martensitické fázi dopované slitiny Ni-Mn-Ga [1]. Této extrémně velké vratné deformace lze dosáhnout pomocí nízkého mechanického napětí 1,2 MPa nebo ekvivalentně vnějším magnetickým polem 1 T. Publikované však byly i hodnoty 20 mT a 0,09 MPa avšak při maximální deformaci 6 procent [2]. Maximální deformace závisí na rozdílu mezi mřížkovými parametry martensitické fáze a dá se vyjádřit vztahem  $\epsilon_0 = 1 - c/a$ , kde  $c < a$ .

To vše je možné jen a pouze po splnění řady nutných podmínek kladených na slitinu. Za prvé, musí slitina přecházet z vysokoteplotní vysokosymetrické fáze zvané austenit do nízkoteplotní fáze s nižší symetrií než ta austenitická. Nízkoteplotní fáze je nazývána martensit a fázový přechod prvního druhu mezi austenitem a martensitem je martensitická transformace. Za druhé, v martensitu musí existovat pohyblivé hranice dvojčatění a magnetocrystalická anizotropie. Za třetí, je vhodné, aby martensit vykazoval ferromagnetické uspořádání magnetického momentu.

Popsaný jev má mnoho potenciálního využití, zejména ve formě aktuátoru a harvestoru, které umožňuje kupříkladu přeměnit vibrace na elektrickou energii [3]. Možné uplatnění takovéto aplikace je v automobilovém průmyslu, avšak vyžaduje to pracovní teplotu alespoň 400 K. Z výše uvedeného plyne, že je potřeba slitina s ferromagnetickou martensitickou fází s pohyblivými hranicemi dvojčatění při teplotě nejméně 400 K. Takto nastavené kritérium v tuto chvíli žádná slitina nespĺňuje.

Nejvyšších teplot bylo zatím dosaženo u slitiny  $Ni_{50,8}Mn_{28,4}Ga_{20,8}$ , a to 353 K se splněním všech třech podmínek [4]. Z ternárního diagramu se zdá, že dalšího zvýšení



Tabulka 1: Kvantitativní složení všech studovaných slitin bylo určeno ze spektra rentgenové fluorescence (XRF). Transformační teploty jsou popsány následovně: rovnovážná teplota martensitické transformace  $T_m$  vypočítaná z martensitu začínajícího a dokončeného ( $M_s$ ,  $M_f$ ) a obdobně austenitu ( $A_s$ ,  $A_f$ ); a konečně Curieova teplota  $T_C$  austenitické fáze. Curieova teplota martensitu je označena \* a tzv. zdánlivá \*\* (více v textu).

Značení	Složení dle XRF	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$T_m$	$T_C$
Ni <sub>45</sub> Fe <sub>5</sub>	(Ni <sub>45,3</sub> Fe <sub>5,3</sub> )Mn <sub>23,8</sub> Ga <sub>25,6</sub>	–	–	–	–	–	399
Mn <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub>	Ni <sub>49,2</sub> (Mn <sub>20,5</sub> Fe <sub>5,3</sub> )Ga <sub>25,0</sub>	187	170	177	195	182	411
Ga <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub>	Ni <sub>49,0</sub> Mn <sub>25,5</sub> (Ga <sub>20,0</sub> Fe <sub>5,5</sub> )	325	318	325	333	325	396
Ni <sub>45</sub> Co <sub>5</sub>	(Ni <sub>44,9</sub> Co <sub>5,1</sub> )Mn <sub>25,1</sub> Ga <sub>24,9</sub>	104	100	43	61	77	444
Mn <sub>20</sub> Co <sub>5</sub>	Ni <sub>49,9</sub> (Mn <sub>20,1</sub> Co <sub>5,0</sub> )Ga <sub>25,0</sub>	322	309	319	330	321	395
Ga <sub>20</sub> Co <sub>5</sub>	Ni <sub>49,9</sub> Mn <sub>24,6</sub> (Ga <sub>20,4</sub> Co <sub>5,1</sub> )	541	520	553	597	553	304*
Ni <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub>	(Ni <sub>45,0</sub> Ni <sub>5,4</sub> )Mn <sub>24,6</sub> Ga <sub>25,0</sub>	205	200	206	212	206	380
Mn <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub>	Ni <sub>50,0</sub> (Mn <sub>20,5</sub> Ni <sub>4,4</sub> )Ga <sub>25,1</sub>	382	358	366	384	373	373**
Ga <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub>	Ni <sub>50,0</sub> Mn <sub>25,4</sub> (Ga <sub>20,3</sub> Ni <sub>4,3</sub> )	564	497	603	621	571	325*

není možné a přistoupilo se tedy k dopování ve snaze zvýšit transformační teploty martensitické transformace a zároveň Curieovu teplotu při zachování unikátně vysoké pohyblivosti hranic dvojčatění ve slitině Ni-Mn-Ga. V současnosti nejvyšší transformační teploty jsou  $T_m \sim 373$  K a  $T_C = 423$  K bez pohyblivých hranic dvojčatění ve slitině Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>21</sub>Fe<sub>4</sub>Ga<sub>20</sub>Cu<sub>5</sub> [5]. Cesta k této slitině nebyla publikovaná a chybí tedy spojení mezi ternární slitinou a dopovanou, resp. není zřejmé proč toto složení je vhodnější než jiné.

Rozhodli jsme se proto systematicky dopovat stechiometrickou slitinu Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> pěti atomárními procenty postupně Fe, Co a Ni za každý z původních prvků. Získali jsme tak množinu devíti slitin (Tabulka 1), z nichž jedna je samotná stechiometrická slitina s níž lze snadno porovnávat vliv dopantů.

## Experiment

Slitiny byly odlity z čistých kovů o čistotě alespoň 99.9 % v obloukové peci MAM-1 (Edmund Bühler GmbH). Polykrystalické odlitky byly rozříznuty na dvě poloviny, z nichž jedna byla žhánána nejprve při 1273 K po dobu 24 hodin pro homogenizaci slitiny, následované žhánáním těsně pod teplotou strukturního uspořádání L2<sub>1</sub>, tedy 1073 K opět po dobu 24 hodin, k docílení dobře uspořádané slitiny. Následně byl z každé slitiny vyříznut jeden vzorek kvádrového tvaru s rozměry přibližně 5 mm × 3 mm × 1 mm a jemně vyleštěn SiC brusným papírem až do hrubosti 2400.

Složení slitin jsme stanovili s použitím metody rentgenové fluorescence (ED-microXRF, Eagle-III, Roentgenanalytik Systeme GmbH). Svazek byl fokusován pomocí polykapiláry do velikosti 50 μm. Pro každý vzorek jsme změřili 5 bodů, abychom se ujistili o homogenitě vzorku. Rovněž jsme použili korekci na standard, která umožní zpřesnit vyhodnocení spekter a díky tomu jsme dosáhli přesnosti určení složení okolo 0,5 at. %. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 1.

Strukturní fáze byla zjištěna pomocí rentgenového difraktometru PANalytical X'Pert

Tabulka 2: Mřížové parametry a strukturní fáze měřená rentgenovou difrakcí při pokojové teplotě.

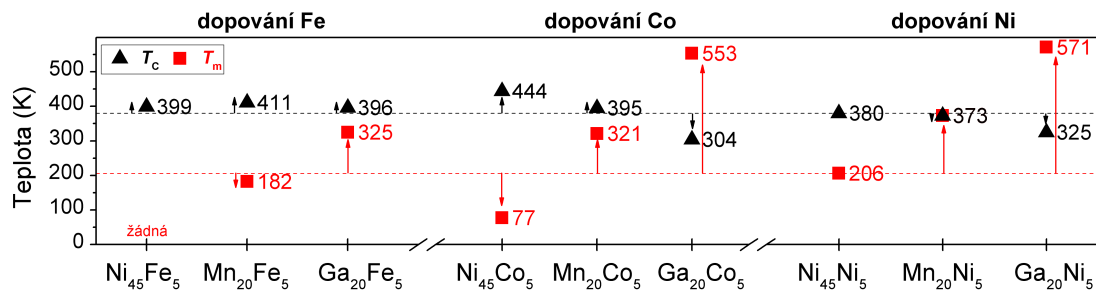
Značení	$a_0$	$a$	$b$	$c$	$\gamma$	$c/a$	Fáze
Ni <sub>45</sub> Fe <sub>5</sub>	0,5827(1)	–	–	–	90	–	A
Mn <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub>	0,5814(1)	–	–	–	90	–	A
Ga <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub>	–	0,6200(2)	0,5764(2)	0,5506(2)	90,4(2)	0,89	14M
Ni <sub>45</sub> Co <sub>5</sub>	0,5822(1)	–	–	–	90	–	A
Mn <sub>20</sub> Co <sub>5</sub>	–	0,5535(2)	–	0,6384(2)	90	1,15	NM
Ga <sub>20</sub> Co <sub>5</sub>	–	0,5424(2)	–	0,6630(2)	90	1,22	NM
Ni <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub>	0,5818(5)	–	–	–	90	–	A
Mn <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub>	–	0,5469(4)	–	0,6515(5)	90	1,19	NM
Ga <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub>	–	0,5392(2)	–	0,6701(1)	90	1,24	NM

PRO s Co anodou, divergentním svazkem a paralelním uspořádáním v pokojové teplotě. Kvůli tomu, že vzorky byly polykrystalické až oligokrystalické, změřili jsme pólové obrazce pro určení symetrie zrn a z nich určili mřížkové parametry a tedy strukturní fázi vzorku. Svazkem jsme pokryli většinu povrchu vzorku, abychom ověřili, že ve vzorku není víc než jedna strukturní fáze. Vypočtené mřížkové parametry a určené strukturní fáze v pokojové teplotě jsou vypsány v Tabulce 2.

Magnetická měření sloužila k nalezení teploty martensitické transformace a Curieovy teploty. K tomu jsme použili vibrační magnetometr PPMS9 (Quantum Design, Inc.) a měřili magnetizaci ve dvou teplotních rozsazích: od 10 do 400 K a od 300 do 600 K. Toto rozdělení rozsahů je čistě experimentální omezení zařízení. Transformační teploty se projevují výraznou změnou magnetizace při konstantním nízkém magnetickém poli (10 mT). Takto jsme detekovali teplotu začátku a konce přechodu do martensitické fáze ( $M_s$ ,  $M_f$ ) a obdobně teplotu začátku a konce přechodu do austenitické fáze ( $A_s$ ,  $A_f$ ). To jsou dílčí teploty martensitické transformace, z nichž jsme poté spočítali rovnovážnou teplotu martensitické transformace podle předpisu  $T_m = (M_s + M_f + A_s + A_f)/4$ . Curieovu teplotu  $T_C$  lze samozřejmě také odečíst z popsaneého termomagnetického měření. Získané transformační teploty jsou vypsány v Tabulce 1.

## Výsledky a diskuse

Z výsledných transformačních teplot vykreslených v grafu 1 lze vyčíst, že železem dopované slitiny vykazují zvýšenou  $T_C$  oproti stechiometrické slitině, což je žádoucí výsledek. Avšak teplota martensitické transformace se silně závisí na tom, který prvek nahrazujeme. V případě nahrazení za Ga (Ga<sub>20</sub>Fe<sub>5</sub>), dosáhneme příznivého zvýšení obou transformačních teplot. Fakt, že martensit vyazuje NM fázi nemusí být nutně překážkou, neboť i v této fázi byly ve slitině Ni<sub>46</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>22</sub>Co<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub> nalezeny vysoce pohyblivé hranice dvojčatění [1]. U zbylých dvou železem dopovaných slitin, Ni<sub>45</sub>Fe<sub>5</sub> a Mn<sub>20</sub>Fe<sub>5</sub>,  $T_m$  poklesla. V případě Ni<sub>45</sub>Fe<sub>5</sub> dokonce nebyla detekovaná až do 10 K, což je limit použitého magnetometru. Domníváme se však, že martensitická transformace se neobjeví ani pod touto teplotou a tedy, že tato slitina nepřechází do martensitické fáze vůbec. Naše předběžné výsledky měření magnetooptického efektu (MOKE) na železem dopovaných slitinách ukazují, že u slitiny Ni<sub>45</sub>Fe<sub>5</sub> chybí jeden přechod, na rozdíl od zbylých dvou. Domníváme se, že by



Obrázek 1: Výsledný graf shrnující teploty martensitické transformace ( $T_m$ ) a Curieovy teploty ( $T_C$ ) pro jednotlivé slitiny. Hlavní sloupce jsou seřazeny podle dopantů.

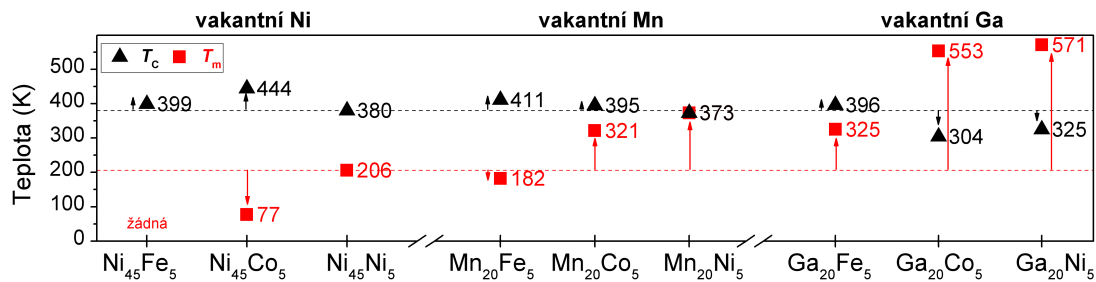
chybějící přechod by mohl vysvětlovat neexistenci martensitické transformace u této slitiny.

Kobalt ve slitinách slitiny nekonzistentně zvyšuje i snižuje transformační teploty. Je-li substituován za Ni, razantně zvyšuje  $T_C$  a ještě razantněji snižuje  $T_m$ . Zcela opačného efektu jsme se dočkali u substituování Ga. Když Co nahradil Mn, došlo k žádoucímu zvýšení obou transformačních teplot. To je sice dobrý výsledek, avšak ztěžuje zároveň vyhodnocení, jestli je Co perspektivní dopant. Pokud se nahrazuje Mn, pak ano.

Dopování prvkem, který je v původní slitině obsažen může znít zvláště s tím, že když nahradíme pět procent niklu niklem, dostaneme tutéž stechiometrickou slitinu  $Ni_{45}Ni_5$ . Avšak je vhodné mít ji pro srovnání v sérii, neboť k ní můžeme vztahovat ostatní transformační teploty a diskutovat, jak se změní s dopantem. Transformační teploty naší stechiometrické slitiny velice dobře odpovídají publikovaným výsledkům [6]. V obou případech, kdy Ni nahradil část Ga nebo Mn, došlo k výraznému zvýšení  $T_m$  a snížení  $T_C$ . U slitiny  $Mn_{20}Ni_5$  došlo ke zdánlivému splynutí  $T_m$  a  $T_C$ . Tento jev se v literatuře někdy označuje jako metamagnetický přechod [7]. Z našeho pohledu jde ono splynutí vysvětlit poněkud jednodušeji. Podle našeho názoru se  $T_m$  nachází přesně mezi Curieovou teplotou martensitu a austenitu,  $T_C^A < T_m < T_C^M$ . Jinými slovy, slitina během chlazení přechází při martensitické transformaci z paramagnetického austenitu rovnou do ferromagnetického martensitu. Vzniká tak dojem magnetickému přechodu, přičemž tuto Curieovu teplotu označujeme jakožto zdánlivou.

Z výsledků v grafu 1 je vidět, že vliv dopantů není nijak konzistentní. Nedá se říci, že by určitý dopant měl konkrétní vliv na transformační teploty. Spíše to vypadá, že je víc ovlivňuje to, který z původních prvků je nahrazen. Proto jsme graf 1 přeuspořádali tak, aby hlavní sloupce byly seřazeny vždy podle nahrazovaných prvků, graf 2. Odtud lze vyčíst poněkud přímější závislosti a to, pokud nahrazujeme Ni, dosáhneme výrazného zvýšení  $T_C$  a ještě výraznějšího snížení  $T_m$ . Nahradíme-li Ga, efekt je v podstatě opačný, tedy  $T_m$  se zvýší a  $T_C$  sníží oproti stechiometrické slitině. Výjimkou je  $Ga_{20}Fe_5$  u níž se zvýšily obě teploty, o výjimkách se zmíníme dále v textu.

Je relevantní se ptát, zda nový prvek dostatečně nahrazuje prvek původní a proč se některé slitiny ( $Ga_{20}Fe_5$ ,  $Mn_{20}Fe_5$ ,  $Mn_{20}Co_5$ ) vymykají z trendu ostatních slitin. Pokud dopant dobře substituuje původní prvek, tedy dobře se zabudovává do dané podmřížky, změny v transformačních teplotách by neměly být příliš velké, což vidíme u MnFe. Druhým případem, který může nastat, je, že dopant do vakantní podmřížky z nějakého důvodu (např. náboj, velikost, vazebnost) nepasuje a preferuje jinou podmřížku. Může tak způsobit



Obrázek 2: Výsledný graf shrnující teploty martensitické transformace ( $T_m$ ) a Curieovy teploty ( $T_C$ ) pro jednotlivé slitiny. Graf je přeuspořádaný graf 1, tentokrát s hlavními sloupci seřazenými podle vakantní podmřížky, neboli prvku, který se nahrazuje.

kaskádu substitucí, kdy vytlačí jiný původní prvek ze své podmřížky do vakantních pozic a zaujme jeho místo. Popsaný princip lze ukázat na chemickém zápise složení se zachováním podmřížek původního stechiometrického zápisu. Toho se mimochodem držíme i při zkráceném zápisu jednotlivých slitin. Slitina  $Ni_{50}(Mn_{20}Co_5)Ga_{25}$  po hypotetické kaskádě substitucí, za předpokladu, že Co preferuje raději Ni podmřížku, dostaneme  $(Ni_{45}Co_5)(Mn_{20}Ni_5)Ga_{25}$ . Dovedeme si představit, že takto může dojít v ternární slitině ke kaskádě až druhého řádu, tedy třeba  $(Ni_{45}Co_5)(Mn_{20}Ga_5)(Ga_{20}Ni_5)$ . K ověření této hypotézy, tedy zjištění obsazení podmřížek jednotlivými prvky, je zapotřebí neutronové difrakce. Tento experiment bude následovat.

Naprostá většina publikovaných prací se rozmístěním prvků v podmřížkách nezabývalo pro experimentální náročnost takového úkolu a obtížné dostupnosti zdroje pro neutronovou difrakci. Jedna výjimka byla nedávno publikovaná Perez-Checa et al. [8]. Vybrali si však ke studiu mnohem složitější systém, který obsahuje tři dopanty, souhrnně o složení  $Ni_{45}Mn_{25-x}Ga_{20}Co_5Cu_5Fe_x$  pro  $x = 0, 1, 2$  a  $5$  at. %. Zjistili, že Co se preferenčně usazuje v Ga podmřížce, Cu na Mn pozicích a Fe na Ni pozicích. Mimo jiné zjistili, že atomy Mn jsou částečně vytlačeny ze své podmřížky a byly nalezeny jak v niklových, tak v galiových pozicích. Je potřeba zdůraznit, že ve výpočtu obsazenosti z neutronových difraktogramů je zapotřebí udělat několik předpokladů, tak aby úloha byla řešitelná. Tyto předpoklady však mohou do značné míry ovlivnit výsledek. Je proto potřeba dané předpoklady popsat a diskutovat jejich oprávněnost, což v tomto článku nebylo dostatečné. Preference umístění dopantů v mřížce tedy stále není objasněná a je potřeba další experimentální práce.

## Závěr

Nejvyšší Curieova teplota  $T_C = 444$  K byla nalezená u slitiny  $Ni_{45}Co_5$ , zatímco martensitická transformační teplota ( $T_m$ ) byla pouhých 77 K, což je nejnižší nalezená  $T_m$  ze všech zkoumaných slitin v tomto článku. U slitiny  $Ni_{45}Fe_5$  nebyla  $T_m$  vůbec pozorována až do 10 K kvůli experimentálnímu omezení s předpokladem, že austenitická fáze je stabilní až do 0 K. Pokud jde o nejvyšší  $T_m = 571$  K, byla nalezena u slitiny  $Ga_{20}Ni_5$ , ovšem s podobným efektem tentokrát na  $T_C = 325$  K, tedy jejím snížení oproti stechiometrické slitině  $Ni_2MnGa$ . Je známo, že  $T_m$  je daleko citlivější na složení než  $T_C$  a potvrzuje se to i u dopovaných slitin.

Rovněž se potvrzuje známý fakt, že transformační teploty se vzájemně mění nepřímou

úměrně, tedy že pokud se jedna teplota zvýší, druhá klesne a naopak. V naší množině slitin však existují dvě výjimky:  $\text{Mn}_{20}\text{Co}_5$  a  $\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ , u nichž obě transformační teploty vzrostly. Tyto slitiny nemají společný žádný z námi sledovaných parametrů. V tuto chvíli není jasný původ transformace a tudíž který parametr je třeba sledovat.

Slitina  $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$  nepřechází do martensitické fáze v měřeném rozsahu do teploty 10 K. Naše zatím nepublikované výsledky měření magnetooptického Kerrova efektu (MOKE) na železem dopovaných slitinách ukazují, že u slitiny  $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$  chybí jedno maximum v MO spektru, na rozdíl od zbylých dvou slitin, v nichž je. Domníváme se, že by tento chybějící přechod mohl vysvětlit neexistenci martensitické transformace u této slitiny.

Z přehledu teplot fázových transformací se zdá, že více záleží, který z původních prvků je nahrazen, než na nově přidaném dopantu.

Oprávněnou kritikou našich výsledků může být poměrně malý soubor dat, tedy že diskutované závislosti vycházejí pro každý dopant pouze ze třech bodů, z nichž není vhodné dělat dalekosáhlé závěry. Na druhou stranu, naše výsledky mohou být výborným výchozím bodem pro mnohé teoretiky, kteří s pomocí těchto dat mohou naladit svůj matematický model, který bude lépe popisovat skutečnost a dojde tak k synergii mezi teoretickou prací a experimentem. Podotýkáme, že tento článek je stručným výřezem z podrobnější publikace psané v anglickém jazyce [9]. Případně zájemce s hlubším zájmem o téma laskavě odkazujeme na ni.

## Reference

- [1] A. Sozinov, et al. Temperature dependence of twinning and magnetic stresses in  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$  alloy with giant 12% magnetic field-induced strain. *Scr Mater*, **131**:33 – 36, 2017.
- [2] V. Kopecký, et al. Equivalence of mechanical and magnetic force in magnetic shape memory effect. *Acta Phys Pol A*, **128**(4):754–757, 2015.
- [3] O. Söderberg, et al. Ni-Mn-Ga multifunctional compounds. *Mater Sci Eng: A*, **481–482**:80 – 85, 2008.
- [4] E. Pagounis, et al. High-temperature magnetic shape memory actuation in a Ni-Mn-Ga single crystal. *Scr Mater*, **83**:29 – 32, 2014.
- [5] A. Pérez-Checa, et al. High temperature  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{20}\text{Cu}_5$  ferromagnetic shape memory alloys. *Scr Mater*, **134**:119 – 122, 2017.
- [6] P. J. Webster, et al. Magnetic order and phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Phil Mag B*, **49**(3):295–310, 1984.
- [7] R. Kainuma, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, **439**:957–960, 2006.
- [8] Anabel Pérez-Checa, et al. Role of Fe addition in Ni-Mn-Ga-Co-Cu-Fe ferromagnetic shape memory alloys for high-temperature magnetic actuation. *Acta Mater*, **196**:549–555, 2020.
- [9] V. Kopecký, et al. Full variation of site substitution in Ni-Mn-Ga by ferromagnetic transition metals. *Metals*, **11**(6), 2021.

Acknowledgement Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS19/190/OHK4/3T/14 a GAČR 19-09882S.

# Ab-initio calculations of Heusler alloy Ni-Mn-Ga

Jakub Luštinec<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague  
lustijak@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Magnetic shape memory (MSM) effect was observed in ferromagnetic Heusler alloys, particularly in Ni-Mn-Ga, where the effect was discovered. MSM consists of magnetically induced phase transformation and magnetically induced reorientation. Experimental and theoretical studies have been widely conducted in order to understand the MSM phenomena. Calculations are based on density functional theory that is one of the most commonly used method for calculating electronic structures.

**Keywords:** Magnetic shape memory; Ni-Mn-Ga alloys; Band Structure; Density of states.

## Introduction

Magnetic shape memory (MSM) effect is multiferroic phenomena combining ferro-elasticity and ferromagnetism. One group of materials that exhibit MSM effect are ferromagnetic Heusler alloys, especially Ni-Mn-Ga alloys. MSM includes two effects *magnetically induced phase transformation* between austenite and martensite and *magnetically induced reorientation* (MIR). MIR is microstructure reorientation that is caused by twin boundary motion due to applied magnetic field without any structural changes [1, 2]. MSM materials can exhibit up to 12% magnetically induced strain [3]. Due to this large strain, MSM materials are considered for actuating, sensing, energy harvesting, and vibration damping [1].

The MSM phenomena was discovered by Ullakko et al. in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystal in magnetic field of 1 T [4]. MSM effect was observed in ferromagnetic, antiferromagnetic, and even in paramagnetic materials [1]. However, Ni-Mn-Ga is the most promising MSM material. Alloys derived from Ni-Mn-Ga are also intensively studied, e.g. Ni-Mn-Al, Ni-Mn-In, and others.

## Structures

The Ni-Mn-Ga alloys are Heusler alloys that are X<sub>2</sub>YZ ternary intermetallic compounds with L2<sub>1</sub> atomic order. The high temperature phase is called austenite (Figure 1) and usually has higher symmetry, e.g. cubic. This high temperature phase transforms into low-temperature phase called martensite during the martensitic transformation [1].

Three different martensitic phases are generally recognized in Ni-Mn-Ga.

- Five-layered modulated martensite (5M or 10M).
- Seven-layered modulated martensite (7M or 14M).
- Non-modulated martensite (NM or 2M) (Figure 1).

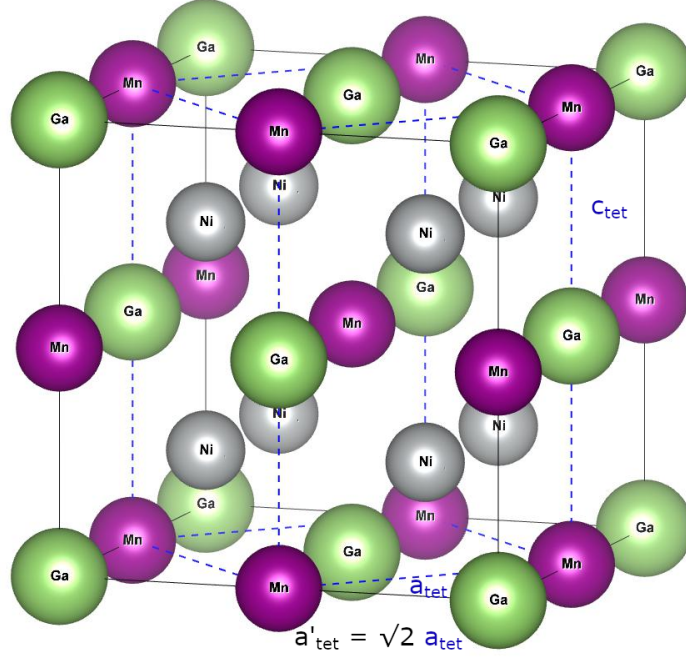


Figure 1: Stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  structure, the solid line is a unit cell for austenite with  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (no. 225) point group, the dashed line is a unit cell for non-modulated martensite with  $\text{I4}/\text{mmm}$  (no. 139), and their relation.

The connection between austenite structure and NM structure is presented in Figure 1.

The 4O modulated martensitic structure was theoretically predicted by Zelený et al. [5], but this structure has never been observed experimentally. The theoretical description of these structure in this work is based on work by Niemann and F'ahler [6] that studied different description of unite cells of modulated and non-modulated martensitic structures.

## Computational Settings

Density functional theory (DFT) calculations were performed using CASTEP code [7] included in Materials Studio 8.0 interface with plane-wave self-consistent field. The maximal kinetic energy of plane waves was set to  $E_{cutoff} = 780$  eV. Ultrasoft pseudopotential [8] was used together with the generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange and correlation functional [9]. The Monkhorst-Pack k-point grid is  $12 \times 12 \times 12$  for the austenite calculations and  $14 \times 14 \times 12$  for NM. Further, Hubbard U-parameter for Mn d-states is set to 1.8 eV. This value was recently reported to give the best agreement with experiments [10].

Band structures, Density of states (DOS), and Partial DOS (PDOS) were investigated for stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  austenite and NM in this work. For all above mentioned properties of electron density, 20 additional empty bands were considered during the calculations. Two possible method for DOS and PDOS calculations were used *smearing* and *interpolation*. Smearing is based on gaussian broadening applied to the eigenvalues ob-

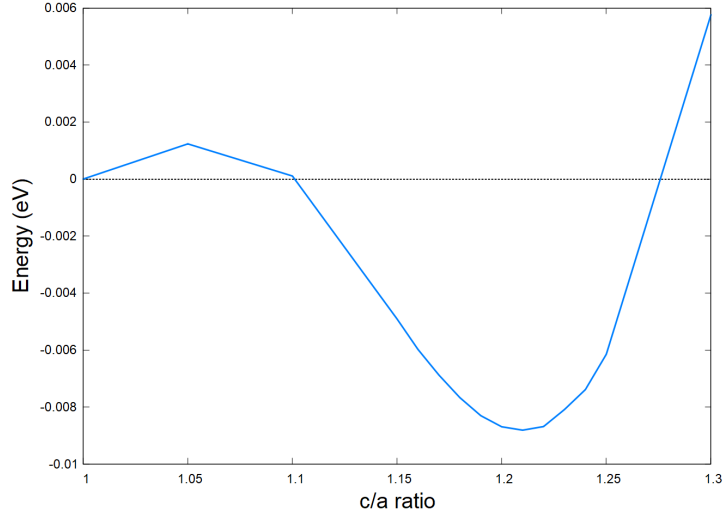


Figure 2: Energy of structure with different  $c/a$  ratio

tained from the CASTEP calculation. The smearing width was studied in interval from 0.1 to 0.01 eV. Interpolation method improves the results using interpolation of eigenvalues and partial weights for a partial density of states from the CASTEP calculation onto a finer k-point grid; in this work 200x200x200. For the result obtained with interpolation, the instrument broadening parameter was investigated in range from 0.05 to 0.0001 eV.

## Results and Discussion

### Structure

The space group of austenitic phase is  $Fm\bar{3}m$  (no. 225). the geometry optimization of the unite cell was performed for austenite with initial structural parameter  $a_{\text{cubic}} = 5.825 \text{ \AA}$ . The obtained optimized structural parameter was  $a_{\text{cubic}} = 5.882 \text{ \AA}$  with above mentioned settings.

The structure parameters for NM were calculated with two conditions. The first one is constant volume, i.e.,  $V = a_{\text{cubic}}^3 = 2a_{\text{tet}}^2 c_{\text{tet}}$ . The second condition is  $\frac{c_{\text{tet}}}{\sqrt{2}a_{\text{tet}}}$  is a value from 1 to 1.3. The structural parameters for different  $c/a$  ratio are in table 1. The experimentally measured structure of NM has  $c/a$  ration 1.17 [11]. The structure with minimal energy is for the  $c/a = 1.21$  in this work (Figure 2). Zelený et al. reported for similar settings (PBE, Mn d-states  $U = 1.8 \text{ eV}$ ) that the structure with minimal energy has the  $c/a$  ratio 1.18 [10]. This difference is probably caused by using different code, VASP in [10] and CASTEP in this work.

### Density of states and band structures

Smearing and interpolation methods implemented in CASTEP for DOS calculations were tested for accurate description of van Hove singularities [12]. The smearing width was studied in interval from 0.1 to 0.01 eV and the instrument broadening parameter was investigated in range from 0.05 to 0.0001 eV.



Table 1: Structural parameters for different  $c/a$  ratio

$c/a$	$a_{\text{tet}}$	$c_{\text{tet}}$	$a'_{\text{tet}}$
1	4.159	5.882	5.882
1.05	4.092	6.076	5.787
1.1	4.029	6.268	5.698
1.15	3.970	6.457	5.614
1.2	3.914	6.642	5.535
1.25	3.861	6.825	5.460
1.3	3.811	7.006	5.390

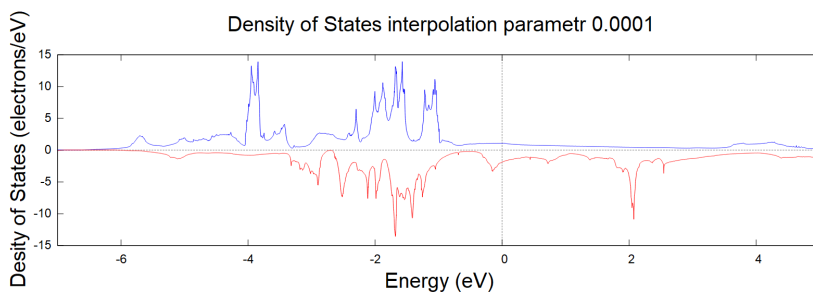


Figure 3: Density of states of stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  austenite calculated with interpolation method with the instrument broadening parameter set to 0.0001 eV

The smearing method cannot be applied for settings mentioned above. Especially, the  $k$ -grid is not dense enough for proper description of van Hove singularities. The interpolation method provided much more accurate results of DOS and PDOS. The instrumental broadening parameters lower than 0.001 eV provided similar results. The final value used for further calculation was 0.0001 eV (Figure 3).

The peak of DOS below Fermi level (Figure 4) is causing the instability of the system and is therefore responsible for martensitic transformation. This peak corresponds to Ni 3d states, this is apparent from the PDOS calculation for Ni (Figure 4). During the martensitic transformation, this peak splits to  $e_g$  and  $t_{2g}$  states (Figure 5) [13]. Further, the main contributors to magnetization are Mn 3d states based on PDOS calculations for Mn (Figure 4). This was also supported by band structures.

#### Other properties

The saturated magnetization is  $4.1 \mu_B$  for stoichiometric sample with the main contribution from Mn [14]. The magnetization is over estimated by DFT. The magnetization of Mn is decreasing with increasing  $c/a$  ratio. However, the biggest impact on the total magnetization is the contribution from Ni atoms, where the magnetization varies significantly with  $c/a$  ratio. Further, the magnetization on Ga atoms is growing with increasing  $c/a$  ratio, but the orientation is opposite to Mn and Ni contributions. Subsequently, the Ga contribution lowers the total magnetization.

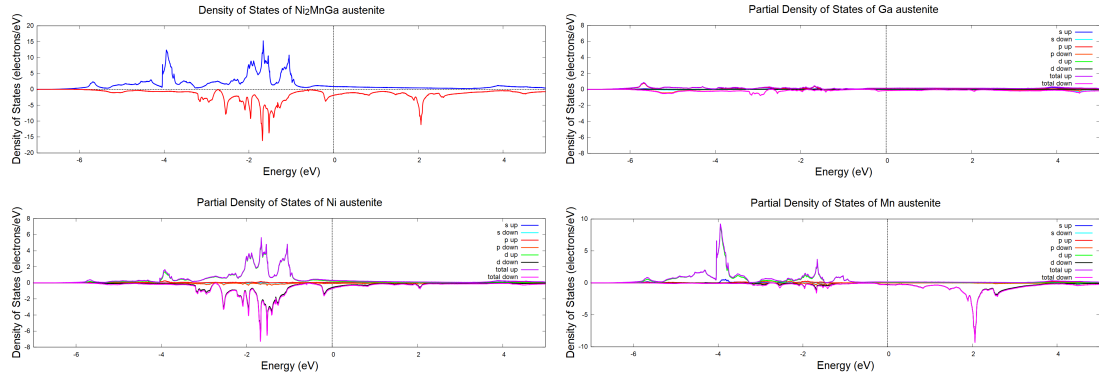


Figure 4: Density of states and partial density of states of stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  austenite calculated with interpolation method

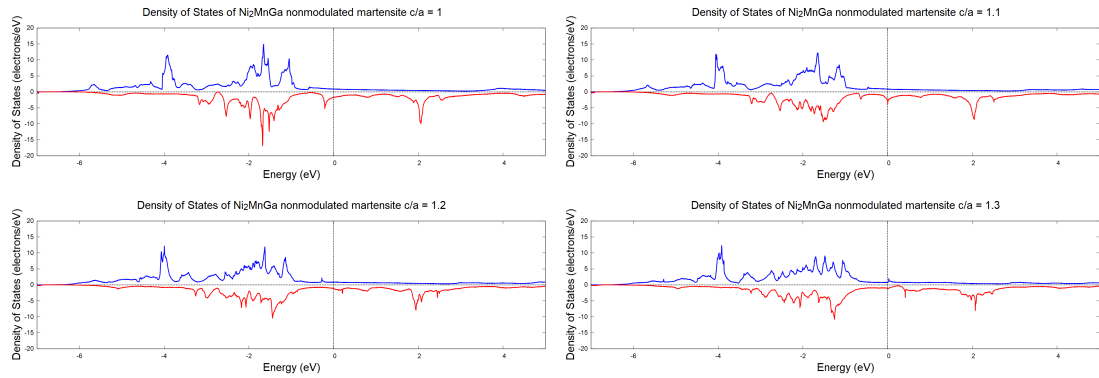


Figure 5: Density of states of stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  martensite for various  $c/a$  ratio calculated with interpolation method

Table 2: Magnetization in  $[\mu_B]$

$c/a$ ratio	Mn	Ni	Ga	Total
1	4.236	0.082	-0.127	4.273
1.1	4.224	0.152	-0.132	4.396
1.2	4.154	0.130	-0.171	4.243
1.3	4.109	0.078	-0.218	4.047

## Conclusions

Austenite and non-modulated martensite of Ni<sub>2</sub>MnGa were studied in this work using DFT calculations implemented in CASTEP code. Energy landscape, DOS, PDOS, band structure, and magnetization were calculated.

All calculated results are consistent with already published ones with some exceptions. The main is the structure with minimal energy has  $c/a$  ratio 1.21 for the similar settings that were published with  $c/a$  ratio 1.18. This difference is probably caused by using different codes for DFT calculations. The selected settings provides accurate description of van Hove singularities of DOS and its characteristics are in good agreement with published results.

## References

- [1] O. Heczko. Magnetic shape memory phenomena. In *Nanoscale magnetic materials and applications*, chap. 14. Springer, Boston, MA, 2009.
- [2] O. Heczko. Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Mat Sci Technol* **30**(13): 1559-1578, 2014.
- [3] A. Sozinov, et al. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Appl Phys Lett* **102**(2): 021902, 2013.
- [4] K. Ullakko, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals. *Appl Phys Lett* **69**(13): 1966-1968, 1996.
- [5] M. Zelený, et al. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni<sub>2</sub>MnGa. *Phys Rev B* **94**(22): 224108, 2016.
- [6] R. Niemann, S. F'ahler. Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys. *J Alloys Compd* **703**: 280-288, 2017.
- [7] S. Clark, et al. First principles methods using CASTEP. *Z Kristall* **220**: 567-570, 2005.
- [8] D Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* **41**: 7892-7895, 1990.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* **77**: 3865-3868, 1996.
- [10] M. Zelený, et al. Effect of electron localization in theoretical design of Ni-Mn-Ga based magnetic shape memory alloys. *Mater Des* **77**: 109917, 2021.
- [11] V. V. Martynov, V. V. Kokorin. The crystal structure of thermally-and stress-induced martensites in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals. *J Ph III* **2**(5): 739-749, 1992.
- [12] J. M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press, 1972.
- [13] S. R. Barman, et al. Structural and electronic properties of Ni<sub>2</sub>MnGa. *Phys Rev B* **72**(18): 184410, 2005.
- [14] S. Ghosh, B. Sanyal. Complex magnetic interactions in off-stoichiometric NiMnGa alloys. *J Phys Cond Mat* **22**(34): 346001, 2010.

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14; and by Centre of Advanced Applied Sciences (CAAS) with the project number: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778, co-financed by the European Union.

# Troubles with Zn contamination in InGaN/GaN quantum wells

František Hájek<sup>1,2</sup>, Filip Dominec<sup>1</sup>, Alice Hospodková<sup>1</sup>, Tomáš Hubáček<sup>1</sup>, Karla Kuldová<sup>1</sup>, Jiří Oswald<sup>1</sup>, Jiří Pangrác<sup>1</sup>, Tomáš Vaněk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Cukrovarnická 10, 162 00, Prague 6, Czech Republic

<sup>2</sup>Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Břehová 7, 115 19, Prague 1, Czech Republic  
hajekfr1@fjfi.cvut.cz

## Abstract

GaN based devices are very important part of optoelectronic industry nowadays. Since the first attempts of GaN growth, formation of point defects including substitution impurities is one of the main problems. One of the most common and best characterized impurity is Zn substituting Ga atom ( $Zn_{Ga}$ ). However, the general agreement upon Zn origin in the GaN samples is not established. This work shows that the main source of Zn could be surprisingly gloves used to operate the samples in the glovebox

**Key words:** Nitrides, Impurity, Contamination, Gloves, Scintillators

## Introduction

GaN based devices account for a large portion of the semiconductor industry these days. The main applications include highly-efficient blue and white LEDs, ultraviolet and blue lasers or high-frequency transistors [1-2]. Many more possible applications are under development, like GaN-based solar cells, single photon sources, deep UV LEDs, cascade lasers and scintillation detectors [2-3]. Most of the applications require high-quality material with low density of both extended and point type defects. For example, in scintillator application, elimination of the point defects is necessary because they act either as a non-radiative centre (which negatively affects the scintillator efficiency) or as radiative centre with long decay time. The long decay time means slow scintillator response which is detrimental for applications like positron emission tomography [4].

The point defects in GaN are of both intrinsic or extrinsic origin. From the intrinsic one, vacancies and vacancies complexes are the most common in samples grown by Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE). The extrinsic point defects include substitution atoms and interstitial atoms (hydrogen is typical example) and their complexes with vacancies or with each other [5].

One of the most common substitution defects is Zn on Ga site ( $Zn_{Ga}$ ) in nominally undoped samples. This defect is well described both theoretically and experimentally [6-7]. It forms deep acceptor level with ionization energy about 310 meV and it acts as very efficient luminescence centre with large capture coefficient for holes [6]. Because of the high ionization energy, GaN:Zn samples are usually semi-insulating and p-type conductivity is not observed.

InGaN co-doped with Zn and Si were used in the first blue and white nitride-based LEDs [8-9]. The main drawback of these LEDs was a change of the LED spectrum (and hence colour) at different excitation densities (different currents in the case of electroluminescence).

Although the  $Zn_{Ga}$  is well described, the source of unintentional Zn contamination is unknown, except the case when GaN is grown on ZnO substrate. This work shows systematic investigation of possible Zn sources in typical MOVPE reactor and provides solution to avoid Zn contamination.

## Experimental

InGaN/GaN samples were grown on the Aixtron  $3 \times 2$  CCS MOVPE system equipped with LayTec EpiCurveTT apparatus for in situ measurement of reflectivity, curvature and true wafer temperature. Sapphire substrates with c-plane orientation were used for the growths. Buffer layers were grown with trimethylgallium and ammonia precursors with a hydrogen carrier gas. Additional details can be found elsewhere [10]. The precursor during active InGaN/GaN region growth were  $\text{NH}_3$ , triethylgallium and trimethylindium as sources for N, Ga and In respectively. Nitrogen carrier gas was used for active region growth. Studied structures contain stack of 5 quantum wells (QWs) and barriers, GaN separation layer and second stack of 5 QWs and barriers. The structure (Fig. 1a) is capped with thin GaN layer. GaN sample shown in this study is grown by the same buffer technology and the top most 600 nm are doped with Si and are grown at lower temperature.

To study contamination of the growth apparatus, smears by carbon tape were taken from different parts of the apparatus and energy dispersive spectroscopy (EDX) detector in scanning electron microscope (SEM) FEI XL30ESEM was used to study the captured particles. Acceleration voltage was set to 25 kV and current was in order of  $\mu\text{A}$ .

Photoluminescence (PL) measurement were carried out with confocal microscope LabRAM HR Evolution, He-Cd laser (wavelength 325 nm), objective 74CG, spot diameter 2  $\mu\text{m}$  and CCD detector Synapse with UV enhanced sensitivity. Both excitation and emission light were passed through objective and reflected laser light was filtered by in-build edge filter. Wavelength 325 nm ( $\approx 3.8$  eV) enables excitation over GaN bandgap and the characteristic penetration depth is about 100 nm [11]. Energy resolution is constant for all measurements and is about 0.1 nm.

## Results and discussion

Photoluminescence spectra of both GaN and InGaN/GaN samples are shown in Fig. 1b). Luminescence due to  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$  is visible in both spectra, although in InGaN/GaN sample it overlaps

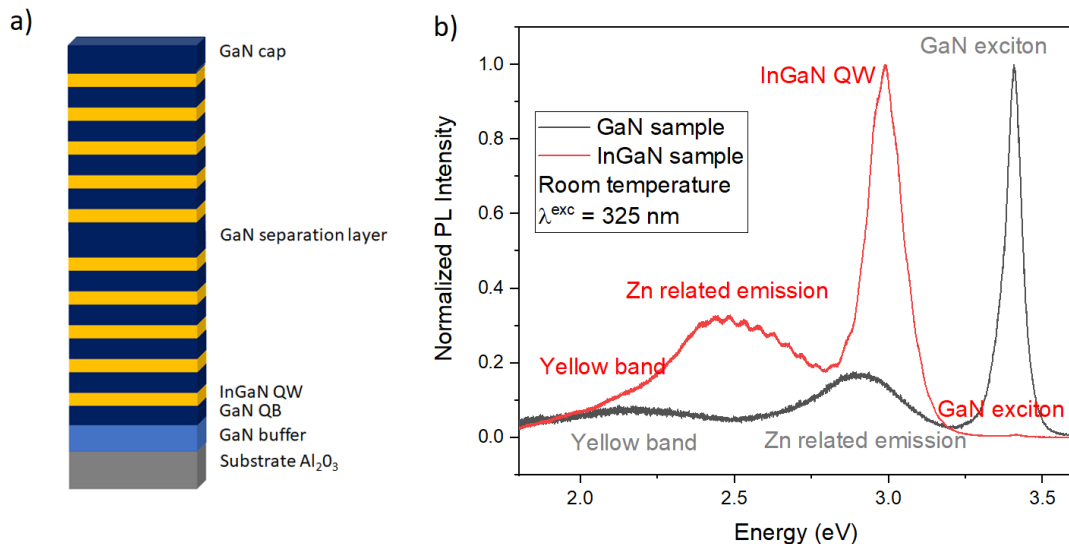


Figure 1: a) Schema of the InGaN/GaN sample, b) photoluminescence spectra of both GaN and InGaN/GaN samples. Zn related emission can be observed in both spectra

with yellow band (YB). Yellow band originates probably from carbon defects on nitrogen sites, its complexes or complexes involving Ga vacancies [5]. PL spectra of the InGaN/GaN sample are modulated by Fabry-Perot interferences. In the case of GaN sample, these are not observed because the low-temperature growth results in rough surface.

To eliminate the Zn band, source of Zn must be found. For this purpose, the carbon tape was placed into different parts of the growth reactor and the surrounding glovebox (Fig. 2). The smears contained microscopic particles which were examined by EDX. The smears were obtained both before and after the growth (this means clean and unclean reactor, respectively), the results were



Figure 2: Glovebox for the MOVPE growth reactor and growth reactor opened.

similar. The results shown here are from the after-growth smears. The Tab. 1 shows description of places and types of particles found there. In every smear, carbon and oxygen were found as the tape is made of these two elements. In the next, O and C will be taken as always present. Particles A and E contain Zn and are marked by red colour.

Tab. 1: Results of smear inside the glovebox and reactor. Particle types containing Zn are coloured in red.

Place	Type of particle	Number of particles
Reference inside the glovebox	A, B	> 1, many
Susceptor hold	A	> 5
Susceptor	A, C	> 2, many
Showerhead holes (III)	A, D	4, many
Showerhead holes (V)	A	1
Brass parts of the glovebox	A, E, F	> 5, many, many
Cleaner filter	G	many
Gloves	A	dozens

Particle B contained mainly Al, Si, Ga, Cl, Ca, K and Fe. This is very similar composition to A particles, but Zn was not detected in B. Particle C is GaN dust, but Fe was also found in small concentration. Particles D contain Ga and In, as this smear is from metalorganic branch of showerhead. F type particles contain stainless steel (Fe, Ni, Cr) and Ga, S, Ca, K. G particles are almost pure Ga with little Fe. As none of these mentioned particles contain Zn, attention is not paid to them in this work.

The secondary electron (SE) images of particle A and E as well as the EDX spectrum (in log scale) are shown in Fig. 3. Particles E contain brass (Cu, Zn) and other elements like Ga, Al, Si, Cl, K, Ca and Fe. These particles were found only on the brass parts of the glovebox. On the other hand, A particles were found all over the glovebox including the susceptor and showerhead, which are cleaned after each growth. Their typical size is between 10 – 50  $\mu\text{m}$  in diameter and always contain Zn, Cl, Ca, K (+ O). Except one case, they also contain Ga.

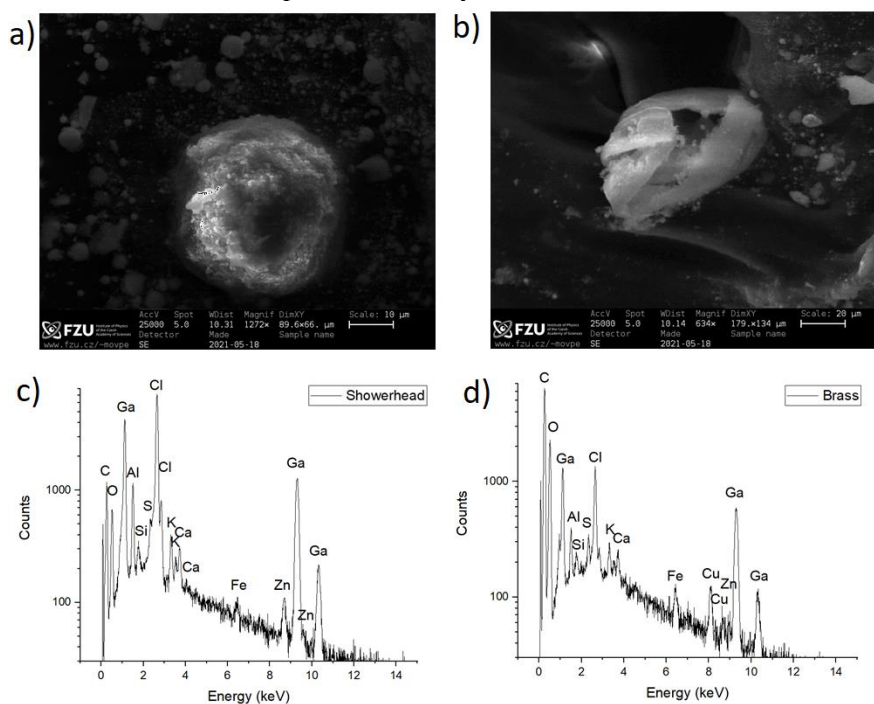


Figure 3: a) SE image of particle A, b) SE image of particle E, c) EDX spectrum of particle A, d) EDX spectrum of particle E.

Large concentration of A particles was found on the smear from glovebox neoprene gloves. Therefore, the gloves were cut and EDX spectrum was measured directly from the gloves. Result from the inner side of the gloves along with SE image is shown in Fig. 4. EDX spectrum from the outer side is the same but contains also Ga and no Mg. All the elements observed in the A particles are found in the gloves. Gloves contain also Mg which is probably part of talc (along with O and Si) which is added on gloves surface to simplify putting them on. The SE image also shows porous surface of the gloves. These facts strongly indicate that A particles come from the gloves.

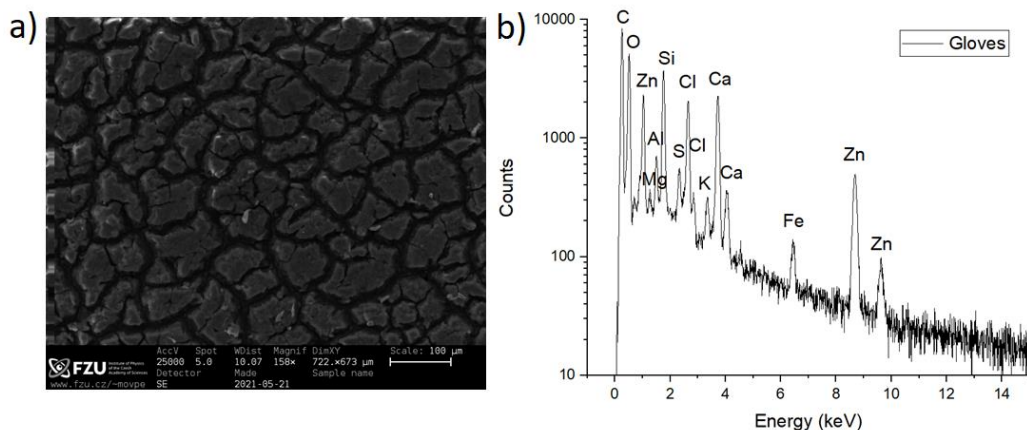


Figure 4: a) SE image of neoprene gloves, b) EDX spectrum from the gloves.

Small dimensions and poor conductivity (as observed during SEM measurements) make these particles able to contaminate every part of the glovebox as they can be whirled for example by manipulating the samples and they can flow in the  $N_2$  atmosphere of the glovebox and electrostatically stick at every non-conductive part of the glovebox.

It is not clear in what form is Zn present in the A particles. Raman measurements did not reveal any sign of ZnO compound which is usually used during glove manufacturing process [12]. Also the exact mechanism of transferring the Zn from the A particles into sample is not known. ZnO could be reduced by  $NH_3$  and consequently, pure Zn would be present on the susceptor surface. If pure Zn is present, high temperature of the growth ( $> 1000^\circ C$ ) would cause the Zn to evaporate and probably condensate on the cold showerhead. Then, Zn could react possibly with Si precursor (= silane,  $SiH_4$ ) and get to the sample surface. However, the mechanism will be part of the future study. Since Zn is spread in the final sample quite homogeneously in lateral directions (it only reflects temperature distribution), the suggested mechanism must ensure homogenous Zn distribution.

The solution of the Zn contamination problem is set the Zn-free gloves into glovebox (gloves from polyurethane or hypalon) and clean the glovebox properly. Air ionizer might help to prevent electrostatic sticking of small particles on the non-conductive parts of the glovebox.

## Conclusion

To sum up, Zn is detrimental for InGaN/GaN scintillation structures. To eliminate Zn contamination, set of smears were obtained from different parts of the glovebox. Based on the results, Zn containing particles come from the neoprene gloves in glovebox. They must be replaced with Zn free alternatives like polyurethane or hypalon to produce Zn-free samples.

## References

- [1] G. Bernard (ed.). *Low-dimensional nitride semiconductors*. Oxford University Press on Demand, 2002.
- [2] B. W. Wayne, et al. (ed.). *Handbook of GaN semiconductor materials and devices*. CRC Press, 2017.
- [3] T. Hubáček, et al. Advancement toward ultra-thick and bright InGaN/GaN structures with a high number of QWs. *CrystEngComm*, **21**(2): 356-362, 2019.



- [4] Ch. L. Melcher. Scintillation crystals for PET. *Journal of Nuclear Medicine*, **41**(6): 1051-1055, 2000.
- [5] M. A. Reshchikov, H. Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of applied physics*, **97**(6): 5-19, 2005.
- [6] D. O. Demchenko, M. A. Reshchikov. Blue luminescence and Zn acceptor in GaN. *Physical Review B*, **88**(11): 115204, 2013.
- [7] M. A. Reshchikov., et al. Tunable and abrupt thermal quenching of photoluminescence in high-resistivity Zn-doped GaN. *Physical Review B*, **84**(7): 075212, 2011.
- [8] S. Nakamura, Zn-doped InGaN growth and InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Journal of Crystal Growth* **145**: 911-917, 1994.
- [9] S. J. Chang, et al. Si and Zn co-doped InGaIn-GaN white light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **50**(2): 519-521, 2003.
- [10] Hubáček, T., et al. Improvement of luminescence properties of GaN buffer layer for fast nitride scintillator structures. *Journal of Crystal Growth* **464**: 221-225, 2017.
- [11] Muth, J. F., et al. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters* **71**(18): 2572-2574, 1997.
- [12] M. Garçon, et al. Nitrile, latex, neoprene and vinyl gloves: a primary source of contamination for trace element and Zn isotopic analyses in geological and biological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **41**(3): 367-380, 2017.

#### Acknowledgement

This work was supported by a Grant Agency of the Czech Technical University in Prague no. SGS19/188/OHK4/3T/14

# Studium fázových přechodů pomocí generace druhé harmonické

Dalibor Repček<sup>1,2</sup>, Vaisakh Chelod Paingad<sup>2</sup>, Stanislav Kamba<sup>2</sup> a Petr Kužel<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Oddělení dielektrik, Fyzikální ústav Akademie věd ČR  
repcedal@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

In addition to technical applications (e.g., in laser technology), the second harmonic generation (SHG) technique also represents a useful tool for the characterization of crystalline materials. Since SHG is qualitatively dependent on the point-group symmetry of the given crystal, it may be used for an indication of structural and magnetic phase transitions. This article introduces the capability of a SHG experimental setup built in the Laboratory of THz spectroscopy at the Institute of Physics, CAS. The setup is designated for such symmetry characterizations of crystalline materials.

**Keywords:** Ferroelectrics, Magnetic materials, Phase transitions, Second harmonic generation

## Úvod

Při studiu (multi)feroických materiálů je primárně důležité vyřešit otázku existence magneticky a elektricky uspořádané fáze. K tomuto účelu slouží řada zavedených experimentálních technik, které mohou odhalit fázové transformace. Strukturní fázové změny jsou obvykle zkoumány užitím rentgenové difrakce, přítomnost spontánní elektrické polarizace je vyšetřována měřením pyroproudu, spontánní magnetizaci odhalí například vibrační magnetometr a složitější magnetické uspořádání rozkóduje neutronová difrakce. V případě malých strukturních změn u nevlastních feroelektrických přechodů (např. indukovaných spinovým uspořádáním) ale nemusí být rentgenová difrakce dostatečně citlivá, měření pyroproudu selhává u elektricky vodivějších vzorků a dostupnost neutronových reaktorů je značně omezená.

Měřicí technika založená na generaci druhé harmonické frekvence (SHG) může být proto výhodně použita jako rychlá a jednoduchá metoda poskytující informaci o změně *magnetokrystalické* symetrie při hledání (strukturních a magnetických) fázových přechodů.[1]

## Teoretický úvod

Šíření elektromagnetické vlny obecným látkovým prostředím je plně určeno Maxwellovými rovnicemi. Složitost popisu látkového prostředí je obsažena v konstitučních vztazích mezi intenzitami pole a příslušnými indukci  $\mathbf{D} = \mathbf{D}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ ,  $\mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ . Vztahy pro elektrickou ( $\mathbf{D}$ ) i magnetickou indukci ( $\mathbf{B}$ ) je možno definovat nejen pomocí hustoty elektrického dipólového momentu (polarizace  $\mathbf{P}$ ) a hustoty magnetického dipólového momentu (magnetizace  $\mathbf{M}$ ), ale obecně s ohledem na další členy multipólového rozvoje. Takto

dostáváme např. elektrickou indukci obohacenou oproti standardní formě o hustotu elektrického kvadrupólového momentu ( $\overleftrightarrow{Q}$ ) ve tvaru  $\mathbf{D}(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - \nabla \cdot \overleftrightarrow{Q}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ . [2] Přímo z Maxwellových rovnic pak plyne kýžená vlnová rovnice pro elektromagnetickou vlnu [1, 2]

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = +\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \mu_0 \left[ \nabla \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right] - \mu_0 \left[ \nabla \cdot \frac{\partial^2 \overleftrightarrow{Q}}{\partial t^2} \right]. \quad (1)$$

Hustoty elektrických a magnetických multipólových členů hrají úlohu budících členů elektrického pole v daném materiálu. Analogický vztah se dá rovněž odvodit pro magnetickou indukci, což ukazuje na elektromagnetickou provázanost obou polí. [3] Je třeba si uvědomit, že hustoty multipólových momentů v látce nevznikají samovolně, nýbrž jsou generovány působícím primárním polem (dopadajícím elektromagnetickým vlněním  $\mathbf{E}^\omega$  o frekvenci  $\omega$ ). Jestliže je pole dopadající vlny dostatečně slabé, je možné výsledné multipólové hustoty rozvinout do mocniných řad [1, 2]

$$P_i \propto \chi_{ij}^{ee} E_j^\omega + \chi_{ij}^{em} H_j^\omega + \chi_{ijk}^{eee} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijk}^{eem} E_j^\omega H_k^\omega + \chi_{ijk}^{emm} H_j^\omega H_k^\omega + \dots \quad (2)$$

$$M_i \propto \chi_{ij}^{me} E_j^\omega + \chi_{ij}^{mm} H_j^\omega + \chi_{ijk}^{mee} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijk}^{mem} E_j^\omega H_k^\omega + \chi_{ijk}^{mmm} H_j^\omega H_k^\omega + \dots \quad (3)$$

$$Q_{ij} \propto \chi_{ijk}^{qe} E_k^\omega + \chi_{ijk}^{qm} H_k^\omega + \chi_{ijkl}^{qee} E_k^\omega E_l^\omega + \chi_{ijkl}^{qem} E_k^\omega H_l^\omega + \chi_{ijkl}^{qmm} H_k^\omega H_l^\omega + \dots \quad (4)$$

Zde  $\chi_{ij}^{ee}$  jsou elementy elektrické susceptibility,  $\chi_{ij}^{mm}$  elementy magnetické susceptibility a  $\chi_{ij}^{em}$  i  $\chi_{ij}^{me}$  elementy magnetoelektrické vazby. Ostatní maticové elementy jsou spojeny s generací vyšších harmonických frekvencí.

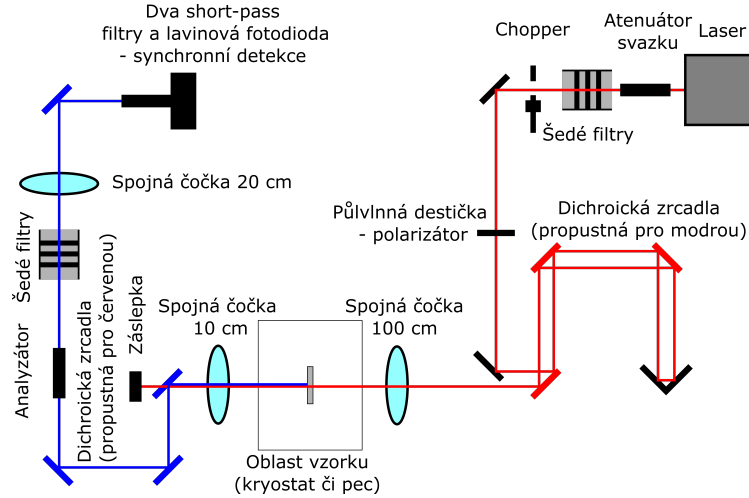
Rozvoje (2), (4), (3) způsobují, že hustoty multipólových momentů neoscilují na jediné původní frekvenci pole  $\omega$ , ale jejich kmitání je kombinací jak frekvence základní, tak i jejich celých násobků (součtové a rozdílové frekvence). Řešení vlnové rovnice (1) se následkem toho rozpadá na součet jednotlivých partikulárních řešení příslušejících budícím členům o různých frekvencích. V látkovém prostředí se tedy vlivem buzení o frekvenci  $\omega$  generují sekundární vlny na frekvencích  $n\omega$ , kde  $n$  je celé číslo. Při generaci druhé harmonické frekvence jsou relevantními budícími členy tyto (v případě zanedbání slabých členů vyšších řádů, např. čtvrtého, které mohou generovat rozdílové frekvence na  $2\omega$ ):

$$P_i^{2\omega} \propto \chi_{ijk}^{eee} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijk}^{eem} E_j^\omega H_k^\omega + \chi_{ijk}^{emm} H_j^\omega H_k^\omega \quad (5)$$

$$M_i^{2\omega} \propto \chi_{ijk}^{mee} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijk}^{mem} E_j^\omega H_k^\omega + \chi_{ijk}^{mmm} H_j^\omega H_k^\omega \quad (6)$$

$$Q_{ij}^{2\omega} \propto \chi_{ijkl}^{qee} E_k^\omega E_l^\omega + \chi_{ijkl}^{qem} E_k^\omega H_l^\omega + \chi_{ijkl}^{qmm} H_k^\omega H_l^\omega \quad (7)$$

Z uvedených rovnic plyne, že SHG je realizována mnoha fenomenologicky odlišnými mechanismy, které se mohou zdát jen těžko odlišitelné. Každý z členů nicméně přispívá kvantitativně odlišným způsobem, který je dán mikroskopickými detaily látkového prostředí. Ukazuje se, [1] že elektrický dipolární člen ( $\propto \mathbf{P}$ ) na pravé straně rovnice (1) bývá  $\frac{\lambda}{a}$  krát silnější než zbývající dva členy ( $\propto \mathbf{M}$ ,  $\propto \overleftrightarrow{Q}$ ). V případě viditelného záření ( $\lambda \approx 10^2$  nm) budícího pevnou látku (mřížkový parametr  $a \approx 10^{-1}$  nm) je tento rozdíl asi 3 řády. Stejně tak obvykle převažuje čistě elektrický dipolární člen  $\chi_{ijk}^{eee} E_j^\omega E_k^\omega$  nad magnetoelektrickými dipolárními členy  $\chi_{ijk}^{eem} E_j^\omega H_k^\omega$ ,  $\chi_{ijk}^{emm} H_j^\omega H_k^\omega$  a tensor  $\chi_{ijk}^{eee}$  tedy zastupuje dominantní příspěvek při SHG. To ale nemusí platit zcela obecně, jak vyplývá ze symetrických úvah.

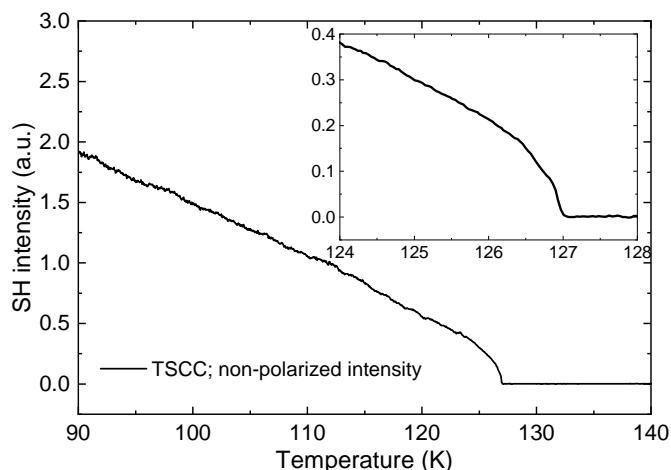


Obrázek 1: Schéma vybudované optické cesty pro SHG v konfiguraci na průchod.

Důvod, proč se technika SHG hodí pro studium fázových přechodů, tkví v kvalitativním chování všech tenzorů ve výrazech (5), (6), (7). Nulovost či nenulovost jejich složek je možné teoreticky zjistit na základě bodové magnetokrystalické grupy symetrie (jedna ze 122 Šubnikovových grup).[4] Tak například dominantní tenzor  $\chi_{ijk}^{eee}$  musí být nulový ve všech centrosymetrických grupách. V těchto případech nulovosti prvků  $\chi_{ijk}^{eee}$  může být SHG řízena jinými členy v rovnicích (5), (6), (7), které jsou v dané symetrii nenulové (v případě  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1] je to tenzor  $\chi_{ijk}^{mee} E_j^\omega E_k^\omega$ ). Přechodem z centrosymetrické do necentrosymetrické fáze se tenzor  $\chi_{ijk}^{eee}$  stává obecně nenulovým a tuto kvalitativní změnu v SHG je možno experimentálně detekovat. Přitom centrum symetrie může být narušeno jak strukturním fázovým přechodem, tak magnetickým fázovým přechodem. Vzhledem k tomu je možné tenzor  $\chi^{eee}$  rozdělit na dvě složky:  $\chi^{eee} \equiv \chi = \chi^{(i)} + \chi^{(c)}$ , kde  $\chi^{(i)}$  je složka symetrická (invariantní) vůči časové inverzi a je spojena se strukturním fázovým přechodem, kdežto  $\chi^{(c)}$  je vůči časové inverzi antisymetrická a souvisí s magnetickým fázovým přechodem.[1] Většinou platí  $\chi^{(i)} > \chi^{(c)}$ . Příspěvek  $\chi^{(c)}$  může být velikostně dokonce pouze srovnatelný s ostatními budícími členy výrazů (5), (6), (7). Např. v  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  přispívá do SHG magnetizační člen  $\chi^{mee}$ , který je pod antiferomagnetickým fázovým přechodem doplněn právě o příspěvek  $\chi^{(c)}$ . [1] Víceru zdrojových členů poté může znesnadňovat analýzu experimentálních dat.

## Popis vybudované aparatury

Uspořádání optických prvků naší měřicí soustavy je schematicky zachyceno na Obr. 1. Experimentální pozorování druhé harmonické je závislé na dostatečně intenzivním zdroji budícího elektromagnetického pole. Nelinearity v popisu chování látkového prostředí (vztahy (2), (3), (4)) jsou totiž pouze malými poruchami v jeho lineárním přiblížení. Jako zdroj byl proto použit pulzní laser Spitfire Ace od Spectra Physics s lineárně polarizovaným zářením o střední vlnové délce 800 nm, opakovací frekvencí 5 kHz a délkou pulzu 40 fs (vlivem krátkých časových pulzů není záření monochromatické, ale spojitě o šířce FWHM  $\approx 30$  nm). V první části optické cesty je svazek výkonově (atenuátor a šedé filtry) a po-

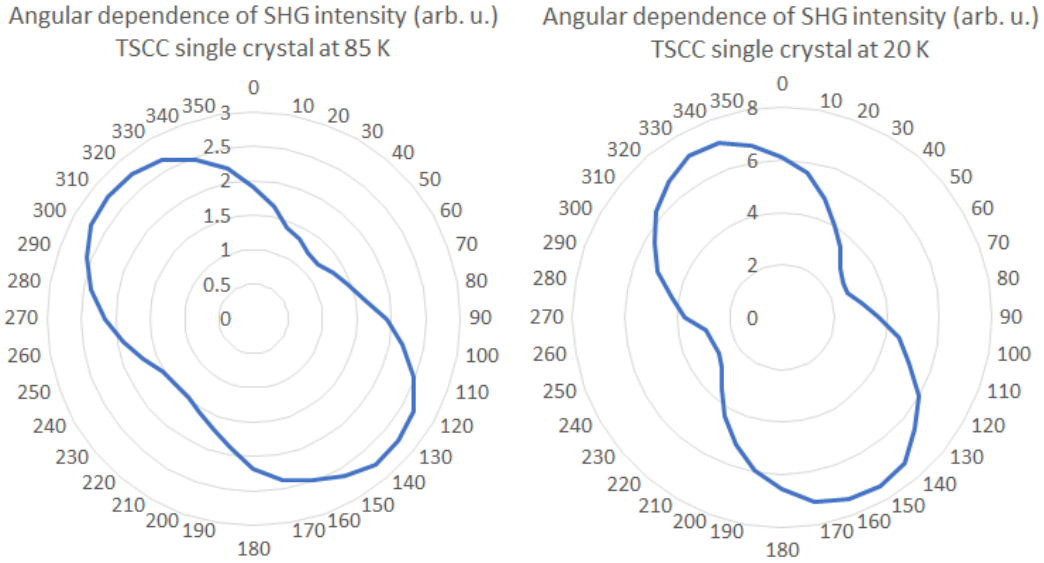


Obrázek 2: Teplotní závislost celkové (obecně polarizované) intenzity druhé harmonické generované v monokrystalu nemagnetického organického materiálu  $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$  (značen TSCC).

larizačně definován (půlvlnná destička stáječící rovinu polarizace). Následně je třeba před dopadem na vzorek odfiltrovat případnou parazitní intenzitu v oblasti druhé harmonické (vzniká na půlvlnné destičce, povrchové vrstvě dielektrických optických zrcadel, v dvojlomném atenuátoru atd.). To zajišťují tři dichroická zrcadla (na každém se ale budící svazek pro jeho větší čistotu odráží dvakrát) propustná pro modré světlo. Těsně před vzorkem je primární svazek fokusován spojnou čočkou tak, aby na vzorek dopadal s kruhovým průřezem o průměru  $\approx 2$  mm. Jeho výkon dosahuje  $\approx 0,5$  W. Vzorek samotný je umístěn v kryostatu či peci, což umožňuje regulaci teploty v intervalu 4 – 950 K, a může být měřen v konfiguraci na průchod či odraz (Obr. 1 ukazuje konfiguraci na průchod). V případě difúzního rozptylu na polykrystalických (keramických) vzorcích je za vzorkem druhá harmonická kolimována spojnou čočkou, jejíž ohnisko se nachází v místě vzorku. V oblasti za vzorkem je potřeba odfiltrovat budící svazek od vygenerované druhé harmonické. K tomuto slouží čtyři dichroická zrcadla propustná pro červenou a dva short-pass filtry. Dále je možné druhou harmonickou podrobit úhlové analýze pomocí optického polarizátoru (analyzátoru). Nakonec je druhá harmonická fokusována spojnou čočkou na lavinovou fotodiodu, jejíž signál je veden na vstup synchronního zesilovače synchronizovaného s frekvencí optického chopperu umístěného na začátku optické dráhy.

## Naměřené výsledky a diskuse

Jak už bylo řečeno, fázový přechod v pevné látce je spojen se změnou magnetokrystalické symetrie, která se následně projeví změnou vybraných elementů tenzorů generujících druhou harmonickou z nulových na nenulové. Typickým způsobem zjišťování změn těchto tenzorů je měření teplotní závislosti intenzity druhé harmonické. Nejjednodušším případem je změna symetrie z centrosymetrické na ncentrosymetrickou v nemagnetických materiálech. Tady dochází k umožnění SHG vlivem dominantního, elektrického dipolárního členu  $\chi^{(i)}$ . Měření takové teplotní závislosti v krystalu  $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$  (dále značen TSCC) shrnuje Obr. 2. Zatímco ve vysokoteplotní, centrosymetrické fázi ( $T > 127$  K) je



Obrázek 3: Závislost intenzity detekované druhé harmonické na úhlu natočení analyzátoru za vzorkem. Polarizace budícího pole byla přibližně rovnoběžná s osou  $b$  ortorombického monokrystalu TSCC, která je zároveň ferroelektrickou osou.

generace v čistě elektrické dipólové aproximaci zakázána, v nízkoteplotní fázi ( $T < 127$  K) se vlivem ztráty středu symetrie některé prvky tenzoru  $\chi^{(i)}$  stávají nenulovými.

Pokud by v nízkoteplotní fázi nastával další fázový přechod, projeví se v již existujícím signálu jako dodatečný příspěvek do intenzity. Ten však může být jen špatně pozorovatelný či zcela neprůkazný. Možným řešením při takovémto obecnějším fázovém přechodu, který nezahrnuje ztrátu středu symetrie, může být vhodná orientaci vzorku, pro kterou je SHG ve vysokoteplotní fázi nulová a v nízkoteplotní nenulová. Často je ale taková orientace vzorku nedosažitelná (se vzorkem v držáku kryostatu či pece lze manipulovat jen omezeně). Minimálně částečným řešením tohoto problému je polarizační úhlová analýza. Lineárně polarizované budící pole bude podle teorie obsažené v rovnicích (1), (5), (6), (7) generovat opět lineárně polarizovanou druhou harmonickou (toto má svá fyzikální omezení - viz následující odstavec). Natáčením polarizace budícího pole a polarizační analýzou generované druhé harmonické je opět možné získat informaci o kvalitativní změně zkoumaného tenzoru. Příkladem takové měření jsou úhlové mapy na Obr. 3. Jedná se opět o monokrystal TSCC, jako při měření na Obr. 2, ale tentokrát se zaměřením na změny v SHG pod teplotou prvního fázového přechodu ( $\approx 127$  K). Jak vidíme z naměřených dat, polarizace (maximum intenzity v úhlové závislosti) druhé harmonické je při 20 K asi o  $20^\circ$  stočena oproti měření při 85 K. Stočení polarizace by mohlo být způsobeno kvalitativní změnou některých prvků tenzoru  $\chi^{(i)}$  v důsledku dalšího fázového přechodu někde mezi 20 a 85 K. K podání jednoznačného důkazu by však bylo zapotřebí provést podrobnou sérii úhlových měření na intervalu teplot 20 – 85 K. Tenzory pro generaci druhé harmonické jsou totiž obecně teplotně závislé, a proto by bylo nutné rozlišit, zda stáčení polarizace závisí na teplotě kontinuálně nebo jde o skokový jev indikující fázový přechod.

Nakonec budiž okomentován tvar úhlových závislostí intenzit na Obr. 3. V ideálním případě lineárně polarizované druhé harmonické, by měly úhlové závislosti kopírovat tvar funkce  $\sin^2(\theta - \theta_0)$  (v radiální reprezentaci Obr. 3 by šlo o dokonalou „osmičku“). Proměnná

$\theta$  značí úhel natočení analyzátoru a parametr  $\theta_0$  úhel natočení „osmičky“ daný velikostmi prvků tenzoru SHG. Ve skutečnosti jsou ale krystaly dvojlomné, což vede k deformaci lineární polarizace na polarizaci eliptickou a to jak u budicího pole, tak u generované druhé harmonické. Navíc do deformace lineární polarizace mohou v naší aparatuře přispívat slabě dvojlomná mylarová okna kryostatu (kryostat je v současnosti primárně používán pro THz spektrální obor, kde jsou efekty tohoto dvojlomu zanedbatelné). Vlivem těchto jevů pak úhlová závislost připomíná nedokonale prokreslenou osmičku.

## Závěr

V Laboratoři THz spektroskopie Fyzikálního ústavu AV ČR byla vybudována aparatura pro měření generace druhé harmonické. Jde o techniku vhodnou k zjišťování přítomnosti fázových přechodů a to jak strukturních, tak magnetických. Postavená aparatura je vhodná pro měření vzorků monokrystalických, polykrystalických, keramických či tenkých vrstev a to jak v konfiguraci na průchod, tak i na odraz. Použití kryostatu či pece umožňuje měření v rozsahu teplot 4–950 K. Snížení magnetokrystalické symetrie při daném fázovém přechodu je možné určit z měření teplotní závislosti intenzity druhé harmonické či měřením její úhlové závislosti vzhledem k polarizaci budicího nebo generovaného záření, případně kombinací obou těchto typů měření.

Měření ilustrující uvedené principy SHG byla provedena na nemagnetickém, organickém monokrystalu TSCC. Data ukazují první fázový přechod z centrosymetrické do ne-centrosymetrické fáze u 127 K a navíc náznak dalšího fázového přechodu pod 85 K, kde se úhlová závislost polarizace druhé harmonické stáčí, což může znamenat snížení symetrie krystalu.

## Reference

- [1] M. Fiebig, et al. Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review. *J. Opt. Soc. Am. B* **22**(1): 96-118, 2005.
- [2] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, New York, 1984.
- [3] S. A. Denev, et al. Probing Ferroelectrics Using Optical Second Harmonic Generation *J. Am. Ceram. Soc.* **94**(9): 2699–2727, 2011.
- [4] R. R. Birss, et al. *Symmetry and Magnetism*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu č. SGS19/188/OHK4/3T/14 Grantové agentury Českého vysokého učení technického v Praze a Grantovou agenturou ČR, projektem č. 21-06802S.

# Description of the microstructure of the laser-cladded H13 tool steel using EBSD

Karel Trojan<sup>1</sup>, Jiří Čapek<sup>1</sup>, Václav Ocelík<sup>2</sup>, Nikolaj Ganev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Trojanova 13, 120 00 Prague 2, Czech Republic

<sup>2</sup> Department of Applied Physics, Zernike Institute for Advanced Materials, Faculty of Science and Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands  
Karel.Trojan@fjfi.cvut.cz

## Abstract

The aim of this contribution is to describe the microstructure by orientation imaging microscopy (OIM) using electron backscatter diffraction (EBSD) with scanning electron microscopy of laser cladded H13 tool steel. The objective of the research is to understand the microstructural characteristics that are one of the most important factors that influence the products behaviour, especially the fatigue life. The article also describes difficulties with the Kikuchi pattern indexing process and draws attention to errors that can be found in impacted journals.

**Key words:** laser processing; cladding; microstructure; OIM; EBSD; AISI H13 tool steel.

## Introduction

AISI H13 hot working tool steel is one of the most common die materials used in metal and casting industries. Dies suffer damage due to wear and thermo-dynamic stresses during their lifetime [1]. Therefore, various methods have been developed for their repair, which is cheaper than manufacturing new ones. A great benefit of laser cladding in this field is high productivity with minimal influence due to low heat input onto surrounding material. The lower heat input reduces the deformation of the die or the deterioration of the material properties due to tempering. Laser cladding, therefore, enables repairs without additional pre- and post-cladding thermal treatments [2]. However, when cladding multiple layers, the previous layers are thermally affected, which can significantly change their microstructure, real structure and hardness. For this reason, not only the cooling rate but also the temperature reached during the cladding of further layers affects the resulting microstructure [3]. Therefore, it is important to observe and understand the microstructural changes within the thickness of the newly formed material. This knowledge can be used to design a procedure for laser beam deposition of larger volumes.

The microstructure of one cladded H13 tool steel layer was investigated in [1] by orientation imaging microscopy (OIM) using electron backscatter diffraction (EBSD), where martensite and retained austenite were observed in the clad metal itself. Between martensitic laths, carbides, probably  $M_7C_3$ , where M are different alloying elements, were described in SEM images. No retained austenite and carbides were observed by X-ray diffraction (XRD) in the same research. Conversely, based on EBSD measurement, it was found that the clad contains retained austenite,  $Mo_2C$  carbides, and up to 23 vol. % of  $Cr_{23}C_6$  and  $Cr_7C_3$  carbides, and 26 vol. % of VC carbides, which, when converted to weight percentages, corresponds to 20.5 wt. % carbides  $Cr_{23}C_6$  and  $Cr_7C_3$ , and 19 wt. % VC, see Figure 1. Although only a small area of the clad was analysed using the EBSD method, this result does not roughly agree with the weight representation of each alloying element in the used steel, see Table 1, when according to the standard, there is only 5



wt. % of Cr in the steel. Also, in [4] more than 36 vol. % of carbides were described in one clad bead using EBSD, which again does not correspond to the chemical composition.

The main goal in our research of laser clad AISI H13 steel was to verify EBSD microstructural observations and perform a reliable phase analysis.

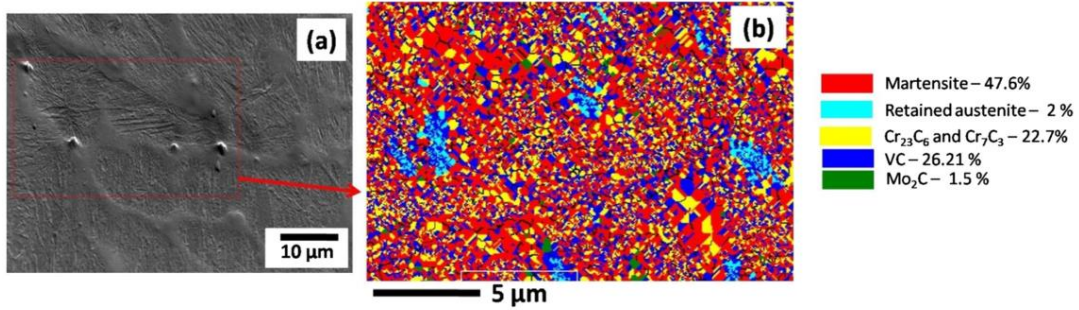


Figure 1: (a) SEM image of laser clad AISI H13 tool steel, (b) corresponding phase map obtained by OIM [1].

Table 1: Chemical composition of the AISI H13 steel according ASTM A681.

	Cr [wt. %]	Mo [wt. %]	Si [wt. %]	V [wt. %]	Mn [wt. %]	C [wt. %]
AISI H13	4.75–5.50	1.10–1.75	0.80–1.25	0.80–1.20	0.20–0.60	0.32–0.45

## Experiment

Laser cladding was carried using an *IPG 3kW Yt:YAG* fibre laser. Laser power density of 90 J/mm<sup>2</sup> was applied to form clads in multilayers, see Figure 2. A five-layer sample was formed from six and seven overlapping beads on the substrate made from AISI H11 tool steel. The axes of the beads in one layer were 2 mm apart, and the tracks in the next layer were placed to the intermediate positions of the tracks in the previous layer. The powder of the AISI H13 tool steel was used with an average particles' diameter of 94 ± 24 μm.

The OIM data were collected using a *Philips XL 30 FEG* scanning electron microscope equipped with a *TSL OIM system* based on *DigiView 3* camera. The accelerating voltage of 25 kV and 50 nm step size of scanning were used. A grain boundary is defined in the microstructure as a boundary between two neighbouring scanning points having crystallographic misorientation larger than 5°. All EBSD data were analysed with *TSL OIM Analysis 7.3* software, and only data points with confident index higher than 0.05 were used. Confidence index (CI) is based on a voting scheme during automated indexing of the diffraction pattern where it is counted as a ratio of votes for the best solution minus votes for the second-best solution divided by total possible number of votes from the detected Kikuchi bands. Certain crystallographic orientation receives a vote when observed angles between the three bands exist in the lookup table of possible angles between crystal planes triplet. Final crystal orientation is then determined for solution with the highest number of votes.

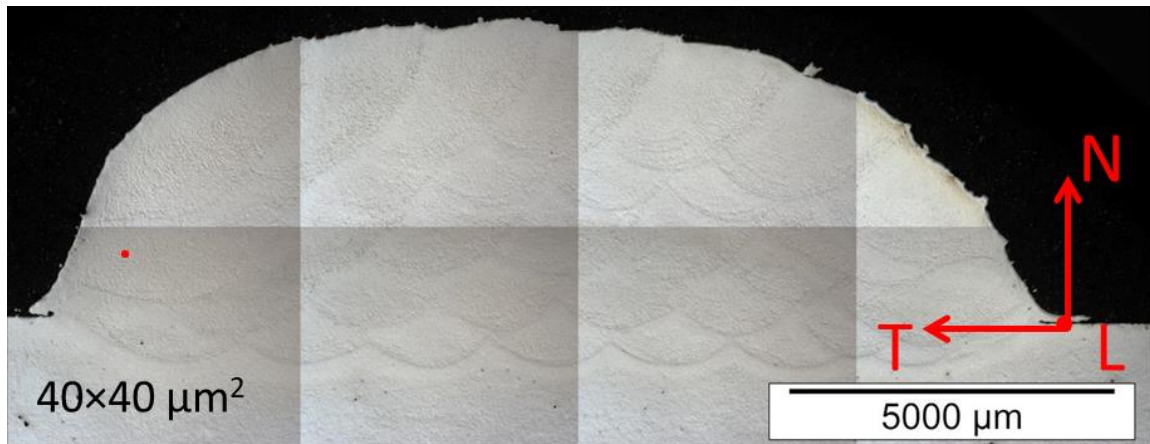


Figure 2: Optical image of the NT cross-section of the clad and area which was observed using OIM.

## Results and discussion

Figure 3 describes the phase composition in the analysed area, where 4.1 wt. % was indexed as  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (fcc structure), 3.8 wt. % as VC (fcc structure), 1.2 wt. % as retained austenite (fcc structure), and the balance is ferrite (bcc structure), see Figure 3. White areas are non-indexed points, where the algorithm failed to assign any of the preselected phases, or the point had a CI value of less than 0.05. It has to be noted that the EBSD technique is not able to directly distinguish ferrite and martensite in low carbon steels due to the low ratio of lattice parameters  $a/c$  of the tetragonal lattice of martensite. However, the weight percentage of the carbides that were indexed during the measurement is inconsistent with Table 1. Mainly vanadium carbides have been indexed three times more than the given steel composition shows. It is difficult to distinguish between phases with the cubic crystal lattice using EBSD.

Figure 4 contains a section of the previous map, in which the grain boundaries are added in black. An electron backscatter diffraction pattern with Kikuchi lines and phase orientation are shown for two adjacent points. One point identified the algorithm as ferrite with a CI of 0.582 and the other as  $\text{C}_{23}\text{C}_6$  with a CI of 0.118, although both diffraction patterns are basically identical. The width of the Kikuchi bands, which depend on the lattice parameter, was also used in the indexing. Although  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  carbide has the lattice parameter almost 4 times larger, the indexing program could not reliably distinguish between them.

For the sake of completeness, it can be stated that carbides of alloying elements were not observed using X-ray diffraction on the same cross-section. Therefore, based on this case, it is clear that it is not always possible to rely on automatic indexing and it is necessary to critically evaluate the results and compare them with each other.

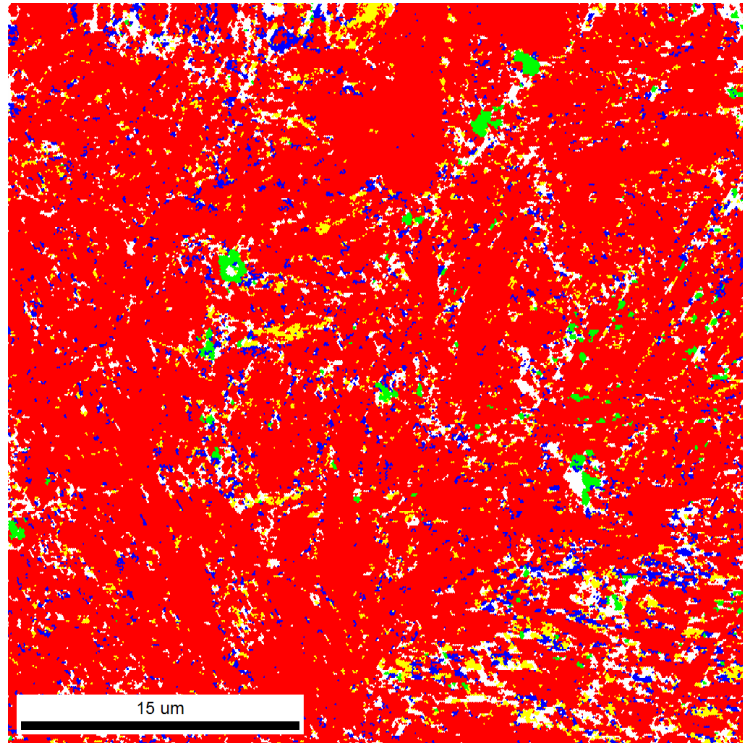


Figure 3: Phase composition map of the clad where ferrite is red, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> yellow, VC blue and austenite green.

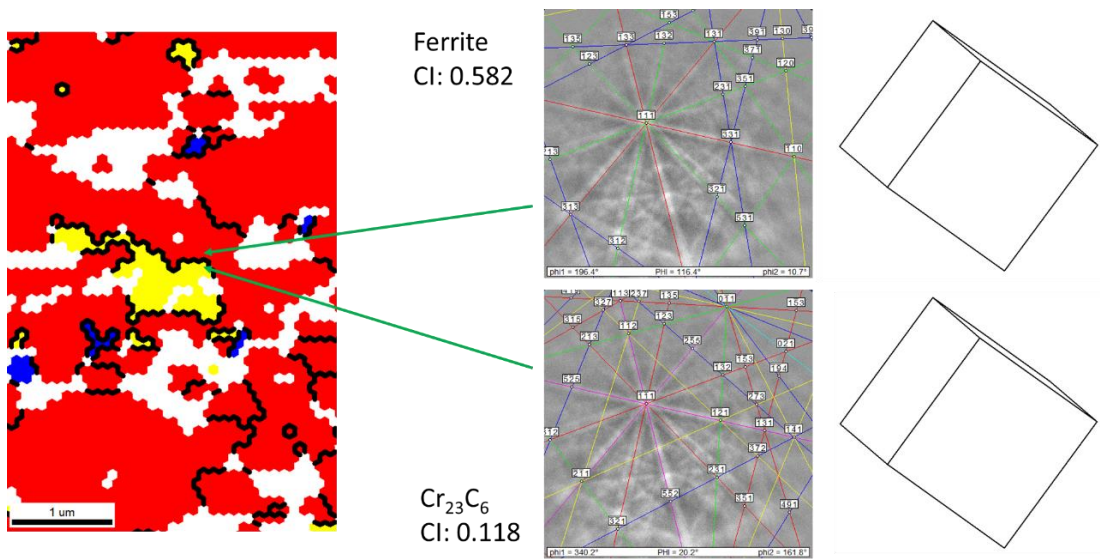


Figure 4: Detail of the phase map with obtained electron backscatter diffraction pattern and the orientation of the phase.

## Conclusions

Laser deposition of the H13 tool steel showed great application potential. The microstructure and phase composition, in which ferrite and, or martensite predominates, have been described. The paper outlined difficulties in the analysis using EBSD, where the automated program incorrectly distinguishes between phases with a cubic lattice, even though they have a different crystallographic structure. Therefore, further investigation will be needed.

## References

- [1] R. G. Telasang, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Laser Clad and Post-cladding Tempered AISI H13 Tool Steel. *Metall. Mater. Trans. A*. **46A**: 2309–2321, 2015.
- [2] M. Vedani, et al. Problems in laser repair-welding a surface-treated tool steel, *Surf. Coat. Tech.* **201**: 4518–4525, 2007.
- [3] G. Roberts, et al. Tool Steels. *Materials Park: A S M International*, 1998.
- [4] J. J. Candel, et al. Problems in laser repair cladding a surface AISI D2 heat-treated tool steel. *Welding International*. **27**: 10–17, 2013.

### Acknowledgement

Authors thanks to the project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 "Center for advanced applied science" within the Operational Program Research, Development and Education supervised by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. Measurements using the electron microscopy were supported by The University of Groningen, The Netherlands. K.T.'s work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14.

Editoři: M. Dráb, L. Kalvoda, P. Kolenko, M. Kučeráková, P. Sedlák, J. Skočdopole

Název díla: Sborník příspěvků 10. studentské vědecké konference fyziky pevných látek, Praha 2021

Vydalo České vysoké učení technické v Praze v roce 2021

Zpracovala Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00 Praha 2

Tel.: +420 22435 8621

Tisk: powerprint s.r.o.

Adresa tiskárny: Zikova 17, 160 00 Praha 6 - Dejvice.

61 stran, náklad 20 kusů

ISBN 978-80-01-06931-8