

ISBN 978-80-01-07079-6



Obsah

Predikce krystalových struktur se zapojením experimentálních dat	
M. Kočí et al.	1
Využití neuronových sítí při tvorbě silových polí v molekulární dynamice	
P. Jaroš et al.	7
Přednostní orientace laserem navažené nástrojové ocele AISI H13	
K. Trojan et al.	14
Morphological and structural changes of ceramic powders during plasma spraying	
J. Dudík et al.	17
Vliv teploty substrátu na vlastnosti tenkých YBCO vrstev připravených metodou IJD	
J. Skočdopole.....	23
Optimalizace depozičních parametrů tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů GdBCO připravených pomocí IJD	
M. Jůza.....	27
Úskalí studia zdvojitěného modulovaného martensitu Ni-Mn-Ga(-Fe)	
P. Veřtát et al.	33
Magnetocrystalline anisotropy of Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensite	
M. Rameš et al.	38
Rekonstrukce Landauovské energie feroelastického chování slitiny Ni-Fe-Ga(Co)	
K. Zoubková et al.	43
Spektroskopie s přechodovou mřížkou tenkých vrstev NiTi	
Z. Soudná	47
Upřesňování: nezbytný nástroj při studiu vazeb komplexů proteinů s ligandy	
K Špeldová et al.	52
Metal Ion Exchange in Zn-Dependent S1 Nuclease: Effect on the Structure	
J. Hrubý et al.	57
Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem	
K. Synek.....	62
Effect of molecular structure on liquid crystalline behaviour for chiral lactic acid derivatives	
S. Mironov et al.	69
Numerical Study on Thermally Induced Birefringence in Yb:YAG Laser Rod: Power Output Optimisation	
D. Jochcová et al.	76
Vývoj substrátů pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS)	
K. Kouba	82
$K(1-x)LixTaO_3$ - krystal s neobvyklou dynamikou feroelektrického fázového přechodu	
D. Repček et al.	87
Ga vacancies in GaN: challenge for theorists and experimentalists	
F. Hájek et al.	93
Thin films of CsPbBr ₃ nanocrystals on scintillating wafers	
J. Král et al.	99

Vážený a milý Čtenáři.

Do rukou se ti dostává sborník studentských příspěvků prezentovaných na jedenácté Studentské vědecké konferenci (SVK) fyziky pevných látek a materiálů. Konference se konala v termínu 12. – 14. září 2022 pod tradiční pořadatelskou záštitou Katedry inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze (FJFI ČVUT) a zahájila tak druhou dekádu těchto úspěšných studentských odborných setkání organizovaných s laskavou podporou SVK grantu Studentského grantového systému (SGS) ČVUT, kterému bych chtěl touto cestou poděkovat.

I když epidemická situace polevila, opět bylo, podobně jako loni, namísto dříve tradiční „výjezdní“ lokality zvoleno jako místo konání příjemné prostředí sálu východní věže budovy FJFI ČVUT v Trojanově ulici. Forma účasti a prezentace byla nastavena jako „hybridní“, tj. umožňující jak presenční, tak on-line příspěvky. Tento formát se patrně stane pro příští léta normou.

Na konferenci bylo, shodně s loňským rokem, presentováno celkem 32 příspěvků, z toho 21 studentských a 11 lektorských přednesených pracovníky fakulty a zvanými externími hosty. Témata presentovaných studentských příspěvků zahrnují řadu oblastí současné materiálové vědy, fyziky pevných látek, aplokované optiky, plasmoniky, nanovědy, fyzikální elektroniky, fyziky biomakromolekul a kvantových technologií. Vybrané příspěvky, které byly autory v termínu podány a vyhověly požadavkům recenzního řízení, tvoří obsah tohoto sborníku, jehož četbu Ti milý Čtenáři vřele doporučuji.

Jako každoročně končím úvodní slovo poděkováním. Děkuji svým kolegům z organizačního výboru – tajemnici Monice Kučerákové, členům Martinu Drábovi, Petrovi Kolenkovi, Jakubovi Skočdopolemu a Kristýně Zoubkové, neformálním spolupracovníkům (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 příspěvky, kterými svým kolegům představili zajímavé výsledky své tvůrčí vědecké práce.

Hodně invence a mnoho badatelských úspěchů do dalších let!

Za kolektiv organizátorů

Ladislav Kalvoda, vedoucí KIPL FJFI ČVUT v Praze

Predikce krystalových struktur se zapojením experimentálních dat

Milan Kočí¹, Jan Drahokoupil¹

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

Abstrakt

V této práci se věnujeme studiu energetických ploch potenciálních krystalických struktur a algoritmu „Optimalizace hejnem částic“. Pro daný problém, optimalizace souřadnic paracetamolu ve známé základní buňce, je pro tento algoritmus navržen optimální počet částic. Je zde ukázáno, že i nekvalitní prášková difrakční data v kombinaci s energetickým predikováním potenciálních struktur mohou vést k vyřešení krystalické struktury dané látky.

Klíčová slova: Predikce krystalových částic; Optimalizace hejnem částic; Prášková rentgenová difrakce.

Úvod

Predikování krystalických struktur na základě energetického hodnocení neslouží jenom k nalezení jediné „správné“ krystalické struktury, ale umožňuje nalézt řadu potenciálních kandidátů struktury, které mohou být, za určitých podmínek (teplota, tlak, proces vzniku), také stabilní. Samotné výpočty energie mohou být časově náročné nebo nemusí být dost přesné na to, aby určily výhodnost konkrétní struktury, proto mohou být do výpočtů započítávána také naměřená experimentální data.

Často používanými experimentálními daty jsou data ssNMR (pevnolátková nukleární magnetická rezonance). Výsledky ssNMR mohou být informace o počtu nezávislých molekul v základní buňce, konformacích molekul, tautomerech molekul a o chemickém chování vazeb molekul, které mohou zmenšit prohledávaný fázový prostor, a tak urychlit dobu hledání krystalické struktury látky [1].

Dalšími experimentálními daty, které se používají v kombinaci s predikcí krystalových struktur, jsou prášková rentgenová difrakční data (PXRD data). V [2] byla navržena metoda FFPASS, ve které se krystalová struktura hledá pomocí genetického algoritmu, kde se místo uvažování absolutních hodnot míry shody a energie počítá pouze s pořadími struktur v generaci. Prášková rentgenová difrakční data propojená s energií vedou také k relativnímu prohloubení globálního minima společné funkce, toto minimum by mělo jít snáze nalézt [3].

Výsledkem predikce krystalových struktur je seznam krystalových struktur seřazený podle jejich klesající energie. Experimentální data lze použít na výběr konkrétní struktury z tohoto seznamu. V práci [4] autoři použili naměřená data ssNMR na identifikaci správného polymorfu látky ze seznamu predikovaných struktur.

V této práci rozvíjíme metodiku predikce krystalových struktur. Jsou zde validovány predikované struktury z [5] pomocí PXRD dat a je zde optimalizován algoritmus optimalizace hejnem částic, který se používá pro urychlení hledání krystalových struktur.

Teorie & Počítačové nastavení

Úkolem predikce krystalových struktur je předpovědět ze znalosti modelu struktury látky možné krystalové struktury, ve kterých se látka může nacházet. Nejprve je potřeba vygenerovat si kandidáty krystalových struktur látky, tj. určit prostorovou grupu, parametry mřížky a rozložení a orientaci částic v základní buňce. Následuje optimalizace kandidátů, při které jsou hledány struktury s minimální hodnotou energie. V tomto kroku se používají různé algoritmy globální optimalizace, které urychlují hledání minim energie. Tato optimalizace se může opakovat víckrát, z důvodu získání přesnějších výsledků. Před uveřejněním seznamu struktur je potřeba provést závěrečnou lokální optimalizaci struktur, aby výsledná struktura měla opravdu minimální hodnotu energie.

Algoritmem, požívaným v této práci, je optimalizace hejnem částic (PSO). V tomto algoritmu myšlené hejno částic prochází fázovým prostorem určeným optimalizovanými stupni volnosti krystalové struktury, vzájemně se ovlivňuje a hledá strukturu s minimální hodnotou energie. Každá částice j je definovaná svou polohou \vec{x}_j a rychlostí \vec{v}_j , které se vyvíjí podle

$$\vec{v}_j(t+1) = w\vec{v}_j(t) + \alpha \cdot (\vec{m}_j(t) - \vec{x}_j(t)) + \alpha \cdot (\vec{M}(t) - \vec{x}_j(t)), \quad (1)$$

$$\vec{x}_j(t+1) = \vec{x}_j(t) + \vec{v}_j(t+1), \quad (2)$$

kde t je časový krok, w je parametr, který určuje závislost následující rychlosti na současné rychlosti, α je parametr udávající závislost na polohách předchozích nejlepších hodnot, \vec{m}_j je poloha nejlepší hodnoty nalezené částicí j a \vec{M} je poloha nejlepší hodnoty nalezené všemi částicemi.

Výpočty energie byly prováděny pomocí programu Materials Studio modulem na výpočet energie molekulární mechanikou Forcite s nastavením: silové pole COMPASS, kvalita výpočtů Ultra-fine – odpovídá konvergenci Ewaldovy sumace 10^{-5} kcal·mol⁻¹ a omezení sumace ne vazebných energií 18,5 Å.

Výpočty R_{wp} byly prováděny pomocí programu Materials Studio modulem Reflex Rietveldovou metodou za podmínek: rozsah difrakčního záznamu 5° až 45° 2θ ; krok difrakčního záznamu 0,015° 2θ ; Braggova-Brentanova geometrie; zero-shift 0,013; profilové funkce Pseudo-Voightovy; profilové parametry $U = 0,02192$; $V = -0,01152$; $W = 0,00788$; $N_A = 0,1615$; $N_B = -0,00075$.

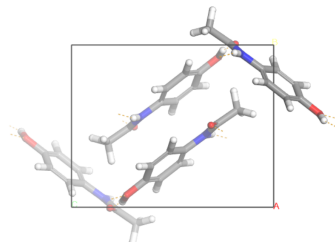
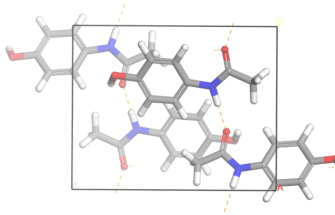
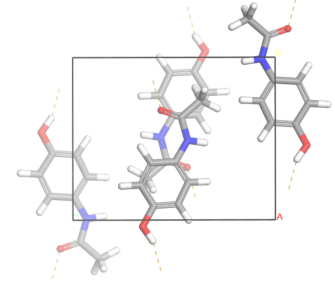
Výsledky a diskuze

Ověření správnosti predikovaných struktur

V práci [5] byla provedena predikce krystalové struktury paracetamolu [6]. Výsledkem byl seznam tří struktur, které mohli odpovídat reálné krystalové struktuře paracetamolu. Vypočítali jsme hodnotu faktoru R_{wp} pro strukturu nasimulovanou ze struktury [6] a predikované struktury. Výpočty potvrdili, že struktura s nejnižší hodnotou energie ze seznamu predikovaných struktur má také nejnižší hodnotu R_{wp} .

V další fázi jsme ověřili, že by tato validace predikovaných struktur fungovala i pro případ nanokrystalického rozšiřování difrakčních linií. Opět jsme počítali hodnotu faktoru R_{wp} , tentokrát jsme ovšem započítávali příspěvek velikosti krystalitů prášku. Velikost krystalitů byla 5 nm. Výpočty opět potvrdili, že struktura s nejnižší hodnotou energie má

Tabulka 1: Predikované struktury z práce [5] a jejich ohodnocení pomocí měř shod práškových difrakčních záznamů

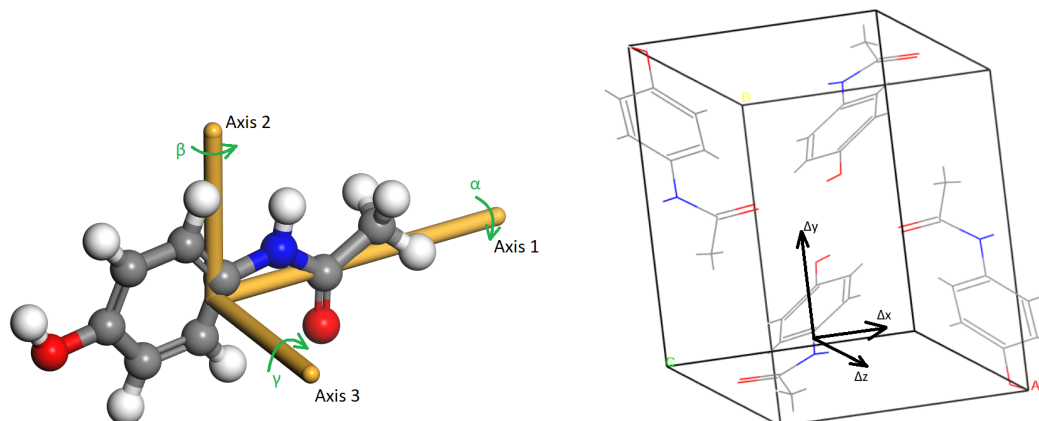
	Struktura	Energie [eV/atom]	R_{wp}^{ideal}	R_{wp}^{broad}
1.		-126,509	12,8	5,1
2.		-126,495	90,5	20,5
3.		-126,495	93,5	23,1

nejnižší hodnotu R_{wp} . V tabulce 1 jsou predikované struktury a k nim přiřazené hodnoty R_{wp} , kde R_{wp}^{ideal} odpovídá výpočtům bez započítání rozšiřování difrakčních linií a R_{wp}^{broad} odpovídá výpočtům se započtením rozšiřování difrakčních linií.

Trendy funkcí *Energie* a R_{wp}

Závislost funkcí *Energie* a R_{wp} na stupních volnosti krystalové struktury může být komplexní. Pro zjednodušení a získání představy o jejich trendech jsme vynesli jejich dvou-dimenzionální mapy. Jako stupně volnosti jsme brali vychýlení molekuly z rovnovážné polohy Δx , Δy a pootočení molekuly kolem vlastní osy, značíme γ . Na obrázku 1 jsou nakresleny stupně volnosti molekuly paracetamolu v krystalové struktuře.

Výsledkem jsou dvou-dimenzionální mapy, viz obrázky 2 a 3. Na funkci *Energie* je značný rozdíl mezi rotací molekuly a jejím posunem – zatímco při pohybu ve směru Δx se hodnota *Energie* mění minimálně, při rotaci molekuly o γ dochází k velkým změnám hodnot. Dále jsou hodnoty *Energie* uvedeny v logaritmickém měřítku z důvodu, že pro různé body mapy se hodnoty liší v řádech až 10^{18} kcal/mol. V lineárním zobrazení by byly



Obrázek 1: Rotační (vlevo) a translační stupně volnosti (vpravo)

změny hodnot *Energie* nerozlišitelné.

Funkce R_{wp} má dvě hluboká minima. Hlubší z nich odpovídá globálnímu minimu funkce a leží v rozích grafů. Druhé hluboké minimum odpovídá rotaci molekuly o 180° úhlu γ . Při translaci molekuly z minima funkce dochází ke zmenšování hloubky minim.

Optimalizace počtu částic algoritmu optimalizace hejnem částic (PSO)

Provedli jsme systematickou analýzu hodnot minim funkce R_{wp} , které našel algoritmus PSO, v závislosti na parametru počtu částic. Spustili jsme PSO pro počet částic N roven 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024, 2048, 4096 a 10000, omezili jsme počet výpočtů hodnoty funkce na $\lceil 10000 : N \rceil \cdot N$. Algoritmus jsme spustili desetkrát, abychom získali statistický výsledek.

V grafu 4 jsou průměrné nalezené hodnoty funkce. Je patrné, že závislost hodnoty minima na počtu částic má své minimum. Toto minimum jsme získali proložení hodnot funkcí

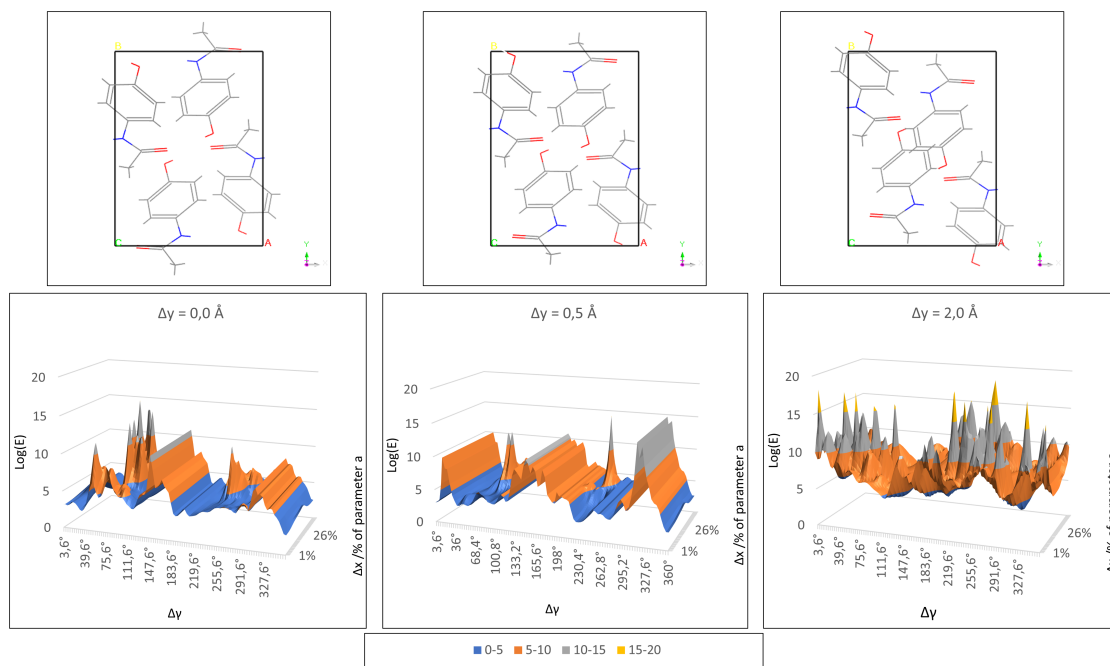
$$y(N) = D_e \left[\left(1 - e^{-a(N-N_0)} \right)^2 + 1 \right], \quad (3)$$

kde N je počet částic, D_e a a jsou parametry a N_0 je minimální hodnota počtu částic. Jako optimální nám vyšla hodnota $N=196$.

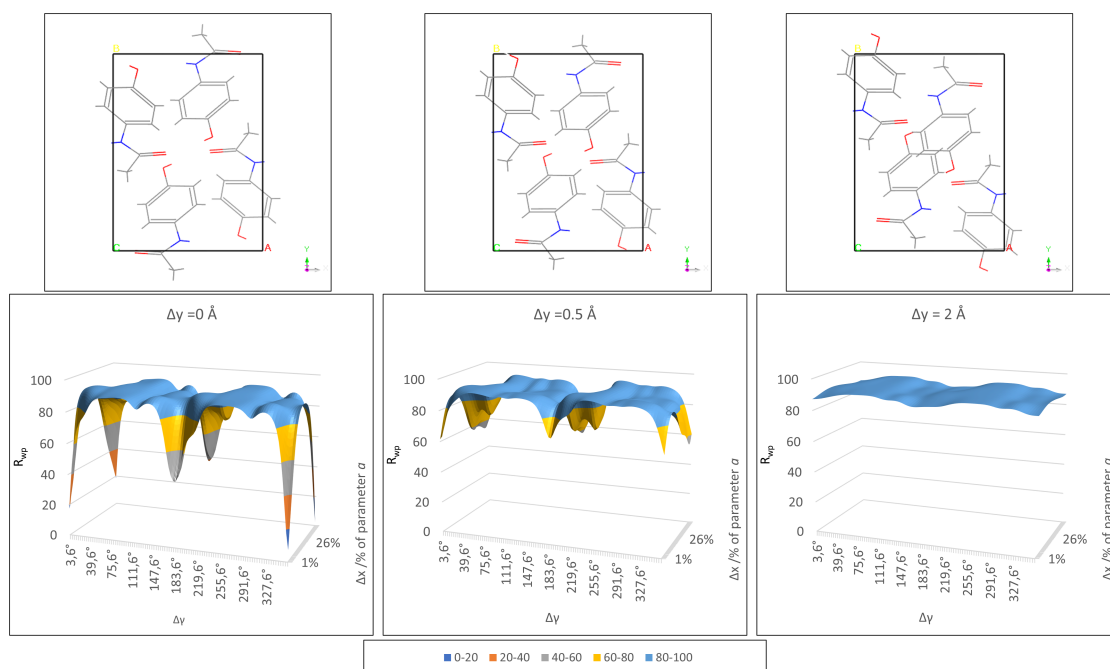
Nalezená optimální hodnota $N=196$ je vhodná pro tento systém, její využití pro jiné systémy by mohlo být otázkou do dalších výzkumů. Domníváme se, že přesná hodnota $N=196$ není příliš podstatná, ale důležité je, že by počet částic měl být v řádu nižších stovek, toto se domníváme z důvodu, že minimum hodnot je relativně široké a zaujímá oblast okolo nižších stovek počtu částic.

Závěr

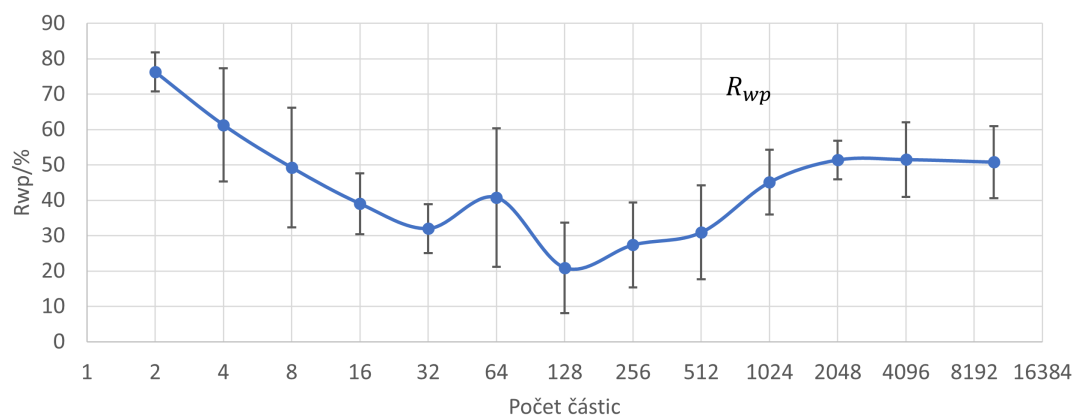
Ověřili jsme, že lze použít prášková rentgenová difrakční data na výběr krystalové struktury. Kvalitní data dosahovala lepších výsledků, ale použití dat s širokými difrakčními liniemi bylo také úspěšné. Získané trendy funkcí *Energie* a R_{wp} lze využít ke zrychlení predikce krystalových struktur. Dalšího vylepšení lze dosáhnout nastavením vhodných hodnot para-



Obrázek 2: Závislost *Energie* na stupních volnosti molekuly paracetamolu



Obrázek 3: Závislost R_{wp} na stupních volnosti molekuly paracetamolu



Obrázek 4: Závislost průměrné hodnoty nalezených minim na změnách nastavení parametru počtu částic algoritmu PSO

metrů optimalizačního algoritmu, jako se nám povedlo nastavením počtu částic algoritmu PSO na nízké stovky.

Reference

- [1] F. Bravetti et al. Solid-State NMR-Driven Crystal Structure Prediction of Molecular Crystals: The Case of Mebendazole. *Chemistry – A European Journal* **28**(6): e202103589, 2022.
- [2] B. Meredig, C. Wolverton. hybrid computational–experimental approach for automated crystal structure solution. *Nature Materials* **12** (2): 123-127, 2013.
- [3] Tsujimoto et al. Search for common minima in joint optimization of multiple cost functions. *Computer Physics Communications* **241**: 92-97, 2019.
- [4] G. A. Valdivia-Berroeta, K. Sarpal, N. C. Gonnella. OPTICS: Operant Probability Theory in Crystal Solutions, Application of ssNMR, and Probability Theory in Polymorph Identification. *Crystal Growth and Design* **21** (10): 5904-5913, 2021.
- [5] M. Kočí. Predikce krystalových struktur. *Bakalářská práce*. FJFI, ČVUT, Praha, 2021.
- [6] G. Nichols, C. S. Frampton. Physicochemical Characterization of the Orthorhombic Polymorph of Paracetamol Crystallized from Solution. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **87** (6): 684-693, 1998.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Využití neuronových sítí při tvorbě silových polí v molekulární dynamice

Petr Jaroš¹, Ladislav Kalvoda¹

¹Katedra Inženýrství pevných látek, Fakulta Jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení v Praze
jarospe7@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Kvalita predikce potenciálu je v molekulární dynamice zcela určující pro věrohodnost vytvořených simulací. Současné přístupy tvorby potenciálů vychází z mnoha aproximací, které mohou zavádět do výpočtu nežádoucí chyby. Jedním z možných přístupů, jak tyto chyby vyloučit, je tvorba potenciálu pomocí neuronových sítí. V této práci se budeme zabývat tvorbou potenciálu založeného na principu neuronových sítí a následným použitím vytvořeného potenciálu pro určení teploty tání křemíku, kterou jsme pomocí hysterezní metody určili na 1285.8 K.

Klíčová slova: Neuronové sítě, Molekulární dynamika, Teplota tání, Křemík

Úvod

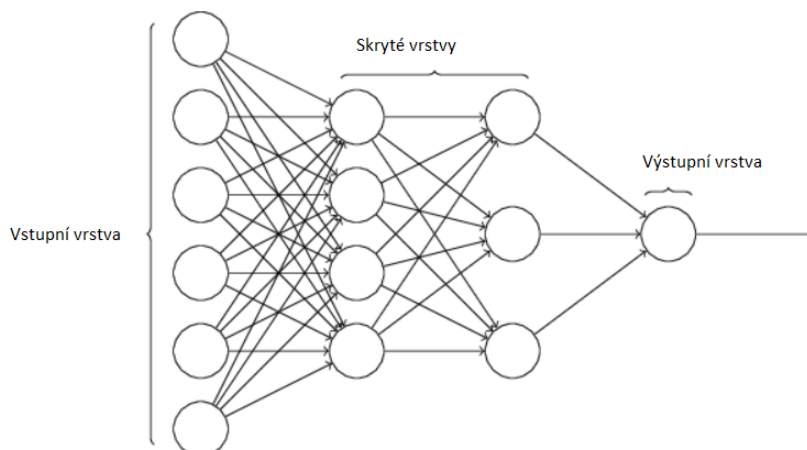
V současné době jsou využívány dva hlavní směry v simulacích pevných látek. Molekulární dynamika nabízí možnost simulovat systémy obsahující až statisíce atomů během stovek nanosekund. Možnost simulovat takto velké systémy v poměrně dlouhých časových intervalech je ovšem vykoupena značnou nepřesností v určování silových interakcí mezi atomy. Interakce jsou nejčastěji určeny přes analytické funkce, které obsahují mnoho parametrů, pomocí kterých se snažíme interakce co nejlépe odhadnout. Pomocí této aproximace jsme schopni dosáhnout dobrých výsledků, nicméně obecnost určených parametrů a vytvořené analytické funkce je značně omezená a její použití při jiných simulacích může vést k nepřesným výsledkům.

Druhým způsobem jak simulovat systémy atomů či molekul je pomocí takzvaných *ab-initio* metod. Tyto metody jsou založené na řešení Schrödingerovy rovnice pro mnohačasticové systémy. *Ab-initio* metody nám nabízí možnost velmi přesného určení energie systému v základním stavu a meziatomových interakcí, nicméně velikost simulovaných systémů je omezená na stovky atomů a simulace časového vývoje je výpočetně náročná.

Metody strojového učení jsou čím dál častěji součástí běžného výzkumu a nabízí nám možnosti jak efektivně a přesně analyzovat data či predikovat výsledky. V této práci se budeme zabývat použitím neuronových sítí při tvorbě potenciálů určujících meziatomové interakce v molekulární dynamice, tedy pokusíme se pomocí metod strojového učení skloubit přesnost *ab-initio* metod a simulačních možností molekulární dynamiky. Metoda je založena na pracích J. Behlera představených v [1, 2, 3]. Pomocí této metody jsme vytvořili potenciál pro monoatomární křemík. Vytvořený potenciál byl následně použit při určení bodu tání křemíku při atmosférickém tlaku.

Neuronové sítě v molekulární dynamice

Neuronové sítě jsou komplexní systémy, které se svou konstrukcí snaží napodobit princip synapsí mezi neurony v mozku. Neuronová síť se skládá z vrstev, kde každá vrstva obsahuje určitý počet neuronů. Každá neuronová síť má vstupní vrstvu, kterou následují vrstvy skryté a po vrstvách skrytých následuje výstupní vrstva. Neurony mezi sousedními vrstvami jsou propojeny každý s každým.



Obrázek 1: Obecná konstrukce neuronové sítě, obsahující vstupní vrstvu, vrstvy skryté a vrstvu výstupní. Prázdná kolečka představují neurony a šipky mezi neurony značí jejich propojení.

Ono propojení mezi neurony probíhá pomocí lineární funkce

$$y = wx + b \quad (1)$$

kde w se nazývá váha, b se nazývá *bias* a x představuje vstupní, respektive výstupní hodnotu z vrstvy. Váhy jsou určeny pro každé spojení mezi neurony sousedních vrstev a jeho hodnota ovlivňuje důležitost spojení při predikci, zatímco *bias* je stejný pro celou vrstvu a slouží jako měřítko vlivu celé vrstvy na výslednou predikci. Pod neuronem si můžeme představit takzvanou aktivační funkci, která je spojitá a tím nám zajišťuje to, že malou změnou váhy nebo *biasu* dokážeme získat malou změnu výstupní hodnoty z neuronové sítě.

Pod samotným procesem učení si můžeme představit proces, kdy načteme do vstupní vrstvy data z takzvaného datasetu, tato data projdou skrz síť a na výstupní vrstvě dostaneme určitou hodnotu, kterou porovnáme s hodnotou, kterou jsme chtěli dostat. Hodnoty vah a *biasů* se snažíme nastavit tak, aby rozdíl mezi výsledkem ze sítě a požadovaným výsledkem byl co nejmenší. Jeden cyklus kdy načteme hodnotu z datasetu, vyhodnotíme síť a upravíme parametry vah a *biasů* s ohledem na minimalizaci rozdílu nazýváme epochou. Více informací o principech a metodách učení lze najít například v [4].

Neuronové sítě, které se používají v molekulární dynamice mají dvě úpravy. Jedna spočívá v správném popisu okolí, jelikož neuronové sítě z principu jejich konstrukce nezaručují invariantnost vůči translaci, rotaci či prohození dvou stejných atomů. Tento problém se překonal pomocí takzvaných symetrických funkcí, které jednoznačně definují

okolí atomů a zároveň splňují podmínky invariantnosti. Více informací o symetrických funkcích lze najít například v [6]. Další úprava spočívá v zajištění obecnosti modelu v souvislosti s počtem částic v simulovaném systému. Pokud bychom pro konkrétní systém používali pouze jednu neuronovou síť, dokázali bychom predikovat jen a pouze pro tento systém. Změna velikosti systému by vedla k tomu, že bychom museli definovat novou síť a celý proces opakovat. Proto J. Behler přišel v [1] s úpravou, kdy se pro každý atom systému vyhodnocujeme neuronová síť zvlášť. Tedy během simulace nejprve popíšeme pro každý atom systému jeho okolí pomocí symetrických funkcí, tyto symetrické funkce následně tvoří vstupní hodnoty ve vstupní vrstvě neuronové sítě a finální síť určí energie a působící síly na atom vzhledem k jeho okolí.

Vlastnosti vytvořeného potenciálu

Výše zmíněný přístup jsme aplikovali na systém křemíku. Nejprve jsme vytvořili 1098 různých deformovaných struktur základní buňky křemíku v FCC diamantové struktuře, včetně izolovaného atomu křemíku. Tyto struktury byly vytvořeny pomocí programu VESTA [10]. Tyto struktury nám posloužili jako vstupní data pro program VASP [7], který je založený na *Density functional theory* (DFT). Pomocí programu VASP jsme vypočítali působící síly a energie struktur v základním stavu. Tímto způsobem jsme vytvořili dataset pro naši neuronovou síť. Neuronovou síť jsme vytvořili pomocí balíku n2p2 [5], který zároveň zajišťuje implementaci naučené neuronové sítě do molekulární dynamiky. Pro popis okolí byly použity tři druhy symetrických funkcí

$$G_i^2 = \sum_j e^{\eta(R_{ij}-R_s)^2} f_c(R_{ij}) \quad (2)$$

$$G_i^4 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i} (1 + \lambda \cos(\Theta_{ijk}))^\zeta e^{-\eta((R_{ij}-R_s)^2 + (R_{ik}-R_s)^2 + (R_{jk}-R_s)^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) f_c(R_{jk}) \quad (3)$$

$$G_i^5 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i} (1 + \lambda \cos(\Theta_{ijk}))^\zeta e^{-\eta((R_{ij}-R_s)^2 + (R_{ik}-R_s)^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) \quad (4)$$

Všechny funkce měly nastaveny stejný cutoff $R_c = 6.0$. Pro funkci G^2 jsme volili hodnotu $\eta = 2.0$ a parametr R_s nabýval hodnot 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0. Parametr Θ_{ijk} určuje úhel mezi třemi atomy. Parametry funkcí G^4 a G^5 jsme volili shodně, hodnoty jsou zobrazeny v Tabulce 1. Velikost okolí byla určena pomocí takzvané *cutoff* funkce, která byla definovaná jako

$$f_c(R_{ij}) = 0.5 \left(\cos \left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c} \right) + 1 \right) \quad R_{ij} \leq R_c \quad (5)$$

$$f_c(R_{ij}) = 0 \quad R_{ij} > R_c \quad (6)$$

Takto nadefinované funkce nám tvořily vstupní vrstvu naší sítě, která nadále měla dvě skryté vrstvy, každá po dvou neuronech. Aktivační funkce na neuronech měla tvar hyperbolického tangentu a v poslední vrstvě byla volena lineární aktivační funkce $f(x) = x$. Velikost sítě byla nastavena s ohledem na poměrně malý dataset.

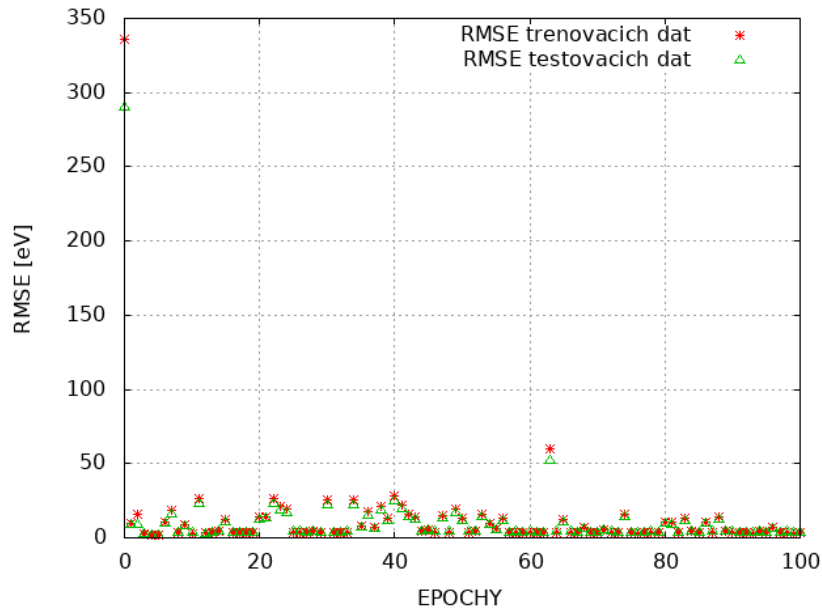
Tabulka 1: Hodnoty parametrů použitých pro symetrické funkce G^4 a G^5 . Parametr R_s je roven nule.

η	λ	ζ	η	λ	ζ
0.2222	-1.0	1.0	0.04082	-1.0	6.0
0.2222	1.0	1.0	0.04082	1.0	6.0
0.2222	-1.0	6.0	0.01653	-1.0	1.0
0.2222	1.0	6.0	0.01653	1.0	1.0
0.04082	-1.0	1.0	0.01653	-1.0	6.0
0.04082	1.0	1.0	0.01653	1.0	6.0

Jako parametr, který budeme minimalizovat, jsme zvolili takzvaný *root mean squared error* (RMSE), který je obecně určen jako

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \hat{x}_i)^2}{N}} \quad (7)$$

kde N je počet vstupů, x_i je skutečná hodnota a \hat{x}_i je hodnota určená modelem. Síť byla trénovaná 100 epoch. Průběh chyby v závislosti na epochách je zobrazen na Obrázku 2.



Obrázek 2: Graf závislosti chyby RMSE při predikci energie zadané struktury v závislosti na počtu epoch při trénování sítě.

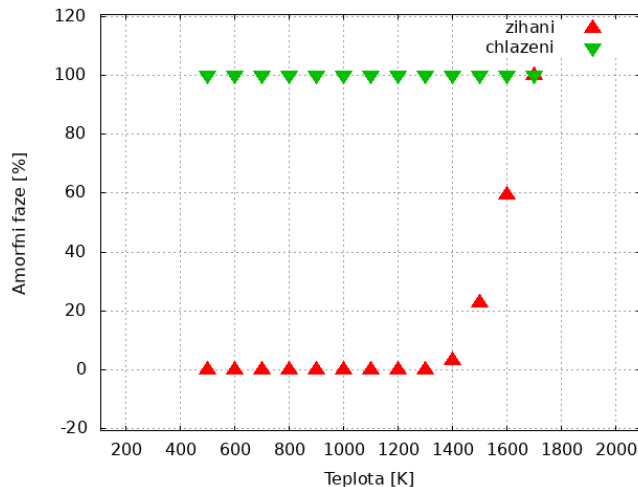
Pro simulace v molekulární dynamice jsme použili hodnoty parametrů z 93 epochy, kde jsme dosáhli chyby na trénovacích datech 2.63 eV a na datech testovacích 3.15 eV. Testovacími daty rozumíme, pro neuronovou síť, zcela neznámá data, v našem případě struktury základní buňky křemíku. Testovací dataset byl tvořen desíti procenty celkového počtu vytvořených struktur, struktury byly vybrány náhodně.

Simulace tání křemíku

Vytvořený potenciál jsme se rozhodli otestovat při simulaci tání křemíku a pomocí simulace určit teplotu tání. Teplotu tání jsme určili pomocí hysterezní metody, která je založená na pozorování poměru struktury materiálu vůči amorfní fázi v simulovaném systému. Systém se nejprve ohřeje a následně se zchladí. Při simulaci určíme teplotu T^+ , která určuje rozpad struktury při ohřívání a teplotu T^- , která určuje teplotu, kdy se struktura plně obnovila při ochlazování. Teplota tání je potom určena jako

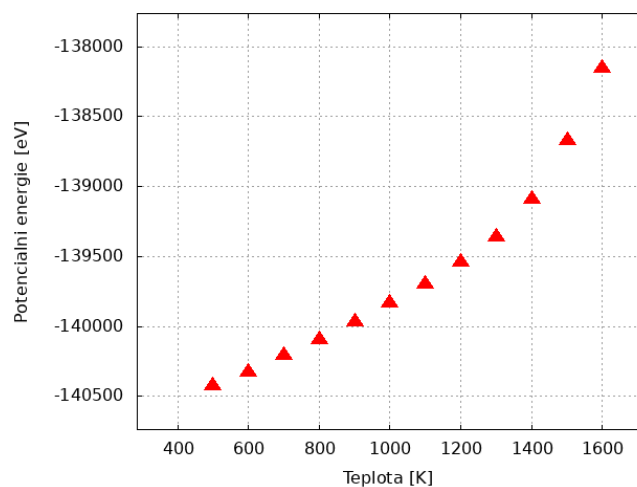
$$T_m = T^+ + T^- - \sqrt{T^+ T^-} \quad (8)$$

Simulace molekulární dynamiky probíhala v programu LAMMPS [8] s pomocí balíku n2p2, který zajišťoval implementaci neuronových sítí. Simulace probíhala v izotermicko-izobarickém souboru, který byl zajištěn Noose-Hooverovým barostatem. Jeden iterační krok byl volen na jednu femtosekundu. Simulovaný box měl periodické okrajové podmínky. Systém obsahoval 8000 atomů křemíku v FCC diamantové struktuře o mřížkovém parametru 5.43 Å. Rychlost ohřívání i chlazení byla 100 K na 1500 časových kroků. Počáteční teplota byla 500 K a konečná teplota byla 1700 K. Podíl amorfní fáze ku fázi obsahující diamantovou strukturu je zobrazen na Obrázku 3, za T^+ jsme volili 1700 K. Tento podíl byl určen pomocí vizualizačního programu Ovito [9]. Je vidět, že při chlazení se nám nepovedlo obnovit strukturu, což vůči velmi krátké simulační době je očekávaný výsledek. Abychom mohli použít hysterezní metodu, přistoupili jsme k aproximaci a volili jsme za $T^- = 300$ K, jelikož víme, že při 300 K byla struktura při simulacích stabilní.



Obrázek 3: Hysterezní smyčka při simulaci v NPT souboru. Graf zobrazuje poměr amorfni fáze v simulovaném systému v závislosti na teplotě.

Pomocí vzorce (8) jsem určili teplotu tání jako $T_t = 1285.8$ K. Z obrázku 3 je také vidět, že v intervalu od 1300 K do 1700 K probíhá prudký nárůst amorfni fáze, kdežto při nižších teplotách je struktura držena. Tomuto prudkému nárůstu také odpovídá vývoj závislosti potenciální energie na teplotě při ohřívání na Obrázku 4.



Obrázek 4: Celková potenciální energie systému při ohřevu z 500 K do 1600 K.

Závěr

Podarilo se nám aplikovat metodu neuronových sítí do molekulární dynamiky, kde jsme následně provedli simulaci v programu LAMMPS pomocí balíku n2p2. Použitá neuronová síť predikovala energii okolí atomů s přesností 3.15 eV. Tato chyba je větší, ale odráží poměrně malý dataset a tím i malou síť, která obsahovala dvě skryté vrstvy, každá po dvou neuronech. Vzhledem k rychlému ohřívání i chlazení jsme teplotu tání určili pomocí hysterezní metody jako $T_t = 1285.8$ K což se řádově shoduje s experimentální hodnotou 1687 K.

Reference

- [1] Behler, J., Parrinello, M. (2007). Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical Review Letters*, 98(14), 1–4.
- [2] Behler, J. (2011). Neural network potential-energy surfaces in chemistry: A tool for large-scale simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(40), 17930–17955.
- [3] Behler, J. (2015). Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(16), 1032–1050.
- [4] Ian Goodfellow, Yoshua Bengio, Aaron Courville. (2016) *Deep Learning*. MIT press, <http://www.deeplearningbook.org>
- [5] Singraber, A., Behler, J., Dellago, C. (2019). Library-Based LAMMPS Implementation of High-Dimensional Neural Network Potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 1827–1840.
- [6] Behler, J. (2011). Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials. *Journal of Chemical Physics*, 134(7).
- [7] VASP. 2022. <https://www.vasp.at/>
- [8] Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS). 2021. <https://lammps.sandia.gov/>

- [9] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010), 015012
- [10] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Přednostní orientace laserem navařené nástrojové ocele AISI H13

Karel Trojan¹, Jiří Čapek¹, Nikolaj Ganev¹, Václav Ocelík²

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

²Department of Applied Physics, Zernike Institute for Advanced Materials, Faculty of Science and Engineering, University of Groningen
karel.trojan@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Cílem příspěvku je popsat přednostní orientaci laserem navařené nástrojové ocele AISI H13. Tato ocel je jedním z běžných materiálů používaných v průmyslu pro výrobu forem např. pro tlakové lití hliníku. Tyto formy během svého provozu trpí výrazným opotřebením, proto byly vyvinuty různé způsoby jejich oprav. Jednou z možností je využití laserového navařování, tento přístup je výrazně levnější než výroba nových forem. Z výsledků rentgenové difrakce vyplývá, že přednostní orientace navařené oceli vykazuje podobný typ jako konvenčně zpracovaná ocel, což je z hlediska materiálových vlastností nově vytvořeného objemu žádoucí, jelikož si zachovává vlastnosti původně vyrobené formy.

Klíčová slova: aditivní výroba; laserové navařování; rentgenová difrakce; přednostní orientace.

Úvod

Cílem tohoto příspěvku je popsat přednostní orientaci laserem navařené nástrojové ocele AISI H13. Nástrojová ocel AISI H13 pro práci za tepla je jedním z běžných materiálů používaných v průmyslu pro výrobu forem, zápusťek nebo ozubených kol. Formy během svého provozu trpí výrazným opotřebením v důsledku termodynamického namáhání [1]. Proto byly vyvinuty různé způsoby jejich oprav, které jsou levnější než výroba nových forem. Velkou výhodou laserového navařování je vysoká produktivita s minimálním ovlivněním základního materiálu díky nízkému vnesenému teplu. Vnesené teplo způsobuje deformace nebo zhoršení vlastností materiálu v důsledku popouštění. Laserové navařování proto umožňuje opravy forem bez dalšího tepelného zpracování [2]. Při navařování dochází k rychlému tuhnutí, kdy je teplo odváděno do substrátu na kterém vytváříme nový objem. Tento tok tepla může mít za následek výraznou přednostní orientaci, což může významně ovlivnit mechanické vlastnosti nově vytvořeného materiálu. Proto je důležité sledovat a porozumět těmto změnám a následně tyto znalosti použít k návrhu postupu pro depozici větších objemů. Laserové navařování nedosahuje požadovaných přesností, proto je zapotřebí vždy výsledný povrch opracovat do finální podoby konvenčními technologiemi jako např. broušení nebo frézování. Obrábění dále modifikuje přednostní orientaci povrchové vrstvy, která je funkční částí celé formy, je tedy nezbytné analyzovat i opracovaný povrch. Pro posouzení vlivu navařování a obrábění byl vytvořen návar z pěti vrstev, na jeho původním a broušeném povrchu byla následně charakterizována přednostní orientace, a ta byla porovnána s výsledky konvenčně zpracované ocele.

Experiment

Laserové navařování bylo prováděno pomocí vláknového laseru *IPG 3kW Yt:YAG*. Laserovým svazkem o hustotě energie 90 J/mm^2 byl zhotoven návar nástrojové ocele AISI H13 s pěti vrstvami o celkové tloušťce ca 5 mm. Každá vrstva byla vytvořena ze šesti, nebo sedmi překrývajících se housenek na substrátu z nástrojové oceli AISI H11. Byl použit prášek s průměrnou velikostí částic

94 ± 24 μm. Navařený objem byl následně přebroušen na rovinné oscilační brusce *Mikronex BRH 20 CNC*, kdy směr hlavního řezného pohybu byl rovnoběžný se směrem navařování, s tím že bylo odebráno 1,7 mm od prvního kontaktu brusného kotouče a návaru.

Za účelem popsání přednostní orientace byly získány pólové obrazce linií {200}, {211} a {220} fáze α-Fe na přístroji *X'Pert PRO MPD* v klasické Braggově–Brentanově konfiguraci s kobaltovým zářením a křížovými clonami 0,5 × 1 mm². Program *MATLAB™ toolbox MTEX* [3] byl použit pro výpočet orientačně distribuční funkce a vykreslení inverzních pólových obrazců (IPO). Efektivní hloubka vnikání odpovídající tloušťce povrchové vrstvy, která poskytuje přibližně 63 % difraktované intenzity, je v případě použité vlnové délky ca 5 μm.

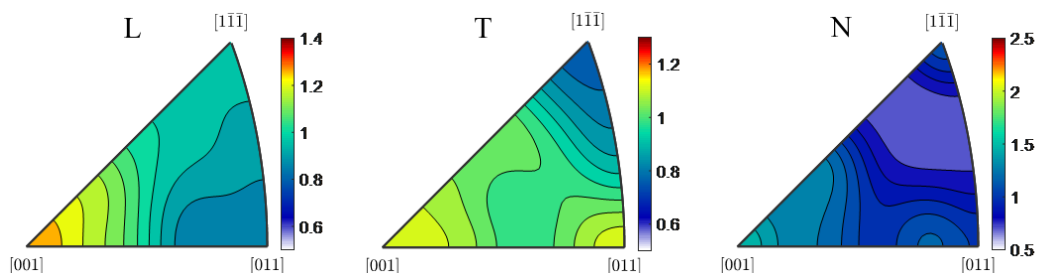
Výsledky a diskuze

Na základě IPO, viz obrázek 1 a 2, je možné konstatovat, že obrazce jak navařené, tak konvenčně zpracované oceli se pro jednotlivé směry od sebe kvalitativně neliší. Ve směru L, tedy ve směru navařování, převládá krystalografický směr [100]. Ve směru T, kolmo na navařování, lze pozorovat dvě maxima a to ve směru [100] a [110]. Naopak ve směru normály k povrchu jsou maxima ve směru [100] a [111]. Pro laserově navařenou ocel lze ve všech směrech pozorovat vyšší hodnoty násobku náhodné distribuce. Tato skutečnost je velice zajímavá, jelikož texturní data konvenčně zpracované ocele byla získána na ploše, kde následně proběhlo laserové navařování. Na základě těchto výsledků by tedy bylo možné vyslovit hypotézu, že přednostní orientace substrátu ovlivňuje přednostní orientaci navařené vrstvy tím, že dochází k nukleaci nových zrn na hranici natavené zóny substrátu a jejich dalšímu směrovému růstu.

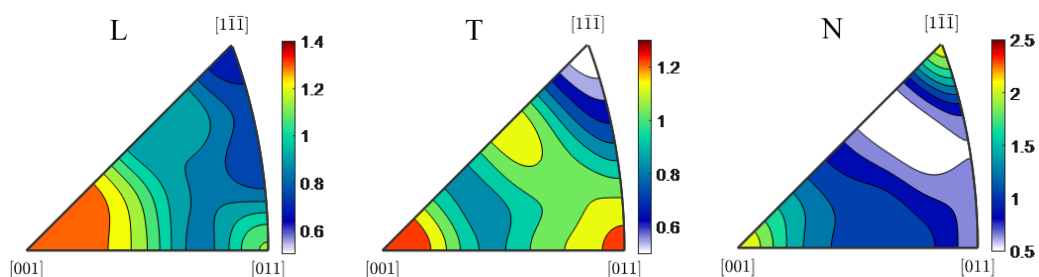
Obrázek 3 popisuje přednostní orientaci broušeného povrchu navařeného objemu. Můžeme pozorovat, že ve směru L a T, i po odebrání vrchní vrstvy plastickou deformací brusným kotoučem, se maxima násobku náhodné distribuce výrazně neposunula, pouze došlo k poklesu jejich hodnot. Naopak ve směru N pozorujeme vyšší násobky náhodné distribuce především ve směru [100] jak ve srovnání s konvenčně zpracovanou ocelí, tak i s nově navařeným materiálem. Jelikož se pozorované charakteristiky přednostní orientace po odbroušení 1,7 mm výrazně neliší od povrchu původně navařeno objemu, lze říci, že přednostní orientace vykazuje podobné rysy po celé tloušťce návaru. Tyto výsledky podporují hypotézu, že přednostní orientace substrátu ovlivňuje přednostní orientaci navařeného objemu.

Závěr

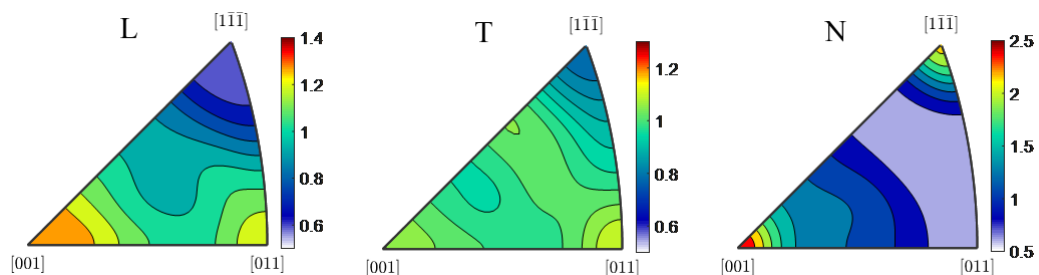
Laserové navařování nástrojové oceli H13 má v současnosti velký aplikační potenciál pro výrobu a opravu forem a nástrojů. Bylo zjištěno, že přednostní orientace navařené vrstvy oceli je podobného typu jako konvenčně zpracovaná ocel substrátu. Broušení nadále modifikovalo přednostní orientaci povrchové vrstvy. Zkoumaná problematika, a především interpretace podobných získaných výsledků však dosud nebyly přesně popsány. K doplnění poznání a ověření hypotézy, že přednostní orientace substrátu ovlivňuje přednostní orientaci navařeného objemu, bude nezbytný další výzkum.



Obrázek 1: IPO konvenčně zpracované ocele, kdy směr L je rovnoběžný se směrem navařování, směr T je kolmý a směr N je normálou povrchu.



Obrázek 2: IPO laserem navařené ocele, kdy směr L je rovnoběžný se směrem navařování, směr T je kolmý a směr N je normálou povrchu.



Obrázek 3: IPO laserem navařené a broušené ocele, kdy směr L je rovnoběžný se směrem navařování a hlavním řezným pohybem, směr T je kolmý a směr N je normálou povrchu.

Reference

- [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] F. Bachmann, et al. Texture Analysis with MTEX — Free and Open Source Software Toolbox, *Solid State Phenomen.* **60**: 63–88, 2010.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS22/183/OHK4/3T/14 a projektem CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 "Center for advanced applied science" v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělání, který je kontrolován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky.

Morphological and structural changes of ceramic powders during plasma spraying

Jonáš Dudík^{1,2}, Radek Mušálek², Tomáš Tesař², Jan Medřický²

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

²Department of Materials Engineering, Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences
dudikjon@jfifi.cvut.cz

Abstract

Powders with spherical particles are utilized in various industries such as health, food, or in additive manufacturing due to their enhanced flow properties. Plasma spray spheroidization is an effective tool for manufacturing of such powders from angular or agglomerated powder feedstocks, namely thanks to its high feedstock throughputs. In this paper, the formation process of spherical particles in hot plasma, the in-flight behaviour of the particles, and several powder characterization methods are described. The collection chamber for powder spheroidization using the high-enthalpy hybrid water stabilized (WSP-H) plasma torch was designed and manufactured with emphasis on maximal collection efficiency. Successful spheroidization of Al₂O₃ powder was performed and the morphology, sphericity, flowability, particle size, and chemical and phase composition of resulting powders were observed.

Key words: Atmospheric plasma spraying; Spheroidization; Flowability; Phase composition; Image analysis.

Introduction

Commonly, the plasma torch is used for preparing coatings or structures providing novel surface properties such as increased thermal, wear, or corrosion resistivity, which are hardly, if at all achievable by conventional bulk materials. These unconventional materials are prepared from, e.g., powders or liquid feedstocks [1, 2]. When a feedstock is injected into a plasma jet, it is dragged by its flow and the solid material is melted. The droplets then hit the substrate and solidify in a form of so-called splats. However, when the substrate is not present, the molten particles solidify in air at a certain distance from the jet, as their temperature decreases below the melting point of the material. Due to the surface energy of the liquid droplets of the molten material, the single particles form spheres in the air, resulting in spherical solidified particles. This process is called spheroidization. In general, spherical powders are often required for various industrial processes, e.g., in health or food industry [3]. Also, for recently fast developing additive manufacturing, the spherical powders are required to ensure their smooth flowability as the powders often need to be spread evenly and melted layer by layer [4].

This work comprises of two tasks. In the first task, a new powder spheroidization chamber was developed for hybrid water/argon-stabilized plasma torch (WSP-H). The main objective was to achieve maximal powder collection efficiency, high temperature resistance during powder collection and easy manipulation, maintenance, and cleaning in order to avoid contamination of powders. In the second task, the developed chamber was used for spheroidization of Al₂O₃ powders. The collected powders were analysed in terms of particle size and morphology, flowability, phase composition and chemical composition.

Materials and methods

Designing the collecting chamber

Experiments were carried out with various designs of collector. The schematic of the initial chamber showing the principle of spheroidization using atmospheric plasma spraying is shown in Figure 1.

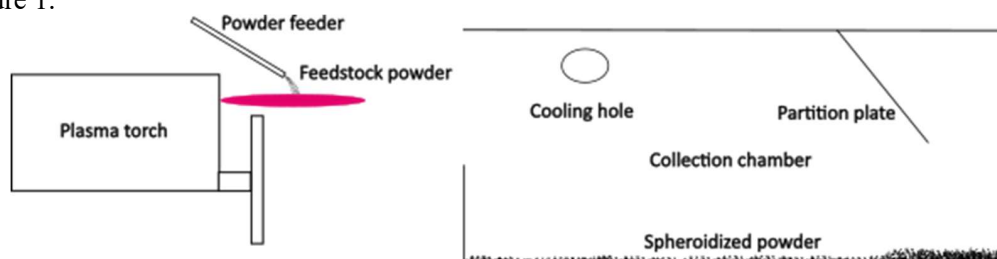


Figure 1: Schematic of the original spheroidization set-up used at Institute of Plasma Physics.

Such chamber was used in the initial spray collection experiment which was carried out in order to observe the benefits and shortcomings of the original collecting chamber, in particular the collection efficiency of the chamber. Several step-wise changes in the chamber design, such as sealing the cooling holes or adding a water cooling, were made in four iterations to achieve an optimal final design (Figure 2). With the knowledge of the amount of powder fed into the jet, the collection efficiency in percent was determined. Therefore, the progress in collection efficiency could be evaluated and the chamber designs could be compared to each other.



Figure 2: The final design of the collecting chamber rendered in Solid Edge 2022 software.

Spheroidization experiments

For spheroidization, WSP-H 500 (ProjectSoft HK a.s., Czechia) system was used. The feeding of powders was provided and controlled by two gravimetric feeders G4™ (Uniqucoat Technologies, LLC, USA). As feedstock material, Al₂O₃ Surprex AW24 (Fujimi, Japan) powder was used. Denomination of samples and the spraying parameters of spheroidization experiments are listed in Table 1. In case of A2x-SD150 experiment, the previously collected powder from A-SD150c experiment was used as a feedstock in order to evaluate the influence of repeated spheroidization of the powder.

Table 1: Spraying parameters of spheroidization experiments.

	A-SD150c	A2x-SD150
Material	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (A-SD150c)
Granulometry [μ m]	-75+38	\sim (-75+38)
Feeding distance [mm]	45	45
Feeding rate [kg/h]	10	10
Powder collection area	Front and rear of the chamber	Front and rear of the chamber

Powders' observation and measurements

For microscopical observation, a few grams of each collected powder as well as the feedstock powders were embedded in low-viscosity epoxy resin (Epofix, Struers, Denmark). After the resin cured, the samples were grinded and polished using a semi-automated polisher Tegramin 25 (Struers, Denmark) with sandpaper and diamond suspensions according to the standard procedure used at Institute of Plasma Physics (IPP) for ceramic samples. Free surfaces of loose powders were also prepared for microscopic observation. Small amount of each powder was poured on adhesive conductive carbon tabs.

The observation of both free surfaces and polished cross-sections of powders was performed using an analytic high-resolution scanning electron microscope (SEM) Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Czechia) with Schottky field emission gun (FEG). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was performed using Ultim Max detector (Oxford Instruments, UK) for elemental mapping of a single particle.

The image analysis of circularity and percentage of non spheroidized particles was performed with ImageJ v.1.53k software (National Health Institute, USA). The particle size distribution was measured using laser particle size analyser Mastersizer 3000 (Malvern, UK) equipped with a wet cell. The flowability was measured according to ASTM B213 standard, using Hall flow meter with two funnels of different outlet orifice sizes, 2.5 mm, and 5 mm, to compare the flowability through different sized orifices. The evaluation of chemical and phase composition was carried out using X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The X-ray powder diffraction was performed with diffractometer D8 Discover (Bruker, Germany) with 1D detector LynxEye. For the energy-dispersive XRF, spectrometer S2 PUMA (Bruker, Germany) equipped with HighSense LE SDD detector was used.

Results and discussion

As a result of iterative modifications of the powder collection apparatus, 93 % of fed material was captured. Out of the captured material, 66 % was the powder and 27 % was unwanted coating on the partition plate. Therefore, only 7 % of Al₂O₃ evaporated or escaped from the chamber through the chimney and the chamber inlet.

The cross-sections of the angular AW24 feedstock powder as well as the processed powders can be seen in Figure 3. In the micrograph of the AW24 powder, the sharp-edged and mostly elongated particles can be seen, which reflects their anticipated production by crushing. In micrographs of A-SD150c powder, mostly spheroidized particles can be observed. However, approximately 10 % of the particles were not spheroidized (Figure 3). Any significant difference in the number of non-spheroidized particles between the powders collected in the front and the rear parts of the chamber was not observed.

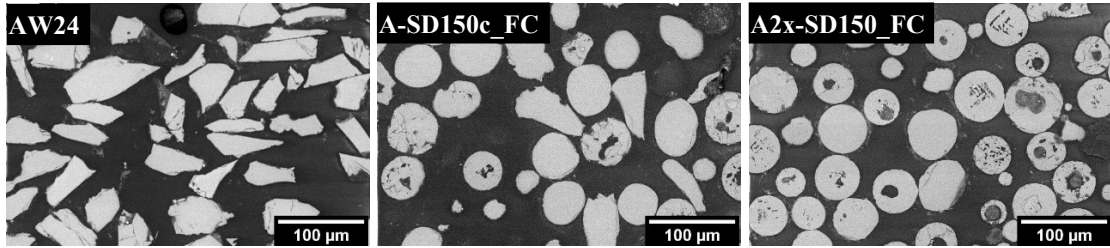


Figure 3: SEM micrographs of cross-sections of powders in BSE mode.

Ensemble results of the image analysis of the powders is shown in Figure 4. The amount of particles unaffected by the plasma jet in each sample is graphically represented together with the values of mean circularity. The values confirmed the successful spheroidization - mean circularity increased while the circularity scatter decreased after exposing the powders to the plasma jet. Moreover, the mean circularity further increased when the powder was exposed to the plasma for the second time (A2x-SD150 sample), effectively eliminating the unprocessed particles present in the powder after the first pass (A-SD150c sample).

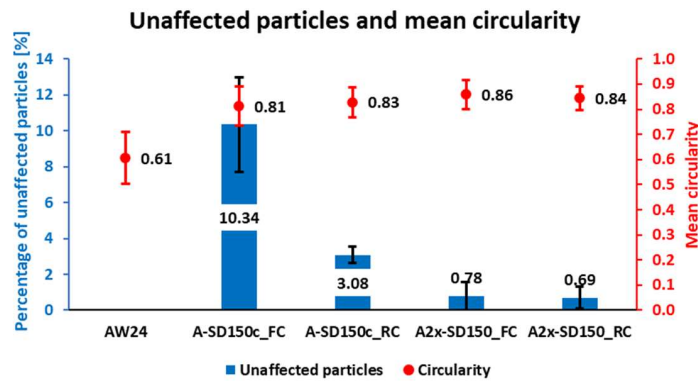


Figure 4: Percentage of particles unaffected by plasma jet and mean circularity values of the samples.

In Figure 5, the measured particle size distributions for each powder collected separately in the front (FC) and rear (RC) part of the collecting chamber are graphically represented. The measured values for A-SD150c and A2x-SD150 powders showed a significant decrease in particle size of coarser grains and overall narrowing of the distribution when compared to the original AW24 feedstock. The effect of repeated spheroidization process on particle size was virtually negligible, demonstrating that Al_2O_3 undergoes a very limited (if any) evaporation during plasma treatment.

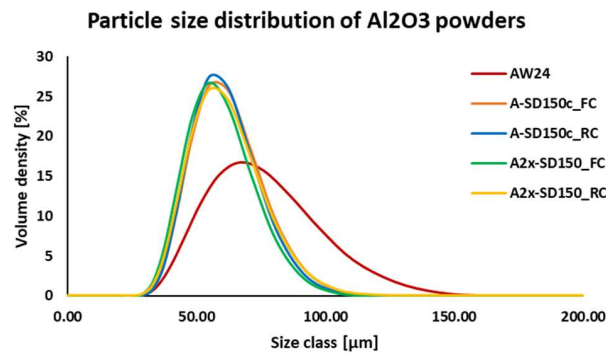


Figure 5: Particle size distribution curves of the Al_2O_3 powders.

The flowability of AW24 powder was immeasurable with Hall flowmeter as the powder got stuck in both funnels and could not flow through the orifice. After spheroidization, the flowability of powders was measurable and the measured values are shown in Figure 6. The flowability of the repeatedly spheroidized powder, A2x-SD150, increased slightly with respect to the A-SD150c powders and the increasing trend was confirmed by both funnel sizes. The influence of place of collection of the powder in the chamber on trend of flowability was not observed.

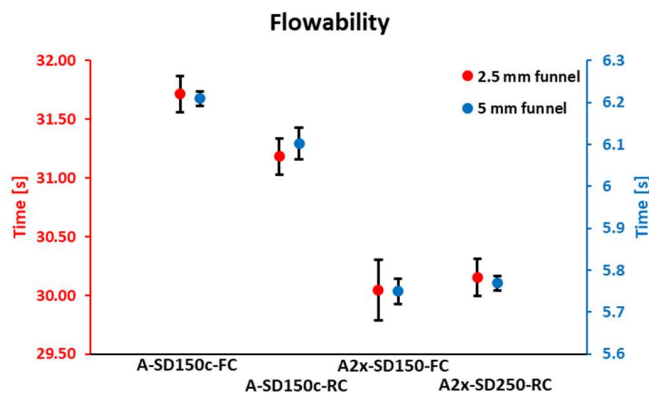


Figure 6: Flowability of the samples using two different funnels in Hall flowmeter.

The XRF chemical composition measurement showed the presence of more than 99 % of aluminium and negligible trace of other elements measurable by this technique. The results of XRD measurements showed that the AW24 feedstock powder was pure α -phase Al_2O_3 (corundum). This phase was predominant also after the spheroidization experiments. However, phase transformations of corundum into the θ phase and relatively rare δ phase Al_2O_3 occurred.

Conclusions

In this paper, the chamber suitable for spheroidization of powders with WSP-H plasma torch was designed. The main goal was to maximize the collecting efficiency. The collecting efficiency of 93 % of material, of which 66 % was the spheroidized powder and 27 % was the coating on the partition insert inside the chamber, was achieved after several improvements of the collecting chamber and the spraying parameters.

Two experiments with Al_2O_3 powder were performed, in which the AW24 powder was spheroidized and part of the spheroidized powder was used again as a feedstock for the second spheroidization experiment. It was shown that after the first spheroidization pass, about 90 % of the particles were spherical. The spheroidized powder exhibited significantly improved flowability. Phase composition of the feedstock was mostly preserved. The second spheroidization pass further increased the number of spherical particles to >99 %, slightly improved flowability and induced further α phase transformation to the metastable phases.

References

- [1] J. Davis. *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park, OH, USA: ASM International : Davis, J.R. ed., 2004. ISBN 0-87170-795-0.
- [2] L. Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. B.m.: John Wiley and Sons, 2008. ISBN 9780471490494.
- [3] J. K. Prescott and R. A. Barnum. On powder flowability. *Pharmaceutical Technology* **24**(10): 60-84+236, 2000.
- [4] Q. Bao, Y. Yang, X. Wen, L. Guo and Z. Guo. The preparation of spherical metal powders using the high-temperature remelting spheroidization technology. *Materials and Design* **199**, 2021.

Vliv teploty substrátu na vlastnosti tenkých YBCO vrstev připravených metodou IJD

Jakub Skočdopole¹

¹Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague
jakub.skocdopole@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Příprava tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů je velmi aktuální problematika, protože se v současné době vysokoteplotní supravodiče stále častěji uplatňují v praxi a je potřeba optimalizovat jejich výrobu ve všech formách. Metoda Ionized Jet Deposition (IJD) by mohla být vhodný způsob jak tyto vrstvy připravovat v průmyslovém měřítku. V současnosti je vyvíjen postup jak tyto vrstvy pomocí IJD připravit. Studium vlivu teploty substrátu během depozice je zásadní parametr, který ovlivňuje fázové složení připravené vrstvy vysokoteplotních supravodičů na bázi YBCO.

Keywords: Ionized Jet Deposition; Vysokoteplotní supravodiče; Rentgenová difrakce.

Úvod

Všechny vysokoteplotní supravodivé materiály, které se používají v praxi, jsou keramiky. Keramiky nejsou vhodné pro přípravu vodičů ve formě drátů, důsledkem jejich mechanických vlastností, a proto je nutné tyto materiály připravovat ve formě tenkých vrstev. Technologický pokrok umožnil ekonomicky výhodné použití supravodivých kabelů chlazených kapalným dusíkem. Použití supravodivých kabelů je možné zejména na krátké vzdálenosti a nižší napětí, kde jsou elektrické ztráty největší. Tyto kabely také zabírají výrazně méně místa než klasické měděné vodiče. Kombinace těchto vlastností dělá ze supravodivých kabelů ideální volbu pro páteřní podzemní elektrické sítě ve městech nebo na krátké vzdálenosti mezi elektrárnami a energeticky náročnými provozy. Vysokoteplotní supravodivé kabely lze použít i v elektromagnetech s možností vytvoření extrémně silného magnetického pole [1]. Tato silná magnetická pole jsou nezbytná např. pro technologie fúzních elektráren, jako je ITER.

Na přípravu tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů se jeví jako vhodný kandidát metoda Ionized Jet Deposition (IJD), která byla vyvinuta v posledních letech týmem italské společnosti Noivion srl. IJD je fyzikální metoda napařování, která využívá pulzní elektronový svazek k ablací terčíku. Teplota substrátu během depozice je klíčová pro úspěšnou přípravu supravodivých tenkých vrstev, protože významně ovlivňuje růst supravodivé fáze $Y_1Ba_2Cu_3$.

Experiment

Byla připravena serie vzorků při různých teplotách substrátu za účelem nalezení vhodné teploty pro přípravy supravodivé fáze $Y_1Ba_2Cu_3$. Teploty substrátů byly zvoleny na základě předchozích zkušeností s depozicí a na základě studia literatury [2]. Vzorky byly připraveny za teplot R.T., $700^\circ C$, $730^\circ C$, $750^\circ C$, $770^\circ C$ a $830^\circ C$. Jako pracovní plyn byl použit kyslík a zbývající depoziční parametry jsou uvedeny v tabulce 1.

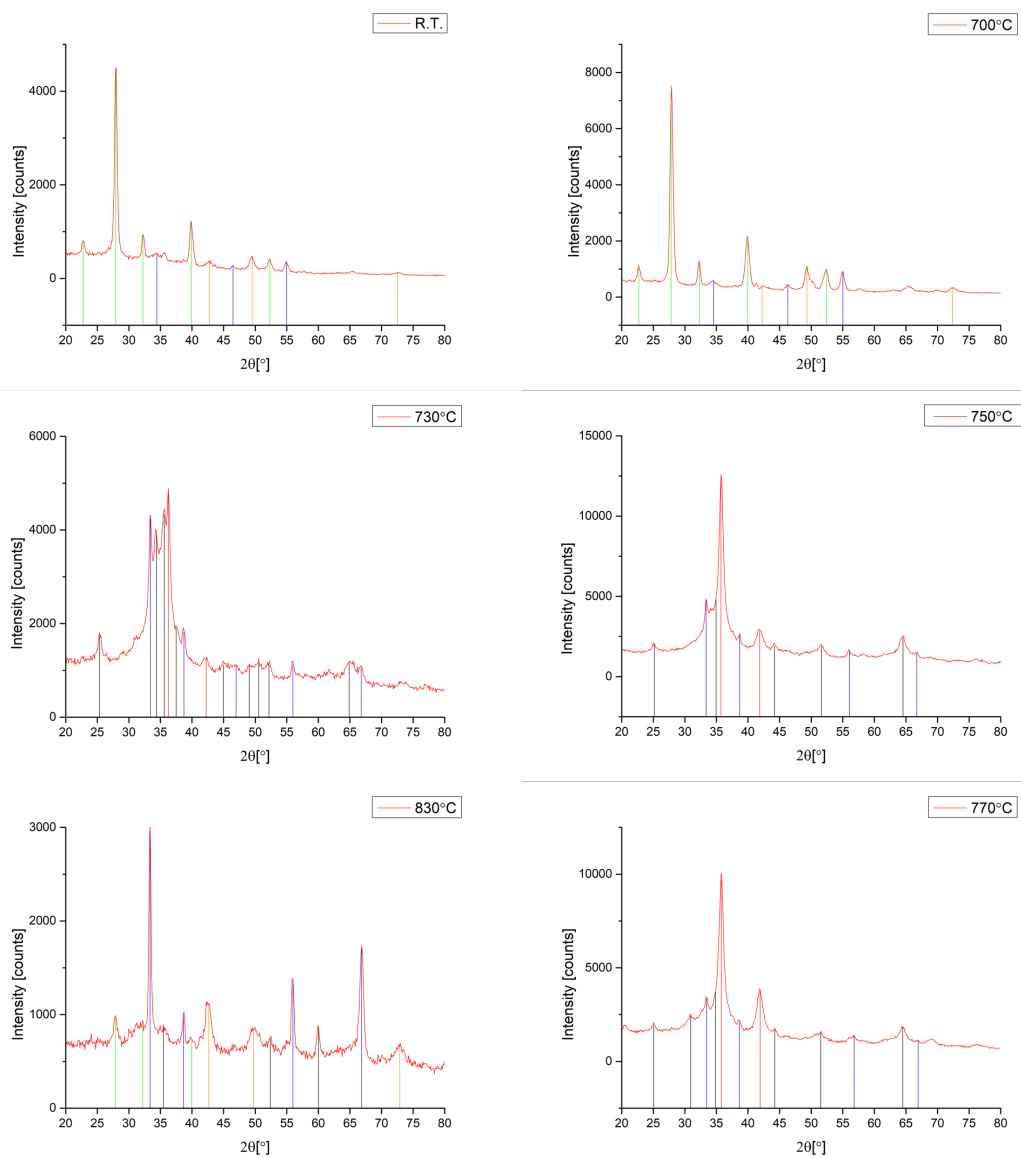
Tabulka 1: Depoziční parametry metody IJD pro serii vzorků

Název	YBCO(R.T.-830)
Vzdálenost [mm]	120
Urychlující napětí [kV]	14
Doba depozice [min]	20
Frekvence [Hz]	20
Substrát	Bruker tape
Teplota substrátu [$^\circ C$]	R.T.-830

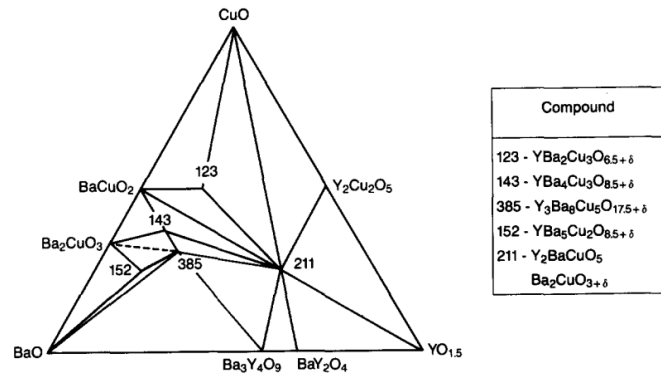
Všechna měření vzorků tenkých vrstev byla provedena difraktometrem X'Pert PRO MPD (PANalytical) vybaveným detektorem X'Cellerator. Byla použita rentgenka $CoK\alpha$ ($\alpha = 0,179026 \text{ nm}$), nastavená do geometrie tečného svazku. Úhel mezi primárním zdrojem a rovinou filmu byl 3° .

Výsledky a Diskuze

Fázové složení vzorků deponovaných při pokojové teplotě a při teplotě $700^\circ C$ se téměř neliší. Tyto vrstvy se rozpadají na jednotlivé prekurzory a to na $BaCO_3$, Cu_2O a Y_2O_3 . Z difrakčního záznamu vzorku připraveného při teplotě $730^\circ C$ je možné pozorovat začátek tvorby víceprvkových fází oproti fázím jednotlivých prekurzorů. Ideální teplota pro přípravu vzorků se zdá být mezi $750^\circ C$ a $770^\circ C$. Vzorky připravené při těchto teplotách se příliš neliší ve svém fázovém složení, což koresponduje s ternárním diagramem Obr. 2. V rozmezí těchto teplot by se mohla vytvářet hledaná fáze $Y_1Ba_2Cu_3$. Data získaná z [3] naznačují, že připravené vrstvy mají vyšší obsah yttria a nižší obsah barya, než je požadovaný poměr nutný pro růst supravodivé fáze. Poslední vzorek, připravený při teplotě $830^\circ C$, je opět částečně rozložen na jednotlivé prekurzorové fáze, ale zároveň obsahuje fázi $Y_2Ba_1Cu_1$. Toto je nejspíše důsledek příliš vysoké teploty během depozice, která ve výsledku vede k rozkladu ternárních fází.



Obrázek 1: Difrakční záznamy připravených vrstev. Zeleně označená maxima odpovídají $BaCO_3$. Oranžově označená maxima odpovídají Cu_2O a CuO . Modře označená maxima odpovídají Y_2O_3 . Černě označená maxima odpovídají $Y_2Ba_1Cu_1$. Červeně označená maxima odpovídají $CuYO_2$.



Obrázek 2: Ternární diagram systému YBaCuO[4]

Závěr

Pro přípravu supravodivých vrstev pomocí IJD se zdá být nevhodnější teplota substrátu okolo $780^\circ C$. Celkově bude pravděpodobně nutné upravit především chemické složení filmů, které přesně neodpovídá požadované $Y_1Ba_2Cu_3$ fázi. Tuto úpravu lze provést dvěma způsoby. Prvním je úprava chemického složení terčů tak, aby výsledný film měl požadované složení. Druhým způsobem, jak dosáhnout požadovaného chemického složení vrstev, je zvýšení urychlovacího napětí a tím zvýšení energie elektronového paprsku a zajištění stechiometricky přesného přenosu materiálu mezi terčem a vrstvou.

Reference

- [1] P. Zhao et. al. Fabrication of ybco film patterns and their properties. *Superconductor. Science and Technology* **21**(12): 1-4, 2008.
- [2] V. I. Dediú, et. al. Deposition of $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films by channelspark Method. *Supercond. Sci. Technol.* **8**(1): 160-164, 1995.
- [3] J. Skocdopole et. al. Transport coefficients in Y-Ba-Cu-O system for ionized jet deposition method *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31**(5): 1-3, 2021.
- [4] D.M. De Leeuw et. al. TCompounds and phase compatibilities in the system Y_2O_3 -BaO-CuO at $950^\circ C$ *Physica C: Superconductivity* **152**(1): 39-49, 1988.

Acknowledgement

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Optimalizace depozičních parametrů tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů GdBCO připravených pomocí IJD

Michal Jůza¹

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze
juzamich@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

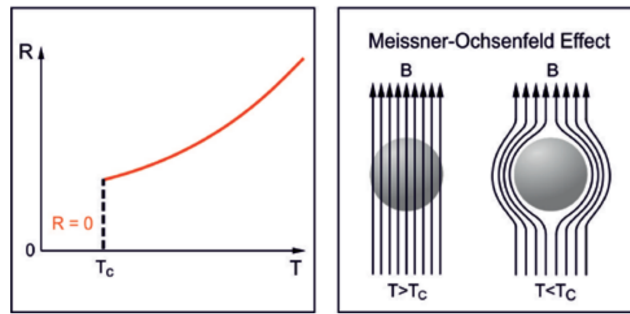
Hlavním cílem práce byla optimalizace depozičních parametrů pro přípravu vysokoteplotních supravodičů GdBCO pomocí metody IJD s přihlédnutím k využití v průmyslu. V teoretické části jsou vysvětleny základní principy samotné depoziční metody a analytických metod využitých pro studium nanosených vrstev. V rámci experimentu bylo připraveno 6 různých vzorků ve dvou sériích. V každé sérii byly vzorky připraveny za třech různých teplot substrátu. Jednotlivé série se od sebe lišily dalšími zkoumanými parametry, konkrétně urychlovacím napětím a složením terčků. Následně byla provedena analýza vzorků pomocí Skenovacího elektronového mikroskopu s Elektronově disperzní spektroskopií a pomocí rentgenové difrakce. Kvalitativní fázová analýza přítomnosti supravodivé fáze v žádném ze vzorků neodhalila. Výsledky získané v rámci této práce mohou být využity pro budoucí výzkum zabývající se touto problematikou.

Klíčová slova: Vysokoteplotní supravodiče, tenké vrstvy, IJD.

Úvod

Hlavním cílem práce byla optimalizace přípravy tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů (HTS) na bázi GdBaCuO pomocí metody Ionized jet deposition (IJD), což je jedna z metod fyzikální depozice z plynné fáze (Physical vapor deposition, PVD). Tato optimalizace je zásadní pro využití potenciálu metody IJD v průmyslových aplikacích, kde je důležité zefektivnit a zlevnit výrobu. GdBCO je výhodné oproti jiným vysokoteplotním supravodičům, neboť má vysoký kritický proud a je tak technologicky zajímavější pro přípravu supravodivých pásků [1]. Protože jsou vysokoteplotní supravodiče keramické materiály, je nutné pro výrobu délkových vodičů používat tenké vrstvy, kde je výhodná metoda IJD kvůli snadnější škálovatelnosti než například metody využívající laserového pulzu.

Supravodiče jsou materiály, které při ochlazení pod určitou kritickou teplotu T_C skokově a zcela ztrácejí svůj elektrický odpor a zároveň ze svého objemu vytěsní vnější magnetické pole [2]. To je označováno jako Meissner-Ochsenfeldův efekt [3]. Obě tyto vlastnosti jsou ilustrovány na obrázku 1.



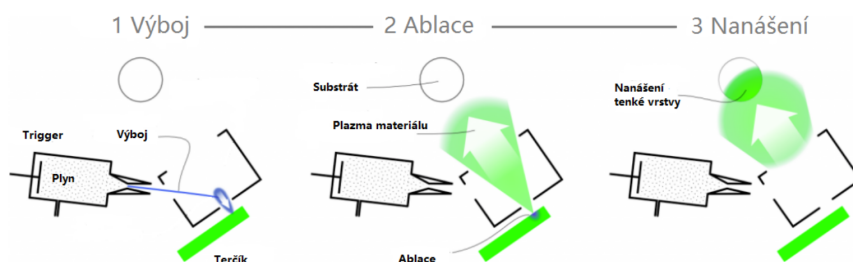
Obrázek 1: Supravodiče [2]

Za vysokoteplotní supravodiče jsou dnes zpravidla považovány ty, které mají kritickou teplotu nad bodem varu kapalného dusíku, tj. zhruba 77 K , což je stěžejní pro jejich rozsáhlejší průmyslové využití, kdy již není zapotřebí nákladného kapalného hélia k jejich chlazení. Supravodiče dnes mají mnohá využití, od magnetické levitace u MagLev vlaků a ložisek, kde se využívá právě Meissnerova efektu, až po elektrické vlastnosti spojené s nulovým elektrickým odporem využitelné v energetice.

Experiment

Pro analýzu vzorků byly využity následující analytické přístroje: Difraktometr na Katedře inženýrství pevných látek FJFI ČVUT. Zde měření probíhalo při dopadovém úhlu 2° za použití kobaltové rentgenky s vlnovou délkou $\alpha = 0,179\text{ nm}$ na zařízení X'Pert PRO MPD od společnosti PANalytical s X'Cellerator detektorem. Pro analýzu povrchu vzorků byl použit Skenovací elektronový mikroskop s EDS LYRA3 od společnosti TESCAN na VŠCHT Praha při energii 10 keV .

Pro přípravu vzorků byla využita metoda Ionized jet deposition (IJD), což je jedna z metod fyzikální depozice z plynné fáze (Physical vapor deposition, PVD). Při této metodě je pro depozici terčiku využita pulzní elektronové ablace. Ablace je proces, při kterém dochází k dynamické ionizaci materiálu terčiku a vytvoření oblaku plazmatu daného materiálu. Tento materiál poté putuje k substrátu, zde dochází k jeho depozici a růstu tenké vrstvy. Princip metody IJD je znázorněn na obrázku 2. [4]



Obrázek 2: Princip metody IJD [5]

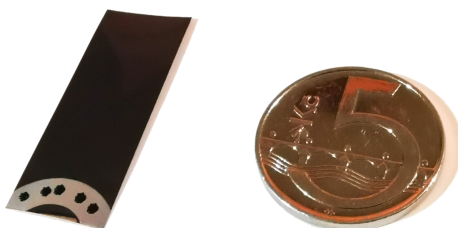
V rámci samotného experimentu bylo vypracováno celkem šest vzorků ve dvou sériích.

Tyto dvě série se lišily použitým urychlovacím napětím pro IJD (14 kV u první, resp. 17 kV u druhé série) a také složením terčíku ($Gd_1Ba_{1,3}Cu_{3,3}$ pro první, resp. $Gd_1Ba_2Cu_3$ v případě druhé série). V každé sérii byly připraveny tři vzorky, každý za jiné teploty substrátu, konkrétně 740°C, 790°C a 840°C. Všechny depoziční parametry pro jednotlivé vzorky jsou zapsány v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled depozičních parametrů pro jednotlivé vzorky

Vzorek číslo	1	2	3	4	5	6
napětí [kV]	14	14	14	17	17	17
doba depozice [min]	7	10	10	10	10	10
frekvence [Hz]	40	40	40	20	20	20
teplota substrátu [$^{\circ}C$]	740	840	790	790	840	740
terčík	$Gd_1Ba_{1,3}Cu_{3,3}$			$Gd_1Ba_2Cu_3$		
tlak počáteční [$10^{-4}mbar$]	0,7	1,9	1,0	1,4	1,4	1,2
tlak pracovní [$10^{-4}mbar$]	4,2	4,0	8,1	6,0	6,0	7,0

Na obrázku 3 je vyfotografován jeden ze vzorků a pro lepší představu o jeho velikosti je zde porovnán s pětikorunou. Takovýchto vzorků bylo tedy připraveno celkem šest.



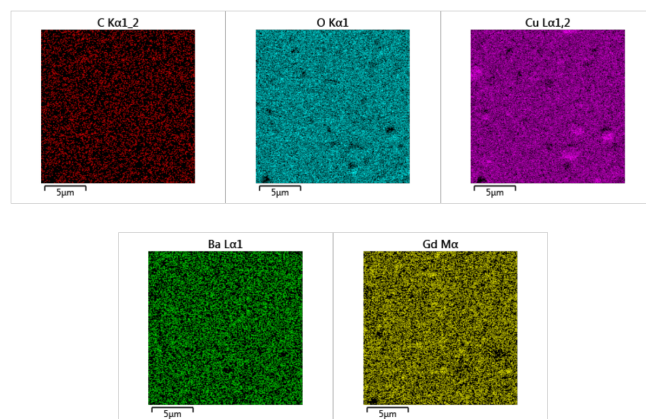
Obrázek 3: Fotografie jednoho ze vzorků a jeho porovnání s pětikorunou

Výsledky

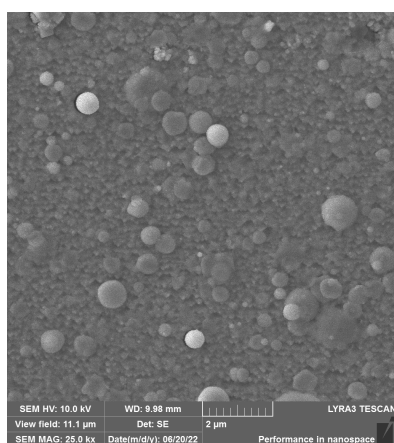
U všech vzorků byla provedena analýza povrchu pomocí Elektronově disperzní spektroskopie (EDS), která byla poté využita k určení homogenity povrchu a kvantitativnímu prvkovému složení. Snímek 4 znázorňuje rozložení prvků na povrchu vzorku 1 a ukazuje velmi dobrou homogenitu jeho povrchu. Nedochozí tedy k přílišné segregaci jednotlivých prvků, což je důležité pro vznik supravodivé fáze.

Zároveň byl pro všechny vzorky pořízen snímek ze Skenovacího elektronového mikroskopu a difrakční záznam z rentgenové difrakce ke kvalitativní fázové analýze. Pro vzorek 1 je na obrázku 5a snímek ze SEM a na obrázku 5b difrakční záznam. Takovéto snímky byly vypracovány i pro všechny ostatní vzorky.

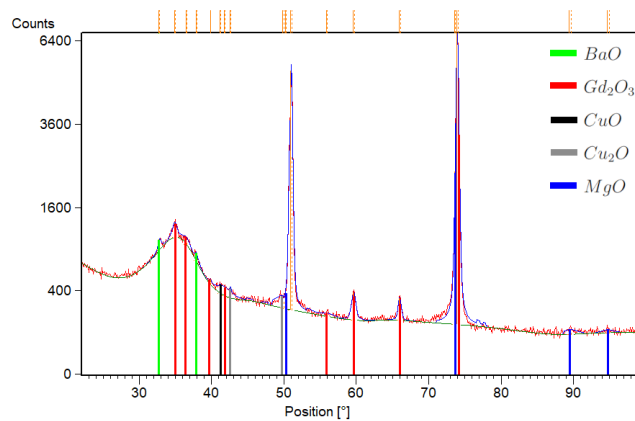
V tabulce 2 je znázorněno látkové množství jednotlivých prvků, získaného přepočtem z EDS, normované na množství gadolinia pro snadnější určení poměrů jednotlivých prvků.



Obrázek 4: Rozložení prvků na povrchu vzorku 1 z EDS



(a) Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu



(b) Záznam z rentgenové difrakce

Obrázek 5: Analýza vzorku 1

Tabulka 2: Poměry látkových množství jednotlivých prvků u každého ze vzorků, normované na množství *Gd*

x/n(Gd)	Gd	Ba	Cu	O
Vzorek 1	1	1,01	1,90	4,29
Vzorek 2	1	0,83	1,72	9,59
Vzorek 3	1	0,97	1,83	4,38
Vzorek 4	1	1,39	1,55	4,38
Vzorek 5	1	2,01	2,45	5,44
Vzorek 6	1	1,53	1,89	4,81

Tabulka 3: Výsledky kvalitativní fázové analýzy vzorků z rentgenové difrakce

vzorek	kvalitativní fázová analýza
Vzorek 1	<i>BaO</i> , <i>CuO</i> , <i>Cu₂O</i> , <i>Gd₂O₃</i>
Vzorek 2	<i>CuO</i> , <i>Gd₂O₃</i> , <i>BaCO₃</i>
Vzorek 3	<i>Gd₂O₃</i> , <i>BaCO₃</i> , <i>BaCu₂O₂</i>
Vzorek 4	<i>BaCuO₂</i> , <i>Gd₂BaCuO₅</i>
Vzorek 5	<i>CuO</i> , <i>Cu₂O</i> , <i>Gd₂O₃</i> , <i>BaCO₃</i> , <i>BaCu₂O₂</i>
Vzorek 6	<i>Gd₂O₃</i> , <i>BaCO₃</i> , <i>BaCuO₂</i>

Zde je patrný vysoký obsah gadolinia na úkor baria (především u první série) a mědi. Rozdílu mezi jednotlivými sériemi je zapříčiněn zejména změnou složení terčíku, ale nezanedbatelný vliv může mít i změna urychlovacího napětí.

V tabulce 3 jsou zaneseny všechny nalezené fáze pomocí rentgenové difrakce pro jednotlivé vzorky. Zde je vidět, že vzorek 4 jako jediný obsahuje zajímavější čtyřprvkovou fázi *Gd₂BaCuO₅*, která má však jiný stechiometrický poměr než kýžená supravodivá fáze *Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}*. Té by se dalo dosáhnout vhodnou změnou složení terčíku.

Závěr

Smyslem této práce bylo optimalizovat depoziční parametry výroby vysokoteplotních supravodičů GdBCO pomocí IJD. Experiment byl zaměřen na optimalizaci tří stěžejních parametrů: teplota substrátu, urychlovací napětí IJD a složení terčíku. Všechny tyto parametry přímo ovlivňují možnost vzniku supravodivé fáze *Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}*, které bylo za cíl dosáhnout. Takto bylo vytvořeno celkem šest vzorků ve dvou sériích. Kvalitativní fázová analýza rentgenové difrakce přítomnost této fáze nepotvrdila u žádného z vytvořených vzorků. Nicméně i tak lze vypozařovat některé trendy, jejichž rozvinutím by v budoucím výzkumu mohlo být vytvoření supravodivé fáze dosaženo.

Všechny vzorky vykazují poměrně vysokou homogenitu povrchu patrnou z EDS. Pokud jde o teplotu substrátu, dle kvalitativní fázové analýzy lze za ideální označit teplotu kolem 790°C. Zároveň je ve všech vzorcích patrný nevhodný poměr jednotlivých prvků, viz tabulka 2, který by se dal zlepšit snížením obsahu gadolinia a zvýšením obsahu mědi v terčíku.

Reference

- [1] V I Dediu and Q D Jiang and F C Maticotta and P Scardi and M Lazzarino and G Nieva and L Civale. Deposition of $MBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Superconductor Science and Technology* **8**(3): 160-164, 1995.
- [2] Annette Bussmann-Holder and Hugo Keller. High-temperature superconductors: underlying physics and applications. *Zeitschrift für Naturforschung B* **75**(1-2): 3-14, 2020.
- [3] Bardeen, J. Theory of the Meissner Effect in Superconductors. *Phys. Rev.* **97**(6): 1724-1725, 1955.
- [4] Skočdopole, Jakub. Preparation of thin layers by IJD method and characterization of their physical-chemical. *Bakalářská práce* FJFI ČVUT v Praze, 2015.
- [5] Nekvinda, Štěpán. Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition. *Bakalářská práce* FJFI ČVUT v Praze, 2019.

Úskalí studia zdvojitěného modulovaného martensitu Ni-Mn-Ga(-Fe)

Petr Veřtát^{1,2}, Jan Drahekoupil^{1,3}, Oleg Heczko²

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

²Oddělení magnetických měření a materiálů, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky

³Oddělení materiálové analýzy, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky
vertat@fzu.cz

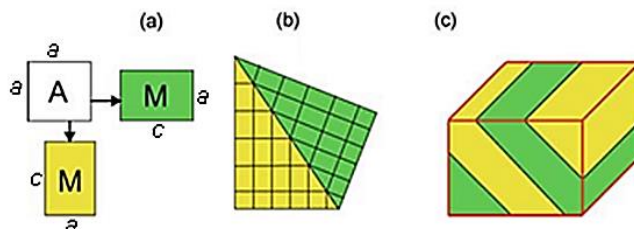
Abstrakt

Na příkladu slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ demonstrujeme dva zajímavé strukturní jevy. Představujeme dvojitěné a zejména meroedrické dvojitěné jakožto speciální typ nesoucí s sebou riziko špatného určení symetrie. Dále definujeme strukturní modulaci a její základní popis pomocí modulačního vektoru.

Klíčová slova: Magnetická tvarová paměť; Ni-Mn-Ga; Rentgenová difrakce; Dvojitěné; Strukturní modulace.

Úvod

Třída Heuslerových slitin na bázi Ni-Mn-Ga je známa zejména díky jevu magnetické tvarové paměti. Jeho základem je martensitická transformace (MT) z kubického *austenitu* do *martensitu* s obecně nižší symetrií. MT je možno indukovat teplem, mechanickým působením či (jak je právě pro nás stěžejní) magnetickým polem. Výsledný martensit je typický svou komplikovanou zdvojitěnou strukturou (Obrázek 1), jejíž domény (tzv. *varianty dvojitěné*) je možno reorientovat slabým (~ 0.1 T) magnetickým polem díky vysoce mobilním hranicím dvojitěné a magnetické anisotropii martensitu [1]. Takto jsme schopni docílit magneticky indukované deformace až $\sim 6\%$ [2].



Obrázek 1: 2D schematické znázornění *a/c* zdvojitěné struktury: (a) Martensitická transformace z kubického austenitu dává vzniknout dvěma tetragonálním variantám martensitu. (b) Tyto varianty jsou spolu propojeny hranicí dvojitěné. (c) Vzniká tak zdvojitěná mikrostruktura, v níž je zastoupení jednotlivých domén možné měnit magnetickým polem. Poměr *a:c* je pro účely demonstrace nadhodnocen. Obrázek publikován s laskavým svolením autora [3].

Ačkoliv je dvojitěné samotnou podstatou jevu magnetické tvarové paměti a jemu vděčíme za mnohé již uskutečněné aplikace těchto slitin, v praxi dvojitěné značně znesnadňuje difrakční analýzu a samotné řešení struktury: místo přímočarých postupů je nejprve třeba rozklíčovat příspěvky od jednotlivých zdvojitěných domén a teprve s těmito pracovat. Ačkoliv některé krystalografické softwary umožňují řešit i takovou úlohu, v případě kombinace několika typů dvojitěné nastávajícího u Ni-Mn-Ga nevedly ani tyto dosud ke kompletnímu řešení. Vstoupí-li

do hry navíc strukturní modulace vedoucí ke vzniku dodatečných difrakčních maxim, označovaných jako *modulační satelity*, stává se situace ještě složitější. V takovou chvíli se krystalografovi nabízejí dvě cesty: *i*) (možná až utopická) snaha o kompletní řešení dané komplexní struktury najednou; nebo *ii*) postupné řešení dílčích problémů, které snad v blízké budoucnosti jako kamínky postupně upevňované do omítky vytvoří krásnou mozaiku kompletního řešení. V dalším textu se pokusíme nastínit problematiku dvou kamínků zmíněné mozaiky: *a*) difrakčních obrazů od zdvojitých domén; a *b*) studia strukturní modulace. Věříme, že toto poslouží nejenom jako úvod do části problematiky slitin s magnetickou tvarovou pamětí, ale rovněž i připomenutí některých složitějších difrakčně-strukturních jevů, které se mohou krystalografovi v praxi naskytnout.

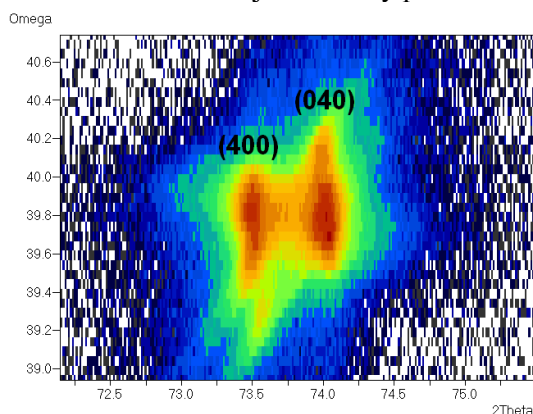
Experiment

Pro účely demonstrace se budeme zabývat monokrystalem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ vypěstovaným modifikovanou Bridgemanovou metodou. Tato konkrétní stechiometrie byla vybrána díky svému komplexnímu charakteru martensitu na pokojové teplotě kombinujícímu dvojitě a strukturní modulaci s dříve objeveným hysterzním přechodem mezi modulací souměřitelnou a nesouměřitelnou [4]. Mřížkové parametry martensitu za pokojové teploty byly: $a = 0.5982$ nm, $b = 0.5945$ nm, $c = 0.5577$ nm, $\gamma = 90.3^\circ$.

Difrakční měření byla provedena na difraktometru PANalytical X'Pert PRO s Co anodou ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.17890$ nm) a 1D detektorem v Braggově-Brentanově geometrii a difraktometru PANalytical Empyrean s Cu anodou ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.15406$ nm) a 2D detektorem v paralelní geometrii s monochromatizovaným svazkem.

Zdvojitý martensit

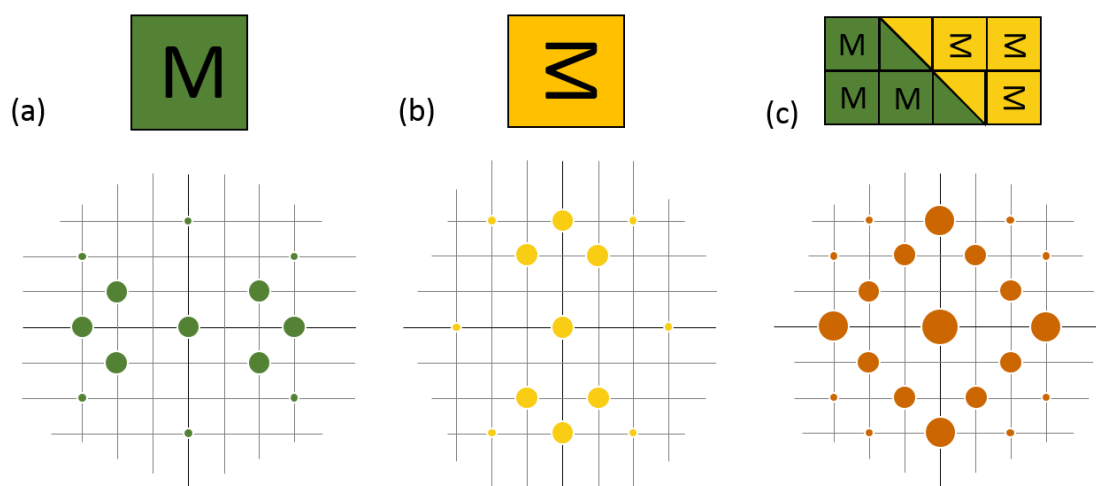
Obtížnost řešení zdvojité struktury demonstruje detailní mapa reciprokého prostoru kolem reflexe (400) (Obrázek 2). Oproti monokrystalu bez dvojitě, kde bychom v daném místě pozorovali pouze zmíněnou reflexi (400), u našeho krystalu s a/b dvojitě detekujeme kombinaci reflexí (400) + (040). Tyto jsou zřetelně rozpoznatelné díky užití difraktometru s vysokým rozlišením. Bez tohoto hrozí slítí obou reflexí v jeden široký pík.



Obrázek 2: 2D mapa reciprokého prostoru kolem reflexe (400). Reflexe (040) je přítomna díky a/b dvojitě. Díky měření na difraktometru s vysokým rozlišením jsme schopni obě reflexe rozlišit.

Složitost rozklíčování příspěvků od jednotlivých domén u některých martensitů Ni-Mn-Ga je dána faktem, že se jedná o dvojitě velice blízké *meroebrickému*. Tím rozumíme takové

dvojčatění, kdy příspěvky od jednotlivých domén dávají dohromady difrakční obraz naznačující symetrii vyšší, než jakou struktura ve skutečnosti má (Obrázek 3). Situace velice blízká této (nazvěme ji dvojčatěním *pseudo-meroedrickým*) nastává u našeho krystalu při výskytu a/b dvojčatění: připomeňme velice si blízké mřížkové parametry a a b a monoklinní úhel jen málo odlišný od 90° . Toto pseudo-meroedrické dvojčatění, kdy příspěvky jednotlivých domén jsou rozklíčovatelné prakticky až u reflexí vyšších řádů, je zodpovědné za prvotní mylnou představu, že 10M modulovaný martensit Ni-Mn-Ga má ortorhombickou symetrii. Dnes na základě přesných měření již víme, že je monoklinický.



Obrázek 3: Schematické znázornění difrakčního obrazu vzniklého kvůli meroedrickému dvojčatění: (a) První doména martensitu a její difrakční obraz. (b) Druhá doména (= první doména otočená o 90°) a její difrakční obraz. (c) Zdvojčatělá struktura sestávající z obou domén. Výsledný difrakční obraz je prakticky superpozicí původních difrakčních obrazů. Snadno nahlédneme, že dle tohoto difrakčního obrazu se zdánlivě jedná o strukturu symetričtější, než je ve skutečnosti.

Strukturní modulace

Většina krystalů (již z definice) oplývá takovou periodicitou, kdy celý objem krystalu vyplňuje krystalová mřížka, již tvoří identické buňky. U některých materiálů navíc k tomuto existuje uspořádání na dlouhou vzdálenost, kdy se báze buněk od sebe mírně liší – typicky například dochází k nepatrnému posunutí poloh atomů. Takovouto změnu často dokážeme popsat pomocí původní „střední“ či „výchozí“ základní buňky a funkce, která popisuje danou strukturní změnu na buňku aplikovanou. Poté mluvíme o *modulované struktuře* a známý difrakční vektor \mathbf{H} přejde na složitější formu

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}, \quad (1)$$

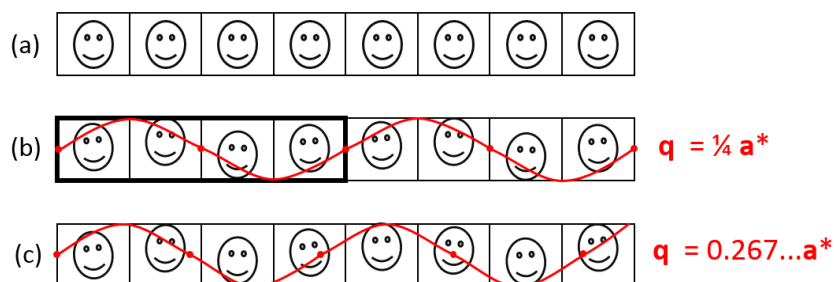
kde h, k, l , a m jsou celá čísla, \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* a \mathbf{c}^* vektory reciprokého prostoru a \mathbf{q} je modulační vektor, pro nějž platí

$$\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*, \quad (2)$$

kde α, β a γ jsou obecně reálná čísla. V našem výkladu se omezíme na jeden modulační vektor. Jsou však známy i komplikované případy krystalů s několika modulačními vektory zároveň. [5,6]

V případě, že všechna čísla α , β a γ jsou racionální, hovoříme o souměřitelné modulaci. V takovémto případě bychom byli schopni definovat novou krystalovou mřížku za užití větší základní buňky a popsat jí celou strukturu, tj. vystavět krystal pomocí stejných úseků modulovaných původních buněk (Obrázek 4 (b)).

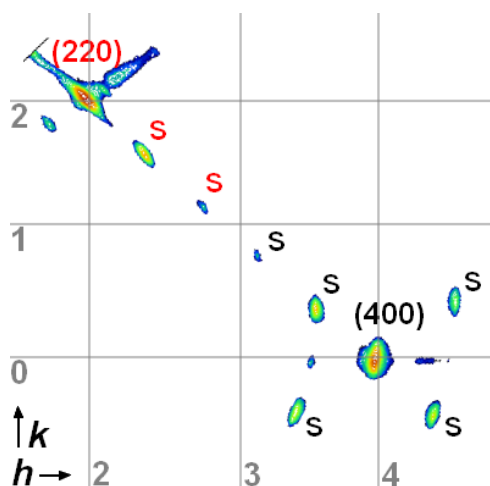
Je-li alespoň jedno z čísel α , β , γ iracionální, hovoříme o modulaci nesouměřitelné. V tomto případě set poloh vycházejících z rovnice (2) netvoří mřížku. Stále jsme však schopni krystal popsat pomocí původní buňky a modulace, (Obrázek 4 (c)).



Obrázek 4: (a) Ideální krystal s mřížkou tvořenou týmiž buňkami. (b) Souměřitelně modulovaná struktura hypotetickou červenou modulační funkcí. Pro přehlednost jsou zvýrazněny body s nulovou amplitudou. Je možné definovat novou mřížku s větší základní buňkou zvýrazněnou tučně. (c) Nesouměřitelně modulovaná struktura.

Výskyt modulace vede ke vzniku dodatečných difrakčních maxim, tzv. *modulačních satelitů*, která jsme schopni oindexovat právě za užití modulačního vektoru dle rovnic (1) a (2).

V případě modulovaného martensitu krystalu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ se při pokojové teplotě můžeme setkat s oběma zmíněnými typy modulace: souměřitelnou i nesouměřitelnou, v závislosti na teplotní historii vzorku. [4] Příklad difrakčního obrazce vzniklého kvůli souměřitelné modulaci je znázorněn na Obrázku 5. Patrné jsou modulační satelity kolem reflexí (220) a (400). Na základě tohoto difrakčního obrazu bylo z oindexovaných difrakčních maxim možno určit modulační vektor $\mathbf{q} = 2/5 \mathbf{a}^* + 2/5 \mathbf{b}^*$ (a $\mathbf{q} = -2/5 \mathbf{a}^* + 2/5 \mathbf{b}^*$ přítomný kvůli modulačnímu dvojčatění).



Obrázek 5: Část $hk0$ mapy reciprokého prostoru vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ měřená za pokojové teploty (již předcházel ohřev do 328 K). Struktura je modulovaná ve směru $\{110\}$ (a $\{-110\}$ kvůli přítomnosti modulačních dvojčat), jak naznačují viditelné modulační satelity (označené „S“).

Závěr

Nastínili jsme problematiku (pseudo-)meroedrického dvojčatění a strukturní modulace, zejména ve vztahu ke slitině Ni-Mn-Ga(-Fe). Ačkoliv se jedná o jevy poměrně vzácné, je nanejvýš vhodné vést i tyto v patrnosti, uvědomíme-li si současné směry výzkumu: Faktem je, že většina jednoduchých struktur již byla vyřešena. Výzkum se tak stále častěji ubírá směrem ke komplexním materiálům, jejichž praktická aplikace mnohdy vychází právě z podobných strukturních anomálií.

Reference

- [1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O. Handley. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **69**(13): 1966–8, 1996.
- [2] O. Heczko, V. Kopecký, A. Sozinov, L. Straka. Magnetic shape memory effect at 1.7 K. *Appl. Phys. Lett.* **103**: 072405, 2013.
- [3] O. Heczko, N. Sheerbaum, O. Gutfleish. Magnetic shape memory phenomena. In J. Ping Liu et al. (editors), *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Springer US, 2009.
- [4] P. Veřtát, et al. Hysteretic structural changes within five-layered modulated 10M martensite of Ni-Mn-Ga(-Fe). *J. Phys. Condens. Matter* **33**(22): 265404, 2021.
- [5] P. M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation. *Acta Crystallogr. A* **37**: 625–36, 1981.
- [6] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff. Incommensurate and commensurate modulated structures. In E. Prince et al. (editors), *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, kap. 9.8, pp. 907–955. Springer, Dodrecht, 2006.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Magnetocrystalline anisotropy of Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensite

Michal Rameš^{1,2}, Ladislav Straka², Alexei Sozinov³, Oleg Heczko²

¹Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Prague, CZ-115 19, Czech Republic

²Department of Magnetic Materials and Measurements, FZU – Institute of Physics CAS, Prague, CZ-182 21, Czech Republic

³LUT University, Lappeenranta, 538 50, Finland
michal.rames@fjfi.cvut.cz

Abstract

The martensites of Heusler alloys based on Ni-Mn-Ga exhibit magnetically-induced reorientation resulting in giant field-induced strain. Up to 12 % strain was observed in Ni-Mn-Ga-Co-Cu with 4 at.% of Co and Cu. The driving force of the phenomenon is the magnetocrystalline anisotropy. We studied the evolution of the anisotropy with temperature and compositions using magnetization curve measurements in four different single crystalline Ni-Mn-Ga-Co-Cu and compared with pure Ni-Mn-Ga. The anisotropy of martensite decreases with increasing average doping $(\text{Cu}+\text{Co})/2$ but it does not scale with valence electron concentration or tetragonal ratio.

Keywords: Martensite; Magnetocrystalline anisotropy; Heusler alloys, Ni-Mn-Ga.

Introduction

Ni-Mn-Ga is a Heusler alloy which can be considered as a prototype of magnetic shape memory alloys. One of the magnetic shape memory phenomena is the magnetic-field-induced strain (MFIS) [1]. MFIS strain highly exceeds that obtained as a result of magnetostriction and occurs only in martensitic phase. Martensitic transformation temperature in Ni-Mn-Ga alloys depends on their chemical composition. It was found that copper doping of Ni-Mn-Ga can increase the martensitic transition temperature, but also decreases the saturation magnetization M_s . The M_s decrease can be compensated by additional cobalt doping. The composition affects the martensite structure as well, and can lead to modulated (10M or 14M) structure, non-modulated (NM) structure, commensurate or incommensurate structures. The 10M and NM martensites can be modelled as tetragonal crystals with lattice parameters a and c with $c < a$, and $c > a$, respectively. A breakthrough was achieved in $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ alloy with NM structure, where MFIS of 12% was reached [2]. Driving force of MFIS is the magnetocrystalline anisotropy (MCA). In tetragonal crystals the anisotropy energy is described by anisotropy constants K_1 , K_2 , and K_3 . For 10M structure the anisotropy constant K_1 is positive, $K_1 > 0$, and an easy axis of magnetization occurs. In NM structure K_1 is negative, $K_1 < 0$, and thus the material exhibits an easy plane of magnetization. Our study aims at MCA of non-modulated Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensites, which – as mentioned above – can exhibit high MFIS, which is attractive for applications.

Experiment

The Ni-Mn-Ga-Co-Cu single crystals were prepared by directional solidification [2]. The composition, listed in Table 1, was checked by X-ray fluorescence spectroscopy. The X-ray diffraction confirmed tetragonal structure of the crystals, and the lattice parameters a and c were measured at temperature $T = 300$ K, with tetragonality ratio c/a given in Table 1. Since Ni-Mn-Ga

alloy belongs to Hume-Rothery phases, the valence electron concentration e/a given in Table 1 is expected to be important for their physical properties.

The MCA of our crystals was determined from magnetization curves measured by vibrating sample magnetometer PPMS (Quantum Design). The samples were mechanically compressed to obtain almost single variant microstructure of the martensite prior to magnetization measurements. The martensite was magnetized along hard axis of magnetization up to field of 9 T for temperatures between 10 and 400 K. Since the samples were magnetically open, the shape anisotropy had to be taken into account by correcting the measured loops for demagnetization. To obtain the correction a hysteresis loops in austenite phase were measured. We assumed negligible anisotropy of cubic austenite and thus the low-field slope of the austenite loop determines the demagnetization factor. Since martensitic transition affects macroscopic sample dimensions only slightly, the obtained factor can be used for correction of magnetization curves of martensite.

From the corrected curves the anisotropy constants K_1 and K_2 were determined using Sucksmith-Thompson method [5], which for our non-modulated tetragonal martensites can be expressed as

$$H_i/I = -[(2K_1+4K_2)/I_s^2] + (4K_2/I_s^4)I^2 \quad (1)$$

Here H_i is the internal magnetic field in units of A/m, I and I_s are magnetization and spontaneous magnetization in Tesla. The quantity I_s was determined from high-field linear regression of the measured magnetization curves as an intercept of the regression line.

Table1: Basic characteristics of Ni-Mn-Ga(-Co-Cu) alloys. Non-doped reference alloy was adopted for comparison from ref. [3]

Alloy name	Composition according to XRF	Tetragonality ratio c/a at $T = 300$ K	Electron concentration e/a
NMG3	Ni _{46.5} Mn _{22.7} Ga _{24.4} Co _{2.9} Cu _{3.5}	1.148	7.62
NMG4	Ni _{45.5} Mn _{22.5} Ga _{23.9} Co _{4.0} Cu _{4.2}	1.148	7.64
NMG5	Ni _{44.7} Mn _{22.5} Ga _{22.7} Co _{4.9} Cu _{5.2}	1.158	7.74
NMG4.25	Ni _{45.9} Mn _{20.6} Ga _{25.1} Co _{4.9} Cu _{3.6}	1.137	7.61
NMG0	Ni _{50.5} Mn _{30.4} Ga _{19.1}	1.207	7.75

Results and discussion

The examples of magnetization curves of the NMG3 alloy corrected for demagnetization are presented in Figure 1a both for martensite and austenite phases. The curves of martensite were almost hysteresis-free, and hence almost only the rotation of the spontaneous magnetization vector occurred out of easy plane. Magnetic saturation of austenite occurred almost immediately during magnetization process, resulting in square-like magnetization curve.

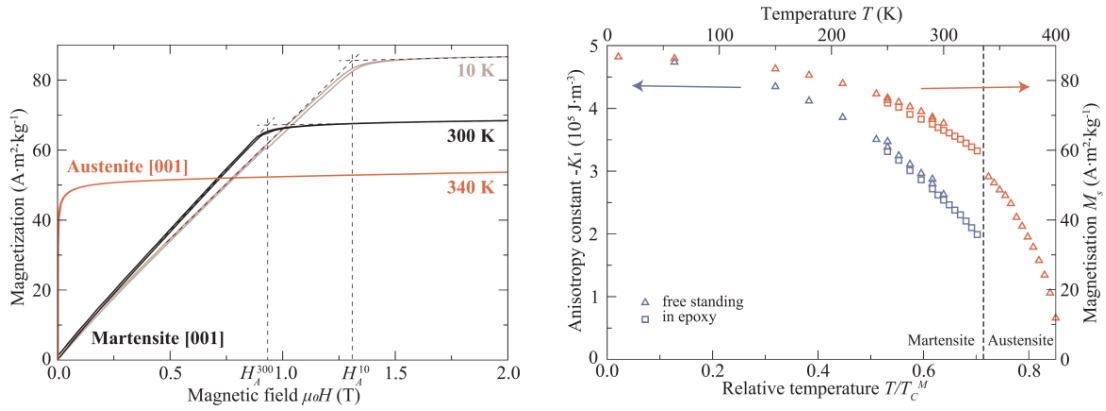


Figure 1 (a) Selected magnetization curves for the NMG3 alloy. The curves were corrected for demagnetization. Anisotropy fields at temperatures $T = 10$ and 300 K are marked H_A^{10} and H_A^{300} , respectively. (b) Temperature dependence of anisotropy constant K_1 and saturation magnetization M_s of the NMG3 alloy determined from such curves. The quantity T_C^M is the Curie temperature of the martensite. Both graphs were taken from [4].

From the measured hysteresis loops in different temperatures the temperature dependence of the anisotropy constant K_1 was determined according to equation (1) shown in Figure 1b. Instead of absolute temperature T we used relative temperature $t = T/T_C^M$, where T_C^M is the Curie temperature of martensite. T_C^M was estimated from magnetization curves of martensite measured at temperatures near the martensitic transition temperature, using Arrott plot technique [6]. With increasing temperature both K_1 and M_s of martensite decrease. Behaviour of the remaining doped alloys was very similar [6]. From the relation $K_1(T/T_C^M) \approx [M_s(T/T_C^M)]^n$ and exponent $n \approx 3$ at low temperatures we can conclude that magnetocrystalline anisotropy in Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensite has single-ion origin [4].

The measured anisotropy at $T = 10$ K we correlated with various variables expected from the theory to be significant for the anisotropy. Figure 2 presents the anisotropy constant K_1 as a function of valence electron concentration e/a and tetragonality ratio c/a . To our surprise there is no clear trend with any of the variables. From the calculations [7] we expect monotonous increase of K_1 with increasing c/a , but no clear trend is observed.

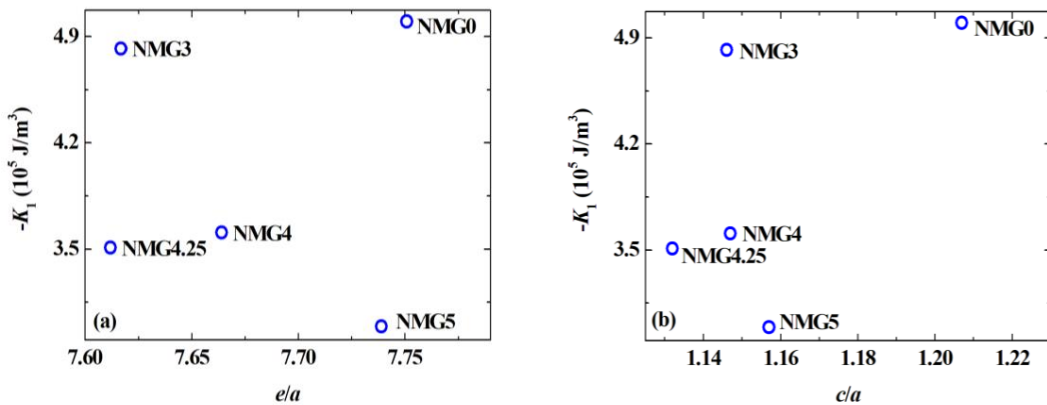


Figure 2. Anisotropy constant K_1 at temperature $T = 10$ K as a function of (a) valence electron concentration e/a , (b) tetragonality ratio c/a .

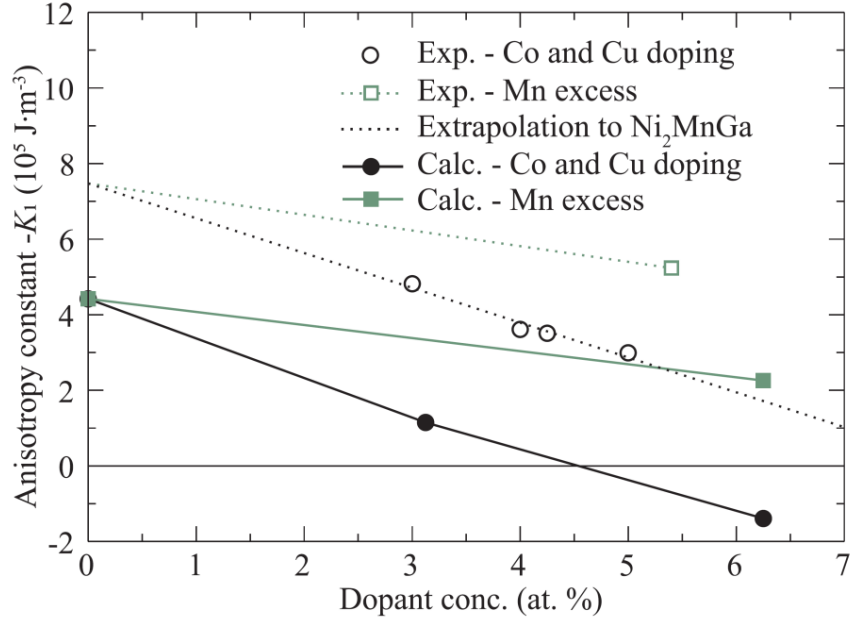


Figure 3. Comparison of experimental (black open circles) and calculated (black solid circles) anisotropy constant K_1 [4]. Lines connecting the symbols serve only as a guide for the eye.

Finally, we compared the experimentally determined values of K_1 with the one calculated from the first principles [4]. Figure 3 shows both experimental and calculated anisotropy constants $-K_1$ of doped alloys as a function of averaged dopant concentration of cobalt and copper $(\text{Co}+\text{Cu})/2$. As there is no NM structure at stoichiometric Ni_2MnGa we also listed the anisotropy of NM for Mn excess composition (Table 1). The measured anisotropy constant $-K_1$ decreases with increasing dopant concentration in agreement with the *ab-initio* calculations [4]. From calculations also follows that the easy plane ($K_1 < 0$) anisotropy should change to easy axis ($K_1 > 0$) with higher doping. Our experiments, however, confirmed only easy plane in our Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensites. Moreover, the calculated magnitude of the anisotropy is smaller than measured. The knowledge of the anisotropy helps to predict the temperature and composition range where magnetically induced reorientation in Ni-Mn-Ga-Co-Cu alloys can occur [8].

Conclusion

We investigated magnetocrystalline anisotropy of non-modulated tetragonal Ni-Mn-Ga-Co-Cu martensites as a function of composition and temperature. We found that the anisotropy has the single-ion origin. Anisotropy constant K_1 as a function of valence electron concentration e/a or of tetragonality ratio c/a exhibited no clear trends. In agreement with theoretical calculation the easy plane anisotropy decreased with increasing average doping but in contrast to calculation the measured anisotropy was larger and no predicted change to uniaxial anisotropy with easy axis was detected.

This work was supported by the Czech Science Foundation, grant no. 21-06613S. Magnetic measurements were supported by MGML (mgml.eu) within the program of Czech Research Infrastructures (project No. LM2018096).

References

- [1] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch. Magnetic shape memory phenomena. In: J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer (Eds.), *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer 2009.
- [2] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Appl. Phys. Rev.* **102**(2):021902-1 – 021902-5, 2013.
- [3] O. Heczko, L. Straka, V. Novak, S. Fähler. Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni-Mn-Ga martensite revisited. *J. Appl. Phys.* **107**(9): 09A914-1 – 09A914-3, 2010.
- [4] M. Zelený, L. Straka, M. Rameš, A. Sozinov, O. Heczko. Origin of magnetocrystalline anisotropy in Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensite. *J. Magn. Magn. Mater.* **503**: 166522-1 – 166522-8, 2020.
- [5] W. Sucksmith, J. E. Thompson. The magnetic anisotropy of cobalt. *Proc. Roy. Soc. London A* **225**(1162):362 – 375, 1954.
- [6] M. Rameš, O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, L. Straka. Magnetic properties of Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensites exhibiting magnetic shape memory effect. *Scr. Mater.* **142**:61 – 65, 2018.
- [7] J. Enkovaara, A. Ayuela, L. Nordström, R. M. Nieminen. Magnetic anisotropy of Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **65**(13):134422-1 – 134422-7, 2002.
- [8] A. Soroka, A. Sozinov, N. Lanska, M. Rameš, L. Straka, K. Ullakko. Composition and temperature dependence of twinning stress in non-modulated martensite of Ni-Mn-Ga-Co-Cu magnetic shape memory alloys. *Scr. Mater.* **144**:52 – 55, 2018.

Rekonstrukce Landauovské energie feroelastického chování slitiny Ni-Fe-Ga(Co)

Kristýna Zoubková^{1,2}, Petr Sedlák^{1,2}, Hanuš Seiner^{1,2}, Elena Villa³, Masaki Tahara⁴, Hideki Hosoda⁴, Volodymyr Chernenko⁴

¹Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, Praha

²Ústav termomechaniky, AVČR, Praha

³Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, NRC, Lecco, Italy

⁴Institute of Innovative Research, TIT, Yokohama, Japan
Kristyna.Zoubkova@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

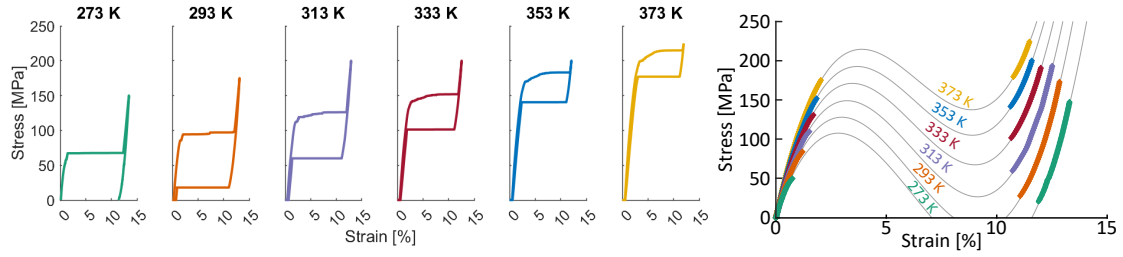
Tento příspěvek popisuje sestavení energetické funkce popisující chování feromagnetické slitiny s tvarovou pamětí Ni-Fe-Ga(Co) v rámci Landauovy teorie. Monokrystalický vzorek byl podroben tahové zkoušce a rezonanční ultrazvukové spektroskopii v širokém intervalu teplot. Z naměřených křivek závislosti napětí na deformaci byly odvozeny konstanty Landauovské volné energie 4. řádu. Tato energie věrně zachycuje klíčové vlastnosti slitiny, jako je například existence kritického bodu nebo vývoj Youngova modulu s teplotou.

Klíčová slova: Feroelastické materiály; Nelineární elastické chování; Helmholtzova volné energie; Landauova teorie fázových přechodů.

Úvod

Feroelastické materiály představují alternativu ke známějším feromagnetickým nebo feroelektrickým materiálům. Při teplotách vyšších než teplota feroelastického přechodu T_0 se nacházejí ve vysoce symetrické fázi zvané austenit, která vykazuje nulový parametr uspořádání. Při schlazení pod teplotu přechodu T_0 transformuje materiál do fáze martenzitu s nižší symetrií, přičemž právě transformační deformace krystalové mřížky ε představuje parametr uspořádání (podobně jako magnetizace pro feromagnetika a elektrická polarizace pro feroelektrika) [1].

Prudká vratná změna deformace objevující se v materiálu při pevně dané teplotě předurčuje feroelastika k použití v oboru senzorů, aktuátorů nebo obecně komponentů reagujících na vnější podněty jako jsou například mikromanipulátory nebo mikropumpy. Nehledě na konkrétní aplikaci je vždy výhodné mít k dispozici důkladný popis mechanického chování materiálu. Feroelastické materiály jsou ale jen velmi obtížně popsitelné matematickými modely a i termodynamický popis prostřednictvím elastické volné energie $F(\varepsilon, T)$ je jen obtížně dosažitelný. Energetická funkce má totiž velké množství minim, každé odpovídající jedné ze stabilních konfigurací austenitu nebo martenzitu, kterých může být celkem až 13 pro přechod mezi kubickým austenitem a monoklinickým martenzitem. Minima mezi těmito bariérami jsou navíc silně ovlivněná mikrostrukturou materiálu, která bývá obvykle velmi bohatá a může obsahovat i sub-mikrostruktury na různých velikostních škálách [2]. Navíc mechanická deformace ε představuje tenzor druhého řádu s šesti nezávislými složkami, tudíž elastická energie může mít až 7 nezávislých proměnných potřebných k úplnému popisu chování materiálu.



Obrázek 1: Křivky závislosti napětí na deformaci naměřené v rozmezí teplot od 273 do 373 K (vlevo). Části křivek odpovídající čistě elastickému chování při zatěžování a odtěžování nafitované pro každou teplotu vztahem $\sigma = A\varepsilon^3 + B\varepsilon^2 + C\varepsilon$ (vpravo).

Pro zjednodušení úlohy byla v této práci využita aproximace jedno-dimenzionálního chování. Ta umožní uvažovat pouze jedinou variantu martenzitu a plně zanedbat tvorbu mikrostruktury. Také mechanická deformace se redukuje na veličinu s jednou nezávislou proměnou. V takovém případě lze s přihlédnutím k Landauově teorii fázových přechodů psát Helmholtzovu volnou energii feroelastického krystalu jako

$$F(\varepsilon, T) = \frac{1}{4}A(T)\varepsilon^4 + \frac{1}{3}B(T)\varepsilon^3 + \frac{1}{2}C(T)\varepsilon^2. \quad (1)$$

Hodnoty parametrů Landauovy energie $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ mohou být získány například z měření závislosti deformace na mechanickém napětí σ při různých teplotách T , neboť

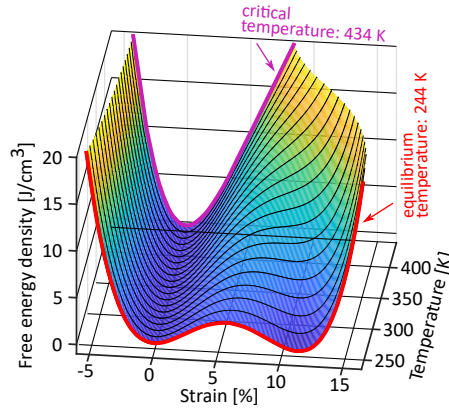
$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right)_T = A\varepsilon^3 + B\varepsilon^2 + C\varepsilon. \quad (2)$$

Materiál a experiment

Aby bylo možné zajistit dobrou podmíněnost úlohy, bylo nutné nalézt feroelastický materiál vykazující silnou nelinearitu elastického chování. Zvolena byla feroelastická slitina $\text{Ni}_{50,1}\text{Fe}_{20,0}\text{Ga}_{25,4}\text{Co}_{4,5}$ (at. %). Rezonanční ultrazvuková spektroskopie [3] potvrdila velmi silnou elastickou nelinearitu v blízkosti teploty feroelastického přechodu (≈ 250 K), zeslabující se s rostoucí/ klesající teplotou. Z monokrystalu byl vyříznut vzorek tvaru tenké jehlice s obdélníkovým průřezem a rozměry přibližně $8 \times 0,2 \times 0,2$ mm, což dostatečně splňuje přiblížení jedno-dimenzionálního stavu. Na tomto vzorku byly naměřeny křivky závislosti deformace na mechanickém napětí v rozsahu teplot od 273 do 373 K.

Výsledky a diskuze

Obrázek 1 (vlevo) zobrazuje výsledné křivky závislosti deformace na mechanickém napětí. Pro každou z nich byla vybrána část odpovídající při zatěžování i odtěžování čistě elastické deformaci. Tato data byla poté fitována metodou nejmenších čtverců podle vztahu (2). Výsledek je ukázán na Obrázku 1 (vpravo). Získané hodnoty Landauovských parametrů $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ byly dále fitovány polynomy s následujícím výsledkem (přesnost na 4



Obrázek 2: Získaná Helmholtzova volná energie austenitické fáze v závislosti na deformaci a teplotě.

desetinná místa):

$$\begin{aligned}
 A(T) &= (2.042 \times 10^{-3})T + 0.5115, \\
 B(T) &= (2.166 \times 10^{-4})T^2 - 0.1862T + 15.38, \\
 C(T) &= (-1.231 \times 10^{-3})T^2 + 1.255T - 1.682 \times 10^2,
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

kde všechny parametry mají jednotky MPa pro teplotu v Kelvinech a jsou platné pro deformaci ε měřenou v % [4]. Všechny parametry mají systematický, hladký průběh s teplotou.

Porovnáním rovnice (2) s Hookovým zákonem $\sigma = E\varepsilon$ je patrné, že lineární Youngův modul E by měl odpovídat hodnotě Landauova parametru $C(T)$ (podělené faktorem 100 kvůli zvoleným jednotkám). Pro ověření bylo provedeno mechanické a ultrazvukové měření Youngova modulu. Byla nalezena velmi dobrá shoda - rozdíly hodnot E a $100C$ byly menší nebo rovny ~ 1 GPa.

Na Obrázku 2 je znázorněna získaná Landauovská Helmholtzova volná energie (1) s dosazenými parametry (3). Výsledné hodnoty rovnovážné teploty $T^0 = 244$ K a kritické teploty $T^* = 434$ K se velmi dobře shodují s hodnotami získanými experimentálně například metodou vibračního magnetometru [4]. Také charakter nelinearity Helmholtzovy volné energie se shoduje s výsledky rezonanční ultrazvukové spektroskopie [4] - nejsilnější nelinearita je pozorována v nejbližším okolí feroelastického přechodu (neboli rovnovážné teploty T^0). Se zvyšující se teplotou síla nelinearity postupně klesá.

Závěr

Pro feroelastickou slitinu $\text{Ni}_{50,1}\text{Fe}_{20,0}\text{Ga}_{25,4}\text{Co}_{4,5}$ (at. %) byla hledána Helmholtzova volná energie austenitické fáze. Pro zjednodušení úlohy byl vytvořen vzorek přibližující se svými rozměry jedno-dimenzionálnímu stavu. Pro tento vzorek byly naměřeny křivky závislosti deformace na mechanickém napětí v rozsahu teplot od 273 do 373 K. Fitováním elastických částí těchto křivek rovnicí (2), vycházející z Landauovské aproximace elastické volné energie, byly získány hodnoty Landauovských parametrů (3). Výsledná Helmholtzova volná energie (Obrázek 2) poměrně dobře vystihuje chování studované slitiny. Tím

bylo prokázáno, že k zachycení základních rysů extrémně složitého chování feroelastické slitiny v 1D přiblížení je dostačující jednoduchá polynomiální aproximace Helmholtzovy volné energie. Získané explicitní vyjádření je možné využít například k numerickému modelování.

Reference

- [1] K. Otsuka and C. Wayman. *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1999.
- [2] K. Bhattacharya. *Microstructure of martensite*, Oxford Series on Materials Modelling, first ed., Oxford University Press, New York, 2003.
- [3] M. Landa et al., Modal resonant ultrasound spectroscopy for ferroelastics. *Appl. Phys. A* **96**(3): 557–567, 2009.
- [4] K. Zoubková et al., Non linear elastic behavior of Ni Fe Ga(Co) shape memory alloy and Landau energy landscape reconstruction. *Acta Mat.* **224**: 117530, 2022.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Spektroskopie s přechodovou mřížkou tenkých vrstev NiTi

Zuzana Soudná¹

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

Abstrakt

NiTi je slitina s tvarovou pamětí využívaná v mnoha aplikacích díky své tepelné stabilitě, odolnosti vůči korozi a biokompatibilitě. V této práci je zkoumáno šíření povrchových vln v tenkých epitaxních vrstvách NiTi pomocí spektroskopie s přechodovou mřížkou (TGS). Je ukázáno, že tloušťka tenké vrstvy limituje množství pozorovatelných vlnových módů za dané akustické vlnové délky a ovlivňuje počet frekvenčních měření nutných pro charakterizaci materiálu, např. určení elasticity vrstvy.

Klíčová slova: spektroskopie s přechodovou mřížkou; povrchové vlny; tenké vrstvy NiTi

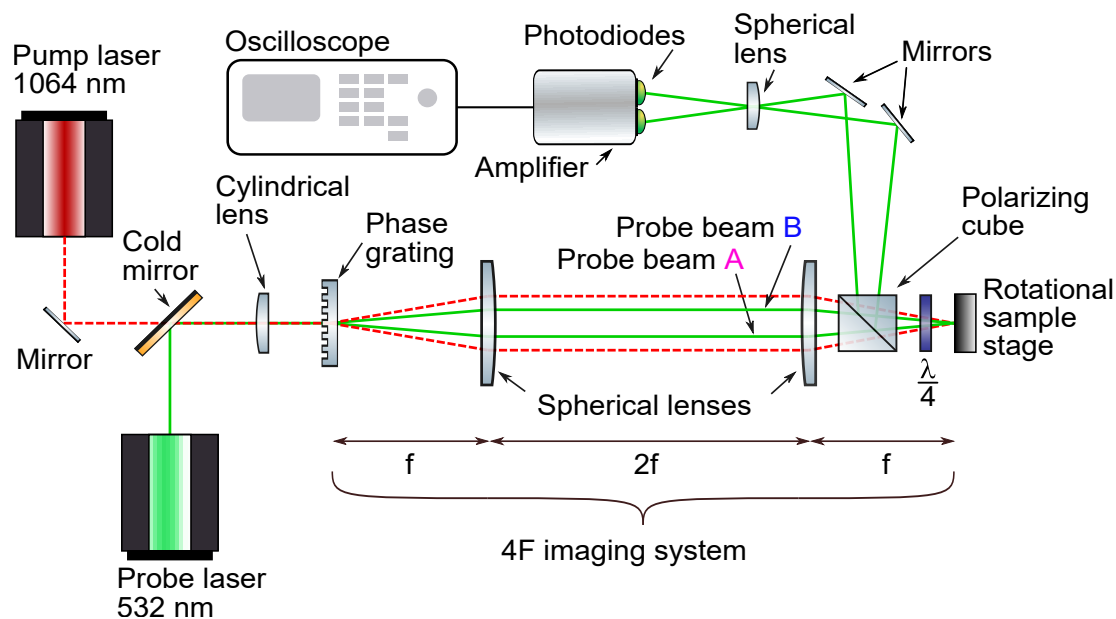
Úvod

Slitina NiTi byla od pozorování jevu tvarové paměti (Shape Memory Effect, SME) v roce 1963 [1] intenzivně zkoumána včetně mikrostruktury během SME [2], mechanismu SME [3, 4] a teplotní závislosti deformace [5, 6]. Nicméně relativně pomalý přenos tepla v objemu NiTi a vzestup mikroelektromechanických systémů (MicroElectroMechanical Systems, MEMS) [7] si vyžádaly posun k tenkým vrstvám s kýženými vlastnostmi jako schopnost obnovy velkého transformačního napětí a deformace po zahřátí [8, 9, 10]. Od 90. let se za účelem výroby tenkých NiTi vrstev kvůli nežádoucím mikrodefektům optimalizovala depozice naprašováním [11]. V tomto článku jsou zkoumány vzorky tenkých vrstev NiTi připravené preciznější epitaxí. Jejich elastické vlastnosti byly zkoumány spektroskopii s přechodovou mřížkou, která je k charakterizaci tenkých vrstev s tvarovou pamětí vhodná [12].

Teorie

Spektroskopie s přechodovou mřížkou (Transient Grating Spectroscopy, TGS) je laserově-ultrazvuková metoda k bezkontaktní in situ charakterizaci fázových transformací v pevných látkách. Schéma této metody, detailně popsané v následujícím odstavci, je zobrazené na Obrázku 1.

Paprsky dvou laserů, budicího (1064 nm) a detekčního (532 nm), projdou difrakční mřížkou a následně pouze paprsky prvního řádu projdou zobrazovacím systémem. Interferenční obrazec vzniklý opětovným překryvem paprsků budicího laseru na povrchu ozařovaného vzorku má periodicitu rovnu polovině difrakční konstanty použité difrakční mřížky a je složen z jednotlivých čárových termoelastických zdrojů povrchových vln. Tyto excitované povrchové vlny šířící se v opačných směrech kolmých na linie zdroje superponují do řady stojatých vln s dominantními vlnovými délkami shodnými s periodicitou interferenčního obrazce. Tato časově proměnná řada stojatých vln se označuje jako přechodová mřížka. Paprsky detekčního laseru na této mřížce difraktují a zároveň se odráží od povrchu



Obrázek 1: Schéma spektroskopie s přechodovou mřížkou; převzato z [13].

Tabulka 1: Vzorok.

tenká vrstva	tloušťka tenké vrstvy (μm)	substrát
NiTi3100	3100 ± 50	MgO
NiTi1700	1680 ± 30	MgO

vzorku tak, že směr odrazu prvního detekčního paprsku je shodný se směrem difrakce druhého detekčního paprsku. Difraktovaný detekční paprsek nese informaci o frekvenci vybuzených stojatých vln přechodové mřížky ve formě změn intenzity, odražený detekční paprsek slouží jako referenční pro následnou diferenciální heterodynní detekci. Takto detekovaný signál, úměrný okamžité výchylce mimo rovinu měřeného vzorku, je zaznamenán osciloskopem.

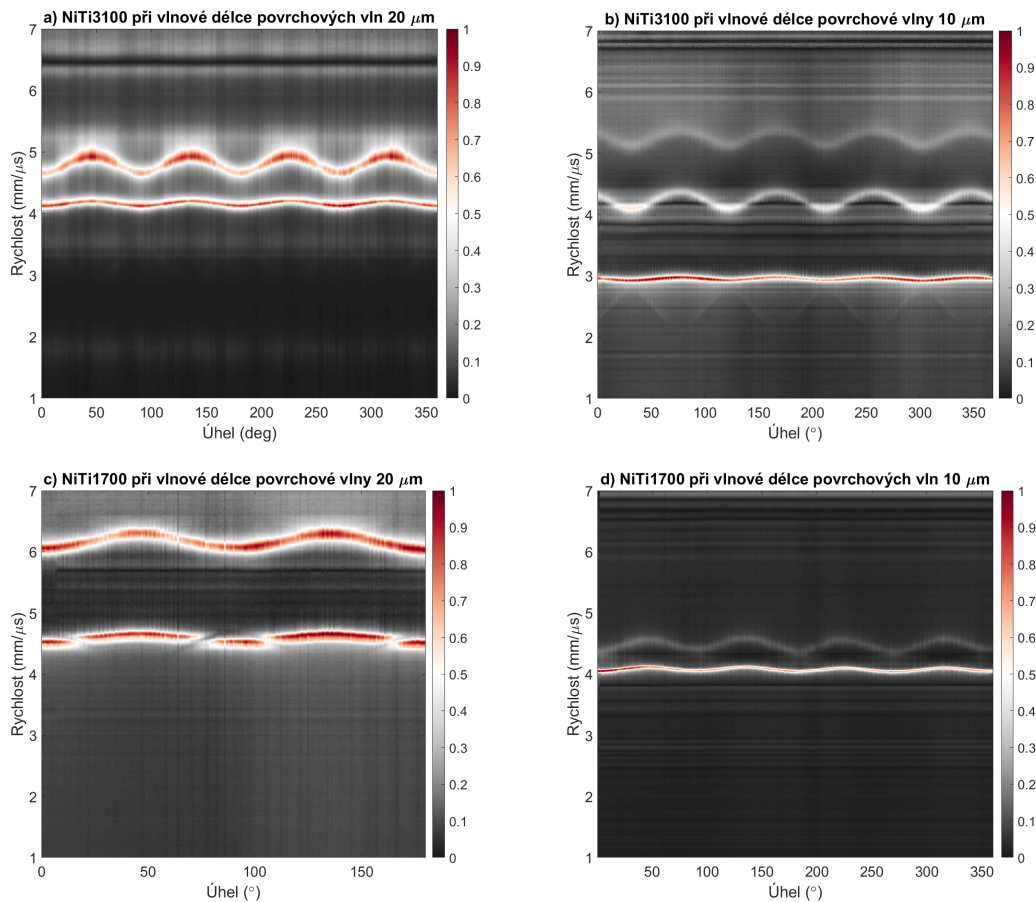
Finální signál pro každý měřený směr přejde Fourierovou transformací ve frekvenční spektrum jehož dominantní frekvence je frekvencí povrchové vlny. Přenásobením frekvence vlny f její vlnovou délkou λ je určena rychlost dané povrchové vlny v :

$$v = \lambda f. \quad (1)$$

Výsledky a diskuze

Vzorok dvou epitaxních tenkých vrtev NiTi narostlých na substrátech MgO, viz Tabulka 1, byly získány z pracoviště Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR).

Obě vrstvy byly měřeny za pokojové teploty ve fázi martenzitu spektroskopii s přechodovou mřížkou pro difrakční mřížky s mřížkovými konstantami $40 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$, které odpovídají



Obrázek 2: Rychlosti povrchových vln v tenkých vrstách NiTi při různých vlnových délkách.

vlnovým délkám povrchových vln $20\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. Odpovídající rychlostní mapy získané dle vztahu (1) jsou zobrazeny na Obrázku 2. Jelikož TGS měří především výchylky mimo rovinu vzorku, nejvíce intenzivní signály jsou pro vlny Rayleigho typu, zatímco u méně intenzivních vln převládá jiná složka posunu; konkrétní typ je možné analyzovat např. s využitím Ritzovy-Rayleigho numerické metody [14].

Na vrstvě NiTi3100 je jasně patrné, že tloušťka vrstvy je dostatečná pro to, aby pro nižší vlnové délky stojatých povrchových vln, $10\ \mu\text{m}$, prokmitlo tenkou vrstvou více módů, na rozdíl od vlnové délky $20\ \mu\text{m}$. Zatímco tedy pro $20\ \mu\text{m}$ pozorujeme dva vlnové módy, pro $10\ \mu\text{m}$ pozorujeme dokonce čtyři.

Pro tenčí vrstvu NiTi1700 jsou pro $10\ \mu\text{m}$ i $20\ \mu\text{m}$ pozorovány dva vlnové módy. V případě $20\ \mu\text{m}$ je na grafu rychlosti vln vidět u vlnového módu s nižší rychlostí přerušování indukující průnik povrchové vlny Rayleigho typu a pseudo-Rayleigho vlny, která je ovšem s ohledem na charakter výchylek v rovině vzorku pomocí TGS v podstatě nezachytitelná. Zároveň je patrné, že vrstva je příliš tenká na to, aby se v ní při použití nižší periodicity $10\ \mu\text{m}$ mohly rozvinout vyšší módy.

Závěr

Byly měřeny dvě tenké vrstvy NiTi o různých tloušťkách. Bylo ukázáno, že v případě 3 μm vrstvy lze při měření s vlnovou délkou 10 μm získat informaci o úhlové disperzi několika vlnových módů. Díky tomu lze z jedné rychlostní mapy této úhlové disperze určit elasticitu pomocí Ritzovy-Rayleighovy metody. V případě tenčích vrstev však vlnová délka 10 μm neumožní rozvinutí vyšších módů v materiálu vrstvy. Pomoci si však lze naměřením frekvenční disperze za využití dvou různých difrakčních mřížek, díky čemuž lze získat dodatečnou informaci pro určení elasticity takovýchto tenčích vrstev.

Reference

- [1] Buehler, W.; Gilfrich, J.; Wiley, R. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34* (5), 1475–1477. doi:10.1063/1.1729603
- [2] Miyazaki, S.; Ohmi, Y.; Otsuka, K.; Suzuki, Y. Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys. *Journal de Physique Colloques* **1982**, *43* (C4), C4-255–C4-260. doi:10.1051/jphyscol:1982434
- [3] Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Wayman, C. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys—I. Self-accommodation. *Acta Metallurgica* **1989**, *37* (7), 1873–1884. doi:10.1016/0001-6160(89)90072-2
- [4] Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Wayman, C. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys—II. Variant coalescence and shape recovery. *Acta Metallurgica* **1989**, *37* (7), 1885–1890. doi:10.1016/0001-6160(89)90073-4
- [5] Miyazaki, S.; Otsuka, K. Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys. *Metall Mater Trans A* **1986**, *17*, 53–63. doi:10.1007/BF02644442
- [6] Miyazaki, S. Thermal and Stress Cycling Effects and Fatigue Properties of Ni-Ti Alloys. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, 1st ed.; Butterworth-Heinemann Ltd, 1990; pp 394–413.
- [7] Lexcelent, Ch., Shape-memory Alloys Handbook, 1st ed.; Wiley, 2013.
- [8] Miyazaki, S.; Ishida, A. Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering: A* **1999**, *273-275*, 106–133. doi:10.1016/s0921-5093(99)00292-0
- [9] Wolf, R.; Heuer, A. TiNi (Shape Memory) Films on Silicon for MEMS applications. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1995**, *4* (4), 206–212. doi:10.1109/84.475547
- [10] Kahn, H.; Huff, M.A. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1998**, *8* (3), 213–221. doi:10.1088/0960-1317/8/3/007
- [11] Walker, J.; Gabriel, K.; Mehregany, M. Thin-film processing of TiNi shape memory alloy. *Sensors and Actuators A: Physical* **1990**, *21* (1-3), 243–246. doi:10.1016/0924-4247(90)85047-8
- [12] Grabec, T.; Sedlák, P.; Stoklasová, P.; et al. In situ characterization of local elastic properties of thin shape memory films by surface acoustic waves. *Smart Materials and Structures* **2016**, *25* (12), 127002.

- [13] Stoklasová, P.; Grabec, T.; Zoubková, K.; et al. Laser-Ultrasonic Characterization of Strongly Anisotropic Materials by Transient Grating Spectroscopy. *Experimental Mechanics* **2021**, *61* (4), 663–676. doi:10.1007/s11340-021-00698-6
- [14] Stoklasová, P.; Sedlák, P.; Seiner, H.; Landa, M. Forward and inverse problems for surface acoustic waves in anisotropic media: A Ritz–Rayleigh method based approach. *Ultrasonics* **2015**, *56*, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.09.004>

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

Upřesňování: nezbytný nástroj při studiu vazeb komplexů proteinů s ligandy

K. Špeldová^{1,2}, T. Koval², K. Adámková^{2,3}, B. Hušťáková^{2,3}, M. Trundová²,
J. Dušková², P. Kolenko^{1,2} a J. Dohnálek²

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

²Laboratoř Struktury a funkce biomolekul, Biotechnologický ústav AV ČR, v. v. i.

³Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
speldkar@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Rentgenová strukturální analýza umožňuje studovat vazby mezi ligandem a proteínem na atomární úrovni, čímž může nejen významně přispět k objasnění funkce studovaného proteinu, ale i identifikovat jeho potenciální inhibitory. Tato práce se věnovala dvěma komplexům ligandu s nukleasou ze *Stenotrophomonas maltophilia*. Především pak upřesňování strukturálních modelů a vlivu upřesňování na nalezení pozice ligandu v aktivním místě této nukleasy. Postupným upřesňováním strukturálních modelů bylo možné přesněji identifikovat místo a způsob navázání studovaných ligandů. Přesné určení pozice modelovaného ligandu v aktivním místě bylo diskutováno pomocí map elektronové hustoty vypočtených několika způsoby a vzhledem k pozorovaným interakcím mezi ligandem a vazebným místem nukleasy.

Klíčová slova: proteinová krystalografie; upřesňování proteinových struktur; nukleasa; testování vazeb ligandů; molekulární nahrazení.

Úvod

Nukleasy, tedy hydrolasy štěpící fosfodiesterové vazby nukleových kyselin, se vyskytují v mnoha různých organismech. Příkladem mohou být nukleasy z rodiny S1-P1 typicky se vyskytující v rostlinách, bakteriích či houbách [1]. Taková je nukleasa TBN1 pocházející ze *Solanum lycopersicum* (rajče), jejíž struktura je dostupná v databázi PDB [2] pod kódem 3SNG [3].

Tyto nukleasy jsou závislé na dvojmocných kovech, nejčastěji na zinku, méně často na vápníku nebo hořčíku. Kovy obvykle formují část aktivního místa nazývanou kovový klastr. Druhou část aktivního místa tvoří pouze aminokyselinová residua. Právě tato část je zodpovědná za vazbu bází nukleových kyselin a cukerných skupin substrátu (Nucleoside binding site 1 - NBS1). Strukturální studie ukazují, že různé skupiny ligandů se mohou vázat do části aktivního místa NBS1 [4]. Toto místo je vhodné pro cílený návrh inhibitorů.

Ke studiu proteinových komplexů je vhodné využívat rentgenovou strukturální analýzu, díky níž jsme schopni dosáhnout detailního pohledu na vazby navázaných ligandů. Pro analýzu struktury a vyvození relevantních závěrů je však velice důležitá správná interpretace naměřených dat. Informace o struktuře aktivního místa a způsobu vazby ligandů mají využití nejen při analýze mechanismu enzymatických reakcí, ale také při hledání potenciálního inhibitoru.

Upřesňování strukturálních modelů je nepostradatelným krokem při studiu proteinů a proteinových komplexů. Modelování ligandu a jeho umístění do správné pozice v aktivním

místě se s klesajícím rozlišením stává složitějším úkolem. Výpočet pokročilých typů map elektronové hustoty (polder nebo kompozitní omit mapa) umožňuje ověření shody pozice modelovaného ligandu ve strukturním modelu vůči naměřeným datům.

Tato práce se zabývá především vlivem upřesňování strukturního modelu nukleasy ze *Stenotrophomonas maltophilia* se zaměřením na aktivní místo a navázaný ligand. Strukturní analýza této nukleasy v komplexu s různými ligandy umožnila získat nové informace o způsobu vazby ligandu do části aktivního místa NBS1. Ověření správného modelování ligandu do aktivního místa proběhlo kombinací výpočtu pokročilých map elektronové hustoty a vyhodnocování odvozených vazebných interakcí ligandu.

Materiály a metody

Vzorek nukleasy z gramnegativní bakterie *Stenotrophomonas maltophilia* (SmNuc1) byl získán rekombinantní expresí v *E. coli* v Laboratoři struktury a funkce biomolekul v Biotechnologickém ústavu AV ČR ve Vestci. Molekulová hmotnost nukleasy SmNuc1 je 28,3 kDa [5].

Vzorek byl zkoncentrován pomocí centrifugačního filtru Nanosep®10K (Pall Corporation) o mezní hodnotě 10 kDa. Spektrofotometrem DS-11 UV-Vis (DeNovix) byla při vlnové délce 280 nm zjištěna koncentrace vzorku 13,1 mg.ml⁻¹ v pufru o složení 50 mM Tris, pH 7,0 a 150 mM NaCl.

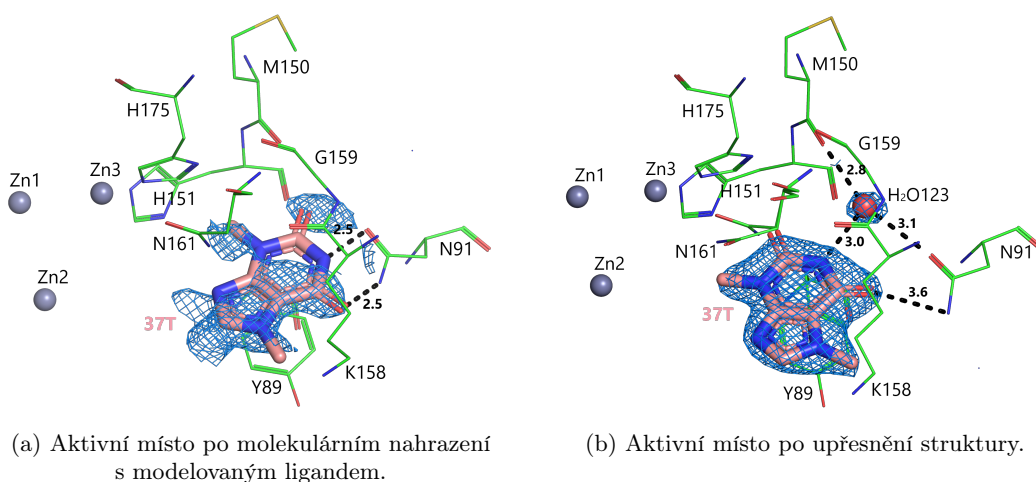
Krystalizace probíhala na krystalizační destičce CrystalQuick™ 96 Well, Greiner 609171 (Hampton Research) metodou difuze par v uspořádání sedící kapky. Rezervoár byl naplněn 70 μ l krystalizačního roztoku o složení: 0,2 M Li₂SO₄, 0,1 M MES, pH 6,5, 30 % w/v PEG 8000. Poměr objemu krystalizačního roztoku a proteinu byl 0,5:0,5 μ l. Teplota při krystalizaci byla udržována na 18 °C. Pro testování vazeb byl vybrán ligand theobromin z knihovny fragmentů Xtal Frag Screen (Jena Bioscience), jehož označení v rámci PDB knihovny chemických látek a jejich fragmentů je 37T. Získaný krystal byl nabrán smyčkou Dual Thickness MicroLoops LD (MiTeGen) a máčen po dobu 3,5 h v roztoku theobrominu, který byl vytvořen nanesením 0,5 μ l krystalizačního roztoku na suchý fragment. Krystal byl následně přenesen do 25% roztoku glycerolu a vitrifikován v tekutém dusíku.

Difrakční experiment byl proveden na zdroji synchrotronového záření BESSY II, Helmholtz - Zentrum, Berlín [6], koncová stanice 14.1. Měření bylo provedeno rotační metodou při teplotě 100 K, vlnová délka záření byla 0,918 Å. K detekci rozptýleného záření byl použit CMOS detektor PILATUS 6M. Expoziční čas byl 0,1 s a oscilační úhel 0,1 ° na snímek. Data byla zpracována pomocí programů XDS [7] a Aimless [8]. Fázový problém byl vyřešen metodou molekulárního nahrazení v programu MOLREP [9], kde byla použita nepublikovaná struktura nukleasy SmNuc1 bez navázaných ligandů jako vstupní model. Upřesňování probíhalo pomocí programu Refmac5 [10], kde jako testovací soubor reflexí bylo použito 5 % ze všech nezávislých reflexí. Manuální úpravy a doplnění ligandů a vod do maxim elektronové hustoty bylo provedeno v programu Coot [11]. V programu Phenix [12] byla vypočítána polder mapa a kompozitní omit mapa s použitím upřesňování a simulovaného žíhání.

Výsledky a diskuze

Po úspěšné krystalizaci nukleasy byla změřena difrakční data s difrakčním limitem až 1,75 Å. Mapa elektronové hustoty ($2mF_O-DF_C$) po molekulárním nahrazení naznačovala přítomnost ligandu theobrominu (v PDB 37T) v části aktivního místa NBS1 jedné ze dvou molekul přítomných v asymetrické jednotce, viz obrázek 1a.

Po doplnění ligandu theobrominu, vod a jiných ligandů ($6 \times \text{SO}_4^{2-}$) a následném upřesnění strukturního modelu byla pozorována výrazná změna v pozici navázaného ligandu v aktivním místě, viz obrázek 1b. S pomocí mapy elektronové hustoty odpovídající fázím upřesněného modelu z předchozího kroku byla pozice theobrominu upřesněna v přímém prostoru pomocí programu Coot [11]. Poté následovalo další upřesnění v recipročním prostoru v programu Refmac5 [10]. V části jeho původní pozice se po upřesnění nachází molekula vody, která zprostředkuje vazbu mezi ligandem a nukleasou. Mapa elektronové hustoty pro některá residua vykazovala i alternativní pozice atomů a podle toho byla modelována.



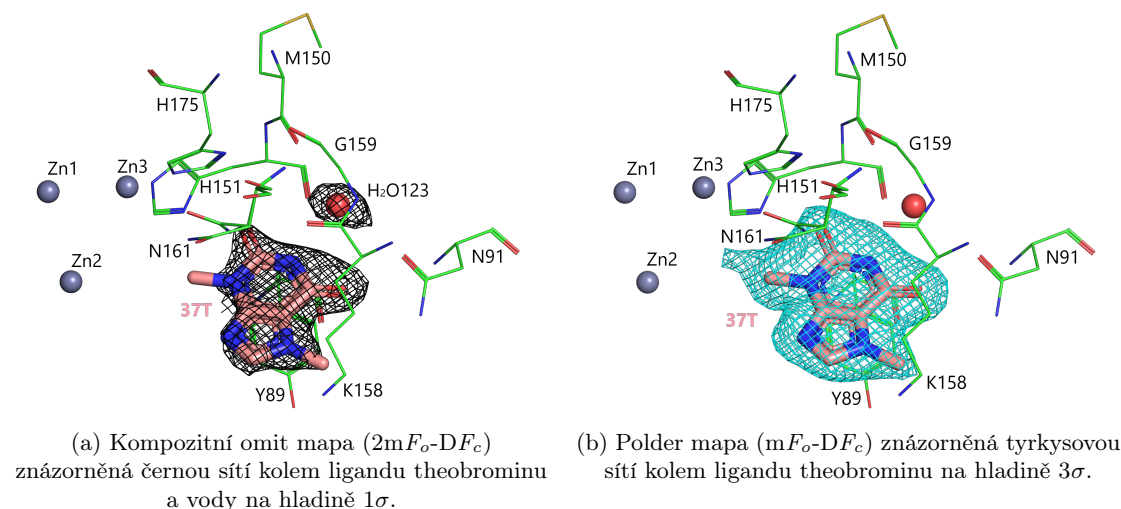
Obrázek 1: Aktivní místo struktury SmNuc1 před a po upřesnění modelu. Ligand theobromin je na obrázcích znázorněn tyčinkovým modelem s uhlíky zbarvenými lososově, residua formující aktivního místa čárovým modelem se zeleně znázorněnými uhlíky. Tmavě šedé koule reprezentují zinkový klastr, červená koule doplněnou vodu. V okolí ligandu je $2mF_O-DF_C$ mapa elektronové hustoty vykreslena na hladině 1σ znázorněna modrou sítí. Vzdálenosti mezi atomy jsou v jednotkách Å. Obrázky byly vytvořeny v programu PyMOL [13].

Ověření správného umístění ligandu theobrominu do struktury bylo zkontrolováno kompozitní omít mapou a polder mapou spočítanou kolem ligandu. Kompozitní omít mapa potvrdila přítomnost vody navázané do aktivního místa i správnou pozici ligandu v aktivním místě struktury, viz obrázek 2a. Polder mapa taktéž potvrdila správnou orientaci molekuly ligandu a jeho správné umístění do struktury. Polder mapa je znázorněna kolem ligandu theobrominu na obrázku 2b.

Upřesňování strukturního modelu mělo významný vliv na strukturní analýzu komplexu ligandu a nukleasy ze *Stenotrophomonas maltophilia*. Upřesňováním jsme určili přesnější pozici navázaného ligandu theobrominu v aktivním místě nukleasy, která se lišila od odhadované pozice, kterou naznačovala $2mF_O-DF_C$ mapa elektronové hustoty po vyřešení

fázového problému. Charakteristické statistiky před a po upřesňování strukturního modelu jsou uvedeny v tabulce 1.

Ve strukturním modelu se v aktivním místě nachází ligand v souladu s chemickým prostředím okolních residuí, která formují aktivní místo. Navázaný ligand zaujal pozici obvykle navázané báze nukleové kyseliny v aktivním místě. Upřesňováním strukturního modelu jsme dosáhli významně lepší interpretace naměřených dat a přiblížili jsme se reálné struktuře.



Obrázek 2: Mapy elektronové hustoty získané po upřesnění struktury SmNuc1 jako kontrola přítomnosti ligandu theobrominu v aktivním místě nukleasy. Ligand je reprezentován tyčinkovým modelem s lososově zbarvenými uhlíky, šedými koulemi je reprezentován zinkový klastr. Residua formující aktivní místo jsou znázorněna čárovým modelem se zeleně znázorněnými uhlíky.

Obrázky byly vytvořeny v programu PyMOL [13].

Tabulka 1: Statistika strukturního modelu komplexu nukleasy SmNuc1 s ligandem theobrominem. Procenta pozorovaných nezávislých reflexí jsou uvedena v závorkách.

Statistika	Před upřesňováním	Po upřesňování
R_{all}	0,363	0,188
R_{work} (95%)	0,361	0,184
R_{free} (5%)	0,367	0,228
$R.m.s.d.$ vazeb od ideálních hodnot [\AA]	0,012	0,007
$R.m.s.d.$ úhlů od ideálních hodnot [$^\circ$]	1,723	1,423
Průměrný B -faktor [\AA^2]	28,0	25,9
Ramachandran povolené [%]	96,7	100
Ramachandran zakázané [%]	3,3	0
Počet upřesněných atomů	-	4340
Počet molekul vody	0	359
Ligandy v asymetrické jednotce	-	$1 \times 37T$, $6 \times \text{Zn}^{2+}$, $6 \times \text{SO}_4^{2-}$

Reference

- [1] T. Koval', J. Dohnálek, *et al.* Characteristics and application of S1–P1 nucleases in biotechnology and medicine. *Biotechnology Advances*. **36(3)**, 603–612, 2018. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.12.007
- [2] H. M. Berman, The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*. **28(1)**, 235–242. ISSN 13624962. <http://www.rcsb.org/> DOI: 10.1093/nar/28.1.235
- [3] T. Koval', *et al.* Plant multifunctional nuclease TBN1 with unexpected phospholipase activity: structural study and reaction-mechanism analysis. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **69(2)**, 213–226, 2013. ISSN 0907-4449. DOI: 10.1107/S0907444912043697
- [4] T. Koval', L. H. Østergaard, *et al.* Structural and Catalytic Properties of S1 Nuclease from *Aspergillus oryzae* Responsible for Substrate Recognition, Cleavage, Non-Specificity, and Inhibition. *PLOS ONE*. **11(12)**, 2016. ISSN 1932-6203. DOI: 10.1371/journal.pone.0168832
- [5] B. Husťáková, Struktura a funkce S1-P1 nukleas z oportunních patogenů. Praha, 2019. Bakalářská práce. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie*. Vedoucí práce Petra Lipovová.
- [6] U. Mueller, R. Förster, M. Hellmig, *et al.* The macromolecular crystallography beamlines at BESSY II of the Helmholtz Zentrum Berlin: Current status and perspectives. *The European Physical Journal Plus: EPJ Plus*. **130** DOI: 10.1140/epjp/i2015-15141-2. 2015.
- [7] W. Kabsch. XDS. *Acta Crystallographica Section D*. **66(2)**, 125–132. DOI: 10.1107/S0907444909047337. 2010.
- [8] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **69(7)**, 1204–1214, 2013. ISSN 0907-4449. DOI: 10.1107/S0907444913000061
- [9] A. Vagin, A. Teplyakov. Molecular replacement with MOLREP. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **66(1)**, 22–25, 2010. ISSN 0907-4449. DOI: 10.1107/S0907444909042589.
- [10] G. N. Murshudov, P. Skubák, A. A. Lebedev, *et al.* REFMAC 5 for the refinement of macromolecular crystal structures. *Acta Crystallographica Section D*. **67(4)**, 355–367, 2011. DOI: 10.1107/S0907444911001314.
- [11] P. Emsley, K. Cowtan. Coot: model-building tools for molecular graphics. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **60(12)**, 2126–2132, 2004. ISSN 0907-4449. DOI: 10.1107/S0907444904019158
- [12] P. D. Adams, P. V. Afonine, G. Bunkóczi, *et al.* PHENIX: a comprehensive Python-based system for macromolecular structure solution. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. **66(2)**, 2010. ISSN 0907-4449. DOI: 10.1107/S0907444909052925
- [13] Schrödinger, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.4, 2020.

Poděkování

Tato práce byla podpořena IBT AV ČR (grant č. 86652036), z grantu Specifického vysokoškolského výzkumu (grant č. A1_FPBT_2022_001), GA ČVUT v Praze (grant č. SGS22/114/OHK4/2T/14), z fondu ERDF (grant č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000447 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778) a z prostředků MŠMT ČR (LM2015043 a LM2018127).

Metal Ion Exchange in Zn-Dependent S1 Nuclease: Effect on the Structure

Jakub Hrubý^{1,2*}, Petr Kolenko^{1,2}, Tomáš Koval' ², Kristýna Adámková^{2,3},
Blanka Husťáková^{2,3}, Lars H. Østergaard⁴, Jan Dohnálek^{2*}

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

² Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, v.v.i.,

³ Dept. of Biochemistry and Microbiology, University of Chemistry and Technology Prague,

⁴ Dept. of Agile Protein Screening, Novozymes A/S, Denmark

* Corresponding authors; hrubj18@fjfi.cvut.cz (JH), jan.dohnalek@ibt.cas.cz (JD)

Abstract

S1 nuclease is an enzyme commonly used in biotechnology applications. Its activity depends on the presence of three Zn^{2+} ions in the active site. In this work, we examine the possibility of exchanging natively present Zn^{2+} ions with Cd^{2+} . EDTA-treated S1 nuclease was successfully crystallised in the presence of CdCl_2 . The anomalous signal from three different energies confirmed the exchange of two Zn^{2+} ions to Cd^{2+} . The residues of the active site remained structurally conserved.

Keywords: nuclease; protein crystallography; X-ray structure analysis; metalloenzymes; metal ion exchange; anomalous signal.

Introduction

Nucleases constitute an essential class of enzymes. They are capable of cleaving phosphodiester bonds in nucleic acids. S1 nuclease from the S1-P1 family of nucleases is a metalloenzyme that contains three zinc ions in its active site [1]. It consists of approximately 270 amino acids with a molecular weight reaching 30 kDa. [2]. Its secondary structure is formed of α -helices with the addition of two short β strands (Fig. 1). The zinc cluster is located in a pocket; two positions of ions (designated *M 1* and *M 2*) are buried at the bottom, while the third (*Zn 3*) is closer to the surface of the nuclease. In total, nine amino acid residues coordinate the zinc cluster. The cluster and its adjacent residues are conserved across the entire S1-P1 family of nucleases.

In the case of S1 nuclease, a strong preference towards single-stranded nucleic acids (ssNA) is observed [2]. This can be used in the analysis of transcription and translation sites. The optimal pH for the activity of S1 nuclease is significantly acidic (pH 4 – 4.3).

The activity of S1 nuclease depends on the presence of zinc ions in the active site. According to Gite and Shankar [3], the removal of one Zn^{2+} ion using the chelating agent ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) results in a significant loss of activity (EDTA-treated S1 shows only about 50% activity compared to native S1). The removal of two or three Zn^{2+} ions results in a complete and irreversible loss of activity, most likely due to the disruption of the secondary structure [3].

To date, it has been unclear whether it is possible to exchange metal ions at the active site of the nuclease and whether the exchange has an effect on the structure of the nuclease. This observation can be made using X-ray anomalous dispersion (XAD) [4]. In this work, our objective is to show that the exchange of zinc ions, natively present in the active site of S1 nuclease, to cadmium ions is possible. We present diffraction data collected at three different X-ray energies together with the anomalous maps. We analyse the effect of ion exchange on the structure of the active site.

Materials and Methods

S1 nuclease from *Aspergillus oryzae* provided by Novozymes A/S was deglycosylated using 1 μ l of endoglycosidase Endo-F1 (17 U·ml⁻¹, Sigma-Aldrich) per 1 mg of enzyme in a reaction buffer (1mM ZnCl₂, 100 mM sodium acetate pH 4.6) for 120 minutes at 37°C.

The EDTA-treatment consisted of mixing EDTA (at a stock concentration of 3.3 mM) with S1 in storage buffer (50 mM NaCl, 25 mM Bis-Tris, pH 6.0) to reach the 5:1 molar ratio, respectively. The solution was incubated at room temperature for 120 minutes. Subsequently, the solution was dialysed against 1000 ml of storage buffer for 16 hours. After dialysis, EDTA-treated S1 (ES1) was stored at a concentration of 5.8 mg·ml⁻¹ in 4°C. The concentration was measured using DeNovix DS-11 FX+ nanodrop spectrophotometer at 280 nm. ES1 was then mixed with CdCl₂ to reach a 1:10 molar ratio, respectively, and a final protein concentration of 5.5 mg·ml⁻¹.

Crystallisation was performed using the vapour diffusion method in the hanging drop configuration at 20°C. 1 ml of 25% polyethyleneglycol 3350, 200 mM NaCl, 50 mM CaCl₂, and 100 mM Bis-Tris pH 5.5 was used as a reservoir solution. The drop consisted of 1 μ l of the reservoir solution and 2 μ l of the ES1 and CdCl₂ solution (in a 1:10 molar ratio). Obtained crystals were cryoprotected in perfluoropolyether, fished out of the drop using a kapton loop, and flash frozen in liquid nitrogen.

The diffraction experiment was carried out at the Bessy II synchrotron radiation source, Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) [5], BL 14.1. X-ray energies for the diffraction experiment were chosen as follows: Cd-peak energy was chosen as the lowest experimentally possible energy (6 600 eV) with regard to the technical parameters of the beamline and air scattering. Zn-low and Zn-peak energies were selected to be slightly lower and higher than the Zn absorption edge energy (see Tab. 1). In total, three data sets with an oscillation angle total of 720° each were collected, as the objective was to obtain satisfactory multiplicity and completeness.

The data sets were integrated and scaled using XDS [6] and AIMLESS [7] software. Selected statistics of the data processing are presented in the Tab. 1. Subsequently, the structure was solved by molecular replacement in Phaser [8]. The structure of S1 (PDB

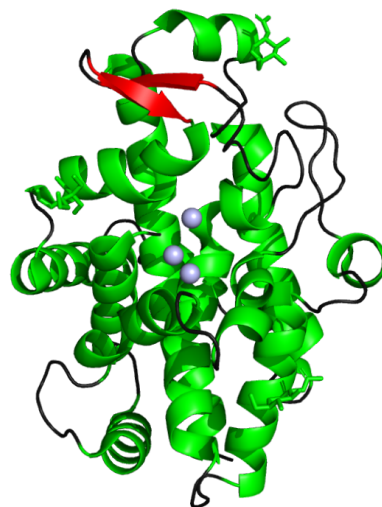


Figure 1: S1 nuclease (PDB ID 5FB9) in secondary structure representation. Zinc atoms are represented as light blue spheres. Molecular graphics created using PyMOL.

ID 5FB9, [1, 9]) with manually deleted Zn ions was used as an input model for the search. Refinement was performed using Refmac5 [10] with 5% of the total number of reflections set apart to form the Free set. Manual inspection of the structure was done in Coot [11].

Results

Crystallisation of ES1 and CdCl₂ solution was successful and provided crystals of sufficient quality and size. However, the incidence of visual defects was almost permanent and there was little improvement after optimisation. The diffraction data was collected using a single crystal segment that diffracted up to 2.3 Å.

Data processing showed satisfactory values for data collection statistics (Tab. 1). Two molecules in the asymmetric unit were found in the molecular replacement. The refined electron density provided the details expected at this resolution.

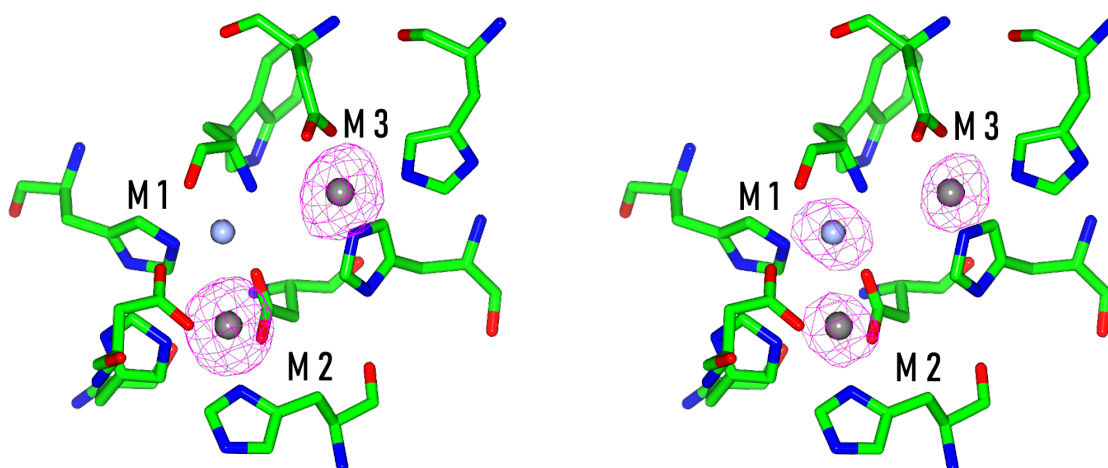


Figure 2: Anomalous difference maps at a level 5σ (Cd-peak left, Zn-peak right) represented by a magenta mesh. Cd²⁺ and Zn²⁺ ions are shown using grey and light blue balls, respectively. Graphics generated using CCP4mg [12].

The anomalous signal measured at three different wavelengths was sufficient to obtain convincing anomalous difference maps. The anomalous maps are shown in Fig. 2. The maxima of the peaks are shown in Tab. 1. The Cd-peak data set shows two strong anomalous peaks at the positions *M 2* and *M 3*. The Zn-low data set shows peaks at the same positions as the Cd-peak, albeit weaker. Finally, the Zn-peak data set shows an anomalous signal at all three positions. Compared to the previous two data sets, a significant increase of the anomalous signal is observed at the position *M 1*.

Apart from the possible exchange of metal ions that will be discussed later, no further changes in the surrounding amino acid residues were observed.

Discussion

Measurement of the anomalous signal serves as an indicator of the successful exchange of metal ions. However, it is not possible to determine the exact fraction of the molecules

where the exchange occurred using X-ray diffraction, as the anomalous signal is obtained as an average of a large number of molecules present in the crystal lattice.

The position *M 1* shows a negligible anomalous signal at Cd-peak and Zn-low energies. However, a significant increase of the anomalous signal between the Zn-low and Zn-peak data sets proves the presence of Zn^{2+} at this position.

Concerning the metal ion positions *M 2* and *M 3* first, the anomalous map maxima at Cd-peak energy prove the presence of Cd^{2+} at these positions. The decrease of the anomalous signal between Cd-peak and Zn-low energy is consistent with the theory of anomalous diffraction.

Apart from the exchange of Zn^{2+} to Cd^{2+} at positions *M 2* and *M 3*, no other changes were observed in the structure of the active site. The surrounding amino acid residues remained intact.

According to Gite and Shankar [3], the activity of the EDTA-treated S1 nuclease can be partially restored in the presence of Co^{2+} and Zn^{2+} ions. Our further studies will aim to expand this knowledge because it is still unclear whether any metal is capable of increasing (or inhibiting) the activity by replacing the natively present Zn^{2+} ions in the active site.

References

- [1] T. Koval', L. H. Østergaard, J. Lehmbeck, *et al.* Structural and Catalytic Properties of S1 Nuclease from *Aspergillus oryzae* Responsible for Substrate Recognition, Cleavage, Non-Specificity, and Inhibition. *PLoS ONE* **11**. DOI:10.1371/journal.pone.0168832. 2016.
- [2] T. Koval', J. Dohnálek. Characteristics and application of S1-P1 nucleases in biotechnology and medicine. *Biotechnology Advances* **36(3)**, p. 603 - 612. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.12.007. 2018.
- [3] S. Gite, V. Shankar. Characterization of S1 nuclease. Involvement of carboxylate groups in metal binding. *European Journal of Biochemistry* **210(2)**, 437-441, 1992.
- [4] W. A. Hendrickson. Anomalous diffraction in crystallographic phase evaluation. *Quarterly Reviews of Biophysics* **47(1)**, p. 49 - 93. DOI: 10.1017/S0033583514000018. 2014.
- [5] U. Mueller, R. Förster, M. Hellmig, *et al.* The macromolecular crystallography beamlines at BESSY II of the Helmholtz Zentrum Berlin: Current status and perspectives. *The European Physical Journal Plus: EPJ Plus* **130**, p. 141/1 - 10. DOI: 10.1140/epjp/i2015-15141-2. 2015.
- [6] W. Kabsch. XDS. *Acta Crystallographica Section D* **66(2)**, p. 125 - 132. DOI: 10.1107/S0907444909047337. 2010.
- [7] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Crystallographica Section D* **69**, 1204-1214, 2013.
- [8] A. J. McCoy, R. W. Grosse-Kunstleve, P. D. Adams, M. D. Winn, L. C. Storoni, R. J. Read. Phaser crystallographic software. *J. Appl. Cryst.* **40**, p. 658 - 674. DOI: 10.1107/S0021889807021206. 2007.
- [9] 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.
- [10] G. N. Murshudov, P. Skubák, A. A. Lebedev, *et al.* REFMAC 5 for the refinement of macromolecular crystal structures. *Acta Crystallographica Section D* **67(4)**, p. 355 - 367. DOI: 10.1107/S0907444911001314. 2011.
- [11] P. Emsley, B. Lohkamp, W. G. Scott, K. Cowtan. Features and Development of Coot. *Acta Crystallographica Section D* **66(4)**, p. 486 - 501. DOI: 10.1107/S0907444910007493. 2010.
- [12] S. McNicholas, E. Potterton, K. S. Wilson, M. E. M. Noble. Presenting your structures: the CCP4mg molecular-graphics software. *Acta Crystallographica Section D* **67**, p. 386 - 394. DOI: 10.1107/S0907444911007281. 2011.

Acknowledgement

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 Czech Academy of Sciences (grant No. 86652036), and by the GA CTU in Prague (SGS22/114/OHK4/2T/14).

Table 1: Selected data collection statistics.
Values in parentheses represent the high resolution shell.

Dataset name	Cd-peak	Zn-low	Zn-peak
X-Ray Energy [eV]	6 600	9 630	9 680
Resolution Range [\AA]	44.71 - 2.30 (2.38 - 2.30)	44.66 - 2.60 (2.72 - 2.60)	44.66 - 2.70 (2.83 - 2.70)
R_{meas}	0.155 (1.360)	0.373 (1.770)	0.324 (1.457)
$CC_{1/2}$	0.999 (0.709)	0.996 (0.746)	0.996 (0.785)
Mean $I/\sigma(I)$	18.3 (2.1)	10.4 (2.5)	10.8 (2.7)
Completeness [%]	99.4 (94.2)	100.0 (99.9)	100.0 (100.0)
Anom. Completeness [%]	99.2 (92.2)	100.0 (99.9)	100.0 (100.0)
Avg. Multiplicity	23.0 (13.5)	25.7 (25.9)	26.0 (25.1)
Avg. Anom. Multiplicity	11.9 (6.9)	13.7 (13.4)	13.9 (13.0)
Space group	$P2_12_12_1$		
Unit cell (a ; b ; c ; α)	63.19 ; 63.26 ; 118.86 ; 90.00		
Anomalous difference map maxima [σ]			
$M 1$	<2	<2	10.1
$M 2$	20.9	5.9	9.3
$M 3$	19.9	5.2	8.6

Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem

Kryštof Synek¹

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

Abstrakt

Tato práce přináší nové možnosti pro úpravu morfologie a vlastností nanotyček při růstu metodou depozice z chemické lázně a pro studium vlivu různých reakčních podmínek na růst. To je velmi výhodné zejména pro výrobu polovodičových součástek, např. LD, solárních článků nebo piezoelektrických nanogenerátorů, jelikož pro různé součástky jsou vhodné různé nanotyčky. Pro možnosti studia a ovlivňování nanotyček je využito uspořádaných polí nanotyček připravených v reaktoru s kontinuálním průtokem.

Klíčová slova: Fyzika; polovodičové nanostruktury; iontová litografie; uspořádaná pole nanotyček ZnO; reaktor s kontinuálním průtokem.

Úvod

Práce se zabývá uspořádanými poli nanotyček oxidu zinečnatého (ZnO), a to zejména jejich přípravou pomocí metody depozice z chemické lázně (CBD - Chemical Bath Deposition) v novém experimentálním uspořádání s reaktorem s kontinuálním průtokem. Je prováděna na Ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd České republiky (ÚFE) a navazuje na předchozí výzkum tam prováděný.

Pro potřeby této práce nazýváme nanotyčkami prostorové útvary, jejichž rozměry jsou ve dvou směrech omezené a dosahují velikosti nejvýše v řádu stovek nanometrů (ve shodě s terminologií odvětví přípravy polovodičových struktur). Ve zbývajícím rozměru může být nanotyčka libovolně dlouhá, nejčastěji se ovšem její nejdelší rozměr pohybuje v řádu mikrometrů. Takovouto nanotyčkou může být například krystal oxidu zinečnatého. Nanotyčky a nanostruktury lze uplatnit v řadě polovodičových součástek, ať už ve světelných diodách (LED), laserových diodách (LD), solárních článcích a podobně. Přičemž materiál, z něhož jsou nanotyčky připraveny může být různý.

Mezi vhodné materiály patří například oxid zinečnatý, a to mimo jiné díky širokému přímému zakázanému pásu ($E_g \doteq 3,3 \text{ eV}$ při $T = 300 \text{ K}$), vysoké transparentnosti ve viditelné oblasti, vysoké piezoelektricitě a dalším. Vysoká piezoelektricitá dále umožňuje využití v piezoelektrických součástkách, jako jsou různé piezoelektrické tranzistory, tlakové senzory nebo nanogenerátory [1], [2].

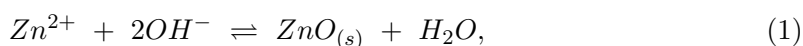
Pro každou součástku ale může být vhodný jiný tvar, jiný rozměr nebo odlišné vlastnosti nanotyček, a proto se snažíme tyto charakteristiky umět ovlivnit, a to například hned při jejich přípravě, pomocí podmínek, za kterých krystaly daného druhu nanotyček rostou.

Je ale potřeba vědět, jak který parametr růstu výslednou morfologii a vlastnosti nanotyček ovlivní. To u metody CBD, kterou používáme, zatím přesně není známo. Naše práce se pro ovlivňování růstu nanotyček a studium vlivu růstových podmínek na výsledné nanotyčky snaží využít spojení dvou již dříve využívaných principů [1], [3], [4]. A to využití reaktoru s kontinuálním průtokem a přípravu uspořádaných polí nanotyček.

Teorie

Vhodnou metodou pro růst nanotyček ZnO je například metoda CBD. Poskytuje možnost výroby ve velkém měřítku, je levná a není náročná na provoz, nevyžaduje vysoké vakuum jako metoda MBE, a také nevyžaduje práci se silně toxickými látkami (například na rozdíl od MOVPE). Nevýhodou oproti těmto metodám růstu z plynné fáze je ovšem fakt, že růst nanotyček při metodě CBD probíhá v roztoku, a může proto při růstu docházet ke spoustě různých dějů a chemických reakcí, které, jak již bylo zmíněno, zatím neznáme a není snadné je popsat. Nicméně některé chemické děje, které probíhají v reakčním roztoku, se už objasnit podařilo.

Například v našem systému pro přípravu nanotyček ZnO využíváme vodný roztok s dusičnanem zinečnatým $Zn(NO_3)_2$ (jakožto zdrojem zinečnatých iontů) a hexamethylentetraminem – HMTA – $(CH_2)_6N_4$ (jakožto zdrojem hydroxidových aniontů). Tyto sloučeniny ve vodě za zvýšené teploty reagují a krystalizují v podobě nanotyček ZnO. Základní chemickou rovnicí, kterou růst nanotyček můžeme popsat je pak



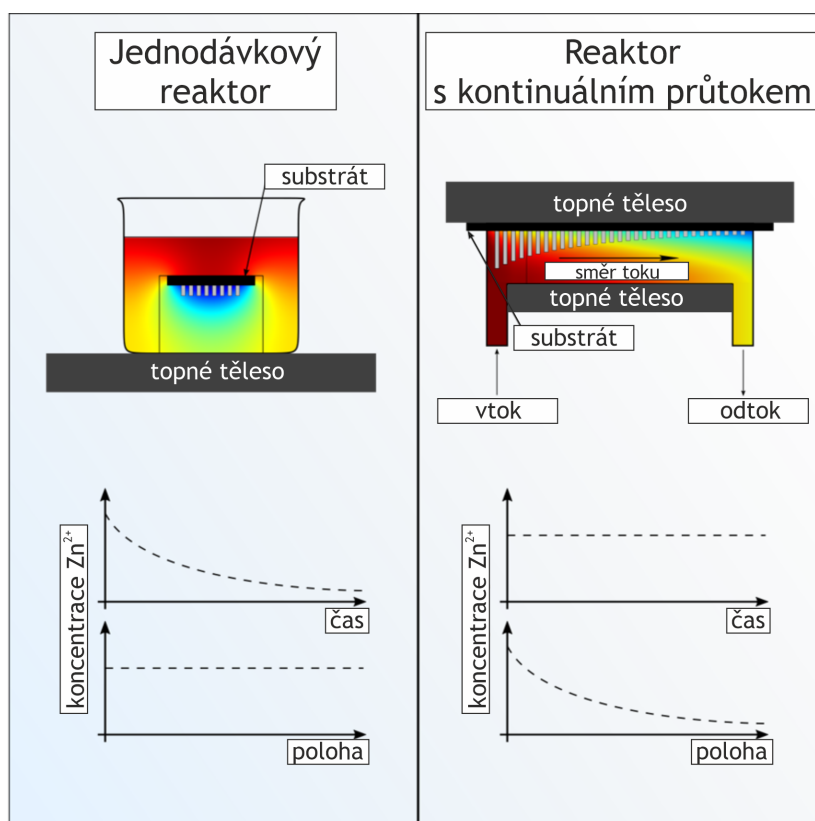
kde $ZnO_{(s)}$ značí vykrystalizovaný ZnO v podobě nanotyček. Ty vznikají jak v objemu roztoku na homogenně nukleovaných krystalizačních zárodcích, tak na povrchu vhodného substrátu (čehož se snažíme docílit) a také na stěnách reaktoru na heterogenně nukleovaných zárodcích. Podrobnější popis je možno nalézt například v [1]. Reakční teplota se pohybuje nejčastěji mezi 70 a 90°C.

Reaktor může být buďto (jedno)dávkový (viz také obr. 1 vlevo), tj. takový, do něhož je na počátku přivedeno určité množství reakčního roztoku a následně vložen substrát. Poté je reaktor zahřát na reakční teplotu, až za vhodných podmínek započne růst nanotyček. Takový reaktor se využívá nejčastěji. V nejjednodušší podobě jím může být chemická baňka s roztokem, již zahříváme. Dávkový reaktor má ovšem pro popis a analýzu dějů, které probíhají při růstu nanotyček, zásadní nedostatek, a to, že v průběhu růstu klesá koncentrace výchozích látek v reaktoru, jinými slovy jsou v něm dynamické reakční podmínky. Při takových podmínkách je pak velmi těžké simulovat a určovat, jaké děje v reaktoru probíhají a jaké reakční podmínky mají jaký vliv na výsledný tvar a vlastnosti nanotyček.

Řešením takového problému je využití reaktoru s kontinuálním průtokem (viz také obr. 1 vpravo). Takový reaktor je popsán např. v [3]. V průtokovém reaktoru je k substrátu stále přiváděn čerstvý roztok, a je díky tomu možné nastavit v daném místě časově neproměnné reakční podmínky (se vzdáleností od přívodu roztoku se vlivem reakcí v roztoku bude měnit koncentrace výchozích látek v roztoku, což ovšem není pro studium na škodu, můžeme díky tomu naopak zjistit vliv různých ustálených podmínek na jednom substrátu podle toho, jak daleko se nanotyčky nachází od přívodu). Klíčovými třemi oblastmi, které mají vliv na výsledné vlastnosti a morfologii nanotyček v reaktoru jsou potom

1. difuze reaktantů k substrátu a na něm vznikajícím nanotyčkám,
2. chemické děje v roztoku,
3. krystalizace a vlastní růst nanotyček.

To kromě makroskopicky měřitelných podmínek zahrnuje i vliv lokálních podmínek, jako především hustotu pokrytí substrátu nanotyčkami. Růst nanotyček totiž vytváří v roztoku oblast ochuzenou o reaktanty a čím více nanotyček na určité ploše substrátu je, tím větší



Obrázek 1: Schémata reaktorů pro růst nanotyček metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě Zn^{2+}) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze. Vlevo: jednodávkový reaktor. Vpravo: reaktor s kontinuálním průtokem. Obrázky z archivu ÚFE, upraveno.

a více ochuzená tato oblast bude. A zde přichází na řadu využívání litografických technik, jako například iontové litografie, pro přípravu uspořádaných polí nanotyček. Díky nim totiž můžeme definovaně upravit rozestupy mezi nanotyčkami, tj. hustotu pokrytí substrátu, která má na lokální reakční podmínky, a tedy i růst nanotyček významný vliv [1].

Díky spojení těchto principů můžeme upravit lokální i makroskopické reakční podmínky a zajistit jejich ustálenost. Díky tomu budeme moct lépe určit vliv daných reakčních podmínek na výsledné vlastnosti a morfologii nanotyček, a pak tyto děje simulovat a lépe osvětlit, co se vlastně při růstu nanotyček děje a jaký to má na výsledné nanotyčky účinek. Naším úkolem bylo pokusit se úspěšně tyto principy skloubit, což se nám podařilo. Je třeba ovšem říci, že postup není zdaleka jednoduchý a při experimentech se potýkáme s řadou zejména technických problémů, které postupně překonáváme.

Experiment

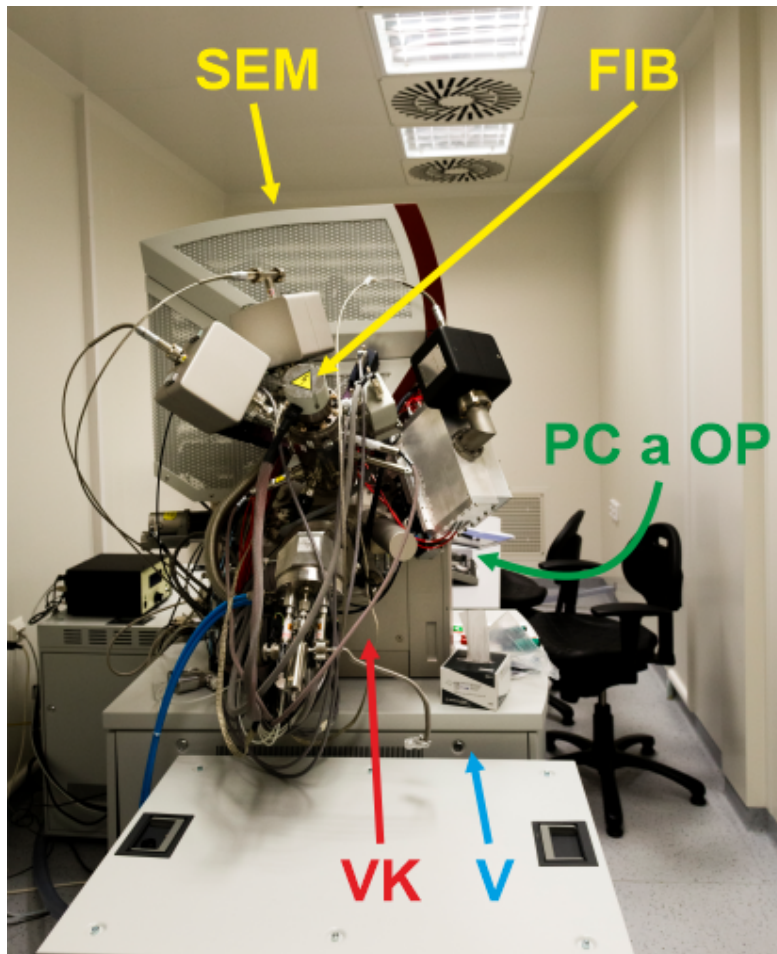
Využití reaktory

Schématy využitých reaktorů jsou na obr. 1. Jako jednodávkový reaktor jsme používali chemickou baňku, jako reaktor s kontinuálním průtokem jsme používali reaktor sestavený

starším spolužákem z FJFI Michalem Vozárem v rámci jeho diplomové práce. Bližší popis je možno nalézt ve [4].

Víceúčelový mikroskop

Pro zobrazování jsme využívali rastrovací elektronový mikroskop, pro vytváření vzorů (tzv. paternů) na substrátu jsme využívali iontovou litografii fokusovaným galliovým iontovým svazkem, obojí na víceúčelovém mikroskopu Tescan LYRA 3, viz obr. 2.



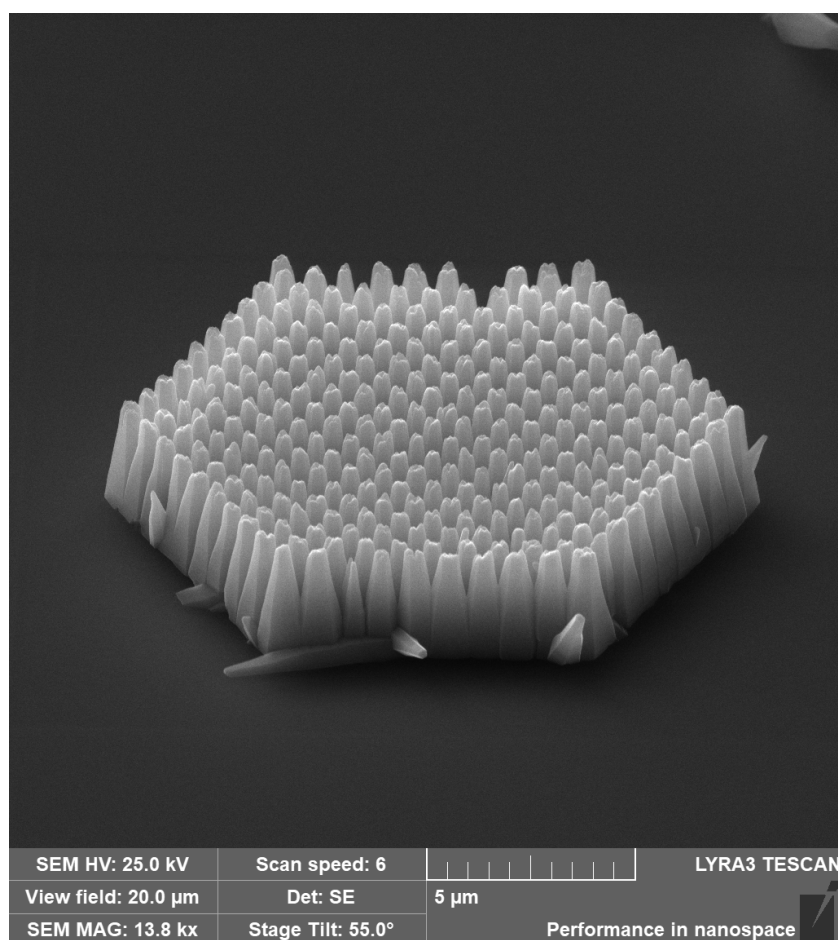
Obrázek 2: Pohled na víceúčelový mikroskop Tescan LYRA 3. SEM – Scanning Electron Microscope (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop), FIB – Focused Ion Beam Microscope (Mikroskop využívající fokusovaný iontový svazek), PC a OP – počítač a ovládací prvky, VK – vakuová komora, V – vývěvy. Obrázek z archivu ÚFE, upraveno.

Průběh experimentů

V našich experimentech jsme pro růst nanotyček metodou CBD využívali vodný roztok získaný smícháním dvou dílů vody a jednoho dílu 5 mM roztoku $Zn(NO_3)_2$ a jednoho dílu 5 mM roztoku HMTA, teplota horního topného tělesa v průtokovém reaktoru byla

80 °C, teplota spodního 70 °C pro omezení homogenní nukleace a růstu nanotyček v roz-
 toku mimo substrát. Jako substrát jsme využívali průmyslově vyráběnou monokrystalickou
 vrstvu nitridu gallitého (GaN) epitaxně narostlou na křemíkové podložce. Orientace c-osy
 GaN kolmo k substrátu. Na substrát byla rotačním nanášením nanesena vrstva rezistu
 polymethylmethakrylátu (PMMA), abychom zabránili nukleaci a růstu nanotyček mimo
 pole vytvořená iontovou litografií. Pomocí iontového svazku jsme lokálně odemleli rezist,
 zoxidovanou vrstvu na povrchu GaN a vyhloubili v GaN prohlubeň, čímž se odkryly boční
 stěny krystalové mřížky, na níž pak v reaktoru mohla narůst nanotyčka ZnO. Takto jsme
 na substrátu vytvořili uspořádaná pole prohlubní s různými rozestupy, na nichž pak v reak-
 toru vyrostla uspořádaná pole nanotyček. Použití iontové litografie je podstatné, nukleace
 a epitaxní růst nanotyček jsou totiž silně závislé na morfologii povrchu substrátu, a tak
 bylo třeba z výroby neuniformní povrch GaN upravit.

Příklad uspořádaného pole nanotyček s rozstupem 0,8 μm narostlého v reaktoru s kon-
 tinuálním průtokem je na obr. 3.



Obrázek 3: Snímek úspěšně připraveného uspořádaného pole nanotyček s rozstupem 0,8 μm
 narostlého v reaktoru s kontinuálním průtokem. Pořízeno rastrovacím elektronovým
 mikroskopem. Pohled z náklonu 55° oproti rovině substrátu.

Výsledky a diskuze

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou vyobrazeny pomocí grafu na obr. 4. Ten ukazuje závislost průměrné výšky nanotyček na uspořádaném poli na rozestupu mezi nanotyčkami, rychlosti průtoku roztoku průtokovým reaktorem a vzdálenosti od vstupu a porovnání s průměrnou výškou nanotyček narostlých v dávkovém reaktoru.

Za prvé je třeba říci, že vzhledem k časové náročnosti experimentů jsou data vždy z jednoho růstu, a tak zatím nemáme k dispozici velkou sadu výsledků pro statistiku.

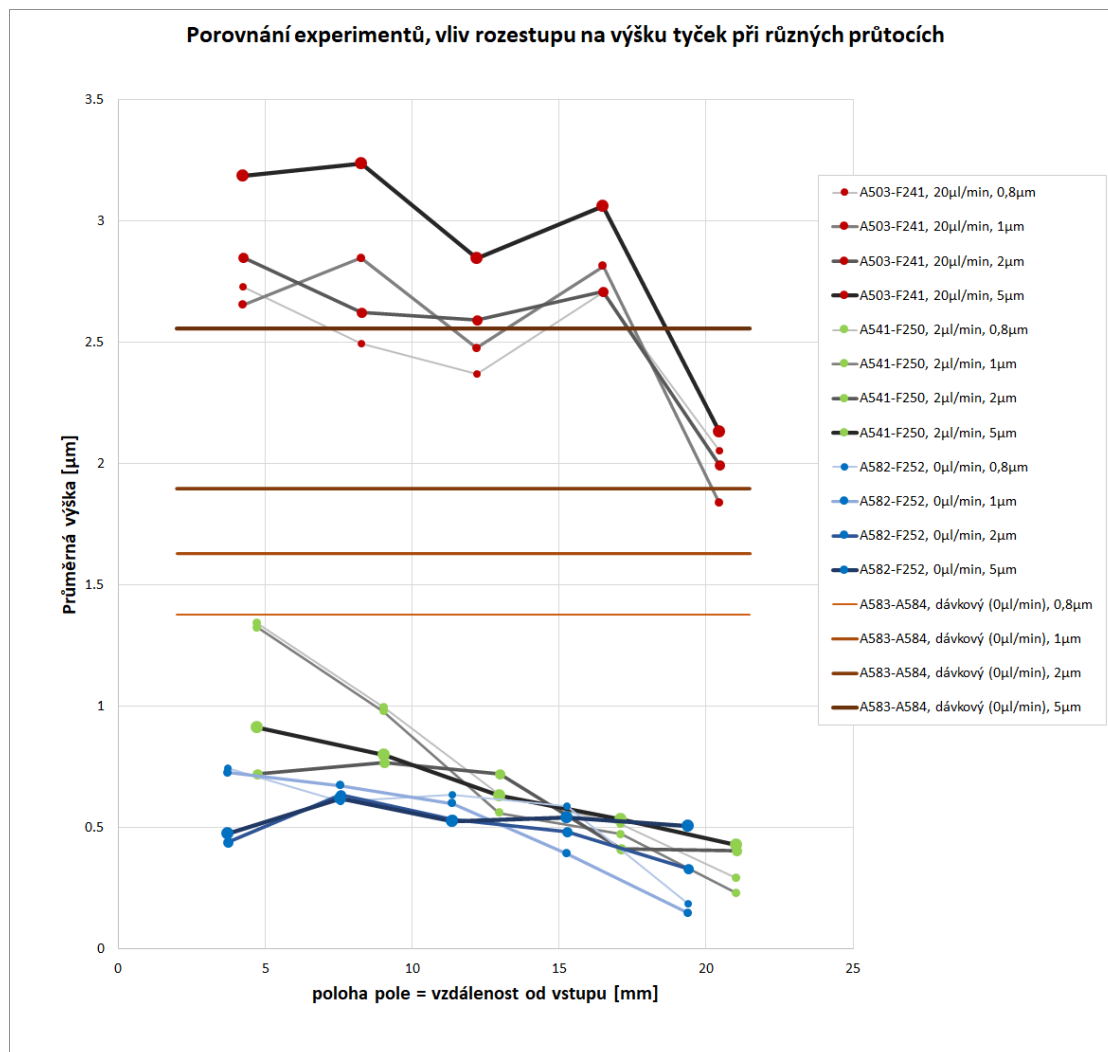
Ovšem i tak lze na grafu vyzorovat různé závislosti. První z nich je klesající výška nanotyček se vzdáleností od vstupu při využití nenulového průtoku. Ta je dána vlivem přitékání čerstvého roztoku do reaktoru. (Některé pozice jsou ovlivněny lokálním vlivem, jak je vidět například u pozice číslo 4 při experimentu s průtokem 20 $\mu\text{l}/\text{min}$, kde byla při růstu bublina.) Dále je vidět, že čím je průtok vyšší, tím jsou vyšší narostlé nanotyčky, což má stejnou příčinu jako předchozí závislost.

Zajímavým pozorovaným jevem je, že zatímco u vysokého průtoku jsou v průtokovém reaktoru vyšší nanotyčky, které mezi sebou mají větší rozestup, u nízkého průtoku je to na pozicích blíže ke vstupu naopak. To je poměrně nečekané, dá se totiž předpokládat, že nanotyčky, které jsou dále od sebe, si tolik nekonkurují a je kolem nich větší dostatek krystalizačních jednotek. Zdá se tedy, jakoby se u nižších průtoků projevoval souhrnný účinek hustěji porostlé oblasti substrátu, která přitahuje krystalizační jednotky z okolního roztoku.

Tento a další jevy se budeme snažit lépe popsat a vysvětlit a budeme pokračovat v měření vlivu dalších parametrů na výslednou výšku, morfologii a vlastnosti nanotyček a na vysvětlení pozorovaných závislostí.

Reference

- [1] V. Consonni, A. M. Lord. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. *Nano Energy* [online]. 2021, **83**: 105789 (1-33) [2022-09-16]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105789. ISSN 2211-2855. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285521000471>.
- [2] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, Ch. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **98**(4), 041301 (1-103) [2022-09-16]. DOI: 10.1063/1.1992666. ISSN 1089-7550. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [3] K. M. McPeak. *Chemical bath deposition of semiconductor thin films & nanostructures in novel microreactors*. [online] Philadelphia, 2010. Disertační práce. Drexler University. College of Engineering. DOI: 10.17918/etd-3382. https://ResearchDiscovery.drexel.edu/discovery/delivery/01DRXU_INST:ResearchRepository/12321382470004721?1#13321539180004721
- [4] M. Vozár. *Charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO*. Praha, 2019. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.



Obrázek 4: Graf závislosti vlivu rozestupu mezi nanotyčkami, rychlosti průtoku roztoku průtokovým reaktorem a vzdálenosti od vstupu do reaktoru na průměrnou výšku nanotyček na uspořádaném poli. Hodnoty rychlosti průtoku: 20, 2, 0 μl/min a srovnání s průměrnými výškami v dávkovém reaktoru (hnědé úsečky); hodnoty rozestupů: 0,8; 1; 2; 5 μm.

Effect of molecular structure on liquid crystalline behaviour for chiral lactic acid derivatives

Sergei Mironov^{1,2}, Alexej Bubnov²

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

²Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences
mirnosser@fjfi.cvut.cz

Abstract

Liquid crystals are self-organizing materials that have great potential for practical applications. The relationship "molecular structure - mesomorphic properties" has not been fully established and understood despite numerous studies. We discuss a relatively broad subclass of calamitic chiral lactic acid derivatives and provide specific examples of effective tuning of their mesomorphic and electro-optical behaviour using various types of lateral substitution placed on the molecular core.

Keywords: Chiral liquid crystals; Lateral substitution; Ferroelectric smectic phase; Spontaneous polarization; Lactic acid.

Introduction

Thermotropic liquid crystals (LCs) belong to a fascinating class of self-assembled soft materials that have great potential for practical applications in the future. The field of liquid crystals is interdisciplinary, as it combines the main features of physics, chemistry, materials science, mathematics, medicine, biology, and engineering [1-5]. Since liquid crystals are fluid and ordered, and at the same time they have amazing optical, electro-optical and dielectric properties, they have value and practical utility.

Among self-organizing supramolecular smart systems, LCs can exhibit stable supramolecular helical organization if the mesogens are chiral. In 1975, the ferroelectric liquid crystal phase was discovered [6], and its unique physical properties opened the future for a wide variety of electro-optical applications in real-time optical processing, computing, control and measurement devices, etc., which stimulated great progress in the design and research of chiral smectic structures materials [7]. Due to these properties, we have high requirements for understanding the basic and additional physical properties of new chiral LC materials.

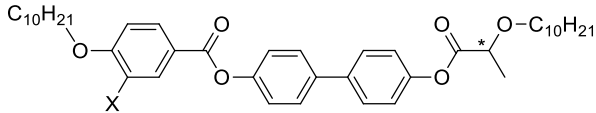
However, as it has been shown during several last decades of intense research, it is almost impossible to reach the desired specific mesomorphic and electro-optical properties in a single molecular structure. This can be solved by design of binary and multicomponent mixtures composed by the structurally similar [8-11] or structurally different [12-15] molecules mixed-up in a definite quantity. Incorporation of various reactive groups assures the induction of the supplementary functionality and may result in extraordinary mesomorphic and electro-optical behaviour. Design and synthesis of new chiral liquid crystalline materials with definite mesomorphic and electro-optical properties [11-12, 16-17] remains a main challenge for certain innovative applications, which require a deep information about the molecular structure – resulting property correlation and their impact on the mesomorphic behaviour [7]. The type of the chiral centre is very important while designing the chiral LC materials, and the chiral lactate group is one of the exceptional possibilities. There are several substantial advantages of the lactic acid derivatives [8, 17, 18-22], as a subclass of chiral self-assembling materials, that makes them very attractive [23].

The main goal of this work is to determine and discuss the effect of the lateral substitution on the molecular core on the mesomorphic behaviour for the specific class of chiral calamitic lactic acid derivatives. Some results presented in this work have been already published [1].

Experiment

The specific series of chiral liquid crystalline materials was selected to demonstrate the effect of lateral substitution far from the chiral lactate group on fine tuning the mesomorphic and electro-optic properties (see Table 1).

Table 1: General chemical structure of the studied materials with indication of the used lateral substitution in ortho-position (X) to the non-chiral alkoxy chain and the references related to the specific material (or to the specific material series).

		
Compound name:	Substituent X	References
H 10/10	Hydrogen atom	[17, 24, 25-27]
Cl 10/10	Chlorine atom	[28-30]
Br 10/10	Bromine atom	[31]
M 10/10	Methyl group	[32, 24, 33, 25]
MO 10/10	Methoxy group	[24, 25, 34]

The sequence of mesophases was determined by the observation of the characteristic textures and their changes in a polarising optical microscope (POM) - Nikon Eclipse E600POL (Nikon, Tokyo, Japan). Planar cells (bookshelf geometry) of 5 μm and 12 μm thickness (glasses with Indium Tin Oxide transparent electrodes ($5 \times 5 \text{ mm}^2$)) were supplied by Military University of Technology (Warsaw, Poland). The cells were filled with the studied material in the isotropic phase by means of capillary action. The heating/cooling stage Linkam LTS E350 (Linkam, Tadworth, UK) with a TMS 93 temperature programmer was used for the temperature control, which allows temperature stabilisation within $\pm 0.1 \text{ K}$.

The phase transition temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using Perkin-Elmer DSC8000 calorimeter (PerkinElmer, Shelton, CT, USA). The samples of about 4-8 mg, hermetically sealed in aluminium pans, were placed into the calorimeter chamber filled with nitrogen. The calorimetric measurements were performed on cooling/heating runs at a rate of 5 K min^{-1} for the precise evaluation of the phase transition temperatures. The temperature and enthalpy change values were calibrated on the extrapolated onset temperatures and enthalpy changes of the melting points of water, indium and zinc.

Values of the spontaneous polarisation P_s , were determined from the polarisation current peak at driving of the sample with a triangular electric field at a frequency of 30 Hz and an electric field magnitude of $10 \text{ V}/\mu\text{m}$. The driving voltage was supplied from an Agilent 33210A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, U.S.A.) function generator amplified with a linear amplifier providing the maximum amplitude of about $\pm 100 \text{ V}$. The Tektronix DPO4034 digital oscilloscope (Tektronix Co., Beaverton, Oregon, U.S.A.) provided information about the switching current profile versus time. The experiments are driven by the specific homemade software [12].

The spontaneous tilt angle θ_s , values have been determined optically using well aligned samples at bookshelf-like surface stabilised structure, observing the difference between extinction positions at crossed polarisers under opposite DC electric fields $\pm 40 \text{ kVcm}^{-1}$. The tilt angle is the angle between the long molecular axis and the smectic layer normal.

Results and discussion

In this sub-section the results on the mesomorphic behaviour as well as on the electro-optical characteristic of lactic acid derivatives with various types of lateral substituents placed far from the chiral molecular chain (see Table 1) will be presented and discussed. Specifically, we will discuss the effect of lateral substitution on sequence of mesophases, phase transition temperatures, values of spontaneous polarisation and tilt angle.

Mesomorphic behaviour

The mesomorphic behaviour determined by POM and DSC is summarised in Table 2. The characteristic microphotographs of textures of different mesophases detected for individual compounds are presented in Figure 1. It has been found that for materials with such chemical structure, the melting point is quite high and a considerable range of the mesomorphic area is found to be of monotropic character (monotropic means that the whole phase or its part is observed on cooling only). All the studied compounds possess the tilted ferroelectric smectic C* (SmC*) phase over a broad temperature range before the onset of the crystal (Cr) phase.

Substitution by the lateral methyl group (case of M 10/10) induces the Blue Phase (BP) and the cholesteric phase (N*) in a very narrow temperature region on cooling from the isotropic (Iso) phase (see Figure 1ab). Unexpectedly, the bulkiest substituent used, namely the methoxy group (case of MO 10/10) likely returns the smectic ordering, and the ferroelectric SmC* phase has been observed in a reasonable temperature range. For the materials with different lateral substitutions far from the chiral chain, the phase transition temperature to the SmC* phase (determined on cooling) clearly decreases with increasing the size of the lateral substitution; this is probably related to the steric effects. Specifically (see Table 2), the temperature of the phase transition to the SmC* was suppressed by more than 40 K while changing the lateral substituent size from the smallest (chlorine atom) to the bulkiest (methoxy group).

Table 2: The sequence of phases (PH) determined by POM; melting points, m.p. [°C] measured on heating; phase transition temperatures T [°C] measured on cooling (5 K min⁻¹) determined by DSC for the laterally substituted lactic acid derivatives. Symbol “-” stands if the phase does not exist.

Comp	m.p.	PH	T	PH	T	PH	T	PH	T	PH
H 10/10	65	Cr	68	SmC*	130	-	-	-	-	Iso
Cl 10/10	94	Cr	54	SmC*	108	-	-	-	-	Iso
Br 10/10	87	Cr	21	SmC*	102	-	-	-	-	Iso
M 10/10	75	Cr	25	SmC*	89	N*	90	BP	91	Iso
MO 10/10	78	Cr	45	SmC*	89	-	-	-	-	Iso

The table is an alternation (in columns) of temperature and material phase. Results are presented during cooling with a differential scanning calorimeter (DSC). For example, material H10/10 is at temperatures above 130°C in the state of an isotropic liquid (Iso). And at 130°C it turns into a liquid crystal state in the smectic C* phase. Up to a temperature of 68°C, it remains in the smectic C* phase and then crystallizes at a temperature of 68°C. (Cr phase) For other materials, similarly, only the material M10/10 differs in a large number of phases, therefore the columns BP - blue phase and N* - cholesteric phase and their corresponding temperatures are indicated. In other materials, these phases are absent and there are dashes. M.p. - the melting point for each material is measured when heated.

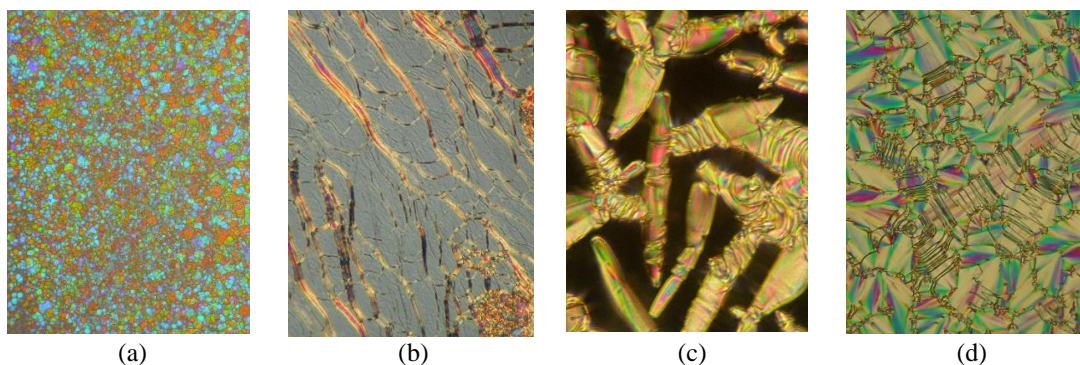


Figure 1: Microphotographs of the characteristic textures obtained on cooling: (a) the platelet texture of the blue phase for M 10/10 at 90.7°C, (b); the oily streaks texture of the cholesteric phase for M 10/10 at 89.2°C; (c) the Iso-SmC* phase transition (growth of bâtonnets with clearly visible dechiralisation lines from isotropic melt) for H 10/10 at 130.0°C, (d) the broken fan texture of the SmC* for M 10/10 at 73.0°C. The width of all the microphotographs is about 250 μm .

The diagram presented in Figure 2 clearly shows the effect of the lateral substitution type on the width of the ferroelectric tilted SmC* phase. It can be clearly observed that the lateral substitution clearly push down the values of the high temperature border of the SmC* phase. The broadest SmC* phase (over 80 K broad) was detected in case of lateral substitution by the bromine atom. However, the lowest melting point was detected for the bulkiest lateral substituents -the methyl and methoxy groups (see Table 2).

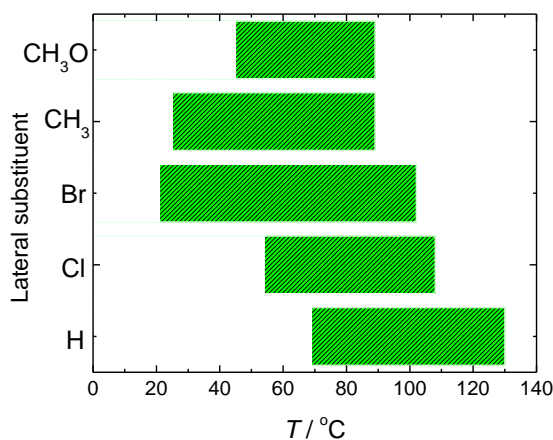


Figure 2: Columnar diagram comparing the temperature range of the ferroelectric SmC* phase in dependence on the type of the lateral substituents.

Comparison of the spontaneous polarisation and tilt angle

The temperature dependence of the spontaneous polarisation, P_s , and tilt angle measured optically, θ_s , are presented in Figure 3. The value of the spontaneous polarisation increases on cooling without saturation [17]. The type of lateral substitution plays a distinct role on the P_s values. The highest values are detected for Br 10/10 compound reaching up to 260 nC/cm² before the onset of the crystal phase.

The measured θ_s values consist of the spontaneous tilt angle (without electric field) and the field induced tilt angle (due to the electroclinic effect). In principle, the field-induced tilt angle only needs to be considered close to the phase transition to the ferroelectric SmC* phase. In the vicinity of the phase transition to the SmC* phase, the tilt angle increases by jump; this indicates the first order phase transition. For all the studied compounds the tilt angle values are quite high, reach the saturation about 10-15 K below the phase transition to the SmC* phase on cooling and are in the range of 39-45°. The highest θ_s values were found for the methyl and methoxy substituted compounds (M 10/10 and MO 10/10, respectively) reaching 45° and being almost temperature independent in a broad temperature range before the onset of the Cr phase.

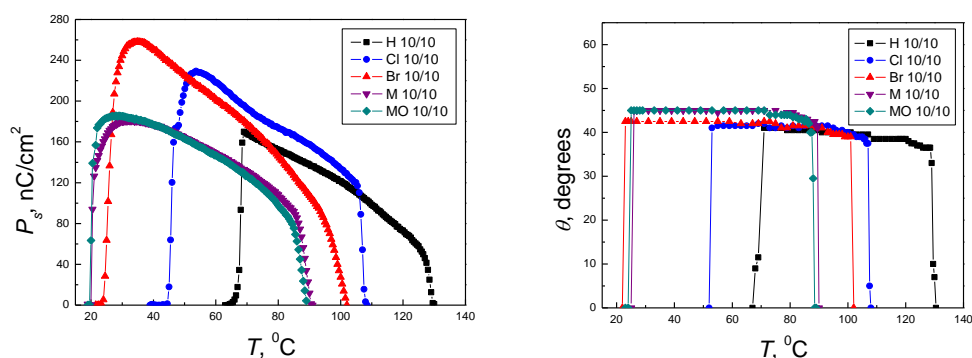


Figure 3: Temperature dependence of the spontaneous polarisation, $P_s(T)$ and tilt angle, $\theta_s(T)$, determined optically for the compounds possessing different lateral substituents.

Conclusions

Chiral liquid crystalline materials represent a very fascinating and promising sub-class of the self-organising materials that form the smectic phases with the polar ordering. In this work we make a comparison of substituents to specific series of the rod-like mesogens based on three-phenyl ring molecular core; the chirality was derived from the lactic unit.

The effect of the lateral substitution by several halogen atoms (chlorine, bromine) and by the bulky methyl and methoxy groups in the *ortho*- position to the non-chiral alkoxy chain has been established. We compared the mesomorphic properties and spontaneous quantities (values of the spontaneous polarisation and the tilt angle of molecules with respect to the smectic layer normal) of non-substituted LC materials with those of halogen-substituted materials with increasing atomic weight or other substituents with increasing van der Waals radius. Lateral substitution by bromine atoms have been used very rarely in LC materials, due to the difficulties related to isolating of the very pure material with low content of conductive impurities, which makes it almost impossible to measure some of their specific physical characteristics. However, the most extraordinary mesophase sequences are shown by the bromine substituted compound [35, 36].

The mesomorphic properties and electro-optical behaviour of the laterally substituted materials was compared to that of the non-substituted ones. All the materials possess a broad temperature range of the tilted ferroelectric phase. The highest values of the spontaneous polarisation were reached for the bromine substituted compound (up to 250 nC/cm²); The compounds with methyl and methoxy lateral substitutions possess the highest values of the tilt angle (close to 45°). Such a high values of the tilt angle, being almost temperature independent for around 50 K, define the so-called orthoconic ferroelectric liquid crystalline materials [13, 37] which can assure the highest possible optical contrast.

Appropriate utilisation of the lateral substitution on the molecular core is an effective tool to tune and keep under control the resulting self-organising behaviour of the soft materials [38]. Compounds belonging to the lactic acid derivatives presented in this work can be potentially useful as chiral dopants in multicomponent mixtures targeted for electro-optic applications in photonics due to quite broad temperature range of the ferroelectric SmC* phase down to room temperatures, very high values of the tilt angle close to 45°, very high chemical stability, and relatively high spontaneous polarisation.

References

- [1] V. Hamplová, et al. Lateral substitution as effective tool for tuning self-organising behaviour of chiral mesogens. *Liq Cryst Appl* **21**(4): 23–36, 2021.
- [2] Kato T., et al. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew Chem Int Ed* **45**: 38-68, 2006.
- [3] Lagerwall J.P.F., Scalia G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Curr Appl Phys* **12**: 1387-1412, 2012.
- [4] Uchida J., et al. Advanced Functional Liquid Crystals. *Adv Mater* **34**, 2109063, 2022.
- [5] Galeeva A.I., et al. Rheological properties of chitosan – lactic acid lyotropic liquid crystal systems. *Liq Cryst Appl* **21**(1): 23-33, 2021.
- [6] Meyer R.B., et al. Ferroelectric liquid crystals. *J Physique Lett* **36**(3): 69-71, 1975.
- [7] Lagerwall J.P.F., Giesselmann F. Current topics in smectic liquid crystal research. *Chem Phys Chem* **7**: 20-45, 2006.
- [8] Bubnov A., et al. Effect of multilactate chiral part of liquid crystalline molecule on mesomorphic behaviour. *J Mol Struct* **892**(1-3): 151-157, 2008.
- [9] Kurp K., et al. Ferroelectric compounds with chiral (S)-1-methylheptyloxycarbonyl terminal chain – their miscibility and a helical pitch. *Liq Cryst* **42**(2): 248-254, 2015.
- [10] Obadović D.Ž., et al. Thermal analysis and X-ray studies of chiral ferroelectric liquid crystalline materials and their binary mixtures. *J Therm Anal Calorim* **82**(2): 519-523, 2005.
- [11] Fitas J., et al. Electro-optic and dielectric properties of new binary ferroelectric and antiferroelectric liquid crystalline mixtures. *Liq Cryst* **44**(9): 1468–1476, 2017.
- [12] Kurp K., et al. Design of functional multicomponent liquid crystalline mixtures with nano-scale pitch fulfilling deformed helix ferroelectric mode demands. *J Mol Liq* **290**: 111329, 2019.
- [13] Piecek W., et al. An effect of structurally non compatible additive on the properties of a long pitch antiferroelectric orthoconic mixture. *Ph Transit* **83**(8): 551-563, 2010.
- [14] Bubnov A., et al. Tuning the phase diagrams: the miscibility studies of multilactate liquid crystalline compounds. *Ph Transit* **89**(9): 885-893, 2016.
- [15] Czerwiński M., et al. Pyrimidine-based ferroelectric mixtures–The influence of oligophenyl based chiral doping system. *J Mol Liq* **303**, 2020.
- [16] Lagerwall S.T. *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999.
- [17] Bubnov A., et al. Design of polar self-assembling lactic acid derivatives possessing submicrometre helical pitch. *Beilstein J Nanotechnol* **9**(1): 333-341, 2018.
- [18] Tsai W.-L., Kuo H.-L. Ferroelectric liquid crystals containing a 2(S)-[2(S)-methylbutoxy]propionyloxy unit. *Liq Cryst* **13**(6): 765-773, 1993.
- [19] Tschierske C., et al. Liquid crystalline thiazole derivatives V: New ferroelectric thiazole derivatives. *Mol Cryst Liq Cryst Inc Nonlinear Opt* **191**(1): 231-235, 1990.
- [20] Navailles L., et al. Smectic A twist grain boundary phase in three new series with chiral (L) lactic acid derivatives. *Liq Cryst* **15**(4): 479-495, 1993.

- [21] Brombach F., et al. The chiral pool as valuable natural source: new chiral mesogens made from lactic acid. *Mol Cryst Liq Cryst* **542**(1): 62/[584]-74/[596], 2011.
- [22] Wu S.L., Lin C.Y. Synthesis and mesomorphic properties of chiral liquid crystals derived from (S)-lactic acid with 3-pentanol. *Liq Cryst* **29**(12): 1575-1580, 2002.
- [23] Bubnov A., et al. Effect of alkyl chains length on properties of ferroelectric liquid crystals with the keto group attached to the molecule core. *Ph Transit* **85**(10): 849-860, 2012.
- [24] Kaspar M., et al. The effect of a lateral substituent on the mesomorphic properties in a series of ferroelectric liquid crystals with a 2-alkoxypropionate unit. *Liq Cryst* **22**: 557-561, 1997.
- [25] Vajda A., et al. Structure-property relationship studies on chiral lactic acid derivatives. *Res J Phys* **29**(2): 107-113, 2003.
- [26] Kašpar M., et al. Synthesis and mesomorphic properties of a new ferroelectric liquid crystal with 2-alkoxypropionate chiral groups. *Ferroelectrics* **148**: 103-110, 1993.
- [27] Stojanović et al. Effect of the chiral chain length on structural and phase properties of ferroelectric liquid crystals. *Ph Transit* **84**: 380-390, 2011.
- [28] Glogarová M., et al. Low frequency modes in ferroelectric liquid crystals. *Proc SPIE* **3318**: 39-48, 1998.
- [29] Stojanović M., et al. Effect of a bulky lateral substitution by chlorine atom and methoxy group on self-assembling properties of lactic acid derivatives. *Mater Chem Phys* **146**(1-2): 18 – 025, 2014.
- [30] Garić M., et al. Study of ferroelectric liquid crystals with 2-alkoxypropionate chiral group by X-ray measurements. *Mol Cryst Liq Cryst* **412**(1): 19-28, 2004.
- [31] Kašpar M., et al. Effect of lateral substitution by fluorine and bromine atoms in ferroelectric liquid crystalline materials containing a 2-alkoxypropanoate unit. *Liq Cryst* **34**(10): 1185-1192, 2007.
- [32] Bubnov A., et al. Orientational and structural properties of ferroelectric liquid crystal with a broad temperature range in the SmC* phase by ¹³CNMR, x-ray scattering and dielectric spectroscopy. *J Phys Condens Matter* **21**(3): 035102, 2009.
- [33] Malik P., et al. Electro-optic switching and dielectric spectroscopy studies of ferroelectric liquid crystals with low and high spontaneous polarization. *Thin Solid Films* **519**(3): 1052-1055, 2010.
- [34] Kašpar M., et al. The effect of a lateral methoxy group on the mesomorphic properties of ferroelectric liquid crystals. *Liq Cryst* **19**(6): 775-778, 1995.
- [35] Glogarová M., Novotná V. Frustrated smectic liquid crystalline phases in lactic acid derivatives. *Ph Transit* **89**(7-8): 829-839.
- [36] Podoliak N., et al. Anomalous phase sequence in new chiral liquid crystalline materials. *Liq Cryst* **41**(2): 176-183, 2014.
- [37] Czerwiński M., T et al. The influence of structure and concentration of cyanoterminated and terphenyl dopants on helical pitch and helical twist sense in orthoconic antiferroelectric mixtures. *Liq Cryst* **39**(12): 1498–1502, 2012.
- [38] Dierking I. Chiral liquid crystals: structures, phases, effects. *Symmetry* **6**: 444-472, 2014.

Acknowledgements

This work was supported by the Czech Science Foundation [Project No. CSF 22-16499S].

Numerical Study on Thermally Induced Birefringence in Yb:YAG Laser Rod: Power Output Optimisation

Dominika Jochcová¹, Ondřej Slezák²

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

²Division of High Power Lasers, HiLASE Centre, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences

jochcova.dominika@gmail.com

Abstract

A traditional approach to study the birefringence induced under laser pumping is presented. Numerical study of thermally induced birefringence was performed based on material properties of Yb:YAG rod laser crystal in crystallographic orientation [001]. New method introduced here is devoted to optimisation of relative output intensity from the system containing a laser rod placed between two general polarizers.

Keywords: Thermally-induced birefringence; Thermo-optics; Elasto-optics; Laser rod.

Introduction

Generation of the heat in laser crystals is an inevitable process accompanying the generation of laser radiation. The origin of the heat is in non-radiative transitions which occur in a presence of an energy gap between pump band and fluorescent band. Generation of the heat also results from concentration quenching and up-conversion [1, 2]. Spatially distributed heat generation in laser crystal leads to formation of thermal gradients which are non-uniformly altering the index of refraction. Furthermore, heat deposition causes elastic deformation of the material which induces changes in mechanical stresses and the material becomes birefringent due to the photoelastic effect [3, 4, 5]. As a consequence, the material possesses sensitivity to the polarization state of the light passing through [6, 7]. Among its cross-section, the material inhomogeneously change the polarization state of light which leads to decrease of output intensity [8, 9].

In the first part we summarize traditional approach to birefringence estimation in laser rod. The second part is devoted to the method which allows for optimisation of the output intensity.

Theory

Thermally induced birefringence in laser rod

The essentials of photo-elasticity in a geometry of a long cylinder with radial symmetry will be summarized within this section. Let us consider an optical medium of top-hat pumped Yb:YAG rod crystal described by impermeability tensor B_{ij} , which is an inverse of the dielectric tensor ϵ_{ij} . Caused by the phenomena mentioned above, the crystal is

heat-loaded, therefore thermally induced stress is generated and impermeability tensor can be described by an isotropic and stress-dependent anisotropic contributions:

$$B_{ij} = B_{0,ij} + \Delta B_{ij}. \quad (1)$$

The isotropic contribution is given by thermally dependant index of refraction with the precision to the first order:

$$B_{0,ij} = 1/(n_0 + \frac{dn}{dT}\Delta T)^2 \delta_{ij}, \quad (2)$$

where δ_{ij} is the Kroenecker delta and $\Delta T = T(\vec{r}) - T_0$, where T_0 is the stress-free temperature for the crystal. The piezo-optic tensor Π_{ijkl} allows for direct calculation of ΔB_{ij} from knowledge of the stress tensor components σ_{ij} , however Π_{ijkl} is not reliably available for all optical materials, therefore elastic stiffness tensor C_{ijkl} and photoelastic tensor P_{ijkl} , usually easier for measurement, need to be employed:

$$\Delta B_{ij} = \Pi_{ijkl}\sigma_{kl} = P_{ijmn}C_{nmkl}^{-1}\sigma_{kl}. \quad (3)$$

For a long cylinder ($L_0 \gg r$) under plain-strain approximation, a cubic crystal can be treated similarly as isotropic medium and analytical solution for thermally-induced stress tensor can be found in literature [10]. For Yb:YAG cubic $m3m$ point group symmetry crystal, the above mentioned tensors can be expressed in Voigt notation in crystallographic orientation [001]:

$$[c] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}, [p] = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{12} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{12} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{12} & p_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

When Voigt representation of a four-rank tensor components is desired in a different crystallographic orientation, tensor transform is required and must be performed exceptionally carefully [2]. Next step of the calculation is to restrict field of observation to a plane transverse to the beam propagation direction. This is usually done by reduction of impermeability tensor, see eq. (5).

$$B_{ij} \rightarrow B^\perp = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

The polarization phase difference $\delta(x, y)$ can be obtained by calculating $n_{1,2}(x, y)$ *i.e.* inverse of the square roots of eigenvalues of submatrix B^\perp :

$$\delta(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} L(x, y) (n_2(x, y) - n_1(x, y)), \quad (6)$$

where $L(x, y)$ is thermally dependant rod length, $L(x, y) = L_0(1 + \frac{1}{L_0}dL/dT\Delta T)$ where dL/dT is thermal elongation and λ is laser wavelength. The angle of rotation θ of the principal axis with respect to the laboratory coordinate system is given by:

$$\theta(x, y) = \arccos(|\vec{v}_1(x, y)| \cdot |\vec{x}_0|), \quad (7)$$

where \vec{v}_1 is normalized first or second eigenvector of B^\perp . Both $\delta(x, y)$ and $\theta(x, y)$ are substituted to the Jones matrix of generally oriented linear phase retarder [11]:

$$\mathbb{M}(x, y) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\delta(x, y)}{2} + i \sin \frac{\delta(x, y)}{2} \cos 2\theta(x, y) & i \sin \frac{\delta(x, y)}{2} \sin 2\theta(x, y) \\ i \sin \frac{\delta(x, y)}{2} \sin 2\theta(x, y) & \cos \frac{\delta(x, y)}{2} - i \sin \frac{\delta(x, y)}{2} \cos 2\theta(x, y) \end{bmatrix}. \quad (8)$$

In a polarimetric experiment based on polarizer-analyzer configuration, an optical medium is placed between two crossed linear polarizers. Relative intensity behind this system can be calculated:

$$I_r(x, y) = \sin^2 (\delta(x, y)/2) \sin^2 (2\theta(x, y) - 2\omega), \quad (9)$$

where ω is the angle between laboratory axis and eigen polarization state of the first polarizer.

Optimisation of the power output

The heat-loaded optical medium possesses transversely dependant anisotropy. As a consequence the output polarisation state varies within the medium cross section. However, only one polarisation state can propagate in complex laser system due to sensitivity of optical components such as prisms to polarisation state. Thermally loaded Yb:YAG rod can be described as transversely dependant linear phase retarder, see eq. (8), therefore output polarization state is a function of coordinates (x, y) even if the rod is irradiated with one polarization state. Solution we introduce here is devoted to choice of such output polarizer which maximizes *resp.* minimizes relative output intensity. Let us consider setup based on two ideal elliptical polarizers with an optical medium in between. Polarizer is a projector of a Jones vector $i. e. \mathbb{P} = |v\rangle\langle v|$ where $|v\rangle$ is defined as follows:

$$|v(\alpha, \phi)\rangle = \begin{bmatrix} \cos \alpha e^{i\phi} \\ \sin \alpha \end{bmatrix}. \quad (10)$$

In order to take into account every possible polarization state the range of α and ϕ are $[0, \pi/2]$ and $[-\pi, \pi]$ respectively. For further investigation the only relevant characteristic of $|v\rangle$ is that $|v\rangle$ is normalised to unity with respect to p^2 norm $\langle v|v\rangle = 1$. When light passes the system, the distribution of polarization state behind the optical medium is transversely dependent. The figure of merit is total output power *resp.* intensity, therefore the transversal distribution of the polarization state can be ignored:

$$\mathbb{M}(x_j, y_k)|v_{in}(\alpha, \phi)\rangle = |v_{out}(\alpha, \phi, x_j, y_k)\rangle \rightarrow |v_i\rangle. \quad (11)$$

In this discretized problem, the set of states $|v_i\rangle$ is projected into one final polarization state defined by $\mathbb{P}_{out} = |v\rangle\langle v|$. The total output intensity is given by the sum of the set contributions:

$$I_{tot} = \sum_{i=1}^N |\mathbb{P}_{out} |v_i\rangle|^2 = \sum_{i=1}^N ||v\rangle\langle v|v_i\rangle|^2 = \sum_{i=1}^N \langle v_i|v\rangle \langle v|v\rangle \langle v|v_i\rangle = \quad (12)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle v|v_i\rangle \langle v_i|v\rangle = \langle v| \left(\sum_{i=1}^N |v_i\rangle \langle v_i| \right) |v\rangle = \langle v| \mathbb{D} |v\rangle. \quad (13)$$

The linearity of the scalar product and knowledge of the norm of $|v\rangle$ were used within this derivation. The task now is: which $|v\rangle$ should be chosen in order to optimize I_{tot} . \mathbb{D} has two eigen vectors $|u\rangle$, $|w\rangle$ with corresponding eigen values λ and ν , respectively. Consider $\lambda \geq \nu$, then the maximal *resp.* minimal I_{tot} is achieved for $|v\rangle := |u\rangle$ *resp.* $|v\rangle := |w\rangle$. Values λ/N *resp.* ν/N are equal to maximal *resp.* minimal relative intensity which can be acquired.

Results and Discussion

We present here a numerical example of thermally induced birefringence in Yb:YAG laser rod with radius of 5 mm and $L_0 = 5$ cm. The radius of circular top-hat cw pump light is 5 mm, laser wavelength is $\lambda = 1 \mu\text{m}$. In ambient room temperature index of refraction is $n_0 = 1.83$, thermal conductivity is considered constant $k_0 = 11.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, heat transfer coefficient for the rod surface is $h = 20000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, thermal elongation $dL/dT = 6.14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Young modulus $E = 2.8 \cdot 10^{18} \text{ Pa}$ and Poisson ratio $\nu = 0.3$ [12]. Values of elastic stiffness and photoelastic tensor are $c_{11} = 3.3 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $c_{12} = 1.65 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $c_{44} = 1.31 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $p_{11} = -0.029$, $p_{12} = 0.0091$ and $p_{44} = -0.0615$ [13]. Figure 1 depicts two visual representation of eq. (9) for a different power absorbed in the rod and a different angle ω .

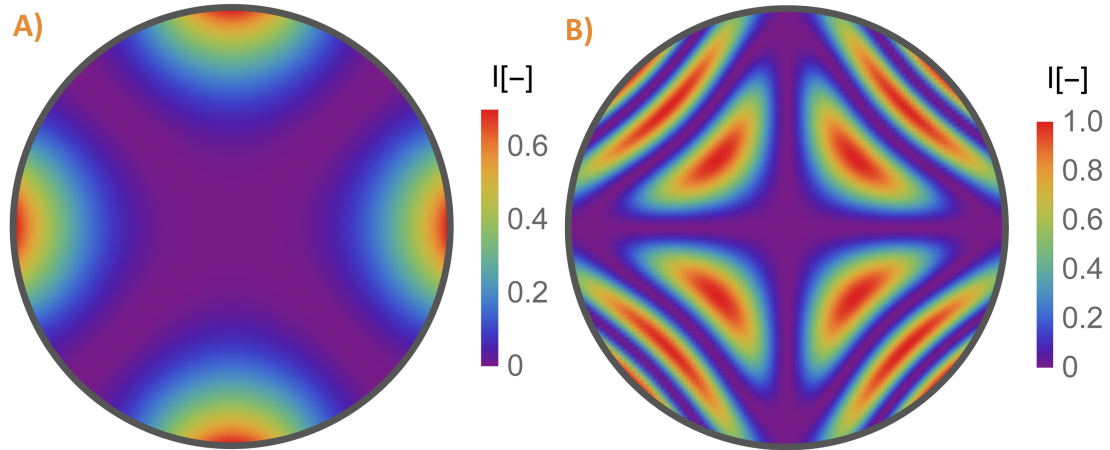


Figure 1: left: $P = 5 \text{ W}$, $\omega = \pi/4$; right: $P = 20 \text{ W}$, $\omega = 0$.

Determination of $\delta(x, y)$ and $\theta(x, y)$ allows for direct computation of $\mathbb{M}(x, y)$ via eq. (8). Let us consider linearly polarized input light. In order to prepare linearly polarised states set $\phi = 0$ and range of $\alpha \in [0, \pi/2]$ in eq. (10). Figure 2 C) reveals values of maximal and minimal total intensity $I_{max/min}$ *i.e.* λ/N and ν/N as a function of input polarization state, determined by α . Maximum of total intensity $I_{max} = 0.89$ is achieved for input polarization state corresponding to $\alpha = \pi/4$ and output polarizer $\mathbb{P}_{out} = |v(\pi/4, 0)\rangle \langle v(\pi/4, 0)|$ (here $|u\rangle$ eigen vector of $\mathbb{D}(\alpha = \pi/4)$ is equal to $|v(\pi/4, 0)\rangle$). Figure 2 D) depicts distribution of I_r among the rod cross section for this extremal case. One can point out that Figure 1 A) and Figure 2 D) are complementary. It is not a coincidence - in the first case, output intensity is estimated for laser rod placed between two crossed linear polarizers with $\omega = \pi/4$ and in the second case, input polarization state

correspond to the output polarizer eigen mode and $\alpha = \pi/4$, ergo these configurations lead to maximal *resp.* minimal intensity losses of the system.

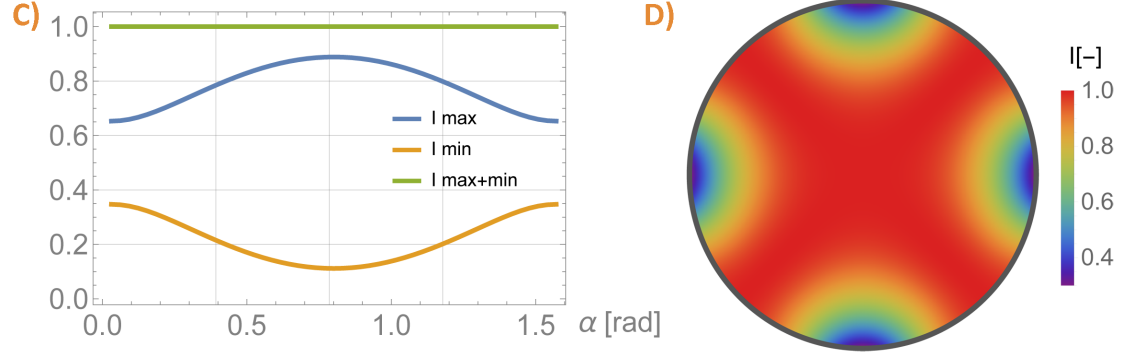


Figure 2: left: eigen values of $\mathbb{D}(\alpha)$; right: maximal intensity profile for $P = 5$ W.

Conclusions

Thermally induced birefringence is an inevitable inconvenience accompanying high power laser systems. A known method was employed in order to determine birefringence in top-hat pumped Yb:YAG laser rod. Subsequently, we introduced a method for optimisation of intensity output from the system based on laser rod placed between two general polarizers. The presented scheme has the potential to be applied as a characterization method for output power optimisation.

Appendix

We present here a proof of the statement that eigen vectors $|u\rangle$ *resp.* $|w\rangle$ maximize *resp.* minimize eq. (13). Considering arbitrary normalized $|v\rangle$, we will show that $\nu \leq I_{tot} \leq \lambda$. Matrix \mathbb{D} is a sum of self-adjoint matrices, therefore \mathbb{D} is self-adjoint which implies that $|u\rangle$ and $|w\rangle$ are orthogonal. $\forall |v\rangle$ we can find $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ such that:

$$|v\rangle = \alpha |u_0\rangle + \beta |w_0\rangle, \quad (14)$$

where $|u_0\rangle$ and $|w_0\rangle$ are normalized eigen vectors of \mathbb{D} . Since $|v\rangle$ is normalized, α, β must satisfy $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Let us investigate $\langle v|\mathbb{D}|v\rangle$ further:

$$\langle v|\mathbb{D}|v\rangle = \alpha^* \alpha \langle u_0|u_0\rangle + \nu \alpha^* \beta \langle u_0|w_0\rangle + \lambda \beta^* \alpha \langle w_0|u_0\rangle + \nu \beta^* \beta \langle w_0|w_0\rangle. \quad (15)$$

First, let us show that expression (15) is greater or equal to ν :

$$\begin{aligned} \nu &\leq |\alpha|^2 \lambda + |\beta|^2 \nu \\ 0 &\leq |\alpha|^2 \lambda + (|\beta|^2 - 1) \nu \\ 0 &\leq (1 - |\beta|^2) \lambda - (1 - |\beta|^2) \nu \\ 0 &\leq |\alpha|^2 (\lambda - \nu) \quad \square \end{aligned}$$

And similarly we can investigate the second inequality:

$$\begin{aligned}\lambda &\geq |\alpha|^2\lambda + |\beta|^2\nu \\ 0 &\geq (|\alpha|^2 - 1)\lambda + |\beta|^2\nu \\ 0 &\geq (\nu - \lambda)|\beta|^2 \quad \square\end{aligned}$$

References

- [1] W. Koechner. Thermal Lensing in a Nd:YAG Laser Rod. *Applied Optics* **9**(11): 2548-2553, 1970.
- [2] O. Slezák, A. Lucianetti, T. Mocek. Tensor-to-matrix mapping in elasto-optics. *Journal of the Optical Society of America B* **37**(4): 1090-1097, 2020.
- [3] W. Koechner. D. Rice. Effect of Birefringence on the Performance of Linearly Polarized YAG:Nd Lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **6**(9): 557-566, 1970.
- [4] T. Y. Fan. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **29**(6): 1457-1459, 1993.
- [5] O. Slezák, A. Lucianetti, M. Divoký, M. Sawická, T. Mocek. Optimization of Wavefront Distortions and Thermal-Stress Induced Birefringence in a Cryogenically-Cooled Multislab Laser Amplifier. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **49**(11): 960-966, 2013.
- [6] W. Koechner. D. Rice. Birefringence of YAG: Nd Laser Rods as a Function of Growth Direction. *Journal of the Optical Society of America* **61**(6): 758-766, 1971.
- [7] D. Stoffel, P. Balcou, C. Bouquet et al. Study of stress-induced birefringence in an inhomogeneously pumped laser rod with spatial and temporal resolution. *Journal of the Optical Society of America B* **36**(4): 1044-1053, 2019.
- [8] A. Starobor, O. Palashov. Peculiarity of the thermally induced depolarization and methods of depolarization compensation in square-shaped Yb:YAG active elements. *Optics Communications* **402**: 468-471, 2017.
- [9] M. De Vido, P. Mason, et al. Modelling and measurement of thermal stress-induced depolarisation in high energy, high repetition rate diode-pumped Yb:YAG lasers. *Optics Express* **29**(4): 5607-5623, 2021.
- [10] S. Timoshenko, J. N. Goodier. In *Theory of Elasticity*, chap. 14. McGRAW-HILL BOOK COMPANY Inc. 1951.
- [11] H. Hurwitz, R. C. Jones. A New Calculus for the Treatment of Optical Systems II. Proof of Three General Equivalence Theorems. *Journal of the Optical Society of America*: **31**(7): 493-499, 1941.
- [12] T. Y. Fan et al. Cryogenic Yb³⁺-Doped Solid-State Lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **13**(3): 448-459, 2007.
- [13] A. Authier. In *International tables for crystallography*, chap. 1.6.7., 1.3.3. John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS22/185/OHK4/3T/14 and by the Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, grant No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/15-006/0000674.

Vývoj substrátů pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS)

Karel Kouba¹

¹Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, koubakar@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Spektroskopie založená na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS) je vysoce citlivá metoda pro určování chemického složení. Principem je využití substrátů ve formě tenkých metalo-dielektrických nanostrukturovaných vrstev. V těsné blízkosti povrchu kovu dochází k řádovému nárůstu intenzity EM pole a tím i k zesílení Ramanova rozptylu na molekulách, které se zde nacházejí. Pro praxi je klíčové vyvinout substráty s vysokým zesílením, dobrou reprodukovatelností a nízkými výrobními náklady. Za tímto účelem lze s výhodou využít metod samouspořádání dielektrických nanočástic. Uspořádaná pole nanočástic pak poslouží jako masky pro depozici kovu, který zprostředkovává zesílení.

Klíčová slova: SERS-aktivní substrát; samouspořádání; nanočástice; monovrstva; zlato.

Úvod

Ramanův rozptyl je druhem neelastického rozptylu světla, ke kterému dochází při interakci fotonu s molekulou. Část energie fotonu je předána molekule, která je tak za normálních podmínek excitována na vyšší vibrační energetickou hladinu. V takovém případě mluvíme o Stokesově Ramanově rozptylu. Při vyšší teplotě, kdy jsou molekuly na vyšších vibračních energetických hladinách, může být energie naopak předána od molekuly fotonu. Dojde tak k sestoupení molekuly na nižší vibrační hladinu a rozptýlený foton získá odpovídající energii. V tomto případě jev nazýváme anti-Stokesův Ramanův rozptyl. V obou případech lze z rozdílu energie, resp. vlnové délky mezi dopadajícím a rozptýleným zářením, určit na jakých molekulách nastal rozptyl, a tedy jaké je chemické složení vzorku. Toto je možné, neboť energetické rozdíly mezi vibračními hladinami jsou vysoce specifické pro dané vibrační módy příslušející různým molekulám.

Praktickou nevýhodou Ramanova rozptylu je to, že se jedná o velmi slabý jev. Typicky pouze jedna deseti-milióntina z intenzity excitačního záření odpovídá Ramanově rozptylu. Možností, jak zvýšit intenzitu rozptylu je umístění analytu na substrát, jehož povrch tvoří kovová nanostruktura. Jestliže jsou charakteristické rozměry a morfologie nanostruktury vhodně zvoleny, může dojít k řádovému nárůstu intenzity rozptýleného záření na molekulách, které se nacházejí v těsné blízkosti povrchu kovu. Tento jev se nazývá povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS).

Teoretické vysvětlení původu zesílení spoléhá na dva hlavní mechanismy. Prvním je elektromagnetický mechanismus, který vysvětluje zesílení Ramanova rozptylu jako důsledek zesílení intenzity elektromagnetického pole v místě molekuly díky přítomnosti kovové nanostruktury. Kovová nanostruktura zároveň slouží jako nano-anténa, která zesiluje i rozptylové záření pocházející od molekuly [1], [2]. Typickým příkladem nanostruktury používané pro SERS je monovrstva kovových nanočástic na povrchu dielektrické podložky. Pro dosažení maximálního zesílení je třeba vhodně zvolit rozměry nanočástic. Příliš velké částice umožní excitaci vyšších multipolárních módů, u kterých pole rychle ubývá se vzdáleností a projevují se zde vyšší ztráty. U příliš malých částic zase dochází k poklesu efektivní vodivosti. Maximálního zesílení pole je zpravidla dosaženo v místech s nejvyšší prostorovou křivostí nanostruktury, zejména pak v úzkých mezerách mezi jednotlivými nanočásticemi. Nejdůležitější podmínkou je však, aby molekuly analytu byly v co největší blízkosti (řádově jednotek nanometrů) povrchu kovu. Druhým

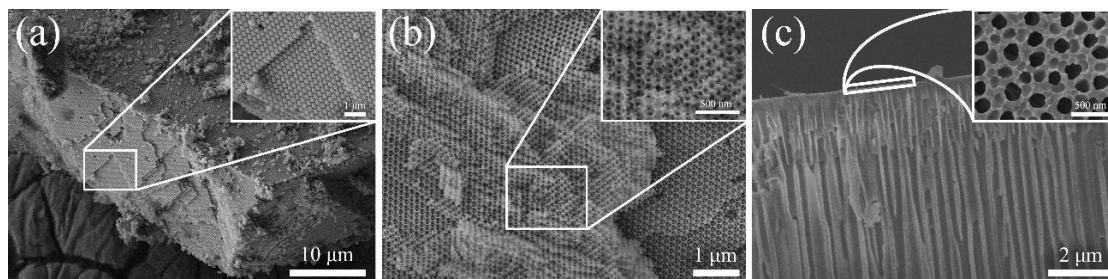
hlavním mechanismem vysvětlujícím zesílení je chemický mechanismus. Zde je vyžadováno, aby molekula byla přímo chemicky navázaná na povrchu kovové nanostruktury. Takto může vzniknout komplex s přenosem náboje (tzv. CT-komplex) s výrazně pozměněnou polarizovatelností oproti původní molekule před tím, než došlo k chemisorpci na kov. Pokud dojde k nárůstu polarizovatelnosti, dojde i ke zvýšení účinného průřezu Ramanova rozptylu. Velikost chemického zesílení signálu se odhaduje řádově na $10 - 10^3$ zatímco elektromagnetické zesílení signálu může dosahovat až 10^{10} . [1]

Materiály a metody

Hlavními požadavky, které klademe na SERS substráty jsou:

- Vysoké zesílení v širokém spektrálním rozsahu
- Vysoká prostorová homogenita zesílení
- Časová stálost parametrů
- Dobrá reprodukovatelnost
- Vysoká termální stabilita
- Vysoká chemická stabilita
- Nízký signál pozadí
- Nenáročná příprava a nízká výrobní cena

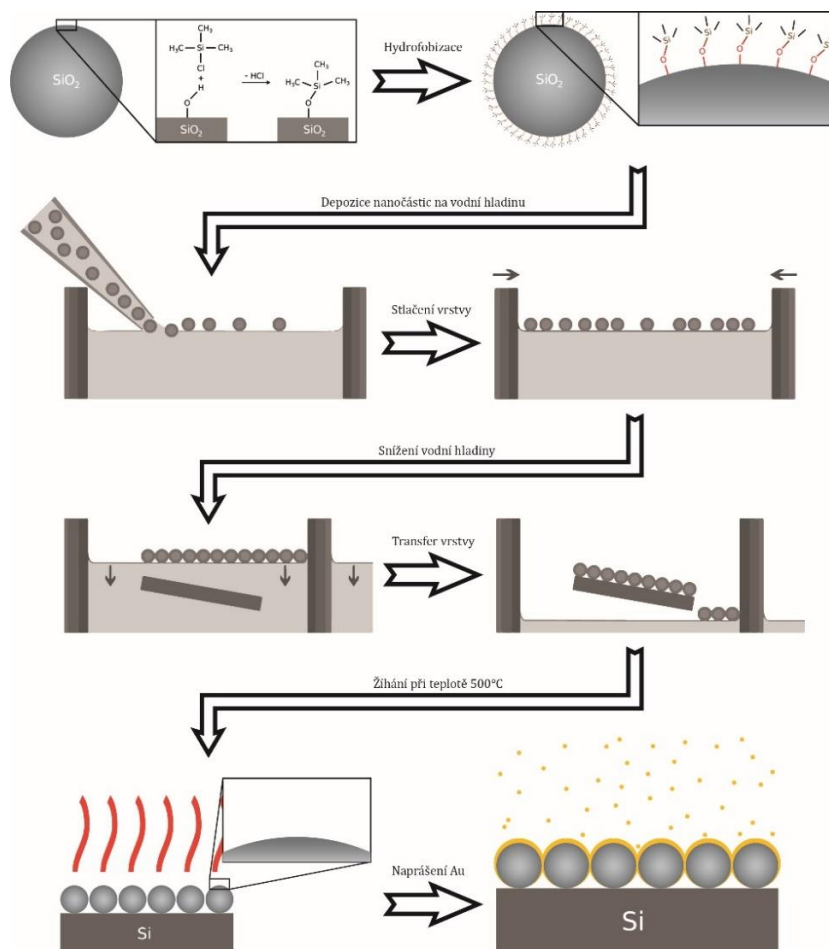
Jako jedna z ideálních kombinací materiálů, které splňují uvedené požadavky, se jeví oxid křemičitý a zlato. Zlato umožňuje excitaci silných plazmonových rezonancí ve viditelném a blízkém infračerveném spektru a zároveň je jeho velkou výhodou chemická inertnost. Oxid křemičitý je také vysoce chemicky inertní, termálně stabilní a nevytváří silný signál pozadí. Funkcí SiO_2 je vytvoření podpůrné struktury, či masky pro depozici Au. Zlato může být deponováno například napařováním, galvanicky, nebo jinými metodami. Příklad několika takových struktur je na Obr. 1.



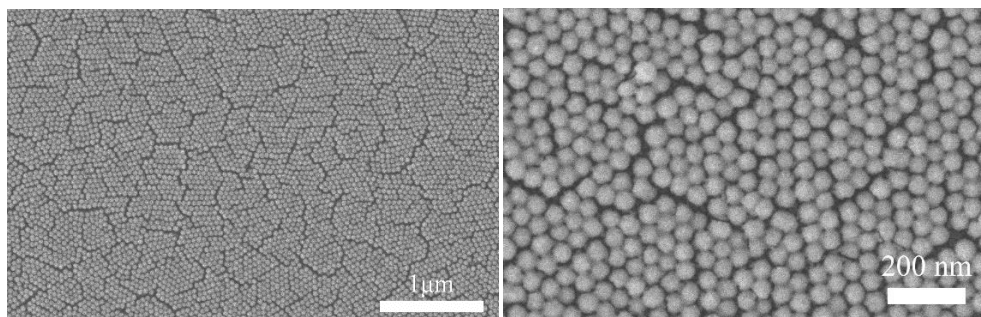
Obr. 1. SEM Snímky různých struktur použitelných jako šablony pro přípravu SERS substrátů (a) opál tvořený polystyrenovými mikrosférami (b) SiO_2 inverzní opál (c) porézní Al_2O_3 . [3]

V rámci této práce jsme se zaměřili na přípravu SERS substrátů typu MFON (Metal Film Over Nanosphere) založených na SiO_2 a Au. Jde o snadno připravitelné substráty, získané depozicí tenké vrstvy zlata na povrch těsně uspořádané vrstvy nanosfér na rovinné podložce. Postup přípravy substrátů je zachycen na Obr. 2. Prvním krokem byla hydrofobizace komerčně dostupných SiO_2 nanočástic pomocí trimethylchlorosilanu (TMSC). Druhým krokem byla jejich depozice na vodní hladinu v Petriho misce. Díky hydrofobizaci provedené v prvním kroku se nyní nanočástice udržely na hladině a nepotopily se přesto, že jejich hustota je vyšší než hustota vody. Dalším krokem bylo stlačení nanočástic do těsně uspořádané monovrstvy. Poté následovalo snížení úrovně vodní hladiny a transfer na křemíkové podložky předem připravené pod hladinou. Aby byly odstraněny hydrofobizační obaly, které by jinak mohly vytvářet nežádoucí píky při

spektrálních měření, byly substráty dále žháný při teplotě 500°C po dobu dvou hodin za přítupu vzduchu. Pro vytvoření SERS aktivní vrstvy bylo v posledním kroku na substrát deponováno 20 nm Au pomocí magnetronového naprašování s využitím naprašovačky Cressington 208HR. Pro transfer substrátu mezi aparaturami nebylo používáno žádné ochranné atmosféry. Detailní pohled na povrch připraveného substrátu je na Obr. 3.



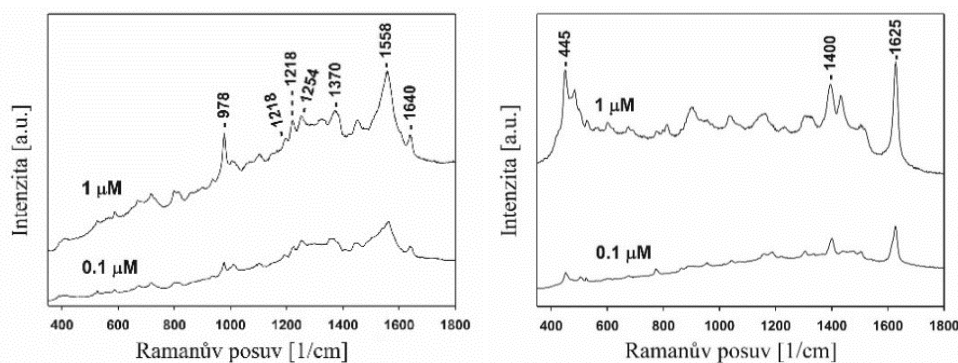
Obr. 2. Jednotlivé kroky postupu přípravy SERS aktivního substrátu typu MFON na bázi SiO_2 nanočástic a zlata. [4]



Obr. 3. SEM snímky povrchu SERS aktivního substrátu typu MFON tvořeného monovrstvou SiO_2 nanosfér o průměru 50 nm s naprašovanou vrstvou zlata o tloušťce 20 nm.

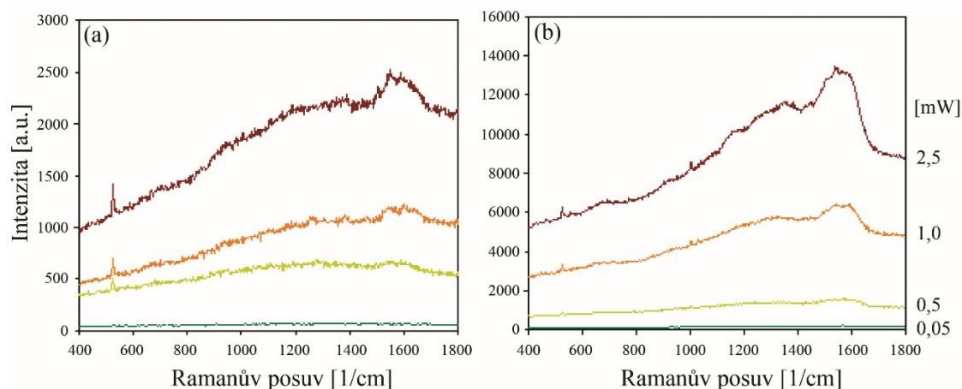
Výsledky

Aktivita, citlivost a termální stabilita připravených substrátů byla ověřena spektroskopickým měřením s několika analyty a při různých koncentracích. Měření byla provedena na Ramanově mikrospektrometru LabRam HR800 vybaveném CCD detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Jako excitační zdroj byl použit He-Ne laser s vlnovou délkou 632,8 nm. Svazek byl zaostřen na povrch substrátu do stopy o průměru přibližně 1,2 μm pomocí objektivu 100 \times (NA = 0,9). Doba pro akumulaci spekter byla 60 sekund. Na Obr. 4 jsou zachycena spektra naměřená na dvou biologicky významných látkách a sice na kationickém porfyriu 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porfyrin se zkráceným označením TMPyP a na barvivu methylenová modř, zkráceně MB.



Obr. 4. SERS spektra naměřená na připravených MFON substrátech s dvěma různými analyty (a) TMPyP (b) MB. [4]

Pro ověření termální stability substrátů byla provedena měření při různých výkonech laseru s připravenými MFON substráty a pro srovnání také s obdobnými substráty, kde byly místo SiO_2 nanočástic použity polystyrenové (PS) mikrosféry o průměru 107 nm. Naměřená spektra pro substráty bez analytu jsou na Obr. 5.



Obr. 5. Spektra naměřená na MFON substrátech bez analytu (a) 50 nm SiO_2 nanosféry pokryté 20 nm Au (b) 107 nm PS mikrosféry pokryté 20 nm Au pro 4 různé výkony svazku. [4]

Závěr

Byla vyvinuta metoda pro přípravu SERS aktivních substrátů typu MFON na bázi sférických nanočástic z oxidu křemičitého o průměru 50 nm a zlata deponovaného ve formě 20 nm silné vrstvy pomocí magnetronového naprašování. Citlivost a termální stabilita substrátů byla ověřena provedením spektroskopických měření. Měření s analyty TMPyP a MB ukázala vysokou citlivost připravených substrátů. Měření se substráty bez analytu ukázalo na dobrou termální stabilitu a nízký signál pozadí. Ve srovnání s obdobným substrátem na bázi PS mikrosfér byl signál pozadí u substrátu na bázi SiO₂ až pětikrát slabší a zároveň se u něj v takové míře nevyskytovala široká spektrální maxima okolo 1200 – 1700 cm⁻¹ odpovídající uhlíkové sp² fázi. Ta v případě substrátu na bázi PS mikrosfér pravděpodobně vznikala při vyšších intenzitách laseru termálním rozkladem polystyrenu.

Reference

- [1] RU, E. L., ETCHEGOIN, P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. Boston: *Elsevier*, 2009.
- [2] T. V. Shahbazyan, M. I. Stockman. Plasmonics: Theory and Applications. *Springer Netherlands*, 2013.
- [3] KOUBA, K. Vývoj aktivních substrátů pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu. Studie k dizertační práci, KFE FJFI ČVUT, 2020.
- [4] KOUBA, K., PROŠKA, J., PROCHÁZKA, M. Gold Film over SiO₂ Nanospheres—New Thermally Resistant Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopy. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Grantové agentury České republiky (č. 18-10897S), granty SGS 161-1611311D000, 161-1611617D000 a 161-1611916D000 a projektem CAAS CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 (podprogram LASE).

$K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ - krystal s neobvyklou dynamikou feroelektrického fázového přechodu

D. Repčák^{1,2}, D. Nuzhnyy², V. Bovtun², E. Buixaderas², M. Savinov², S. Kamba², P. Kužel², M. Kempa² a J. Petzelt²

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

²Oddělení dielektrik, Fyzikální ústav Akademie věd ČR
repcedal@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

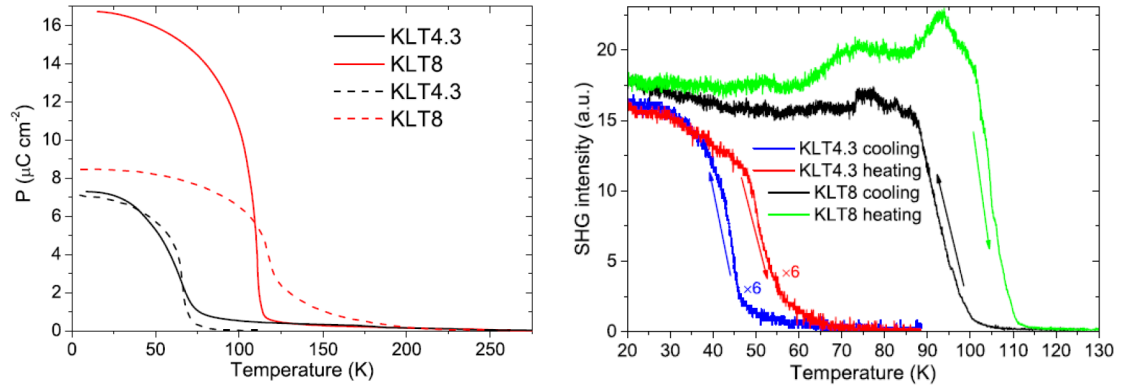
Za pomoci širokopásmové dielektrické spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, generace druhé harmonické a měření pyroproudu byl potvrzen perkolační charakter feroelektrického fázového přechodu v krystalech $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$. Tyto techniky umožnily studovat dielektrickou odezvu krystalu v oblasti 1 Hz – 20 THz a prozkoumat dynamiku měkkých fononových a relaxačních módů. Výsledky experimentů ukazují na vnitřní nehomogenitu feroelektrické fáze vykazující koexistenci feroelektrických domén a polárních nanoklastrů.

Keywords: Dielektrická spektroskopie, Fázový přechod, Feroelektrika, Generace druhé harmonické, Infračervená spektroskopie, Terahertzová spektroskopie

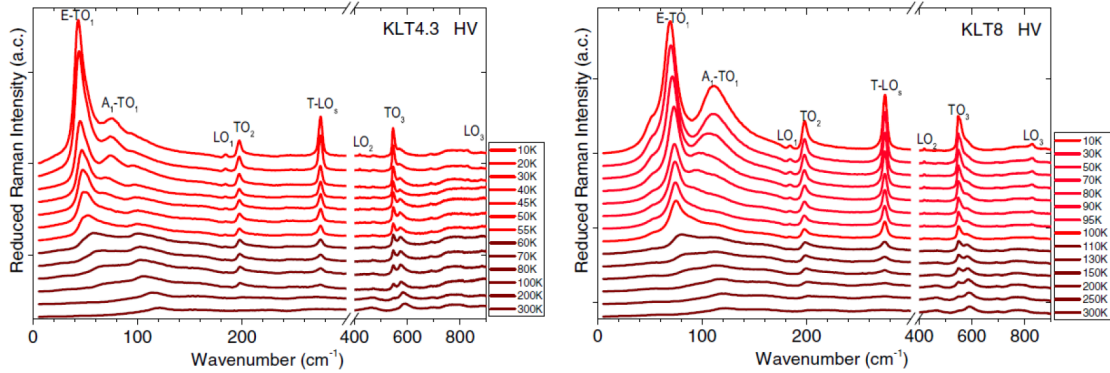
Úvod

Čistý $KTaO_3$ je známé incipientní feroelektrikum a kvantové paraelektrikum, jehož vzrůst permitivity s ochlazováním je určen pouze měknutím terahertzového měkkého fononového módu stejně jako v ideálních feroelektrikách posuvného typu. Lithiem dopovaný $KTaO_3$ ($K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ značíme jako KLT100 x) je jedním z nejznámějších dopovaných incipientně feroelektrických (FE) systémů s relaxorovým FE chováním vůbec. Dopováním vzniká smíšený krystal s izovalenčním nahrazením $K^+ \rightarrow Li^+$ na původní A pozici perovskitové struktury čistého $KTaO_3$. Je známo, že při nízkých koncentracích Li^+ vykazuje systém relaxorové či skelné chování, ale při koncentracích $x > 0,022$ se zde objevuje FE fázový přechod prvního druhu, jehož Curieova teplota T_C roste s rostoucím x . [1] Vlivem malého rozměru Li^+ oproti K^+ mají ionty Li^+ tendenci vysouvat se (až o $\approx 1 \text{ \AA}$) z centra A pozice do směrů (001) perovskitové buňky. [2] Následné přeskoky mezi šesti ekvivalentními (001) pozicemi vedou ke komplexní dielektrické disperzi ve frekvenčním oboru pod frekvencí měkkého módu. [3, 4] Navíc díky vazbě na dynamiku měkkého módu je jeho měknutí v Li dopovaném $KTaO_3$ silně potlačeno. [5]

Dle výpočtů z prvních principů [6] vede vysunutí osamocené Li^+ iont z A pozice k lokální distorzi mřížky a snížení symetrie v okolní nanooblasti. Vzniká tak lokální polární nanoklaster (PNK) s dipólovým momentem asi pětinašobně větším než by měl efekt samotného vysunutí Li^+ o stejnou vzdálenost. Takovéto PNK spolu mohou dipólově či skrz distorzi mřížky interagovat a stávat se korelovanými. Vznikají pak polární nanoregiony (PNR), jejichž velikost byla odhadnuta neutronovým difúzním rozptylem na několik jednotek až nižších desítek nanometrů. [7] V jednom PNR, dipólové momenty jednotlivých PNK fluktuují ve fázi, přestože se vzájemně nemusejí přímo dotýkat. Z prvních principů je



Obrázek 1: **Vlevo:** Teplotní závislost spontánní polarizace získaná z měření pyroproudu. **Vpravo:** Teplotní závislost intenzity signálu SHG při chlazení i ohřevu.



Obrázek 2: Teplotní závislost Ramanova signálu na vzorcích KLT měřeného v geometrii na zpětný odraz a se zkříženými polarizátory.

známo,[6] že existují dvě silné dielektrické relaxace spojené s existencí PNK. Ta s nižší aktivační energií (a tím vyšší frekvencí) je připisována přeskokům jediného Li^+ iontu mezi jeho nejbližšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (pootočení spojnice vysunutého Li^+ iontu a původního středu o úhel 90°). Druhá relaxace s nižší frekvencí (vyšší aktivační energií) je důsledkem přeskoků dvojice nejbližších Li^+ iontů mezi jejich protějšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (pootočení spojnic vysunutých Li^+ iontů a původních středů o úhel 180°).

Vznik a lokální struktura ferroelektrické fáze dosud nebyly úplně pochopeny, ale zdá se, že zamrznání fluktuací PNR jako celku při T_C by mohlo být společně s I. druhem FE fázového přechodu chápáno jako perkolační práh PNR vlivem jejich rostoucích rozměrů s poklesem teploty a spojování do FE mikrodomén.[8] Studium (i) dynamiky relaxačních módů vzniklých v důsledku přeskoků Li^+ iontů mezi ekvivalentními (001) pozicemi a (ii) dynamiky měkkého fononového módu je tím pádem vhodným způsobem zkoumání průběhu a struktury FE fázového přechodu v $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ a je proto předmětem tohoto příspěvku.

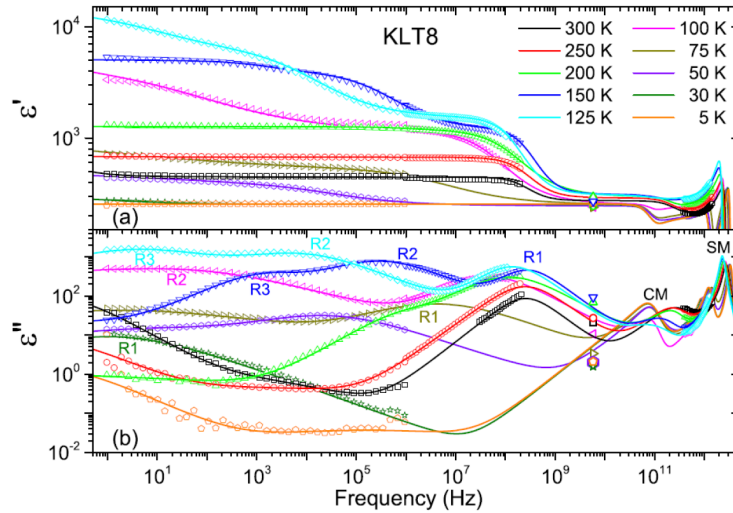
Experiment

Krystaly KLT byly vyprodukovány metodou růstu z přesyceného roztoku a poté zpracovány do formy tenkých leštěných destiček tloušťky $\approx 0,55$ mm. Celkem byly zkoumány dva vzorky KLT s koncentrací Li 4,3 % (KLT4.3), respektive 8 % (KLT8). Pro potvrzení přítomnosti FE fáze za nízkých teplot byla provedena měření pyroproudu a generace druhé harmonické (SHG). Měření SHG byla provedena v transmisní geometrii bez použití vnějšího elektrického pole na aparatuře využívající Ti:safírový femtosekundový laserový zesilovač s výstupní vlnovou délkou 800 nm, délkou pulzu 40 fs, frekvencí pulzů 5 kHz a fluencí v rámci pulzu $\approx 2,5$ mJ/cm². Měření pyroproudu byla provedena v konfiguraci ohřevu v nulovém poli rychlostí 5 K/min po chlazení stejnou rychlostí v poli 3 kV/cm. Za účelem prozkoumání vnitřní dynamiky krystalů byla provedena širokopásmová měření dielektrické odezvy ve frekvenčním oboru 1 Hz – 20 THz (s mezerou v mikrovlnné oblasti 10 GHz – 200 GHz), a to s využitím několika měřících technik. Nízkofrekvenční oblast (1 Hz – 1 MHz) byla proměřena můstkovou metodou (frekvenční analyzátor Novocontrol Alpha-AN), kde krystal působí jako dielektrikum v kondenzátoru. Proto byly na leštěné plochy vzorku naprášeny Au-Pd elektrody (naprašovač Bal-Tec SCD 050). Vysokofrekvenční oblast (1 MHz – 1GHz) byla zkoumána technikou měření impedance koaxiálního obvodu (impedanční analyzátor Agilent 4291B RF; vzorková komůrka Novocontrol BDS 2100) a dielektrická odezva na frekvenci $\approx 5,8$ GHz byla navíc získána použitím dielektrického rezonátoru. Terahertzová měření (0,2 – 2 THz) byla provedena v transmisní konfiguraci na vlastním spektrometru operujícím v časové doméně a využívajícím femtosekundový laser. Měření infračervené reflektivity (2 – 20 THz) bylo realizováno na fourierovském spektrometru Bruker IFS 113v vybaveném Si bolometrem. Ramanovská spektra v konfiguraci zpětného odrazu byla naměřena Ramanovým mikroskopem RM-1000 Renishaw. Zdrojem primárního laserového záření byl Ar laser o výkonu 25 mW pracující na vlnové délce 514,5 nm. Braggovský filtr umožnil měření Ramanova signálu v oboru $\approx 0,2$ – 30 THz.

Výsledky a diskuse

Existenci feroelektrické fáze v našich vzorcích přímo potvrzují data spontánní polarizace z pyroproudu a nenulová intenzita SHG, která je citlivá na ztrátu centra symetrie struktury (viz obr. 1). Z obou experimentů dostáváme teplotu FE fázového přechodu $T_C \approx 60$ K pro KLT4,3 a $T_C \approx 110$ K pro KLT8. Z dat SHG, kde je patrná teplotní hystereze navzdory velmi pomalé rychlosti chlazení/ohřevu 0,6 K/min, vyplývá nespojitý charakter FE fázového přechodu (I. druh). Současná měření pyroproudu (plná čára) pak nemusí v absolutní hodnotě odpovídat dříve publikovaným datům (přerušovaná čára), jak to také můžeme vidět na obr. 1, jelikož v případě KLT není možné aplikovat dostatečně velké elektrické pole nutné pro určení absolutní hodnoty spontánní polarizace.[4]

Existence feroelektrické fáze nepřímo vyplývá i z dat Ramanova rozptylu (obr. 2). Zatímco ve vysokoteplotní kubické (paraelektrické) fázi není ze symetrie žádný mód Ramanovsky aktivní, přechodem do tetragonální (polární) fáze se některé fonony v Ramanově rozptylu aktivují (včetně měkkého módu). Tento popis je v souladu s daty na obr. 2, kde zřejmě nad T_C existují pouze slabé signály odpovídající Ramanově rozptylu druhého řádu, kdežto pod T_C se objevují výrazné fononové píky. Zároveň si můžeme všimnout, že frekvenčně nejnižší položený fonon (měkký mód) se pod T_C štěpí na dva módy, které se

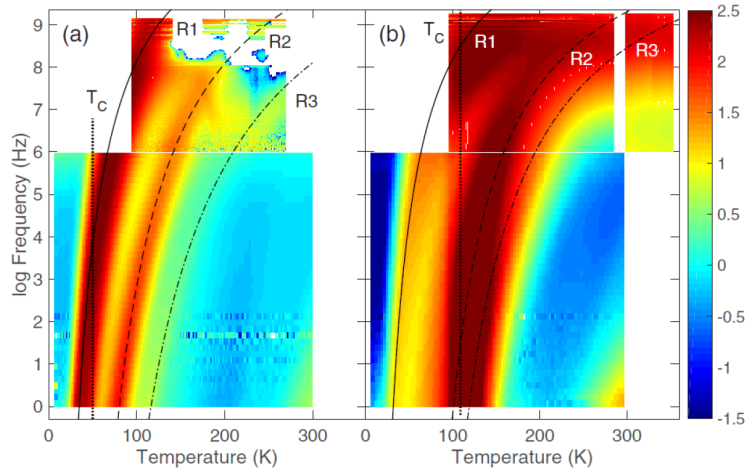


Obrázek 3: Frekvenční spektra dielektrické odezvy (reálné ϵ' a imaginární ϵ'' části komplexní permitivity) vzorku KLT8 měřená při různých teplotách. Symboly R1, R2 a R3 značí tři nízko a vysokofrekvenční Cole-Coleovy dielektrické relaxace.

od sebe s ochlazením dále vzdalují, což také odpovídá snížení symetrie struktury.

Až dosud se výsledky zdají být v souladu s tím, co bylo již dříve publikováno. Zajímavé světlo do charakteru FE přechodu $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ vnáší data z širokopásmových měření dielektrické odezvy (obr. 3). Předně, z dat zřejmě vyplývá existence tří relaxací (ozn. R1, R2, R3) v nízko a vysokofrekvenční oblasti (dosud se v literatuře hovořilo zejména o dvou hlavních relaxacích). Všechny tři relaxátory je možno s dobrou přesností (viz obr. 3) proložit Cole-Coleovou formulí.[9] Imaginární část permitivity ϵ'' v nízko a vysokofrekvenční oblasti je též přehledně vykreslena na obr. 4. Všechna data byla proložena Cole-Coleovou formulí a teplotní průběhy zjištěných vlastních frekvencí relaxátorů byly následně proloženy Arrheniovským (pro relaxaci R1) a Vogel-Fulcherovským (pro relaxace R2 a R3) průběhem. Vzhledem k relativní velikosti frekvencí jednotlivých relaxací lze usuzovat, že R1 odpovídá přeskokům jediného Li^+ iontu v PNK mezi jeho nejbližšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (90°), kdežto R2 je výsledkem přeskoků dvojice nejbližších Li^+ iontů v PNK mezi jejich protějšími ekvivalentními rovnovážnými polohami (180°). V případě R3 se pak nabízí fluktuaace celého PNR jako celku, jelikož tato relaxace jako jediná měkne do sub-Hz frekvenčního oboru nad T_C . Je ovšem zvláštní, že vlastní frekvence R3 jen velmi málo závisí na koncentraci Li dopantů (srovnání obou map na obr. 4). Aby bylo možné s určitostí odhalit charakter R3, bylo by proto nutné provést měření v mHz a μ Hz oblasti a zjistit, zda frekvence R3 zcela zamrzá (její frekvence je nulová) tak, jak by se to očekávalo od relaxace, která je spojena s přechodem do FE fáze.

Nejdůležitější informaci ovšem nese chování relaxací R1 a R2. V případě vzorku KLT8 frekvence ani jedné z nich nevykazuje anomálii u T_C . Pro R1 toto dokonce platí i ve vzorku KLT4,3. Přitom ve FE fázi by Li^+ ionty měly zaujímat své rovnovážné polohy dané polarizací FE domény a relaxace by tím pádem měly být zcela zamrzlé. Existence R1 a R2 (jejich nenulová frekvence) i pod T_C jasně dokazuje, že vedle FE fáze, vzniklé s největší pravděpodobností perkolací PNR, existuje také nepolární (kubická, relaxorová) část objemu vzorku a to i při teplotách výrazně nižších oproti T_C .



Obrázek 4: Dvoudimenzionální frekvenčně-teplotní mapa imaginární části permitivity ε'' vzorku (a) KLT4,3 (b) KLT8. Černé linie jsou výsledkem Arrheniovského (pro relaxaci R1) a Vogel-Fulcherovského (pro relaxace R2 a R3) fitu.

Závěr

Monokrystaly $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ se 4,3 % a 8 % Li byly podrobeny experimentálnímu zkoumání jejich Ramanova rozptylu, SHG, pyroproudu a především širokopásmové dielektrické odezvy (1 Hz – 20 THz). Dopováním původně incipientně ferroelektrického perovskitového $KTaO_3$ lithiem je indukována FE fáze a rovněž vzniká v paraelektrické fázi množství dielektrických relaxací spojených s přeskoky iontů Li^+ . Potvrzení přítomnosti ferroelektrické fáze a určení příslušných $T_C \approx 60$ K (pro KLT4,3) a $T_C \approx 110$ K (pro KLT8) bylo provedeno z dat měření pyroproudu a SHG (a nepřímě i z Ramanova rozptylu). Měřením dielektrické odezvy zejména v oblasti 1 Hz – 1 GHz bylo možno stanovit teplotní průběhy frekvencí celkem tří dielektrických relaxací. Zatímco nízkofrekvenční relaxace změkla pod 1 Hz již nad T_C v obou vzorcích a mohla by tedy odpovídat kritické relaxaci spojené s FE fázovým přechodem, relaxace R1 a R2 nevykázaly žádnou známku anomálního chování kolem T_C . Naopak relaxace R1 a R2 existují i při teplotách hluboko (zejména v KLT8) pod T_C . To nás vede k závěru, že vedle FE fáze, která vzniká perkolací polárních nanoregionů, je v určité části objemu stále přítomna také nepolární (relaxátorová) kubická fáze, a tyto dvě fáze spolu koexistují až do velmi nízkých teplot.

Reference

- [1] W. Kleemann, S. Kütz, and D. Rytz, Cluster Glass and Domain State Properties of $KTaO_3$ Li. *Europhys. Lett.* **4**, 239, 1987.
- [2] G. Geneste, J. M. Kiat, H. Yokota, Y. Uesu, and F. Porcher, Polar clusters in impurity-doped quantum paraelectric $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$. *Phys. Rev. B* **81**, 144112 (2010).
- [3] W. Kleemann, J. Dec, S. Miga, and D. Rytz, Polar states of the impurity system $KTaO_3:Li$. *Z. Kristallogr.* **226**, 145 (2011).
- [4] U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, Orientational glasses. *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).

- [5] H. Vogt, Stiffening and splitting of the soft mode of KTaO_3 induced by doping with Li. *Ferroelectrics* **202**, 157 (1997).
- [6] S. A. Prosandeev, E. Cockayne, and B. P. Burton, Energetics of Li atom displacements in $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$: First-principles calculations. *Phys. Rev. B* **68**, 014120 (2003).
- [7] G. Yong, J. Toulouse, R. Erwin, S.M. Shapiro, and B. Hennion, Pretransitional diffuse neutron scattering in the mixed perovskite relaxor $\text{K}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. *Phys. Rev. B* **62**, 14736 (2000).
- [8] S. A. Prosandeev, V. S. Vikhnin, and S. Kapphan, Percolation with constraints in the highly polarizable oxide $\text{KTaO}_3\text{:Li}$. *Eur. Phys. J. B* **15**, 469 (2000).
- [9] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetský, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, and M. Kosec, Dielectric dispersion of the relaxor PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz-100 THz. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 497 (2000).

Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu č. SGS22/182/OHK4/3T/14 Grantové agentury Českého vysokého učení technického v Praze a Grantovou agenturou ČR, projektem č. 21-06802S.

Ga vacancies in GaN: challenge for theorists and experimentalists

František Hájek^{1,2}, Filip Dominec¹, Alice Hospodková¹, Tomáš Hubáček¹, Karla Kuldová¹, Jiří Oswald¹, Jiří Pangrác¹, Jakub Čížek³

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

²Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Břehová 7, 115 19, Prague 1, Czech Republic

³Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holešovičkách 2, 18000, Praha 8, Czech Republic
hajekfr1@fjfi.cvut.cz

Abstract

Despite large spread of GaN-based devices in 1990s, several fundamental questions about GaN properties remain unanswered. One of them is a role or even a presence of Ga vacancies in GaN. According to the first-principle calculations, the Ga vacancy formation energy is too high for their presence in significant concentrations. However, this is in contradiction with experiments. In this work, new findings obtained by variable energy positron annihilation spectroscopy are shown and discussed.

Key words: Nitrides, Vacancies, Positron Annihilation Spectroscopy, Luminescence

Introduction

Optimization of methods for high-quality GaN growth in 1990s paved a way for power-efficient optoelectronic devices [1]. Nowadays, GaN based devices are used as LEDs, high electron mobility transistors or detectors [2]. Despite the extensive research on both application and basic properties of GaN and related materials in the past three decades, several fundamental questions remain unanswered. One of them is the role or even the presence of Ga vacancies in GaN.

There are many first-principle calculations predicting negligible concentration of Ga vacancies in GaN [3],[4]. The Ga vacancy is predicted to form multiple levels inside GaN bandgap with corresponding transition levels from (-2/-3) to (+/0). Preferred charge state and its formation energy depends on Fermi level position. It should be mentioned, that the first-principle calculations are performed in thermodynamic equilibrium at zero temperature.

Experimental techniques which might identify Ga vacancy include positron annihilation spectroscopy (PAS) (namely positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and Doppler broadening positron annihilation spectroscopy) or electron paramagnetic resonance (EPR). Positron annihilation lifetime spectroscopy is based on the measurement the time between the creation of positron and its annihilation in the material with (valence) electrons. The annihilation is detected through the 511 keV photon which is created during the annihilation event [5]. The lifetime of the positron is increased in the case that positron is trapped in open volume in the material. These include surface, dislocations or vacancies. To identify the defect, first-principle positron lifetime calculation must be performed. The vacancy concentration is obtained from the count ratio between these trapped positrons there and free positrons in the material.

PALS was used to study bulk GaN material grown by hydride vapour epitaxy or ammonothermal technique in the past [6],[7]. The measurements revealed high concentration of Ga vacancies in order 10^{17} cm^{-3} , much higher, than predicted by theory. However, it was not possible to measure GaN samples grown by the most common method for GaN growth, Metal

Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) by standard PALS due to the small thickness of the MOVPE GaN samples and large penetration depth of positrons generated by conventional source ^{22}Na isotope. To overcome this problem, different source of positrons is needed. The synchrotron or linear accelerator with chopped beam can be used. The generated positrons can be moderated and accelerated to the required energy (and therefore, penetration depth) = variable energy positron annihilation spectroscopy (VEPAS). In this work, unique VEPAS data on MOVPE grown GaN samples are presented.

Experimental

GaN samples were grown on the Aixtron 3×2 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 (TMGa) and ammonia precursors with a hydrogen carrier gas (sample STMGH). Additional details can be found elsewhere [8]. $1 \mu\text{m}$ thick GaN layers grown at different growth conditions were grown atop these GaN buffers (samples STEGH and STEGN) with triethylgallium (TEGa) precursor instead of TMGa one. List of samples with growth conditions are shown in Tab. 1. Si doping was used for n-type conductivity of the samples STEGH and STEGN.

Tab. 1: Samples studied by VEPAS.

Sample	Growth temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Precursor for Ga	Carrier gas	Si concentration (cm^{-3})
STMGH	1052	TMGa	H_2	$< 10^{16}$
STEGH	950	TEGa	H_2	10^{18}
STEGN	950	TEGa	N_2	10^{18}

The LINAC source of positrons in Helmholtz-Zentrum Dresden [9] was used in this study and the energy of positron was varied between 2 keV to 16 keV.

Photoluminescence (PL) measurements 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 ($=3.8 \text{ eV}$) enables excitation over GaN bandgap and the characteristic penetration depth is about 100 nm. The maximal achievable resolution of the system is $< 1 \text{ cm}^{-1}$ at wavelength 837 nm.

Results and discussion

Spectra of positron lifetimes contain 3 components: lifetime of free positrons, trapped positrons and positronium. The last component is relevant only for the smallest penetration depth because it is connected to surface annihilation. Fig. 1 shows the lifetime of trapped and free positrons dependence on positron energy for sample STMGH. The positron energy is connected with the penetration depth z of positron and can be approximated by [10]:

$$z = \frac{A}{\rho} E^b$$

where $A = 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $\rho = 6.15 \text{ g}/\text{cm}^3$, and $b = 1.6$. Theoretical lifetimes of free positron in GaN and trapped positron in Ga vacancy are marked by pink and violet rectangles, respectively, in Fig.

1. The width of the rectangle on time scale represents the uncertainty of theoretical values from literature [11]. It is observed that at low positron energy, the lifetime of trapped positron is high, over 300 ps and it starts to fall to 220 ps at energies beyond 6 keV. This lifetime perfectly matches the calculated lifetime for positron trapped in Ga vacancy. The high values of the lifetime at low positron energies are affected by diffusion of positrons to the surface, where the lifetime of positrons is longer due to the smaller electron density. Therefore, to obtain relevant information about defects in the sample, energy larger than 10 keV must be used.

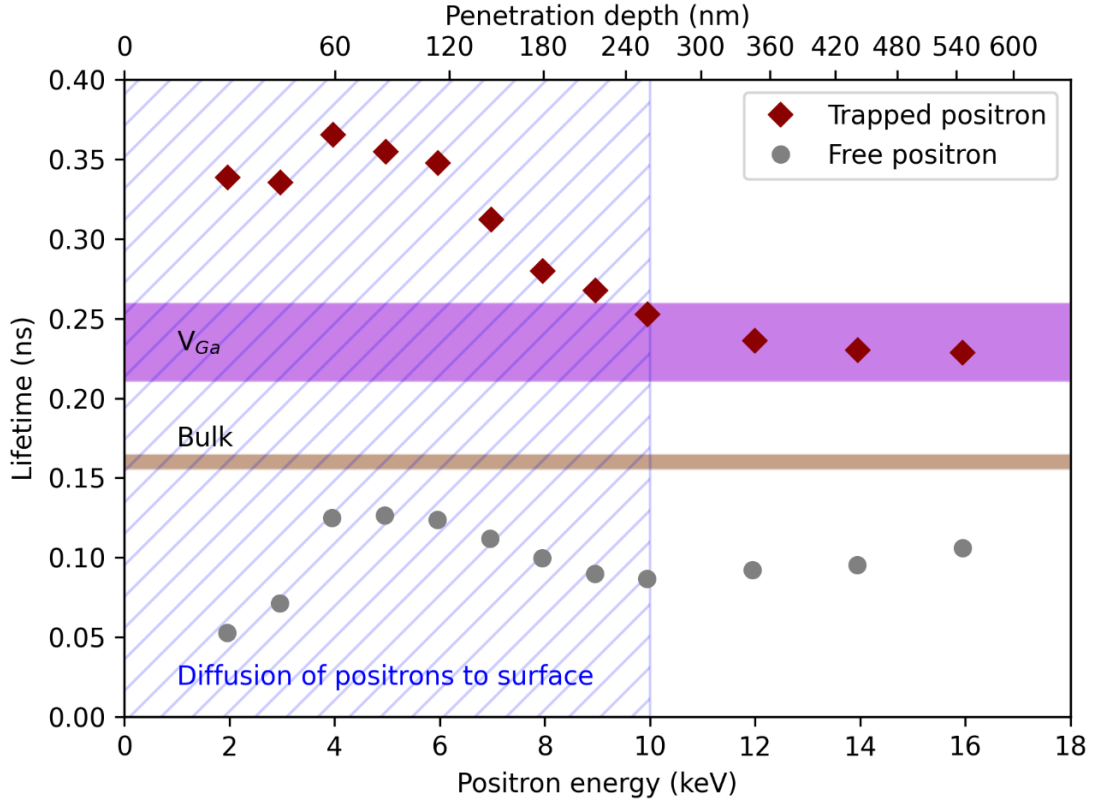


Figure 1: Positron lifetimes for free and trapped positron in sample STMGH. The hatched area represents the effective depth of diffusion to the surface for positrons. Theoretical values of lifetimes for free positrons and for those trapped in V_{Ga} are marked with brown and purple rectangles, respectively.

Table 2 presents defects and their concentrations in the measured samples revealed by the VEPAS technique. Positrons trapped at clusters of vacancies (sample STEGN) have higher lifetimes than those trapped in Ga vacancies only because of the larger open volume of the clusters.

Tab. 2: Defects and their concentration obtained by VEPAS.

Sample	Defect type	Concentration (10^{17} cm^{-3})
STMGH	V_{Ga}	1.1
STEGH	V_{Ga}	1
STEGN	$3V_{Ga}+2V_N$	0.3

Photoluminescence spectra of the studied samples are plotted in Fig. 2. Three peaks can be observed: yellow band (YB) with maximum at 2.2 eV, weak blue band (BB) with maximum at 2.85 eV and GaN free exciton or band-to-band recombination peak at 3.41 eV. Higher intensity of

GaN exciton in samples STEGH and STEGN is caused by Si doping (doping was not used in sample STMGH). The debate about origin of YB is still not definitively resolved. V_{Ga} with complexes with O_N or H are sometimes considered as the source of YB [12]. In our samples, concentration of V_{Ga} is almost the same in samples STMGH and STEGH, while the YB intensity differs by order of magnitude in the spectra of these two samples. This observation suggests that yellow band in these samples has different origin, most probably C_N [13].

Quite surprisingly, the highest excitonic luminescence has the sample STEGN which contains large vacancy clusters $3V_{Ga}+2V_N$. This suggest that agglomeration of vacancies is beneficial for luminescence properties in the material. The presented results indicate that Ga vacancies act as non-radiative centers, as predicted by theorists [14].

However, it should be noted that VEPAS measurement cannot resolve the lifetime of positron trapped at bare V_{Ga} vacancy and positron trapped at complex $V_{Ga}-H$, $V_{Ga}-2H$ or $V_{Ga}-O_N$, because the calculated changes of positron lifetime for these defects are below the measurement resolution limit. In fact, the formation energy for these complex defects is predicted to be much lower than for bare V_{Ga} . This might explain the observed discrepancies between observed “ V_{Ga} ” concentration and the concentration predicted by the theory.

Nevertheless, there are still open challenges for theorists. For example, first-principle calculations do not predict formation of different type of defects when the carrier gas is changed which is, however, observed experimentally (compare results on samples STEGH and STEGN). Thus, models beyond thermodynamic equilibrium and non-zero temperatures must be adopted in the future. The presented experiments prove that the kinetics of the chemical reactions during the GaN growth play important role in vacancy-type defect formation.

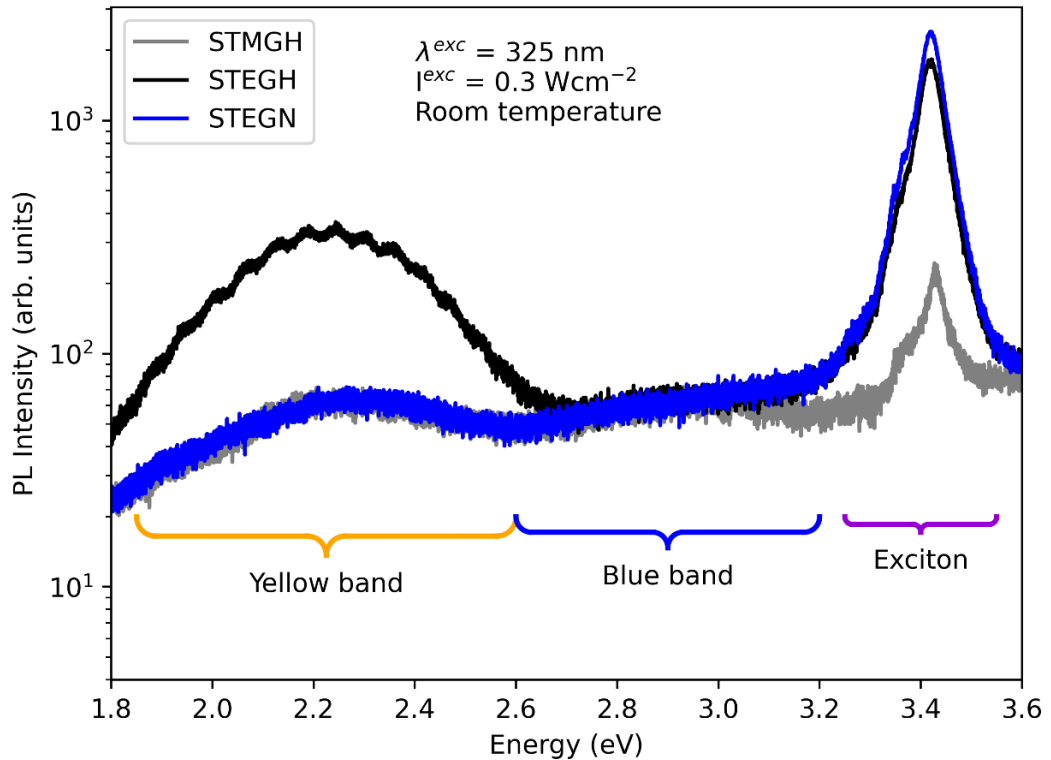


Figure 2: PL spectra of three samples with different vacancy-type defects and their concentrations.

Conclusion

Ga vacancy-type defects were observed by VEPAS technique on MOVPE grown GaN samples. It was shown that vacancies tend to form clusters when nitrogen as carrier gas is used. Next, from the presented experiments, Ga vacancies seem not to be the origin of YB. Discrepancies between the experimental observations and theory will require more complex models to be used in the future calculations of V_{Ga} formation.

References

- [1] S. Nakamura, Nobel Lecture: Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes, *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015) 1139. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.87.1139/FIGURES/17/MEDIUM>.
- [2] B. (Bernard) Gil, *Low-dimensional nitride semiconductors*, Oxford Univ. Press. (2000). <https://global.oup.com/academic/product/low-dimensional-nitride-semiconductors-9780198509745?cc=gb&lang=en&#> (accessed August 4, 2022).
- [3] J.L. Lyons, C.G. Van De Walle, Computationally predicted energies and properties of defects in GaN, *Npj Comput. Mater.* 2017 31. 3 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0014-2>.
- [4] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1998) 503. <https://doi.org/10.1063/1.117767>.
- [5] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors*, 127 (1999). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03893-2>.
- [6] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissila, P. Hautajarvi, L. Dobrzynski, J.M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, Observation Of Native Ga Vacancies In Gan By Positron Annihilation, *MRS Online Proc. Libr.* 482 (1997) 757–762. <https://doi.org/10.1557/PROC-482-757>.
- [7] F. Tuomisto, T. Kuittinen, M. Zaja,c, R. Doradziński, D. Wasik, Vacancy–hydrogen complexes in ammonothermal GaN, *J. Cryst. Growth.* 403 (2014) 114–118. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.06.005>.
- [8] T. Hubáček, A. Hospodková, J. Oswald, K. Kuldová, J. Pangrác, Improvement of luminescence properties of GaN buffer layer for fast nitride scintillator structures, *J. Cryst. Growth.* 464 (2017) 221–225. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2016.12.088>.
- [9] A. Wagner, Intense Positron Sources driven by a Superconducting Electron LINAC PSD20, 1.-5.3.2021, Mumbai, (n.d.). www.helmholtz.de (accessed September 8, 2022).
- [10] M.J. Puska, R.M. Nieminen, Theory of positrons in solids and on solid surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 841. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.841>.
- [11] K. Saarinen, J. Nissilä, J. Oila, V. Ranki, M. Hakala, M.J. Puska, P. Hautojärvi, J. Likonen, T. Suski, I. Grzegory, B. Lucznik, S. Porowski, Observation of Ga vacancies and negative ions in undoped and Mg-doped GaN bulk crystals, *Phys. B Condens. Matter.* 273–274 (1999) 33–38. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00400-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00400-7).
- [12] J.L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, C.G. Van de Walle, First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors, *Phys. Status Solidi.* 252 (2015) 900–908. <https://doi.org/10.1002/PSSB.201552062>.
- [13] M.A. Reshchikov, M. Vorobiov, D.O. Demchenko, Ozgur, H. Morkoç, A. Lesnik, M.P. Hoffmann, F. Hörich, A. Dadgar, A. Strittmatter, Two charge states of the C N acceptor in GaN: Evidence from photoluminescence, *Phys. Rev. B.* 98 (2018) 125207. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.98.125207/FIGURES/17/MEDIUM>.

- [14] S.F. Chichibu, A. Uedono, K. Kojima, H. Ikeda, K. Fujito, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, S. Ishibashi, The origins and properties of intrinsic nonradiative recombination centers in wide bandgap GaN and AlGaIn, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 161413. <https://doi.org/10.1063/1.5012994>.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague by project No.SGS22/182/OHK4/3T/14.

Thin films of CsPbBr₃ nanocrystals on scintillating wafers

Jan Král¹, Kateřina Děcká^{1,5}, Fiammetta Pagano^{3,4}, Nicolaus Kratochwil³,
Vladimir Babin⁵, František Hájek^{2,5}, Eva Mihóková^{2,5}, Etienne Auffray³,
Václav Čuba¹

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

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

³CERN, Geneva, Switzerland

⁴University of Milano-Bicocca, Italy

⁵Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
kralja13@fjfi.cvut.cz

Abstract

There is a rising demand for new detectors with ultra-fast timing for the use of Time-Of-Flight measurements in medical imaging and high-energy physics. One way of tackling this challenge is a composite material of bulk inorganic scintillators with nanoscintillators exhibiting quantum confinement effect. In this work, thin films of CsPbBr₃ nanocrystals were prepared on various substrates and their radioluminescent and timing properties were tested. Enhancement in radioluminescence intensity and addition of ultrafast decay components was observed by applying CsPbBr₃ thin film on scintillating wafers. Significant improvements in detector time resolution of composite materials in comparison with pure inorganic scintillating crystals were observed.

Keywords: Cesium lead bromide; Nanocrystals; Scintillation; Thin films; Fast timing.

Introduction

CsPbBr₃ nanocrystals (NC) are new materials that possess exciting properties thanks to the so-called defect tolerant perovskite structure and quantum confinement effect [1]. These provide CsPbBr₃ NC with their very high quantum efficiencies (close to 100%), fast decay times and narrow tunable emission peak which makes them an interesting candidate for many applications from LED, and luminescent solar concentrators to radiation detection [2].

In radiation detection, the need for ultra-fast timing has emerged for applying Time-of-Flight (TOF) measurements, especially in medical imaging and high-energy physics [3]. TOF measurement is already established in positron emission tomography, but would greatly profit from further improvements in the timing capabilities of used detectors to achieve real-time image reconstruction [4]. Ultra-fast detectors could also be applied to introduce TOF measurements into X-ray photon detection to discriminate Compton and Rayleigh scatter contribution and therefore enhance the contrast-to-noise ratio and/or reduce the X-ray exposure dose in computed tomography [5].

Inorganic scintillating bulk crystals used in these fields as modern LYSO:Ce do not possess a sufficiently fast scintillating response for demanded timing performance and new detector materials are needed. One way of tackling the challenge of ultra-fast timing is the preparation of composite materials, combining the stopping power of inorganic scintillators

with the ultra-fast luminescence of nanoparticles exhibiting the quantum confinement effect [6].

In this work, we prepared thin films of CsPbBr₃ NC on various scintillating wafers. Radioluminescence properties and decay times of composites were characterised and detector time resolution (DTR) values under X-ray excitation were measured. DTR measurement quantifies the timing capabilities of the sample by measuring the time delay between the trigger signal of the excitation pulse and the signal from the silicon photomultiplier tube (SiPM). DTR is similar to coincidence time resolution used in PET but is measured with lower excitation energy in order to better characterize samples with lower stopping power.

Experimental section

CsPbBr₃ NC synthesis and preparation of thin films

CsPbBr₃ NC were prepared on a Schlenk line using a Hot-Injection (HI) method presented by Protesescu et al. [7], but the original synthesis was modified. Specifically, in the preparation of caesium oleate, the oleic acid (OA) to caesium ratio in the reaction mixture was increased to 5:1 according to Lu et. al [8], amount of OA in the next steps was then adjusted to ratios used in the original synthesis.

The synthesis was followed by a ligand exchange reaction replacing OA and oleylammonium ligands with didodecyldimethylammonium bromide. Details of the whole synthesis can be found in Děcká [9]. The final solution was obtained by dispersing NC in toluene.

For thin film preparation as-synthesized solution with a concentration of approximately 50 mg/ml was used. Two deposition methods of the solution onto the wafer were used. Samples for the characterization of radioluminescent properties were prepared by a spin-coating procedure. The solution was repeatedly deposited on a stationary wafer followed by rotation at 2000 rpm for 1 min. Samples for DTR measurement were obtained by drop-casting the CsPbBr₃ solution on the wafer as they were too small for the spin-coater. As wafers, LYSO (Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅) crystal doped with Ce and GGAG (Gd₃Ga_{2.7}Al_{2.3}O₁₂) crystal doped with Ce and Mg were used in form of 3 × 3 mm² plates with a thickness of 0.2 mm.

Characterization

Radioluminescence (RL) spectra were collected using a 5000M spectrofluorometer (Horiba Jobin Yvon) with a monochromator and TBX-04 (IBH Scotland) photodetector, the excitation source was a Seifert X-ray tube (40 kV, 15 mA). RL decay curves were collected using the hybrid picosecond photon detector HPPD-860 and Fluorohub unit (Horiba Scientific). Samples were excited by the picosecond (ps) X-ray tube N5084 from Hamamatsu, operating at 40 kV. The X-ray tube was driven by the ps light pulser (Hamamatsu) equipped with a laser diode operating at 405 nm. The instrumental response function FWHM of the setup is about 76 ps.

For DTR measurement samples were glued from the wafer side with Meltmount on SiPMs from Hamamatsu (S13360 3050PE, 9V above breakdown) and excited by x-ray with a median energy of 9 keV. For the analysis, all events independent of the deposited energy were considered and no correction from the timing jitter of the setup (pulse width of the laser, time response of the X-ray tube, together ≈ 100 ps full width at half maximum

- FWHM) was performed. The detector time resolution (DTR) was calculated as the FWHM of the time delay distribution with respect to the external trigger.

Results and Discussion

Spin-coated CsPbBr₃ thin films were prepared on wafers from LYSO:Ce (LYSO) and GGAG:Ce,Mg (GGAG) scintillating bulk crystals. Features of RL spectra will be presented on the GGAG sample because it showed the more promising results, the same effects discussed for the GGAG sample are present in the LYSO sample as well, but produce different results.

Radioluminescence spectra of pure CsPbBr₃ NC thin film on non-scintillating glass wafer, GGAG wafer and composite sample GGAG+CsPbBr₃ are in Figure 1(a). There are three main features, which can be seen in spectra. First, RL of the composite was suppressed under 520 nm, which can be ascribed to absorption of GGAG wafer RL by CsPbBr₃ thin film (as demonstrated by an overlap of CsPbBr₃ absorption spectra and pure GGAG emission in Figure 1(a)). A second interesting feature of spectra is a region of longer wavelengths, where GGAG wafer RL intensity in the composite is enhanced compared to pure GGAG wafer. This was attributed to the cracked character of thin film as confirmed by SEM (Figure 1(b)) and improved light collection thanks to light scattering on the film. The last feature of spectra is the significant enhancement of composite RL compared to pure GGAG in the green region, where CsPbBr₃ NC emit. This feature is most probably a combination of both above-mentioned effects: GGAG wafer RL intensity is enhanced due to increased light scattering and CsPbBr₃ thin film emission is increased due to remission of absorbed GGAG light.

For LYSO with CsPbBr₃ thin film, worse results compared to GGAA composite were obtained mainly due to degradation of overall RL intensity of the sample. Most of the RL intensity of the LYSO wafer in the composite sample was suppressed by CsPbBr₃ layer because of a larger overlap of scintillating wafer emission spectral position and CsPbBr₃ absorption and enhancement of CsPbBr₃ emission by absorbing this light was limited. In future research, the compatibility of scintillating wafer and NC can be further optimized by changing the optical properties of nanoparticles. Absorption and emission of perovskite NC can be moved to the blue spectral region by preparation of CsPb(Br/Cl)₃ [10] mixed perovskites or pure CsPbCl₃ [7].

RL decay curves for CsPbBr₃ thin film, pure GGAG and composite GGAG + CsPbBr₃ sample are in Figure 1(c),(d) and results are summarized in Table 1. The measured RL decay curve of pure CsPbBr₃ NC thin film on a glass wafer shows ultrafast luminescence of CsPbBr₃ NC with two subnanosecond decay components. The same subnanosecond components of CsPbBr₃ decay are also present in the composite sample in contrast to pure GGAG. The long components of GGAG in the composite sample are not precisely determined, because the measurement was done in a short time window to resolve ultrafast CsPbBr₃ components. The addition of ultrafast subnanosecond decay components to the RL response of scintillating wafers was also observed in LYSO composite sample. These results demonstrate that applying CsPbBr₃ thin films on the scintillating crystal adds fast decay components to the sample's response.

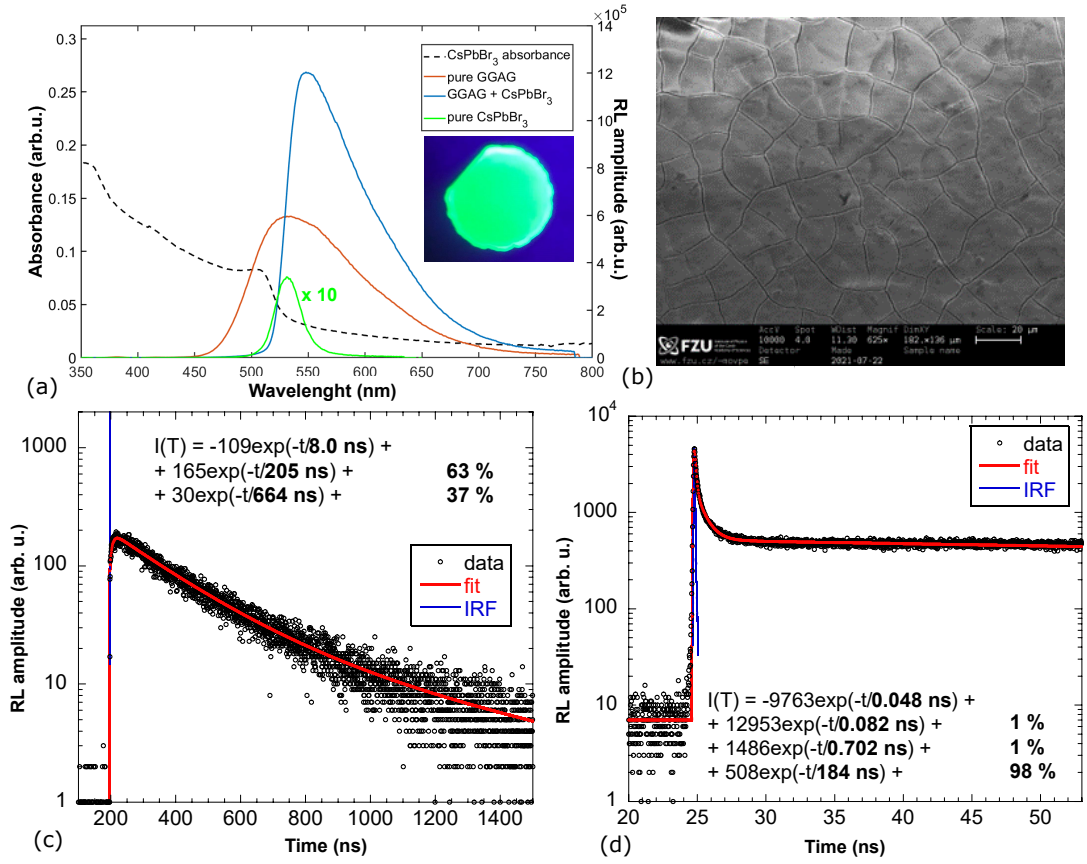


Figure 1: (a) RL spectra of pure GGAG (red line), CsPbBr₃ thin film on glass (green line), composite sample GGAG+CsPbBr₃ (blue line) and CsPbBr₃ absorption (black dotted line), inset: the photography of composite sample under UV excitation, (b) SEM micrograph of CsPbBr₃ thin film on GGAG wafer, (c) decay curve of GGAG sample with fit measured in a long time window, (d) decay curve of GGAG+CsPbBr₃ composite sample with fit measured in a short time window.

Table 1: Radioluminescence decay components τ_1 - τ_4 measured for CsPbBr₃ NC thin film, GGAG and composite sample.

	CsPbBr ₃		GGAG		GGAG + CsPbBr ₃	
τ_1	45 ps	19%	-	-	80 ps	1%
τ_2	350 ps	34%	-	-	700 ps	1%
τ_3	2 ns	30%	200 ns	63%	long	98%
τ_4	11 ns	17%	660 ns	37%	-	-

In the next step, DTR values of prepared composites were measured to examine if the addition of fast decay components of CsPbBr₃ can improve the timing performance of scintillating crystals.

Measured coincidence time delay histograms and DTR values for composites, pure inorganic scintillators and pure CsPbBr₃ thin film on SiPM are presented in Figure 2. Composite samples exhibit a significant improvement in timing capabilities in comparison

with pure bulk scintillators. Both composite samples achieved similarly low DTR values independent of which scintillating wafer was used, which points to the importance of CsPbBr₃ in achieving improved timing. When pure CsPbBr₃ thin film on SiPM was measured, the best timing performance (DTR = 226 ± 7 ps) was recorded.

The essential contribution of CsPbBr₃ thin film for timing performance was further demonstrated by measurement of the sample in the flipped configuration in which the sample is coupled with SiPM in a way that thin film is located in between the scintillating wafer and SiPM. DTR value similar to pure GGAG was obtained for this flipped sample and no significant difference in response was observed. This is most probably due to all the x-ray radiation being stopped by the scintillating wafer which leads to no excitation of CsPbBr₃.

DTR values of CsPbBr₃ samples are a twofold improvement in comparison to LYSO crystal (commercially used nowadays in TOF-PET) which shows promising potential and applicability of perovskite materials for fast timing. To compare further, CsPbBr₃ samples also achieved slightly better DTR values than measured for fast commercial organic scintillator EJ232 (DTR= 313 ± 10 ps) while promising higher density and stopping power. In future work, routes how to incorporate NC into polymeric matrices should be explored in order to protect NC from a detrimental influence of the environment.

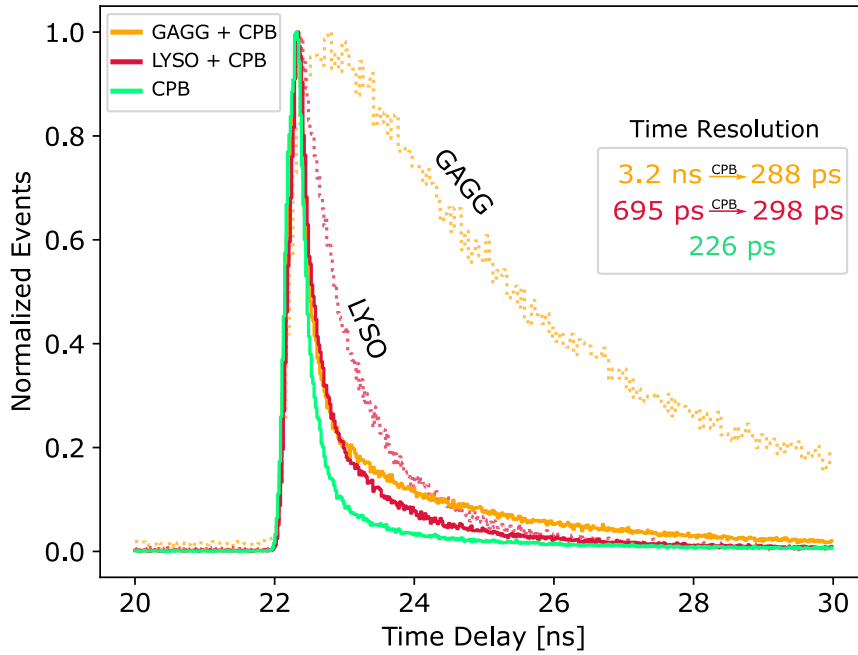


Figure 2: Normalized coincidence time delay distribution without (dotted lines) and with drop-casted CPB (solid lines) on top of inorganic bulk GGAG and LYSO and pure CsPbBr₃ thin film.

Conclusions

In this work, we demonstrate the potential of CsPbBr₃ NC to significantly improve the timing performance of bulk scintillators. First, we showed that the application of CsPbBr₃ thin film can provide ultrafast subnanosecond decay components to inorganic scintillator and depending on scintillator emission spectral position even improve light output. In the next step, it was shown that thin films of CsPbBr₃ NC on bulk scintillators significantly improve DTR values under soft X-ray excitation. In future work, routes of NC incorporation into polymeric matrices will be explored. Further, the synergy between NC and bulk scintillators can be optimized by changing NC absorption and emission spectral position.

Acknowledgement

This work was supported by the Czech Science Foundation, grant number GA20-06374S, the Ministry of Education Youth and Sports, project “Center for advanced applied science,” grant number CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 and by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant number SGS20/185/OHK4/3T/14.

References

- [1] J. Shamsi, et al. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chemical Reviews* **119**(5): 3296-3348, 2019.
- [2] A. Dey, et al. State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **15**(7): 10775-10981, 2021.
- [3] C. Dujardin, et al. Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **65**(8): 1977-1997, 2018.
- [4] P. Lecoq, et al. Pushing the Limits in Time-of-Flight PET Imaging. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences* **1**(6): 473-485, 2017.
- [5] J. Rossignol, et al. Time-of-flight computed tomography - proof of principle. *IOP Publishing* **65**(8): 085013, 2020.
- [6] P. Lecoq, et al. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge. *IOP Publishing* **65**(21): 21RM01, 2020.
- [7] L. Protesescu, et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* **15**(6): 3692-3696, 2015.
- [8] Ch. Lu, et al. Cs Oleate Precursor Preparation for Lead Halide Perovskite Nanocrystal Synthesis: The Influence of Excess Oleic Acid on Achieving Solubility, Conversion, and Reproducibility. *Chemistry of Materials* **31**(1): 62-67, 2018.
- [9] K. Děcká, et al. On the Role of Cs₄PbBr₆ Phase in the Luminescence Performance of Bright CsPbBr₃ Nanocrystals. *Nanomaterials* **11**(8): 1935, 2021.
- [10] G. Nedelcu, et al. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Letters* **15**(8): 5635-5640, 2015.

Editoři: L. Celbová, M. Dráb, L. Kalvoda, P. Kolenko, M. Kučeráková, K. Zoubková

Název díla: Sborník příspěvků 11. studentské vědecké konference fyziky pevných látek, Praha 2022

Vydalo České vysoké učení technické v Praze v roce 2022

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.

105 stran

ISBN 978-80-01-07079-6