

Osmá studentská vědecká konference fyziky pevných látek a materiálů

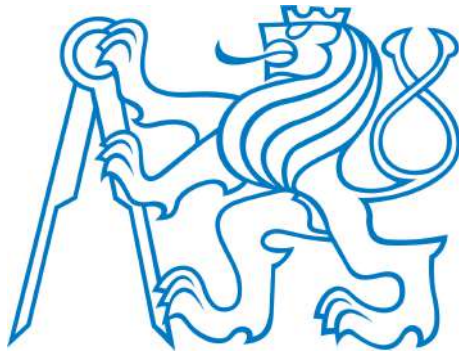


17. – 21. 9. 2018
Sedliště

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

ISBN 978-80-01-06511-2

Děkujeme sponzorovi!



Vážení čtenáři.

Dostává se vám do ruky – již poosmé – sborník příspěvků naší studentské vědecké konference pořádané každoročně Katedrou inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze, s podporou Studentského grantového systému ČVUT. Počínaje rokem 2017, konference se koná pod názvem **Studentská vědecká konference fyziky pevných látek a materiálů (SVK FPLM)**. V uvedeném roce jsme obsah konference rozšířili o témata zaměřená na nauku o materiálech a umožnili tak i studentům naší partnerské Katedry materiálů prezentovat výsledky své výzkumné činnosti. V roce 2018 jsme pokračovali v nastoupeném trendu rostoucího tematického záběru konference a – v návaznosti na magisterské a doktorské studijní obory věnované kvantovým technologiím, které jsou v současnosti připravovány pracovníky kateder fyziky, fyzikální elektroniky, inženýrství pevných látek, matematiky a materiálů FJFI ČVUT v Praze – jsme do programu zahrnuli též příspěvky studentů Katedry fyzikální elektroniky zabývající se problémy nanoplasmoniky. Toto nové téma bylo podpořeno i několika lektorskými příspěvky z oblasti jak klasické, tak i kvantové plasmoniky.

Osmý ročník konference se konal ve stejném místě jako ročník loňský a předloňský, tedy v penzionu Zahrádka v obci Sedliště u Nepomuku, v zářijovém termínu 17. – 21. 9. 2018. Vytvoření bezchybně fungujícího ubytovacího a stravovacího zázemí akce zajistil vedoucí provozu pan Václav Vintr se svým týmem. Je mou příjemnou povinností vyjádřit touto cestou jemu i jeho spolupracovníkům vřelý dík všech účastníků naší konference!

Na konferenci bylo prezentováno celkem 33 příspěvků, z toho 17 studentských a 16 lektorských, přednesených zvanými hosty. Tematický záběr konference byl letos volně navázán na projekt nového výzkumně zaměřeného doktorského studijního oboru Kvantové technologie, podpořeného projektem CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_018/0002354 operačního programu OPVVV. Odborné příspěvky byly věnovány problémům fyziky biomateriálů, polymerů, termoelektrik, kovových slitin, funkčních materiálů, multiferroik a plasmoniky studovaným řadou experimentálních a teoretických metod zaměřených na morfologii, reálnou krystalovou strukturu, mechanické, optické, elektrické a magnetické vlastnosti. V rámci doprovodného programu proběhl večerní workshop s praktickou demonstrací možností a pedagogického využití zařízení pro zobrazení 3D virtuální reality.

Základní texty všech studentských příspěvků naleznete v tomto sborníku. Rozšířené texty vybraných prací budou též publikovány, podobně jako v předchozích dvou letech, v recenzovaném časopise Acta Polytechnica CTU Proceedings.

Jako každoročně končím své úvodní slovo poděkováním. Děkuji svým

kolegům z organizačního výboru – Martinovi Drábovi, Katce Dragounové (která skvěle zastoupila Moniku Kučerákovou, toho času na mateřské dovolené), Petrovi Kolenkovi, Tomáši Koubskému a Petrovi Sedlákovi – za výbornou spolupráci, jejímž výsledkem byl bezchybný a hladký průběh konference. Všem účastníkům z řad pracovníků K IPL, KFE, KMat a externím lektorům děkuji za jejich kvalitní příspěvky, podnětné myšlenky a čas, který přípravě svých prezentací věnovali. Na závěr – avšak v první řadě – děkuji všem studentským účastníkům za jejich píli a tvůrčí entuziasmus, které věnovali své výzkumné práci, přípravě a prezentaci svých příspěvků!

SVK FPLM 8 je úspěšně za námi, ať žije SVK FPLM 9! ☺

Za kolektiv organizátorů

Ladislav Kalvoda, vedoucí K IPL FJFI ČVUT v Praze

Thermal stability of FAD-dependent oxidoreductase *CtAO* from thermophilic fungus *Chaetomium thermophilum*

Leona Švecová^{1,2}, Tereza Skálová², Tomáš Koval², Lars Henrik Østergaard³, Petr Kolenko^{1,2}, Martin Malý^{1,2}, Jan Dohnálek²

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

²Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Biocev center, Průmyslová 595, Vestec, 252 50, Czech Republic

³Novozymes A/S, Brudelysvej 26, DK-2880 Bagsværd, Denmark
leona.svecova@ibt.cas.cz

Abstract

Chaetomium thermophilum is a soil-borne thermophilic fungus, which is able to grow in temperatures up to 60 °C. Its thermostable proteins have great potential for usage in high-temperature industry. The *Chaetomium thermophilum* FAD-dependent oxidoreductase (*CtAO*) studied here participates in the lignin degradation process, producing hydrogen peroxide for ligninolytic peroxidases. Here we present a study of *CtAO* thermal stability. The thermal stability was tested in a variety of buffers with pH in range 3.0–9.0. The best results were obtained in the buffer containing 50 mM NaCl and 50 mM Tris-HCl, pH 7.0. In this buffer, *CtAO* is stable in temperatures up to 65 °C.

Keywords: FAD-dependent oxidoreductase; *Chaetomium thermophilum*; nano differential scanning fluorimetry.

Introduction

Chaetomium thermophilum (*Ct*) is a cellulolytic thermophilic fungus found in soil, dung or compost heaps. It is a member of a small group of eukaryotes that can survive a long-standing exposure to temperatures higher than 45 °C. Since *Ct* is able to grow at temperatures up to 60 °C, it appears to be a rich source of new thermostable proteins for high-temperature industrial processes [1, 2].

Novel *Chaetomium thermophilum* FAD-dependent oxidoreductase *CtAO* is an extracellular protein from the glucose-methanol-choline oxidoreductase (GMC) family. As it is typical for the GMC family members, it consists of two domains – an FAD binding domain and a substrate binding domain. *CtAO* participates in the lignin degradation process, where it catalyses an oxidoreductive reaction yielding product H₂O₂ for ligninolytic peroxidases. Therefore, *CtAO* has a potential in lignocellulose decay processes or biorefinery applications (e.g. biopulping, biobleaching, etc.). Since *CtAO* comes from a thermophilic fungus, the *CtAO* temperature stability is the subject of the study.

Nano differential scanning fluorimetry (nanoDSF) is a method for determination of protein thermal stability. It utilizes fluorescence of tryptophan (Trp) and tyrosine (Tyr), i. e. amino acids naturally presented in proteins. Fluorescence of Trp and Tyr strongly depends on their close surroundings. Therefore, their emission spectrum reflects protein structural changes connected with increasing temperature and finally with protein denaturation [3].

Experimental details

The *CtAO* melting temperature T_m and dependency of temperature stability on pH was studied by the nanoDSF technology using a Prometheus NT.48 instrument (NanoTemper). The heating rate was set to 2.5 °C per min starting at temperature 20 °C and ending at 95 °C. The initial buffer solution of *CtAO* (8 mg/ml) contained 25 mM NaCl and 100 mM Tris-HCl, pH 8.5. It was further dissolved in ratio 1:11 in a variety of buffer solutions with pH in range 3.0–9.0, all containing 50 mM NaCl. The composition of individual solutions is summarized in Table 1.

Results and Discussion

The results of the nanoDSF experiments for *CtAO* in nine types of buffers are summarized in Table 1. *CtAO* shows two main transition temperatures (T_{m1} and T_{m2}) in buffers with pH 5.5 and higher. It is likely that the two transition temperatures correspond to the transition points of the two domains of *CtAO*, similarly as described previously for a related enzyme *Agaricus meleagris* pyranose dehydrogenase [4]. Our experiment showed that *CtAO* is most stable in 50 mM Tris-HCl, pH 7.0 with T_m values 65.0 °C and 77.3 °C. On the contrary, the buffers with low pH (3.0 or 4.0) reach T_m values 41.8 °C and 55.7 °C, respectively, and are not suitable for *CtAO* for its low thermal stability.

Figure 1 compares the four tested *CtAO* buffers with the greatest positive effect on the *CtAO* stability. These buffers have pH values in range 7.0–8.5, including the initial buffer (25 mM NaCl, 100 mM Tris-HCl, pH 8.5). The melting curves for the initial buffer and the buffer containing 50 mM NaCl and 50 mM Tris-HCl, pH 8.5 are similar and also the T_m values are comparable, so it is apparent that the change in molar concentration of both components does not significantly affect the *CtAO* thermal stability.

Table 1: Melting temperatures (T_{m1} , T_{m2}) of *CtAO* in buffers with pH between 3.0 and 9.0. The T_m values were determined by nanoDSF.

Buffer	Salt	pH	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]
100 mM Tris-HCl (initial)	25 mM NaCl	8.5	61.2	72.1
50 mM Citric acid/ Na citrate	50 mM NaCl	3.0	41.8	- ^a
50 mM Na acetate	50 mM NaCl	4.0	55.7	- ^a
50 mM Bis-Tris	50 mM NaCl	5.5	60.4	72.2
50 mM MES	50 mM NaCl	6.0	63.0	76.8
50 mM Tris-HCl	50 mM NaCl	7.0	65.0	77.3
50 mM HEPES	50 mM NaCl	7.5	64.0	75.6
50 mM Tris-HCl	50 mM NaCl	8.5	60.3	72.2
50 mM Glycine	50 mM NaCl	9.0	61.9	71.7

^a low thermal stability of *CtAO*, the second transition point was not observed

Conclusion

The thermal stability of enzyme *CtAO* was studied using nano differential scanning fluorimetry in a range of buffers with varied pH. Buffer containing 50 mM NaCl, 50 mM Tris-HCl, pH 7.0 had the greatest positive effect on the *CtAO* stability; *CtAO* was stable up to 65 °C. On the contrary, acidic buffers were not suitable for *CtAO* because they significantly decreased its thermal stability.

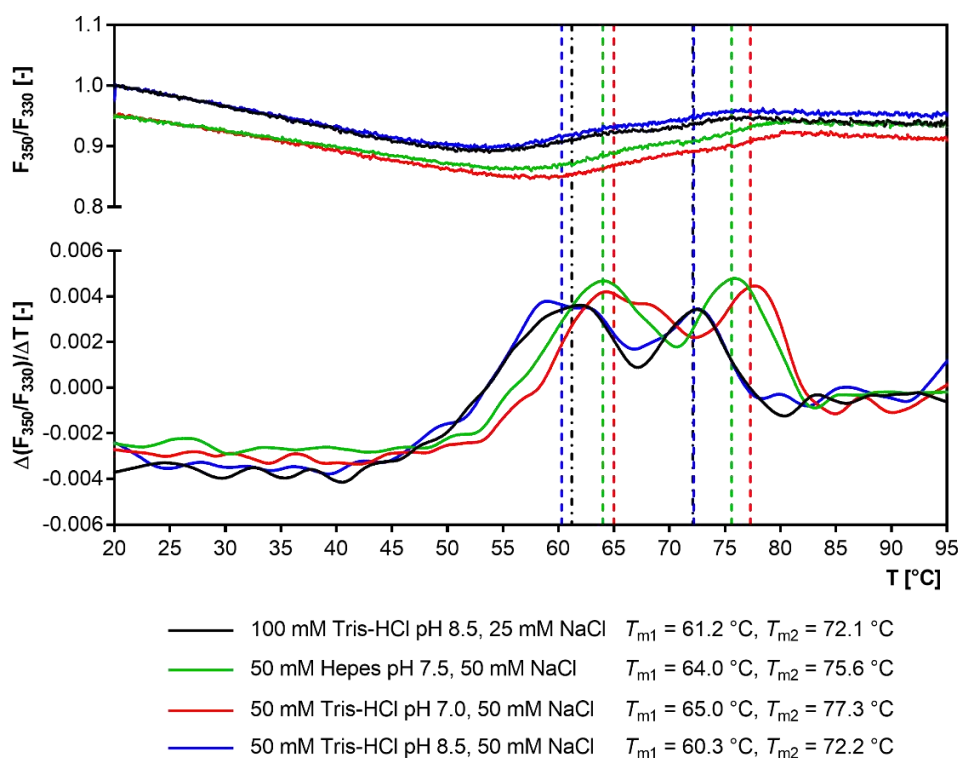


Figure 1: Melting curves of *CtAO* in four buffers providing the highest stability (high T_m values) obtained by nanoDSF. Upper panel: ratio of integrated fluorescence at 350 nm and 330 nm against temperature. Lower panel: T_m calculation by first derivative analysis. The melting temperatures T_{m1} and T_{m2} are marked by dashed line (dot-dashed line for the initial buffer solution).

References

- [1] N. Kellner, et al. Developing genetic tools to exploit *Chaetomium thermophilum* for biochemical analyses of eukaryotic macromolecular assemblies. *Sci. Rep.* **6**: 20937, 2016.
- [2] T. Haikarainen, et al. Crystal structure and biochemical characterization of a manganese superoxide dismutase from *Chaetomium thermophilum*. *Biochim. Biophys. Acta* **1844**: 422–429, 2014.
- [3] M. Haffke and G. Rummel, et al. nanoDSF: Label-free Thermal Unfolding Assay of G Protein-Coupled Receptors for Compound Screening and Buffer Composition Optimization, 2016. [2018-10-09], <https://www.researchgate.net/publication/301564433>
- [4] I. Krondorfer, et al. *Agaricus meleagris* pyranose dehydrogenase: Influence of covalent FAD linkage on catalysis and stability. *Arch. Biochem. Biophys.* **558**: 111–119, 2014.

Acknowledgement

This work is supported by the project BIOCEV (CZ.1.05/1.1.00/02.0109) and the project Structural dynamics of biomolecular systems (CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000447) from the ERDF, institutional support of IBT CAS, v. v. i. RVO: 86652036) and by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/246/OHK4/3T/14.

Paired refinement: Impact of reintegration and rescaling

Martin Malý^{1,2}, Tereza Skálová², Leona Švecová^{1,2}, Jan Dohnálek²,
Jan Bláha³, Ondřej Vaněk³, Karl Harlos⁴, Petr Kolenko^{1,2}

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

²Institute of Biotechnology CAS, v.v.i., BIOCEV, Vestec, Czech Republic

³Department of Biochemistry, Faculty of Science, Charles University, Czech Republic

⁴Division of Structural Biology, Wellcome Centre for Human Genetics, University of Oxford, United Kingdom

malymar9@fjfi.cvut.cz

Abstract

Paired refinement is a procedure which analyses the impact of data from high resolution on the quality of a refined structure model. Subsequent R -value analysis leads to the determination of the optimal high resolution cutoff. In our particular case of data from human receptor NKR-P1 extracellular domain, we could observe differences in the paired refinement results in the case when the data were reintegrated separately.

Keywords: Macromolecular crystallography; X-ray structure analysis; Diffraction limit; Paired refinement.

Introduction

X-ray diffraction data are usually weak in their high resolution shells – the intensity to noise ratio decreases with the increasing angular distance of a reflection from the beam position. Therefore, the resolution cutoff is determined from indicators of diffraction data quality and applied during data processing. Ideally, the data should be cut off at such resolution that the next shell of data does not contain any useful signal which could improve the quality of the structure model [1]. However, the appropriateness of the diffraction limit choice should be checked at the end of the structure refinement using so called paired refinement procedure [2] in order not to discard useful data.

In our study, we applied three different approaches of diffraction data processing and scaling to analyze their influence on the consequent paired refinement results. The calculations were executed using the diffraction data from a crystal of the human receptor NKR-P1 extracellular domain [3] (PDB ID 5MGR [4]).

Material and methods

Diffraction data of the structure (PDB ID 5MGR [4]) were collected on beamline I03, Diamond Light Source, Oxfordshire (Table 1). The deposited structure [4] was solved at 1.8 Å resolution and contains 2,447 non-H atoms (including 225 solvent atoms), the values of R_{work} , R_{free} , and R_{all} are 16.7%, 20.2%, and 16.8%, respectively.

Subsequently, paired refinement was performed to analyze the high resolution cutoffs of 1.7 Å, 1.6 Å, and 1.5 Å. The procedure was executed with diffraction data processed by three different approaches using the same set of free reflection labels:

1. *No reintegration, no rescaling*: Data were reprocessed in XDS [5] and rescaled in AIMLESS [6] only once up to 1.5 Å (Table 2). The setting of the diffraction limits (1.7 Å, 1.6 Å, and 1.5 Å) was controlled by the parameter of the refinement software REFMAC5 [7].
2. *No reintegration, rescaling only*: Data were reprocessed up to resolution 1.5 Å and then separately rescaled using a diffraction limit of 1.7 Å, 1.6 Å, and 1.5 Å.
3. *Reintegration and rescaling*: Data were separately both reprocessed and rescaled using a diffraction limit of 1.7 Å, 1.6 Å, and 1.5 Å.

Table 1: Diffraction experiment – data collection parameters (structure PDB ID 5MGR [4]).

Detector	DECTRIS PILATUS3 6M
Wavelength [Å]	0.97625
Temperature [K]	100
Distance crystal-detector [mm]	340
Exposure time per frame [s]	0.02
Oscillation angle/range [°]	0.1 / 720

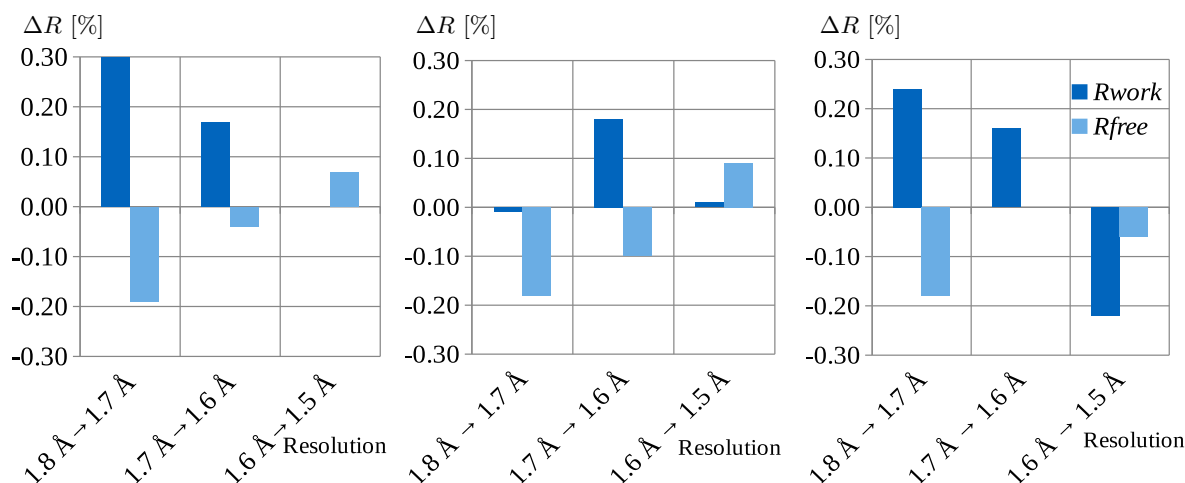
Results and discussion

Addition of data from the resolution shells 1.8–1.7 Å and 1.7–1.6 Å led to an improvement of the structure model in all three approaches as the R_{free} -values did not increase (Figure 1). The R -values changes related to the different approaches correspond to each other qualitatively, not quantitatively.

The use of data from the shell 1.6–1.5 Å caused an increase of the R_{free} -values in the cases without reintegration though it was possible to observe a decrease of this value in the case of the “*rescaling and reintegration*” approach. However, this drop was quite small and the data from the shell 1.6–1.5 Å contain relatively low signal compared to noise as can be seen from the values of the data statistics (*e.g.* $CC_{1/2} = 0.11$). Thus, usability of the data from this shell is very questionable. Therefore, we suggest to apply the high resolution cutoff at 1.6 Å resolution.

Table 2: Data collection statistics (structure PDB ID 5MGR [4]).

Space group	$P3_121$				
Unit-cell parameters [Å, °]	$a = b = 68.24$, $c = 127.19$, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$				
Resolution range [Å]	50.0–1.5	1.9–1.8	1.8–1.7	1.7–1.6	1.6–1.5
No. observed reflections	1,737,128	194,115	206,086	165,775	82,156
No. unique reflections	103,336	9,272	11,636	14,586	15,245
Redundancy	17	21	18	11	5
Completeness [%]	96.5	100	100	99.6	80.7
Mean $I/\sigma(I)$	20.9	5.8	2.9	1.1	0.4
R_{meas}	0.06	0.55	0.97	1.82	3.37
$CC_{1/2}$	1.00	0.97	0.87	0.51	0.11



(a) No reintegration, no rescaling. (b) No reintegration, rescaling only. (c) Reintegration and rescaling.

Figure 1: R -factor analysis of the paired refinement results. The pair of bars for each step of resolution from $A \rightarrow B$ represents changes of R_{work} and R_{free} for a model refined using data at resolution B . Both R -values were calculated at resolution A in order to be comparable.

Conclusion

High resolution cutoff is an important decision which has a significant impact on the quality of structures. In our particular case, we performed the paired refinement procedure using data processed by three different approaches to study the impact of reintegration and rescaling of diffraction data on the selection of the resolution cutoff.

Involving the rescaling step in the procedure did not cause any remarkable changes in the paired refinement results. However, a significant difference in the R -values behaviour for the model refined against the data covering the highest resolution shell was observed when the reintegration was included in the procedure. Rescaling probably can be incorporated in the paired refinement procedure. Inclusion of reintegration at the moment cannot be recommended before the observed effects are fully understood. To their explanation, a further analysis covering more data sets is necessary.

References

- [1] P. R. Evans. An introduction to data reduction: space-group determination, scaling and intensity statistics. *Acta Cryst. D***67**: 282–292, 2011.
- [2] P. A. Karplus, K. Diederichs. Linking Crystallographic Model and Data Quality. *Science* **336**: 1030–1033, 2012.
- [3] J. Bláha *et al.* *Protein Expr. and Purif.* **140**: 36–43, 2017.
- [4] T. Skálová *et al.* PDB ID 5MGR. Human receptor NKR-P1 in glycosylated form, extracellular domain. [2018-08-30], <https://www.rcsb.org/structure/5mgr>.
- [5] W. Kabsch. XDS. *Acta Cryst. D***66**: 125–132, 2010.
- [6] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Cryst. D***69**: 1204–1214, 2013.
- [7] G. N. Murshudov, A. A. Vagin, E. J. Dodson. Refinement of Macromolecular Structures by the Maximum-Likelihood Method. *Acta Cryst. D***53**: 240–255, 1997.

Acknowledgement

This work was supported by the Czech science foundation (project 18-10687S), the Grant Agency of the CTU in Prague (grant No. SGS16/246/OHK4/3T/14), and the institutional support of IBT CAS (RVO: 86652036).

Studium organických ligandů klasickými simulačními metodami

Lucie Celbová¹

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

Abstrakt

Počítačové simulační metody molekulární dynamiky jsou aplikovány na molekuly TMDGA, TEDGA, Me-TEDGA a Me₂-TEDGA v zájmu nalezení jejich nejpravděpodobnějších konformací ve vodě. Tyto údaje mají sloužit jako vstupní parametry *ab-initio* simulací chemické stability uvedených molekul, které mohou přispět k vývoji separačních procesů v rámci přepracování vyhořelého jaderného paliva.

Klíčová slova: Molekulární dynamika; Konformace; DGA; Materials Studio; GENIORS.

Úvod

Problém s dlouhodobou a vysokou radioaktivitou vyhořelého jaderného paliva je jedním z významných problémů současnosti. Dnes představují největší problém především trivalentní aktinoidy, které jsou vysoce a dlouhodobě radioaktivní.

Finančně i objemově nejpříjemnější je extrakce těchto kovů chemickou cestou. K tomuto účelu se navrhuje organické ligandy.

Ab-initio simulace mohou pomoci k objasnění toho, jaký mechanismus rozpadu tyto ligandy v radioaktivním prostředí upřednostňují a měly by přispět k vývoji separačních procesů v rámci projektu GENIORS. Důležitým vstupním parametrem takových výpočtů jsou konformace molekul v daném prostředí, které však není možné zjistit experimentálně.

S motivací tyto konformace nalézt byly použity metody simulace molekulární dynamiky a provedena konformační analýza výše zmíněných ligandů ve vodě. Všechny simulace byly provedeny v programu Materials Studio (MS), v modulu Forcite [1]. Programy sloužící ke zpracování výsledků byly napsány v Matlabu.

Výpočetní nastavení

Konformační analýza ligandů byla provedena ve vodě s koncentrací 0,05 M. Ve všech provedených simulacích byla zanedbána jakákoliv ionizace vody a možné změny jejího izotopického složení (tj. byl použit pouze ¹⁶O a vodík). Všechny simulace byly provedeny v NVT souboru při teplotě 298 K. U všech byl volen krok simulace 1 fs. Pro výpočet elektrostatických sil byla použita Ewaldova sumační metoda, pro výpočet van der Waalsových sil potom sčítání přes dvojice atomů.

Volba silového pole

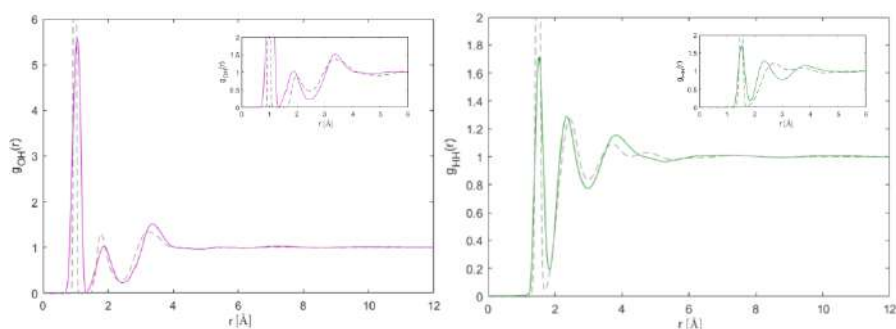
Je třeba nejdříve zvolit vhodné silové pole (*force-field*), které popisuje potenciální energii systému. V tomto případě takové, které dobře popisuje vodu. Byla porovnána tři silová pole: COMPASS, Dreiding a PCFF. Srovnání bylo provedeno prostřednictvím radiálních distribučních funkcí (RDF) pro kyslík $g_{OO}(r)$, kyslík-vodík $g_{OH}(r)$ a pro vodík-vodík $g_{HH}(r)$. Výsledky byly nejdříve ověřeny výpočtem koordinačního čísla vody [2]

$$N_c = 4\pi\rho \int_0^{r_1} r^2 g_{OO}(r) dr, \quad (1)$$

kde r_1 je poloha prvního minima $g_{OO}(r)$ a ρ je objemová hustota vody. Výpočet byl proveden numericky lichoběžníkovou metodou. N_c by pro vodu mělo mít hodnotu v rozmezí 4-5 [2]. Pro COMPASS byla získána hodnota $N_c \sim 4,5$, pro Dreiding a PCFF $N_c \sim 12$, což jednoznačně diskredituje Dreiding i PCFF.

Výsledná $g_{OO}(r)$ z COMPASSu byla porovnána s daty z rentgenové difrakce. Průběh funkce dobře odpovídá, polohy maxim a minim jsou v dobré shodě. Hodnoty $g_{OO}(r)$ jsou ale COMPASSem znatelně podhodnoceny.

Na Obrázku 1 jsou zobrazeny výsledné $g_{OH}(r)$ a $g_{HH}(r)$ z COMPASSu spolu s experimentálními daty z neutronové difrakce [3]. Z šířky prvních píků můžeme soudit, že COMPASS, v případě vody, přiřazuje příliš vysoké hodnoty silovým konstantám u *bond-stretch* a *angle-bending* členů. Intermolekulární vzdálenosti nepopisuje příliš dobře. V tomto ohledu se ale chová stejně jako *force-fieldy* navržené a používané přímo pro popis vody.



Obrázek 1: Přerušovanou čarou jsou výsledky COMPASSu, barevně jsou vyneseny experimentální hodnoty [2]. V pravých horních rozích jsou porovnány výsledky PCFF (přerušovaně) a experimentu.

Protože není důvod se domnívat, že by jiné silové pole (dostupné v MS) popisovalo vodu lépe než COMPASS, byl tento *force-field* použit ve všech následných simulacích.

Výsledky

Byl učiněn předpoklad, že výsledných rozdílných konformací jednotlivých ligandů bude málo. Je proto vhodné začít s větším pokrytím fázového konformačního podprostoru a vygenerovat větší počet různých počátečních konformací, na kterých bude spuštěna dynamika. V modulu Amorphous Cell (AC) bylo vybudováno 300 mikrostavů pro každý ligand ve vodě (pro TEDGA pouze 234), každý byl geometricky zoptimalizován. Konformace byly měřeny pomocí zadaných torzních úhlů.

První pokus o redukci získaných dat představoval program, který má následující kroky:

- hledá molekuly, které jsou stejné v rámci zadaného tolerančního úhlu,
- hledá zrcadlové obrazy ligandů v rámci zadané tolerance,
- molekuly TMDGA, TEDGA a Me₂-TEDGA projevují určitou symetrii, v planární geometrii dvojčetnou. V tomto kroku uživatel zadá vektor úhlů, který popisuje situaci molekuly po otočení o 180°,
- na molekulách nalezených v předchozím kroku se opakuje krok 2.

Toleranční úhel byl volen na 20°. Nalezené molekuly jsou doporučeny k vymazání.

Pro TMDGA se podařilo vymazat 101 mikrostavů, pro TEDGA 174, nicméně pro Me-TEDGA a Me₂-TEDGA se pohybujeme v řádech jednotek. Další postup byl prováděn primárně na zbylých 60 snímcích pro TEDGA.

Jako optimální se jevílo spuštění krátkých dynamik na všech 60 snímcích s cílem sledovat, jestli v sebe nějaké přechází. Pro tento účel byl napsán program, který zautomatizoval výpočet středních hodnot a středních kvadratických odchylek pro jednotlivé úhly, které se mohou v celém rozsahu dynamiky měnit. Nepodařilo se ho ovšem zoptimalizovat pro účely konečného porovnání dynamik, je příliš pomalý. Efektivně nyní tedy srovnáváme pouze torzní úhly, které molekula měla na konci dané dynamiky.

Bylo spuštěno šedesát 250 ps simulací s použitím Berendsenova termostatu. Na výsledné konformace získané z předchozího postupu byl aplikován první program. Nedošlo k žádné shodě jednotlivých konformací a 250 ps tedy nejspíš nestačí k relaxaci systému.

Díky pozorování, že se některé torzní úhly mění až s periodickým krokem, byl učiněn předpoklad, že by potenciálové bariéry některých torzních úhlů mohly být velmi nízké, úměrné tepelnému pohybu ve vodě. S tímto předpokladem byla upravena podmínka dříve nefunkční části programu. Pokud jedna molekula alespoň dvakrát přejde mezi dvěma konformacemi, jsou tyto konformace považovány za totožné.

Předchozí simulace byly prodlouženy na 1 ns. Aplikace nové podmínky vedla k závěru, že jsou konformace jednotlivých molekul stejné a předpoklad o nízkých potenciálových bariérách byl správný. To nabízí možnost rychlé konformační analýzy. V tomto případě stačí spustit jednu dlouhou dynamiku pro každou ze čtyř molekul a pouze v ní různé konformace hledat. Pro tyto dynamiky byl použit NHL termostat, délka dynamik byla 5 ns.

Byl napsán program, který analýzu automatizuje (pro molekuly podobné výše zmíněným molekulám) a na jehož výstupu jsou vypsány možné konformace spolu s četností, se kterou se během dynamiky vyskytly.

Závěr

Byla provedena konformační analýza organických ligandů TMDGA, TEDGA, Me-TEDGA a Me₂-TEDGA. Ta ukázala, že tyto molekuly mají nízké potenciálové bariéry pro některé své torzní úhly a pravděpodobnost výskytu dvou zcela konformačně odlišných molekul je malá. Analýza výsledků byla zautomatizována a může být použita pro získání konformací pro *ab-initio* výpočty.

Reference

- [1] H. Sun, P. Ren, J. R. Fried. The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes. *Comput Theor Polym Sci* **8**(1-2): 229, 1998.
- [2] T. Head-Gordon, G. Hura. Water Structure from Scattering Experiments and Simulation. *Chem Rev* **102**(8): 2651-2670, 2002.
- [3] A. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *J Chem Phys* **258**(2-3): 121-137, 2000.

Poděkování

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

Anizotropní magnetoelektrická vazba v EuTiO_3

Dalibor Repček¹, Stanislav Kamba²

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

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

Abstrakt

Incipientně feroelektrický antiferomagnet EuTiO_3 se vyznačuje silnou a anizotropní magnetoelektrickou vazbou pod Néelovou teplotou ($T_N = 5,3$ K). My jsme se pokusili prokázat tento jev také v THz oblasti a přitom jsme objevili silnou magnonovou odezvu, která znemožňuje přímé stanovení THz permitivity. Proto bylo nutné určit závislost frekvence magnonu v magnetickém poli, aby bylo možné následně získat hodnoty statické permitivity.

Keywords: EuTiO_3 ; Infračervená spektroskopie; Magnetoelektrická vazba; Multiferoika; Terahertzová spektroskopie.

Úvod

Zájem vědecké komunity o studium oxidu titaničito-europnatého (EuTiO_3) v posledních letech výrazně vzrostl. Tento materiál je zajímavý především silnou magnetoelektrickou (ME) vazbou. Vzhledem k vysoké symetrii krystalové mřížky je však známo, že lineární ME koeficient musí být nulový. ME vazba v EuTiO_3 je proto způsobena ME koeficienty vyšších řádů rozvoje. Tyto koeficienty jsou ovšem tak velké, že dokonce předčí lineární koeficienty některých známých multiferoik. [1]

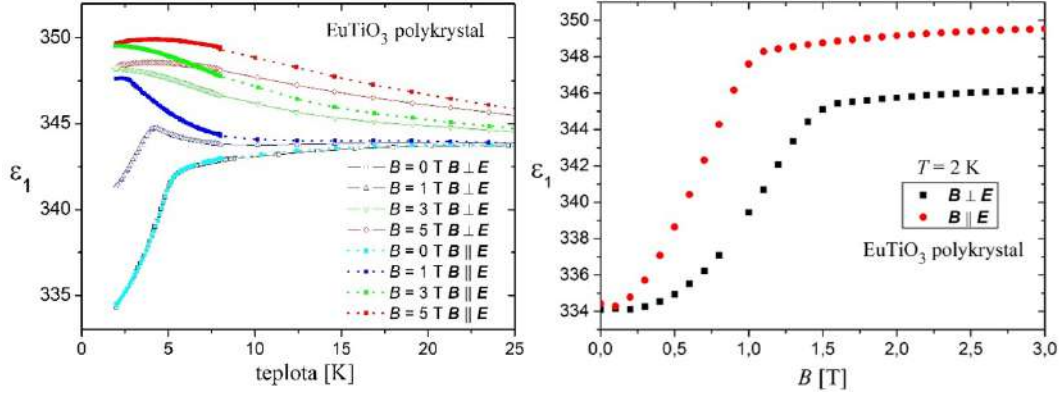
EuTiO_3 krystaluje za pokojové teploty v kubické perovskitové struktuře $Pm\bar{3}m$. Velikost mřížkového parametru je blízko pokojové teploty přibližně $a \sim 3,91$ Å. [2] Při teplotě asi 282 K nastává fázový přechod z kubické do tetragonální struktury (prostorová grupa $I4/mcm$). Tehdy začínají kyslíkové oktaedry antifázově rotovat kolem osy c . [3]

Při tomto tzv. antiferodistortivním přechodu nevzniká spontánní polarizace. Permittivita při dalším ochlazení roste [2], jakoby se materiál blížil feroelektrickému fázovému přechodu. Vzrůst je způsoben měknutím nízkofrekvenčního transverzálního optického fononu. [2] Permittivita ale maxima vlivem kvantových fluktuací nedosáhne, a EuTiO_3 se proto řadí mezi incipientní feroelektrika. EuTiO_3 dále přechází při Néelově teplotě $T_N = 5,3$ K do antiferomagnetického uspořádání typu G. Pod T_N sice měkký mód tvrdne (permittivita klesá), ne však v magnetickém poli, kde měkký mód opět měkne (permittivita roste). Toto chování zachycuje Obrázek 1, který je výstupem z měření nízkofrekvenční permitivity provedeného skupinou kolem S. Kamby (data z těchto měření nebyla dosud publikována). Podobné průběhy permitivity EuTiO_3 naměřili japonští fyzikové T. Katsufuji a H. Takagi [2], kteří chování permitivity vysvětlili vztahem

$$\varepsilon_1(T, H) = \varepsilon_{1T}(T) \left(1 + \alpha \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right), \quad (1)$$

ve které permittivita ε_1 závisí na teplotě T a intenzitě magnetického pole H prostřednictvím magneticky nezávislé permitivity $\varepsilon_{1T}(T)$ (získá se proložením naměřených dat nad

T_N a extrapolací fitovací křivky pod T_N), parametru vazby spinové korelace a statické permittivity α (opět se získá fitováním) a spinové korelace $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, kde \vec{S}_i a \vec{S}_j jsou velikosti spinů Eu^{2+} v obou magnetických podmřížkách. [2]



Obrázek 1: Vlevo: Teplotní závislosti permittivity ε_1 keramiky EuTiO_3 měřené při 1 kHz ve směru kolmém a rovnoběžném s magnetickým polem. Vpravo: Závislost permittivity ε_1 keramiky EuTiO_3 na směru a velikosti magnetického pole B při teplotě 2 K.

Z Obrázku 1 je patrné, že velikost 1 kHz permittivity závisí nejen na velikosti, ale i na směru přiloženého statického magnetického pole (permittivita byla měřena podél nebo kolmo vůči magnetickému poli). Permittivita tedy vykazuje anizotropní chování vůči magnetickému poli a rovnici (1) je nutné vhodně rozšířit. Abychom anizotropii v THz oboru ověřili, provedli jsme sérii spektroskopických měření.

Experiment

Všechna měření jsme prováděli na keramickém vzorku EuTiO_3 , který připravil M. Kachlík z VUT v Brně. Oxidy Eu a Ti (výchozí suroviny) byly nejprve žíhány ve vodíkové atmosféře při teplotě 1100 °C a následně byl vzniklý prášek slinován metodou SPS (Spark Plasma Sintering) při teplotě 1300 °C, čímž vznikl kompaktní, černý disk o průměru asi 12 mm a tloušťce 3 – 4 mm. Hustota vzorku (98 %) byla vypočtena Archimédovou metodou za použití teoretické hustoty EuTiO_3 keramik 6,91 g·cm³. Jednofázové složení vzorku bylo ověřeno rentgenovou difrakcí (kobaltový zdroj záření $\text{Co}_{K\alpha 1}$, $\lambda = 0,178892$ nm). [4] Pro THz experimenty byla dále připravena planparalelní destička o tloušťce 98 μm , pro měření infračervené reflektivity byla použita destička o tloušťce 1 mm a průměru přes 6 mm.

Měření reflektivity vzorku v IČ oblasti (respektive v intervalu 20 – 700 cm⁻¹) byly provedeny ve Fyzikálním ústavu na spektrometru *Bruker IFS 113v* využívajícím Fourierovu transformaci detekovaného signálu. Z reflektivity R vzorku nelze přímo vypočítat jeho komplexní permittivitu $\varepsilon(\omega)$ a komplexní permeabilitu $\mu(\omega)$, neboť R je funkcí jejich absolutní hodnoty [5]

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

Je-li vzorek nemagnetický ($\mu_1 = 1$ a $\mu_2 = 0$), je možné permittivitu získat fitem R čtyřpa-

rametrovým oscilátorovým modelem. V něm je komplexní permitivita dána vztahem [5]

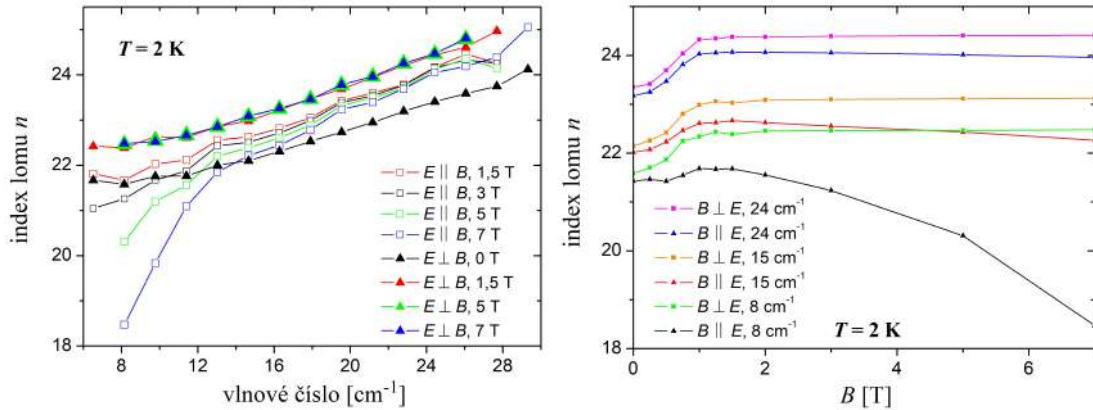
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO_j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{LO_j}\omega}{\omega_{TO_j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO_j}\omega}, \quad (3)$$

ve kterém ε_∞ je vysokofrekvenční permitivita, ω_{TO_j} a γ_{TO_j} jsou frekvence a tlumení j -tého příčného fononu, ω_{LO_j} a γ_{LO_j} jsou frekvence a tlumení j -tého podélného fononu.

K měření THz transmisivity jsme využili tzv. časově rozlišitelnou THz spektroskopii, která umožňuje přímý výpočet obou složek $\varepsilon(\omega)$. THz experimenty probíhaly na domácí sestavené aparatuře ve Fyzikálním ústavu v magnetických polích 0 – 7 T kolmých či rovnoběžných vůči elektrické složce lineárně polarizovaného THz záření.

Výsledky měření a diskuse

Výsledky měření reálné složky indexu lomu n v THz oblasti jsou zachyceny na Obrázku 2 vlevo. Na první pohled je zřejmý jeho anomální pokles ve spektrech $\vec{E} \perp \vec{B}$ pro vysoká magnetická pole při nízkých frekvencích THz záření. Takovýto průběh svědčí o přítomnosti magnetické rezonance (magnonu) při frekvencích pod 7 cm^{-1} . Pak ovšem neplatí $\mu_1 = 1$ a $\mu_2 = 0$ a do indexu lomu materiálu přispívá mimo permitivity též jeho permeabilita ($N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega) \cdot \mu(\omega)}$). Pro určení $\varepsilon(\omega)$ je proto třeba vhodným fitováním oddělit $\mu(\omega)$.



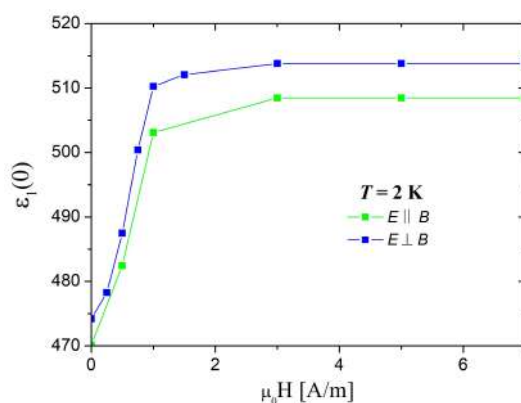
Obrázek 2: Vlevo: Spektra indexu lomu naměřená při teplotě 2 K v různě velkých magnetických polích. Vpravo: Závislosti n na velikosti statického magnetického pole při teplotě 2 K.

V praxi byla permeabilita fitována Lorentzovým tříparametrovým modelem

$$\mu(\omega) = \mu_\infty + \frac{\Delta\mu\omega_m^2}{\omega_m^2 - \omega^2 - i\gamma_m\omega}, \quad (4)$$

ve kterém vystupují parametry μ_∞ , vysokofrekvenční permeabilita (v našem případě rovna 1), $\Delta\mu$, příspěvek magnonu do statické permeability ($\mu(0) - \mu_\infty$), ω_m , frekvence magnonu a γ_m , jeho tlumení. [6] Permitivita byla fitována čtyřparametrovým modelem (3). K základnímu určení parametrů fitu permitivity byla použita naměřená reflexní spektra v IČ oblasti bez vnějšího magnetického pole.

Fitováním indexu lomu byly získány polní průběhy statické permitivity, které znázorňuje Obrázek 3. Ačkoli jsou tato data podobná těm na Obrázku 1, nelze s jistotou určit, zda anizotropie permitivity nastává. Ta se totiž pohybuje pouze kolem 1 % procenta.



Obrázek 3: Naměřené závislosti statické permitivity na velikosti přiloženého magnetického pole pro obě jeho orientace a při teplotě 2 K.

Závěr

Pozorování anizotropie permitivity v THz oboru se zkomplikovalo přítomností magnetické excitace, která vedle permitivity rovněž přispívá do měřeného indexu lomu. Pečlivým fitováním dat je možno dosáhnout separace příspěvků permitivity a permeability, nicméně takto získaná statická permitivita nevykazovala anizotropní povahu vůči směru vnějšího magnetického pole tak, jak jsme očekávali. Je však třeba podotknout, že naměřená data nedosahovala kvality, ve kterou jsme doufali, takže otázka anizotropie permitivity EuTiO_3 keramik není tímto měřením věrohodně zodpovězena. Dále příznějme, že data na Obrázku 1 a Obrázku 3 byla měřena na různých vzorcích (viz různé hodnoty permitivity). Proto plánujeme obdobná měření na novém vzorku, která by měla dát konečnou informaci o anizotropním ME jevu v kHz i THz oblasti.

Reference

- [1] V. V. Shvartsman, et al. Large off-diagonal magnetoelectric coupling in the quantum paraelectric antiferromagnet EuTiO_3 . *Phys Rev B* **81**: 064426, 2010.
- [2] T. Katsufuji, H. Takagi. Coupling between magnetism and dielectric properties in quantum paraelectric EuTiO_3 . *Phys Rev B* **64**: 054415, 2001.
- [3] J. Köhler, R. Dinnebier, A. Bussmann-Holder. Structural instability of EuTiO_3 from X-ray powder diffraction. *Phase Transit* **85**(11): 949-955, 2012.
- [4] V. Goian et al. Antiferrodistortive phase transition in EuTiO_3 . *Phys. Rev. B* **86**: 054112, 2012.
- [5] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley-Interscience a John Wiley & sons, inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [6] S. Kamba et al. Magnetodielectric effect and optic soft mode behaviour in quantum paraelectric EuTiO_3 ceramics. *EPL*, **80**: 27002, 2007.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou Českého vysokého učení technického v Praze, grant No. SGS16/244/OHK4/3T/14, a Grantovou Agenturou ČR, projekt 18-09265S.

Struktura a mechanické vlastnosti slitiny FeAlSi připravené metodou slinování v plazmatu

Václav Bouček¹

¹Katedra materiálů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze
boucevac@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Slitiny FeAlSi s různým podílem hliníku a křemíku a také slitiny FeAlSi legované bórem a molybdenem byly připraveny mechanickým legováním a následným spékáním metodou SPS (Spark plasma sintering). V této práci byla pozorována mikrostruktura na skenovacím elektronovém mikroskopu v signálu zpětně odražených elektronů. Dále byly měřeny a porovnávány mechanické vlastnosti (mikrotvrdost a lomová houževnatost). Obě veličiny byly měřeny pomocí Vickersova indentoru, lomová houževnatost byla určena z délek Palmqvistových trhlin.

Klíčová slova: Slitiny FeAlSi, mechnické legování, Spark plasma sintering (SPS), skenovací elektronová mikroskopie, mikrotvrdost.

Úvod

Materiály založené na uspořádaných intermetalických fázích Fe-Al jsou v současné době vnímány jako možná náhrada konvenčních vysokoteplotních nebo korozivzdorných slitin, jako jsou nerezové nebo chromové ocele, případně niklové superslitiny. Materiály založené na systému Fe-Al slibují mnohé výhody, jako je nízká cena (vysoký podíl levných prvků), nízká hustota, vysoká specifická pevnost (poměr pevnosti k měrné hmotnosti), vysoká odolnost vůči creepu. Dále jsou odolné vůči korozi v oxidačním nebo sulfidačním prostředí a mají vynikající korozní vlastnosti i za vysokých teplot. Další jejich pozitivní vlastností je dobrá otěruvzdornost.

S přidáním křemíku do slitiny Fe-Al dále roste pevnost a tvrdost materiálu. Ternární systém Fe-Al-Si má ovšem i řadu nevýhod a problémů. Mezi ně patří nízká lomová houževnatost nebo obtížnost výroby. Jako jedna z možných metod výroby se jeví kombinace mechanického legování a následného spékání v plazmatu.

Mechanické legování je v principu upravený proces mletí, při kterém dochází k legování na atomární úrovni, a to opakovaným svářením částic prášku tlakem za studena a jejich rozlamováním.

Metoda slinování v plazmatu (Spark plasma sintering – SPS) je jedna z nejmodernějších metod kompaktizace práškových materiálů. Ke kompaktizaci dochází pomocí elektrického proudu za zvýšeného tlaku.

Experimentální metody

Experimenty byly provedeny na vzorcích připravených mechanickým legováním a následným slinováním v plazmatu, konkrétně se jednalo o slitiny FeAl10Si30, FeAl20Si20 a FeAl30Si10 (hm. %). Dále to byly slitiny FeAl20Si20 legované 10, resp. 20 hm. % Mo (FeAl20Si20Mo10, FeAl20Si20Mo20) a také bórem (2, resp. 3 hm. % B – FeAl20Si20B2, FeAl20Si20B3). Slitiny s bórem byly před samotným mechanickým legováním ještě předemlety, a to v mlýnu E-max po dobu 4 a 8 h.

Mikrostruktura všech slitiny byla pozorována v signálu zpětně odražených elektronů na řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Při pozorování v módu COMPO se jako světlé jeví oblasti s vyšším protonovým číslem Z a jako tmavší oblasti s nižším protonovým číslem (Z - kontrast). Pomocí Vickersova indentoru byla měřena mikrotvrдость a lomová houževnatost. Lomová houževnatost se dá u křehkých materiálů podle [1] určit z délek trhlin vycházejících z rohů vtisků po indentaci. K určení lomové houževnatosti se použije vzorec:

$$K_{IC} = 0,0089 \left(\frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{al^{1/2}}, \quad (1)$$

kde E je modul pružnosti, H je tvrdost, P je zátěžná síla, a je polovina délky úhlopříčky a l je délka trhliny.

Výsledky a diskuze

Na všech snímcích ze SEM je vidět velké množství černých částic. Vzhledem k vysokému podílu Si ve všech studovaných materiálech se jedná o částice Si a nikoliv póry, které se v materiálech připravovaných práškovou metalurgií často vyskytují (nikoliv ovšem po slinování v plazmatu). Že jde skutečně o částice Si, je vidět na Obr. 1, kde je porovnání stejného místa na snímku v signálu zpětně odražených elektronů a sekundárních elektronů (SE). Hrany pórů a další povrchové nerovnosti se v SE jeví díky okrajovému efektu jako světlé, což se v našem případě neděje. V signálu SE jsou patrné i velmi jemné (~100–200 nm) světlé částice, které ve zpětně odražených elektronech splývají s pozadím. Patrně se jedná o velmi tvrdé částice boridů, které po vyleštění vystupují na povrch matrice.

Na Obr. 2 je porovnána mikrostruktura slitin $FeAlXSiX$. Z obrázku je zřejmé, že všechny materiály jsou dosti homogenní a jemnozrné, nicméně jsou patrné i odlišnosti ve složení a distribuci fází. Slitiny $FeAl_{10}Si_{30}$ a $FeAl_{30}Si_{10}$ vykazují dosti homogenní strukturu, tvořenou převážně binární fází bohatou na Fe. V případě $FeAl_{10}Si_{30}$ se jedná o fázi Fe_3Si [2], v případě slitiny $FeAl_{30}Si_{10}$ pak o $FeAl$. V obou případech jsou v matici rozmístěné kulové či oválné částice Si. Slitina $FeAl_{20}Si_{20}$ je podle rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie [2] složena z fází Fe_3Si a $FeSi$. Frakční objem částic Si je zřetelně menší než u zbylých dvou slitin. Při pozorování mikrostruktury bohužel nebyla z časových důvodů provedena analýza fází, což by jistě napomohlo interpretaci výsledků.

Měření mikrotvrđosti (Obr. 3) prokázalo, že slitiny $FeAlXSiX$ s vyšším podílem křemíku a nižším podílem hliníku jsou tvrdší, a to díky vyššímu podílu tvrdých fází (např. $FeSi$) a nižšímu podílu měkčí a houževnatější fáze $FeAl$. Přidání molybdenu do slitiny $FeAl_{20}Si_{20}$ nemělo na mikrotvrđost významný vliv. Slitiny $FeAl_{20}Si_{20}$ legované 2 nebo 3 hm. % bóru ovšem vyšší mikrotvrđost vykazují. To je pravděpodobně způsobeno částicemi boridů.

Dále se bór ukazuje jako vhodná legura pro zvýšení lomové houževnatosti (Obr. 3). Díky segregaci na hranicích zrn přispívá bór ke změně lomu z interkrystalického na transkrystalický [3]. Legování molybdenem nemělo na lomovou houževnatost zásadnější vliv. Měření lomové houževnatosti touto metodou je sice rychlé a jednoduché, ale také dost náchylné k chybám. Pro porovnání všech slitin byla zvolena zátěžná síla 10 N. Při této síle ovšem některé vtisky vzorků slitin legovaných bórem praskaly nedostatečně, proto jsou ve výsledcích takové rozptýly.

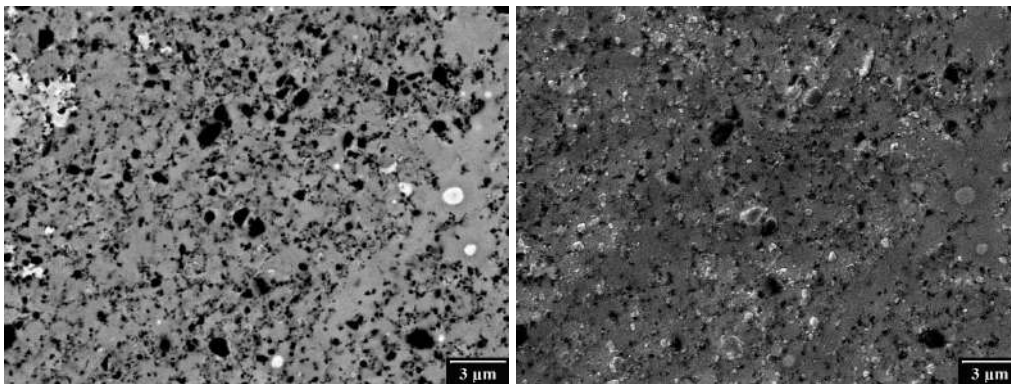
Závěr

Přidáním bóru (2, resp. 3 hm. %) do slitiny $FeAl_{20}Si_{20}$ bylo dosaženo vyšší mikrotvrđosti i vyšší lomové houževnatosti. Naopak, přidání 10, resp. 20 hm. % Mo do této slitiny nemělo žádný vliv na mikrotvrđost ani na lomovou houževnatost. Dále bylo zjištěno, že změnou podílu Al a Si ve

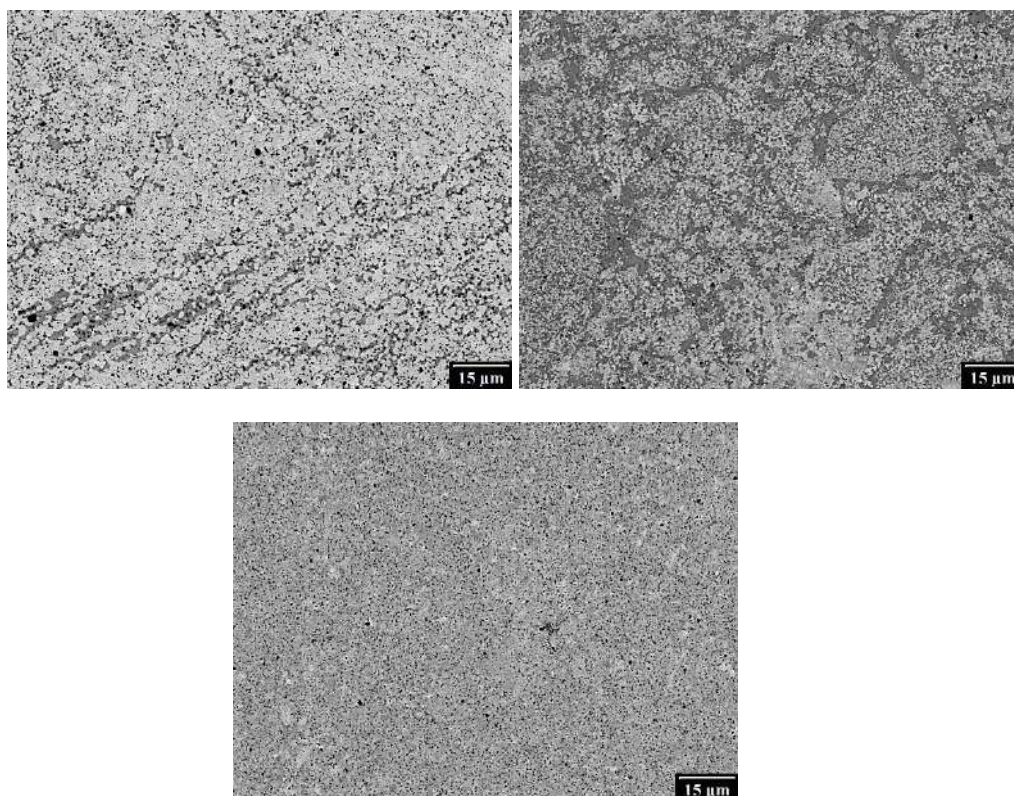
slitinách FeAlXSiX roste s rostoucím podílem křemíku i mikrotvrdość, naopak lomová houževnatost klesá.

Reference

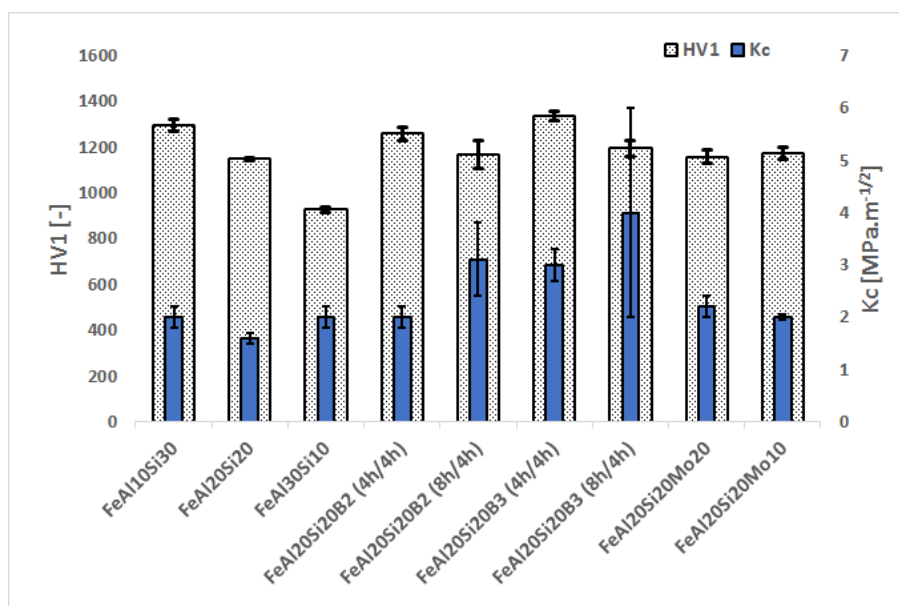
- [1] K. Niihara, et al. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters* **1**(1), 13-16, 1982.
- [2] P. Haušild, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Fe-Al-Si Intermetallic Compounds. *Acta Physica Polonica A*, accepted, 2018.
- [3] F. Hadeř. Solid-state reactions during mechanical alloying of ternary Fe-Al-X (X=Ni, Mn, Cu, Ti, Cr, B, Si) systems: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **419**, 105-118, 2016.



Obrázek 1: Zobrazení mikrostruktury FeAl₂₀Si₂₀B₃ v signálu zpětně odražených elektronů (vlevo) a sekundárních elektronů (vpravo); zvětšeno 5000 \times .



Obrázek 2: Porovnání mikrostruktury slitin FeAl10Si30 (vlevo nahoře), FeAl20Si20 (vpravo nahoře) a FeAl30Si10 (dole); SEM-BSE, zvětšeno 1000×.



Obrázek 3: Naměřené hodnoty mikrotvrdosti a lomové houževnatosti.

Energy calculations dependence on the volume of SrTiO₃ using Perl script in Materials Studio and obtaining bulk modulus by fitting of Birch–Murnaghan equation of state

Miroslav Lebeda¹, Jan Drahokoupil²

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

² Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
leb.miroa@seznam.cz

Abstract

The free energy of the SrTiO₃ as a function of the volume of the unit cell was calculated from the first-principles using the Perl script in Materials Studio. Fitting the obtained dependence by Birch-Murnaghan equation of state allowed the estimation of the bulk modulus, its derivation and equilibrium volume of the unit cell. The calculated values are in good agreement with experimental values.

Key words: Birch-Murnaghan equation of state; First-principles calculations; Materials Studio; Perl script; SrTiO₃.

Introduction

Theoretical calculations of the properties of matter are nowadays one of the biggest area of material science. *Ab-initio* methods provide a possibility of predicting various properties solely from the knowledge of the structure. Although the experimental results made on well defined samples are preferred by scientific community, it can be problem to obtain such samples. Therefore, one of the biggest advance of theoretical computing is that the sample can be defined as needed and it is possible to monitor the changes of the structure on the predicted properties.

Materials Studio (MS) software offers many different modules, which can be used for the calculations of the various properties ranging from molecular dynamics, semi-empirical methods to quantum mechanical treatment of various systems. In this work, we used CASTEP module [1] in MS for *ab-initio* simulations of SrTiO₃ (STO) using the Perl scripting language in order to obtain the free energy of the system as a function of the volume of the unit cell. We fitted the received dependence via the Birch–Murnaghan equation of state, which can provide the bulk modulus, its derivative with respect to pressure and the equilibrium volume.

Computational methods

The calculations were made in MS in CASTEP module based on the first principles, namely the Density Functional Theory (DFT). For the exchange-correlation terms we used generalized gradient approximation (GGA) and Ultrasoft psedo-potentials. The sample is simulated as the perovskite crystals SrTiO₃ with the *Pm-3m* space group and the lattice parameter of 3.905 Å taken from [1].

Description of the script

The entire Perl script script can be found in the attachment. The purpose of this script is as follows: In each step, the lattice parameter of STO is changed by 0.05 Å from the range 3,405 Å to 4,505

\AA and in each step, the total free energy is calculated. As a result, we obtain the dependence of the energy on the volume of the unit cell.

Birch-Murnaghan equation of state

This equation, which was first published in 1947 by Francis Birch [2], describes the state of the matter using the relationship between its free energy E and the volume V as:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (1)$$

where E_0 is the initial energy, which can be chosen as the energy of the stable system, V_0 is the reference volume, B_0 is bulk modulus and B'_0 is its derivative with respect to the pressure. If we use this equation as a fit function for our simulated data $E(V)$, we can obtain B_0 , B'_0 and V_0 .

Results

The calculated free energy as a function of the volume of the unit cell can be seen as dots in Figure 1. Fit function via Birch-Murnaghan equation of state is the solid curve. As the fit parameters we used B_0 , B'_0 and V_0 and the best correspondence by the least square method gives the values in Table 1. The comparison to their experimental equivalents can be also found in Table 1. We can clearly say that our calculations are in very good agreement with experimental data. The lattice parameter obtained from GGA is slightly larger than its experimental value, but such overestimation of lattice parameters is a commonly known inaccuracy of GGA methods. The relative error of the bulk modulus from the experimental value is only approximately 4 percent.

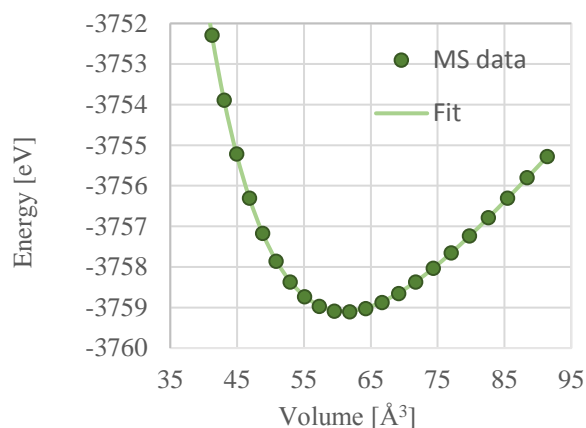


Figure 1: Dependence of the free energy of STO $Pm-3m$ on volume of its unit cell. The dots represent calculated energies from DFT using GGA method and the solid curve is the fit by Birch-Murnaghan equation of state.

Table 1: Calculated lattice parameter a , volume V_0 , Bulk modulus B_0 and B'_0 of STO $Pm-3m$ and the corresponding experimentally determined data.

	Calculated data	Experimental data
a (Å)	3.94	3.905 ^[3]
V_0 (Å ³)	61.08	59.55 ^[3]
B_0 (GPa)	167.42	174 ^[4]
B'_0 (-)	4.38	-

Conclusion

We calculated the free energy of STO $Pm-3m$ as a function of the volume of the unit cell from the first-principles. All calculations were automatically launched via the short Perl script. The resulting dependence was fitted by Birch-Murnaghan equation of state and as a result of the fit parameters, we obtained the bulk modulus B_0 , its derivative B'_0 and the equilibrium volume V_0 . The calculated lattice parameter 3.938 Å is slightly larger than the experimental value 3.905 Å, but that is a known effect of GGA method. The received bulk modulus of 167.4 GPa from the fit function has the relative error of 4% from the experimental value of 174 GPa. That gives us very good agreement of the theoretical and experimental data.

References

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials **220**, 567 (2005). DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
- [2] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. Physical review, 1947, 71.11: 809.
- [3] V. M. Longo et al. On the photoluminescence behaviour of samarium-doped strontium titanite nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12.27: 7566-7579.R.
- [4] R. O. Belt, G. Rupprecht. Elastic constants of strontium titanite. Physical Review, 1963, 129.1: 90.S.

Acknowledgement

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

Nanoindentace hybridních plazmových nástřiků $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Tomáš Tesař^{1,2}, Jaroslav Čech¹, Radek Mušálek², Jan Medřický^{1,2}, Jan Čížek²

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

²Ústav fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky, v.v.i., tesar@ipp.cas.cz

Abstrakt

Plazmové stříkání suspenzí patří mezi dynamicky se rozvíjející odvětví žárového stříkání, které slouží k přípravě širokého spektra povrchových vrstev pro průmyslové aplikace. Jednou z posledních novinek je kombinace stříkání ze suspenzí spolu s tradičně používanými hrubými prášky, takzvané hybridní nástřiky. Tento příspěvek představuje vybrané hybridní nástřiky připravené pomocí vysokoentalpického plazmového hořáku WSP-H 500 a měřením nanotvrdosti pomocí instrumentované indentace ukazuje jejich základní mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: hybridní plazmové stříkání suspenzí; vysokoentalpický hořák WSP-H; instrumentovaná indentace; tvrdost; Youngův modul pružnosti.

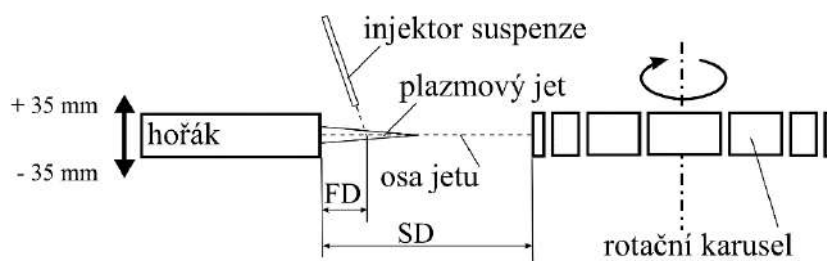
Úvod

Hybridní plazmové stříkání suspenzí představuje nový směr [1, 2], který kombinuje výhody depozice hrubých prášků (vysoká depoziční rychlost, nízká cena [3]) a suspenzí/roztoků (velmi jemná mikrostruktura nástřiků [4]). Další výhodou hybridního stříkání je možnost kombinovat více materiálů, které jsou díky malým strukturálním jednotkám nástřiku (splatům) ze suspenze jemně a homogenně promíseny. To potenciálně umožňuje zlepšení vnitřní koheze nástřiku propojením hrubých práškových splatů pomocí jemných suspenzních splatů či řízení fázového složení nástřiku vhodnou kombinací materiálů [5].

Tento příspěvek se zabývá instrumentovanou indentací nástřiků $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ připravených pomocí hybridní depozice a stříkání směsných suspenzí s cílem zjistit rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých složek.

Experiment

Nástřiky byly deponovány pomocí hybridního vodou a argonem stabilizovaného plazmového hořáku WSP-H 500 (ProjectSoft a.s., Česká republika) dle procedury popsané v předchozích studiích plazmového stříkání suspenzí s WSP-H [6]. Schéma depozičního experimentu je zobrazeno na Obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma depozičního experimentu. FD – podávací vzdálenost, SD – stříkací vzdálenost.

Pro přípravu hybridních nástřiků H1, H2 byl použit prášek Al_2O_3 SURPREX AW 24 (Fujimi INC, Japonsko) a suspenze Cr_2O_3 C101A (Millidyne Oy, Finsko). Pro přípravu suspenzních nástřiků byla použita i) směs suspenzí SURPREX SA37 W30 (Fujimi INC, Japonsko) a Cr_2O_3 C101A (nástřík S1) a ii) suspenze SURPREX SA37 W30 do které bylo přidáno 36 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na 100 g suspenze (nástřík S2). Parametry depozičních experimentů jsou shrnuty v Tabulce 1.

Tabulka 1: Depoziční parametry jednotlivých experimentů, SD – stříkací vzdálenost, FD – podávací vzdálenost (prášek/suspenze), FR – podávací rychlost (prášek/suspenze).

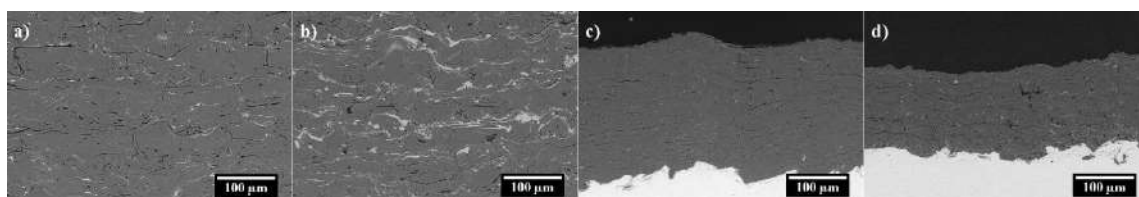
Nástřík	Prášek	Suspenze (koncentrace hm. %)	SD (mm)	FD (mm)	FR (g/min)
H1	Al_2O_3	Cr_2O_3 (25)	130	35/20	117/105
H2	Al_2O_3	Cr_2O_3 (40)	130	35/20	116/107
S1	-	Al_2O_3 , Cr_2O_3 (20)	100	-/25	-/98
S2	-	Al_2O_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (30)	100	-/25	-/120

Mikrostruktury připravených nástřiků byly pozorovány na metalografickém výbrusu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) EVO MA15 (Carl Zeiss SMT, Germany) v režimu zpětně odražených elektronů (BSE).

Měření instrumentované indentací bylo provedeno na nanotvrdoměru CSM CPX MHT NHT (Anton Paar GmbH, Rakousko) s použitím Brekovichova indentoru, zatížením 25 mN při rychlosti zatěžování a odlehčování 1 mN/s a výdrži 10 s na maximálním zatížení. Vyhodnocení tvrdosti *HIT* [MPa] a Youngova modulu pružnosti *EIT* [GPa] bylo provedeno metodou Oliver-Pharr [7] ze 7 vtisků.

Výsledky a diskuze

Mikrostruktury připravených nástřiků jsou zobrazeny na Obrázku 2. U hybridních nástřiků H1 a H2 na obrázku 2a, 2b byla pozorována mikrostruktura kombinující velké splaty Al_2O_3 o průměru několika desítek μm a jemné splaty Cr_2O_3 o velikosti několika μm . V případě nástřiku H2 byly splaty Cr_2O_3 výrazně větší a jejich počet byl nižší v porovnání s nástříkem H1, což bylo způsobeno vyšší koncentrací použité suspenze. V případě suspenzních nástřiků byla pozorována homogenní struktura malých splatů, které v BSE módu vykazovaly různé stupně šedi značící odlišnou koncentrací Cr_2O_3 v jednotlivých splatech (nízká koncentrace vede na tmavší odstíny a naopak).

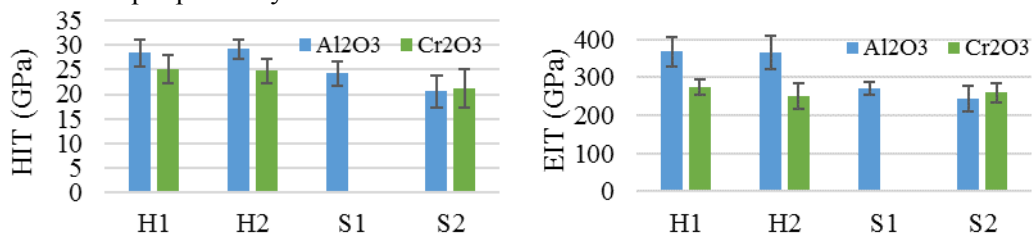


Obrázek 2: Mikrostruktury připravených nástřiků: a) H1, b) H2, c) S1, d) S2.

Výsledky měření *HIT* a *EIT* (střední hodnoty a jejich výběrové směrodatné odchylky) jsou zobrazeny v grafech na Obrázku 3. U hybridních nástřiků byla zjištěna vyšší tvrdost i modul pružnosti. Zároveň u nich byly měřitelné rozdíly mezi jednotlivými složkami. Tento výsledek lze přisoudit faktu, že interakční objem pod indentorem se celý nacházel uvnitř měřeného splatu a tudíž bylo minimalizováno ovlivnění vtisku okolními splaty a mezisplatovými rozhraními.

Naproti tomu, u nástřiku S1 se nepodařilo v mikroskopu tvrdoměru rozlišit jednotlivé složky a byla tak provedena pouze jedna sada měření. U nástřiku S2 nebyl rozdíl mezi splaty s vyšší a nižší koncentrací Cr_2O_3 měřitelný. Tyto výsledky ukazují na velmi dobrou homogenitu

promísení jednotlivých složek. Nižší hodnoty *HIT* a *EIT* u suspenzních nástřiků lze přisoudit vyššímu množství jemných pórů a trhlin v interakčním objemu pod vtiskem, jejichž deformace pod zatížením přispívá k vyšší hloubce vnikání.



Obrázek 3: Tvrdost *HIT* a modul pružnosti *EIT* změřený na nástřicích.

Závěr

Měření tvrdosti a Youngova modulu pružnosti pomocí instrumentované indentace na nástřicích Al₂O₃ a Cr₂O₃ připravených metodou hybridního plazmového stříkání suspenzí ukázalo rozdílné hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti pro jednotlivé složky. Naproti tomu, rozdíly u nástřiků připravených standardním stříkáním směsných suspenzí nebyly měřitelné, což ukazuje na vyšší homogenitu promísení jednotlivých složek.

Zároveň byla demonstrována použitelnost metody instrumentované indentace pro hodnocení mechanických vlastností nové skupiny hybridních plazmových nástřiků.

Reference

- [1] S. V. Joshi, G. Sivakumar. Hybrid Processing with Powders and Solutions: A Novel Approach to Deposit Composite Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **24** (7): 1166–1186, 2015.
- [2] S. Björklund, et al. Function-dependent coating architectures by hybrid powder-suspension plasma spraying: Injector design, processing and concept validation. *Mater. Des.* **142**: 56–65, 2018.
- [3] J. Medricky, et al. *Cost-effective plasma spraying for large-scale applications*. In: ITSC 2018—Proceedings of the International Thermal Spray Conference (Editor: F. Azarmi). Orlando: ASM International, 2018.
- [4] T. Tesar, et al. Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch. *Surf. Coatings Technol.*, **325**: 277–288, 2017.
- [5] T. Tesar, et al. Increasing α -phase content of alumina-chromia coatings deposited by suspension plasma spraying using hybrid and intermixed concepts. *Surf. Coatings Technol.*, **Submitted**, 2018.
- [6] R. Musalek, et al. Suspensions Plasma Spraying of Ceramics with Hybrid Water-Stabilized Plasma Technology. *J. Therm. Spray Technol.*, **26**(1–2): 37–46, 2017.
- [7] W. C. Oliver, G. M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, **19** (01): 3-20, 2004.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS18/190/OHK4/3T/14.

Štúdium vlastností oxidovaného povrchu (ZrO_2) Zr zliatin pokrytých antikorošnou polykryštalickou diamantovou vrstvou

Magdaléna Lajčinová¹

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

Abstrakt

Zirkóniové zliatiny používané v jadrových reaktoroch majú tiež isté nevýhody: povrch zirkónia vo vode oxiduje a produkuje vodíkový plyn. Preto je potrebné rast oxidu zirkoničitého obmedziť, napr. pokrytím povrchu polykryštalickou diamantovou vrstvou. Na 4 vzorkách boli prevedené fyzikálno-chemické experimenty na zistenie elektrických vlastností oxidu zirkoničitého a boli zistené značné zmeny v hustote dopantov. Tiež bolo usporiadané meranie SEM na zistenie morfológie a štruktúry polykryštalickej diamantovej vrstvy.

Kľúčová slova: korózia; oxid zirkoničitý; polovodič; polykryštalická diamantová vrstva.

Úvod

Zirkóniové zliatiny boli pokryté polykryštalickou diamantovou vrstvou (PCD) ako ochrana proti korózii vo vodou chladených jadrových reaktoroch. Diamant má vysokú tepelnú vodivosť a nízku chemickú reaktivnosť.

Táto práca je zameraná na vlastnosti ZrO_2 po pokrytí polykryštalickou diamantovou vrstvou a po oxidácii horúcou parou (simulácia podmienok v jadrovom reaktore). Boli prevedené fyzikálno-chemické experimenty na zistenie elektrických vlastností oxidu zirkoničitého a tiež meranie na rastrovom elektrónovom mikroskope na zistenie morfológie a štruktúry PCD.

Experiment

Elektrochemická impedančná spektroskopia

Meranie kapacity bolo uskutočnené na štyroch výrezoch z trubiek ZIRLO: pokrytý PCD bez expozície horúcej pare (HSO¹), dva pokryté PCD a exponované 6 a 30 dní, nepokrytý PCD a exponovaný 3 dni. Všetky exponované vzorky boli vystavené oxidácii horúcou parou pri 400 °C.

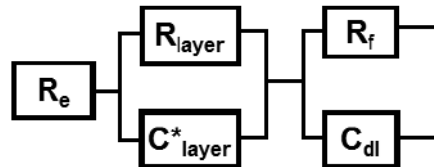
Impedančné spektrá a závislosť kapacity na potenciáli (Mottove-Schottkyho grafy) boli merané v trojelektrodovom zapojení, pri izbovej teplote v 0,5M K_2SO_4 . Nasýtená kalomelová elektróda bola použitá ako referenčná elektróda, vzorky ako pracovné elektródy a platínová koaxiálna elektróda ako pomocná.

Impedančné spektrá boli fitované ekvivalentným obvodom, ktorý je zobrazený na obrázku 1. RC^* paralelné zapojenie bolo použité na vyjadrenie odozvy povrchovej vrstvy (PCD alebo oxid) a zapojenie $R_f - C_{dl}$ zapojené do série k RC^* popisuje faradaický odpor a kapacitu dvojvrstvy. V RC^* člene R reprezentuje odpor vrstvy a C^* je komplexná kapacita. Vzťah medzi meranou kapacitou a potenciálom môže byť vyjadrený pomocou Mottovej-Schottkyho teórie v prípade vodivosti typu n [1]:

¹ HSO z angličtiny Hot Steam Oxidation - oxidácia horúcou parou

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{surf}^2} + \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r N_D q} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right), \quad (1)$$

kde ϵ_r je dielektrická konštanta povrchovej vrstvy (v tomto prípade bolo použité $\epsilon_r = 23$ pre oxidový film a $\epsilon_r = 10 - 17$ pre vzorky pokryté PCD po teste oxidáciou horúcou parou o 400°C), ϵ_0 je permitivita vákua, N_D je hustota donorov, q je elementárny náboj, V je aplikované napätie, V_{fb} je flat-band napätie, k je Boltzmannova konštanta a T je absolútna teplota.



Obrázok1: Ekvivalentný obvod použitý na fitovanie impedančných spektier.

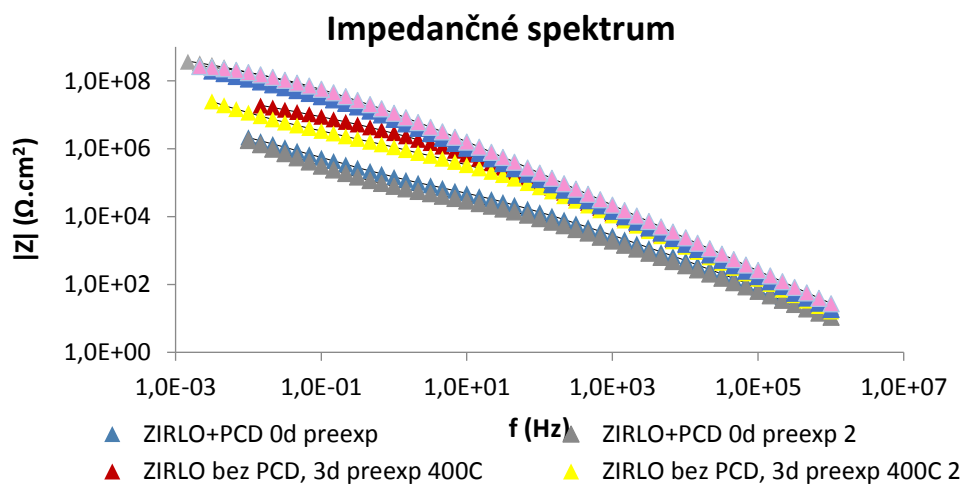
Rastrovací elektrónový mikroskop

Povrchová morfológia PCD filmov bola analyzovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Tescan FERA 3. Aby sa počas zobrazovania minimalizovalo množstvo interakcie, urýchľovacie napätie v režime s vysokým rozlíšením sa udržiavalo v rozmedzí 2-5 kV.

Výsledky a diskusia

Elektrochemická impedančná spektroskopia

Impedančné spektrá vzoriek vystavených horúcej pare o 400°C na obrázku 2 vykazujú prevládajúci príspevok kapacity od oxidizirkónia vo veľmi širokom frekvenčnom spektre, od 106 Hz po 100 Hz. Jemne vyšší stupeň impedančnej disperzie bol zistený pre oxid zirkónia obohatený o uhlík z PCD.



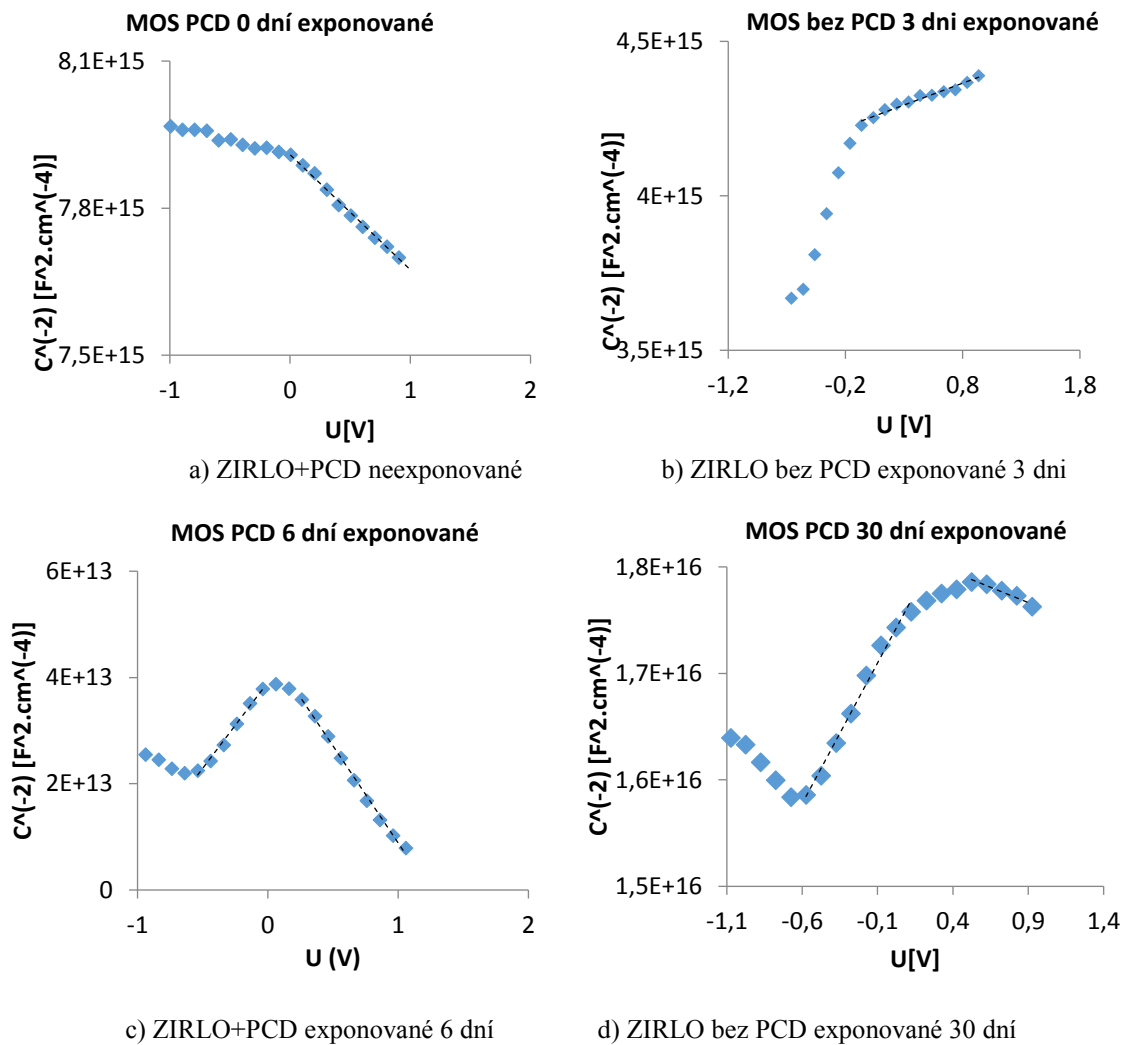
Obrázok 2: Impedančné spektrá

Na obrázku 3 sú vynesné Mottove-Schottkyho grafy pre všetky vzorky. V [2] bolo zistené, že oxid vytvorený na čistej trubičke ZIRLO vykazuje polovodivosť typu n. Výsledky hustôt

akceptorov a/alebo donorov sú zobrazené v tabuľke 1, kde N_A a N_D označujú hustoty akceptorov a donorov.

Tabuľka 1: Hodnoty hustôt akceptorov a donorov.

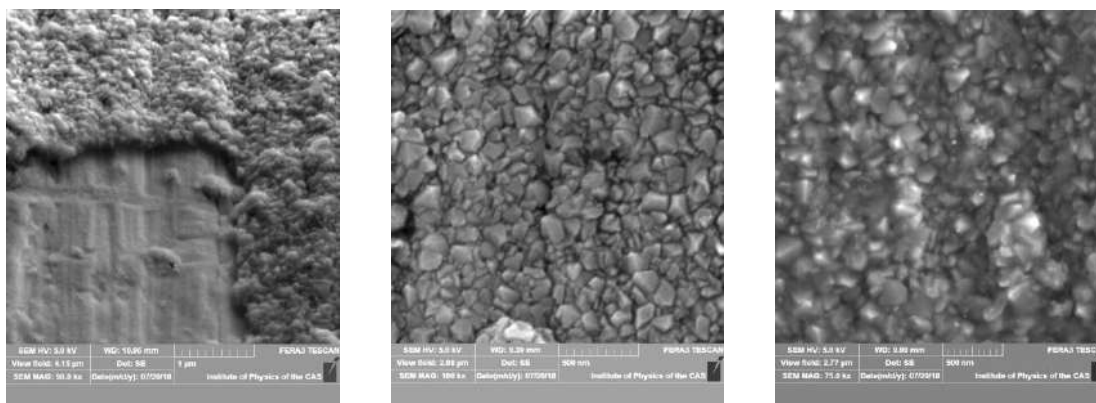
	N_A [cm^{-3}]	N_D [cm^{-3}]
Nepokrytá PCD 3 dni exponovaná HSO o 400 °C	-	4.32×10^{16}
Pokrytá PCD bez expozície	4.44×10^{16}	-
Pokrytá PCD 6 dní exponovaná HSO o 400 °C	3.96×10^{15}	1.82×10^{16}
Pokrytá PCD 30 dní exponovaná HSO o 400 °C	2.86×10^{17}	3.22×10^{17}



Obrázok3: Mottove-Schottkyho charakteristiky

Rastrovací elektrónový mikroskop

SEM neodhalil žiadne dôležité zmeny v hrúbke vrstiev PCD, ktoré boli HSO (400 °C), ani zmeny v mikroštruktúre pre povrch, ktorý podstúpil oxidáciu horúcou parou po dobu 30 dní, ako je možné vidieť z porovnania obrázkov na obrázku 4.



a) ZIRLO+PCD exp. 30 dní b) ZIRLO+PCD exp. 30 dní detail c) ZIRLO+PCD neexp.

Obrázok4: Obrázky zo SEM.

Záver

V rámci merania impedančných spektier a kapacity v závislosti na napätí bolo zistené, že čistý oxid zirkónia je polovodič typu n. Po pokrytí trubky PCD bola zistená zmiešaná polovodivosť. Pri neexponovanej trubke je vidieť výraznú polovodivosť typu p, čo je následok difúzie uhlíka do veľmi malej vrstvy oxidu o hrúbke 2-5 nm [2]. Pri vzorkách, ktoré boli vystavené HSO sa vyskytuje polovodivosť n aj p v porovnateľných hustotách. Pri porovnaní vzorky bez PCD a vzorky s PCD, ktorá bola exponovaná 6 dní sa hustota donorov rádozo nezmenila, napriek tomu, že vzorka s PCD pobudla v autokláve dvakrát dlhšie ako vzorka bez PCD, z čoho je možné usúdiť, že PCD vrstva do istej miery bráni rastu oxidu zirkoničitého. Pri vzorke s PCD exponovanej 30 dní stúpla hustota donorov iba o jeden rád a rovnako stúpla aj koncentrácia akceptorov kvôli difúzii uhlíka do vrstvy oxidu. Je teda možné tvrdiť, že uhlík, ktorý difunduje do vrstvy oxidu mení elektrické vlastnosti tohto oxidu, a tak vytvára menej priateľné podmienky pre oxidáciu zirkónia na rozhraní ZrO_2/Zr .

SEM neodhalil žiadne výrazné zmeny v morfológii ani mikroštruktúre PCD vrstvy v závislosti na dobe expozície horúcej pare.

Reference

- [1] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*. druhé vydanie, Wiley Interscience Publications, 2005.
- [2] J. Škarohlíd, P.Ashcheulov, R. Škoda, A. Taylor, R. Čtvrtlík, J. Tomáščík, F. Fendrych, J. Kopeček, V. Cháb, S. Cichoň, P. Sajdl, J. Macák, Xu Peng, J. M. Partezana, J. Lorinčík, J. Prehradná, M. Steinbrück, I. Kratochvílová. *Nanocrystalline diamond protects Zr cladding surface against oxygen and hydrogen uptake: Nuclear fuel durability enhancement*. Supplementary materials, Scientific Reports, Nature Publishing Group, 2017.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS16/244/OHK4/3T/14.

Thermomechanical study of the critical behaviour of NiFeGa(Co) single crystals

Kristýna Zoubková¹

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

Abstract

The experimental investigation of the thermomechanical properties of NiFeGa(Co) ferromagnetic shape memory alloy single crystal has been carried out with special focus on the vicinity of the critical point for the martensitic transformation. Dynamical mechanical analysis was used to study the strain response to stress loading under different temperatures as well as the response to thermal cycling under constant levels of stress. Behaviour suggesting the evolution towards the critical state was observed.

Keywords: Ferromagnetic shape memory alloys; NiFeGa(Co); Critical point; Martensitic transformation.

Introduction

Shape memory alloys (SMA) are considered to be one of the best actuator materials due to the large values of reversible strains they are capable of producing. On the other hand, the mechanical response of SMA to the temperature changes is considered to be rather slow. It has been found that SMAs which are also ferromagnetic exhibit large magnetic-field-induced strains (MFIS) with a very fast response. The reversible strain values are comparable to those produced during a thermoelastic martensitic transformation (MT) [1]. However, this effect originates from a different background than shape memory.

The existence of the critical point (T^* , σ^*) in a phase diagram of the ferromagnetic SMAs is a very important conclusion presented by F. Falk [2] in his work on a thermodynamic theory of phase transitions first established by A. F. Devonshire [3, 4]. It implies that upon reaching certain temperature and stress, the region of low and high temperature phase coexistence vanishes and martensitic transformation is inhibited. Therefore the thermodynamic contribution to the hysteresis disappears, and the possibility of anhysteretic behaviour arises. Materials without thermal hysteresis exhibiting large transformation strains could have a significant impact on the field of superelastic high-frequency devices design.

Experiment

Ni_{50.1}Fe_{25.4}Ga_{20.0}Co_{4.5} (at. %) alloy used in this work was manufactured at the Tokyo Institute of Technology, Japan. Single crystals of unknown orientation were grown from an ingot using an optical floating zone furnace.

Mechanical analysis measurements were performed at the Institute of Condensed Matter Chemistry and Energy Technologies in Lecco, Italy. The strain produced by loading/unloading the sample with the stress rate of 2.5 MPa/min under various constant

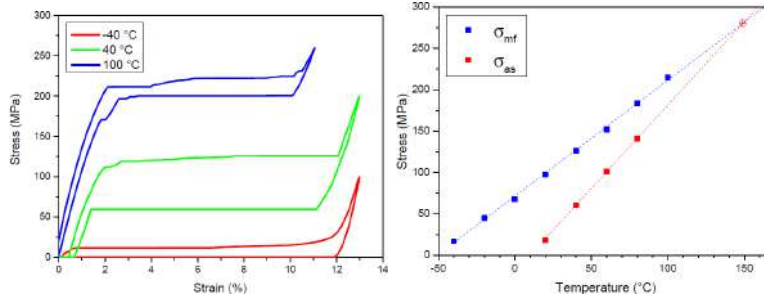


Figure 1: (a) Stress-strain curves measured at different temperatures. (b) Phase diagram obtained from martensite finish and austenite start stresses.

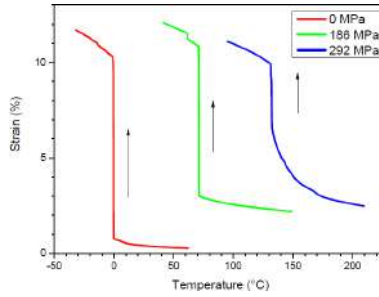


Figure 2: Strain-temperature curves measured under different stress loads.

temperatures was analysed. Subsequently, the series of strain recovery measurements were conducted. The sample was subjected to a constant stress load, and the strain response during heating/cooling cycles with a rate of 5 °C/min was recorded.

Results and Discussion

It has been observed that between -100 and -40 °C the twinning stress, marking the beginning of martensitic domains reorientation, decreases with the rise in temperature. As the point where NiFeGa(Co) begins to transform to austenite was exceeded, reversed tendency appeared, i.e., the critical stress began to rise with temperature.

During the measurements at temperatures of 20 °C and higher, typical superelastic behaviour indicating a stress-induced martensitic transformation is observed. Moreover, the narrowing of hysteresis while approaching high temperatures is apparent. Figure 1(a) presents several of the recorded stress-strain curves at various temperatures.

Figure 2 presents the strain response measurements in dependence of temperature under various stress loads between 0 MPa and 292 MPa. The length of the vertical plateaus represents the strain induced during the martensitic transformation. The plateau reduction upon reaching higher stresses, therefore, supports the idea of approaching the critical point.

Characteristic stresses corresponding to the start, the middle and the finish of the forward martensitic transformation ($\sigma_{ms}, \sigma_{m0}, \sigma_{mf}$) as well as the reverse transformation ($\sigma_{as}, \sigma_{a0}, \sigma_{af}$) have been found for each temperature cycle. Figure 1(b) presents the stress-temperature phase diagrams obtained from the martensite finish σ_{mf} and austenite start

Table 1: The values of critical temperatures T^* and critical stresses σ^* obtained the from stress-strain measurements.

	T^* [°C]	σ^* [MPa]
σ_{ms}, σ_{af}	114	211
σ_{m0}, σ_{a0}	158	298
σ_{mf}, σ_{as}	149	280
	140 ± 18	263 ± 35

σ_{as} stresses. The area below and above the lines indicates the existence of pure martensite and austenite respectively. The phase space enclosed between the lines is marking the occurrence of both phases simultaneously, i.e., the martensitic transformation. Therefore, the intersection of the lines marks the critical point, where the martensitic transformation is expected to be fully inhibited.

Table 1 shows the values of the critical temperatures T^* and critical stresses σ^* obtained from all three corresponding pairs of characteristic stresses as well as the resulting average coordinate of the critical point.

Conclusions

In order to study the critical behaviour of NiFeGa(Co), the quasi-static stress-strain dependences at different constant temperatures and strain-temperature curves at different constant stresses were measured.

Strain-temperature curves showed a tendency of the transformation strain to decrease as stress increases. Such tendency can be interpreted as approaching the critical point of MT. The evolution towards the critical state is indicated also by the narrowing of the stress-strain curves hystereses, presented in Figure 1(a) and (b). The quantitative analysis of the data was performed, resulting in the following values of critical temperature and stress of Ni_{50.1}Fe_{25.4}Ga_{20.0}Co_{4.5} (at. %) single crystal: $T^* = (140 \pm 18) \text{ }^\circ\text{C}$ and $\sigma^* = (263 \pm 35) \text{ MPa}$.

References

- [1] V. A. Chernenko. Concepts and Physical Phenomena in Magnetic Shape Memory Science. *Adv Mat Res* **52**: 3-14, 2008.
- [2] F. Falk. Landau theory and martensitic phase transitions. *J Phys Colloq* **43**: C4-3-C4-15, 1982.
- [3] A. F. Devonshire. XCVI. Theory of barium titanate. *Phil Mag* **40**: 1040-1063, 1949.
- [4] A. F. Devonshire. Theory of Ferroelectrics. *Adv Phys* **3**(10): 85-130, 1954.

Acknowledgement

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

Nonlocal nanoplasmonic resonance phenomena

Milan Burda¹, Pavel Kwiecien¹, Ivan Richter¹

¹Department of Physical Electronics, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering,
Czech Technical University in Prague, Břehová 7, Prague 1, Czech Republic
milan.burda@fjfi.cvut.cz

Abstract

In this contribution, we have concentrated on understanding the nonlocal interaction and developing a simple model capable of predicting the longitudinal nonlocal response based on the linearized hydrodynamic model, generalizing the standard Abajo's nonlocal model. Our developed model is applicable to simple structures (spherical nanoparticles), with possible future generalizations. The key feature has relied on the inclusion of the current "damping". As the most promising approach, we have found the model incorporating both radiative and viscous damping, in a combination with the Landau damping. We have shown the applicability of our extended model and systematically studied the relevant quantities (such as cross sections, field profiles and current densities), with respect to various nanoparticle conditions. Finally, we have also looked at the multilayer system with a general combination of local and nonlocal layers, in terms of overall transmission and reflective properties. Some first results of the analysis will be also shown.

Keywords: Nonlocal plasmonics; plasmonic nanoparticle; nonlocal hydrodynamic model; scattering theory; extinction cross section.

Introduction

The most common approach in standard nanoplasmonics for the analysis of the resonant behavior of light interaction with these nanostructures has been the application of the local-response approximation (LRA), using – depending on the structure complexity and relation between a characteristic dimension and the interacting wavelength – either (quasi)analytic or numerical approaches. Recently, however, as the characteristic dimensions of such structures have scaled down, it has turned out that more complex models based on the nonlocal response (NOR) are required for explaining novel effects (new resonances, blue spectral shifts, etc.) [1-6]. This fact has lately started a rapid increase of interest in developing appropriate nonlocal models. However, this new field is by no means completed; there are, actually, several nonlocal models existing [2], based on different starting conditions and phenomena, being not always consistent and equivalent. Hence, the paper attempts to contribute to this field by introducing the generalized hydrodynamic nonlocal model with both radiative and viscous damping included.

Standard hydrodynamic nonlocal model and calculation procedure

The standard hydrodynamic model (HDM) is given by the following equations

$$\beta^2 \nabla(\nabla \cdot J) + U(\omega)J = i\omega\omega_p^2 \varepsilon_0 E, \quad \nabla \times (\nabla \times E) - \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon_t - \varepsilon_{eg})E = i\omega\mu J, \quad (1)$$

where E is the electric field, J is the current density, $U(\omega) = \omega(\omega + i\gamma)$, i.e. only the Drude model is applied, μ is permeability, ε_{eg} is the electron gas permittivity, ε_t total metal permittivity, ω is the frequency, ω_p is the plasma frequency, and β is the parameter of nonlocality. First, using the longitudinal and transversal wave numbers, these equations are solved for the corresponding longitudinal and transversal field and current density components [7-10]. Let us note that transversal components are those equal to that of the Mie theory. The system is solved in

a standard way, using the expansion coefficients of the proper vector functions of the fields (as in Mie theory itself) and current densities, together with the boundary conditions, for a single spherical plasmonic nanoparticle (see Fig. 1 (a)). This leads to a solvable system of 10 equations for the 10 unknown coefficients. The results of the generalized model are shown in Fig. 1, for a gold spherical nanoparticle (3 nm in diameter), namely the results of the comparison of extinction cross section for Mie and HD model, in vacuum (Fig. 1 (b)) and the most important x-component of the electric field in water (Figs. 1 (c), (d)).

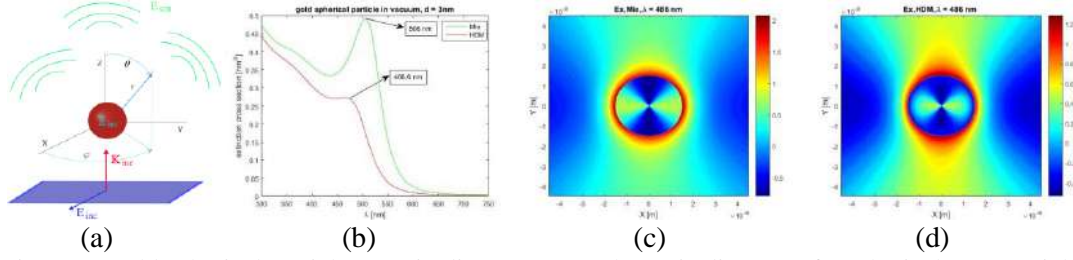


Figure 1: Gold spherical particle 3 nm in diameter: (a) Schematic diagram of a spherical nanoparticle interacting with incident electric field, (b) comparison of extinction cross section for Mie and HD model, in vacuum, comparison of x-component of electric field in water: (c) Mie model, (d) HD model. The wave length chosen @ the extinction maximum for HDM model.

Generalized hydrodynamic nonlocal model with viscose damping

After several attempts on generalizing the standard HDM, we have arrived, as the most promising new model, at introducing a combined effect of both radiative and viscive damping. The generalized model (including both radiative and viscive damping) is given by eqs. (1) where now $U(\omega) = \omega(\omega + i\gamma) - \alpha(\omega)\omega^2$, and $\alpha(\omega)$ is given as

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{c^2 \varepsilon_\infty (\omega + i\gamma)}{\omega^2 \varepsilon_t \left(\varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right)} - D(\gamma - i\omega) \right) \frac{\varepsilon_t}{c^2}, \quad (2)$$

ε_∞ is the background permittivity and D diffusion constant. This generalized model is then solved in a similar way as the standard one, using the technique described above.

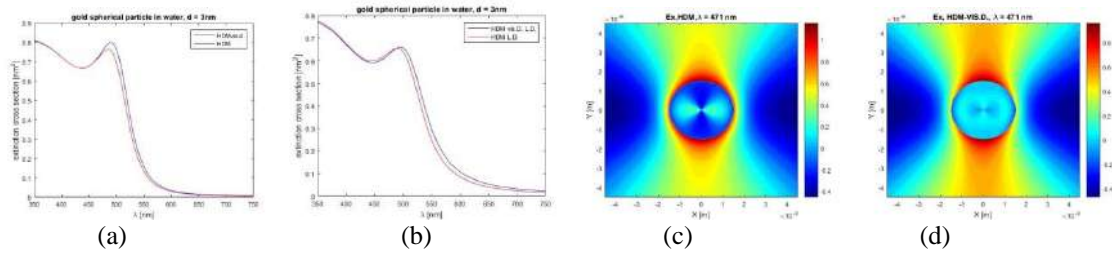


Figure 2: Gold spherical particle 3 nm in diameter, comparison of extinction cross section of gold spherical particle 3 nm in water: (a) standard HDM and HDM-Vis.D., (b) HDM and HDM-Vis.D. with Landau damping. Comparison of x-component of electric field in water: (c) HDM, (d) HDM-Vis.D.

As an example, some of the results of the generalized model are shown in Fig. 2, for a gold spherical nanoparticle (3 nm in diameter), namely the results of the standard HDM and our HDM-Vis.D. are compared, both without (Fig. 2 (a)) and with (Fig. 2 (b)) the Landau damping taking into account. Also in Fig. 2, an x-component of the electric field is shown, for the case of the standard HDM and HDM-Vis.D. cases.

Conclusions

We have presented the generalized linearized nonlocal hydrodynamic model based on the generalization of the standard Abajo's nonlocal hydrodynamic model by taking into account the current "damping", namely as the combination of both radiative and viscous damping, in a combination with the Landau damping. The model has enabled predicting the longitudinal nonlocal response resonances, such as extinction, scattering, and absorption cross sections, relevant field profiles and current densities, etc., with respect to various nanoparticle parameters systematically changed. Although our model is only applicable to simple structures (spherical nanoparticles), possible future generalizations should be feasible.

References

- [1] C. David, F. J. G. de Abajo. Spatial Nonlocality in the Optical Response of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **115**: 19470, 2011.
- [2] M. Wubs. Classification of scalar and dyadic nonlocal optical response model. *Optics Express* **23**: 31296, 2015.
- [3] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis. *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press, 2002.
- [4] S. Raza, T. Christensen, M. Wubs, S. I. Bozhevolnyi, N. A. Mortensen. Nonlocal response in thin-film waveguides: loss versus nonlocality and breaking of complementarity. *Phys. Rev. B* **88**: 115401, 2013.
- [5] S. Raza, W. Yan, N. Stenger, M. Wubs, N. A. Mortensen. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles: substrate effects. *Optics Express* **21**: 27344, 2013.
- [6] S. Raza, S. I. Bozhevolnyi, M. Wubs, N. A. Mortensen. Nonlocal optical response in metallic nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**: 183204, 2015.
- [7] M. Burda, P. Kwiecien, J. Fiala, I. Richter. Nonlocal resonances in nanoplasmonics: analysis and simulations. Oral presentation, paper 10227-24, SPIE Optics+Optoelectronics 2017, April 2017, Prague, Czech Republic.
- [8] M. Burda, P. Kwiecien, I. Richter, J. Fiala. Studies on nonlocal plasmonic resonances: analytical and numerical approaches, Oral + poster presentation, paper JTU3A.113, OSA Frontiers in Optics – Laser Sciences Conference, September 2017, Washington DC, USA.
- [9] M. Burda, P. Kwiecien, I. Richter. Nonlocal resonant behavior in plasmonic nanostructures: analytical and numerical approaches. Oral presentation, paper O-5.2, 26th International Workshop on Optical Wave & Waveguide Theory and Numerical Modeling, April 2018, Bad Sassendorf, Germany.
- [10] M. Burda, P. Kwiecien, I. Richter. Nonlocal and quantum resonance behavior in plasmonics nanostructures: analysis and simulations. Poster, paper 10671-73, SPIE Photonics Europe 2018 – 10671 Metamaterials, April 2018, Strasbourg, France.

Acknowledgement

This work has been supported with the projects of Student grant agency of CTU No. SGS16/248/OHK4/3T/14 and Czech Science Foundation (No. P205/12/G118).

Příprava 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 využívá substrátů ve formě kovových nanostrukturovaných povrchů za účelem řádového zesílení jinak velmi slabého Ramanova rozptylu. Pro přípravu SERS-aktivních substrátů se v praxi používá celá řada metod, jejichž společným cílem je získání nanostruktur poskytujících co nejvyšší zesílení Ramanova rozptylu s co nejmenšími rozdíly v zesílení mezi různými místy povrchu substrátů. Mezi důležité požadavky patří také nízká hodnota signálu pozadí a termální odolnost nanostruktury. Tyto požadavky lze dobře splnit s využitím substrátů založených na monovrstvách těsně uspořádaných nanočástic z oxidu křemičitého pokrytých tenkou vrstvou magnetronově naprášeného zlata.

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

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

Ramanův rozptyl je neelastickým rozptylem světla, ke kterému může dojít při interakci fotonu s molekulou. Foton předá část své energie na vybuzení molekuly do vyššího rotačně-vibračního energetického stavu. Energie předaná molekule se pak přesně promítne do změny vlnové délky rozptýleného fotonu. Základním principem Ramanovy spektroskopie (RS), která je na tomto jevu založena, je měření rozdílů mezi vlnovými délkami dopadajících a rozptýlených fotonů. Jelikož je Ramanovo spektrum (na rozdíl od např. fluorescenčního spektra) velmi specifické pro danou molekulu, lze ho úspěšně využít pro přesné stanovení chemického složení. Hlavním praktickým problémem Ramanovy spektroskopie je její nízká citlivost. Ta je daná nízkým účinným průřezem, který u nerezonančního Ramanova rozptylu dosahuje typicky hodnot 10^{-31} až 10^{-29} cm² [1]. Toto činí problematickým měření se vzorky o nízkých koncentracích a s krátkými optickými dráhami.

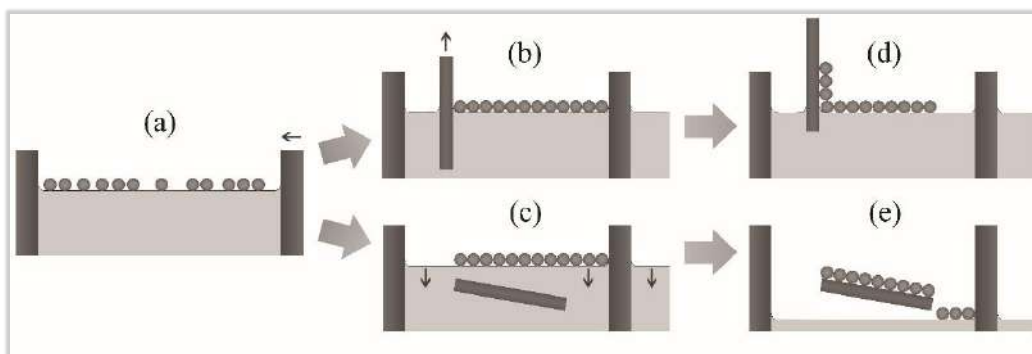
Řešením problému s nízkou citlivostí může být využití povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS). Jedná se o techniku, která pro zvýšení účinného průřezu rozptylu využívá kovových (nejčastěji Au či Ag) nanostrukturovaných povrchů, které slouží jako tzv. SERS-aktivní substrát. Na povrch substrátu se adsorbují molekuly měřené látky a substrát se vystaví excitačnímu monochromatickému laserovému záření. Dopadající záření pak excituje na povrchu kovové nanostruktury kolektivní oscilace volného elektronového plynu. Elementární kvanta těchto oscilací se označují jako povrchové plazmony. Při určité frekvenci budícího záření může v izolovaných kovových nanostrukturách (např. ve zlatých nanočásticích) dojít k tzv. lokalizované povrchové plazmonové rezonanci (LSPR). V takové situaci dochází až k mnoha-řádovému zesílení lokálního elektromagnetického pole v těsné blízkosti nanostruktury a na ní adsorbované molekuly jsou pak tomuto zesílenému poli vystaveny. Blízkost nanostruktury navíc vede také k zesílení samotného molekulou vyzařovaného rozptylového záření. Oba tyto jevy (anglicky označované jako local-field enhancement resp. radiation enhancement) tvoří dohromady tzv. elektromagnetické zesílení, které je hlavním mechanismem stojícím za řádovým nárůstem citlivosti SERS oproti RS. Na celkovém zesílení se může menší mírou podílet také tzv. chemické zesílení, jehož hlavní charakteristikou je změna polarizovatelnosti molekuly při její chemisorpci na povrch kovu a s tím spojená změna účinného průřezu vzniklého komplexu.

Příprava SERS-aktivních substrátů typu MFON metodou uspořádání na vodní hladině

Hlavními požadavky kladenými na SERS-aktivní substrát jsou především vysoké zesílení Ramanova rozptylu a dobrá reprodukovatelnost. Reprodukovatelností přitom bývají nejčastěji míněny buď nízké fluktuace v průměrném zesílení mezi různými substráty, nebo nízké fluktuace v absolutním zesílení mezi různými místy povrchu jednoho daného substrátu. Vysokého zesílení je možno dosáhnout zejména vhodnou morfologií povrchu. Žádoucí jsou nanostruktury s velkým množstvím oblastí s vysokou mírou prostorové křivosti (ostré hrany, úzké mezery mezi nanočásticemi apod.). V těchto místech dochází k nejsilnější lokalizaci elektromagnetického pole a signál z molekul, které se zde vyskytují, je nejvíce zesílen (jde o tzv. „hot-spot“ oblasti).

Tato práce se zabývá přípravou SERS-aktivních substrátů typu MFON (z angl. Metal Film Over Nanosphere). Jde o strukturu získanou depozicí kovu shora na předlohu tvořenou vrstvou pravidelně uspořádaných sférických nanočástic na povrchu pevné podložky. V našem případě se jedná o vrstvu zlata deponovanou pomocí magnetronového naprašování na monovrstvu sférických SiO_2 nanočástic, která spočívá na povrchu Si waferu. Volba oxidu křemičitého jako materiálu nanočástic je výhodná, neboť jde o anorganickou, chemicky a tepelně vysoce stabilní sloučeninu. Výhoda anorganického materiálu předlohy spočívá zejména ve snížení signálu pozadí v měřených spektrech. Často používané předlohy tvořené polymerními materiály (např. polystyren nebo polymethylmetakrylát) mohou být samy zdrojem silného rozptylového záření a dochází tak ke spektrální interferenci tohoto nechtěného signálu se signálem od měřeného analytu. Tepelná stabilita předlohy je důležitá pro potlačení termálního rozkladu působením laserového svazku v průběhu měření. Méně teplotně odolné substráty založené na polymerních předlohách se poškodí působením již poměrně nízkých intenzit laserového záření. Dochází tak k depolymerizaci předlohy a zásadním ireverzibilním změnám morfologie povrchu v místě působení svazku, což zcela znehodnocuje měřená spektra. Tyto problémy při použití SiO_2 prakticky zcela odpadají.

Metoda přípravy monovrstev nanočástic z oxidu křemičitého, kterou se zde primárně zabýváme, je založena na uspořádání částic na vodní hladině. Oproti jiným metodám (jako je např. dip-coating, nebo spin-coating) má výhodu zejména ve své jednoduchosti, rychlosti a instrumentální nenáročnosti. Ilustrace principu metody je uvedena na obrázku 1 níže.



Obrázek 1: Ilustrace principu metody uspořádání na vodní hladině (dvě různé variace metody) [2]

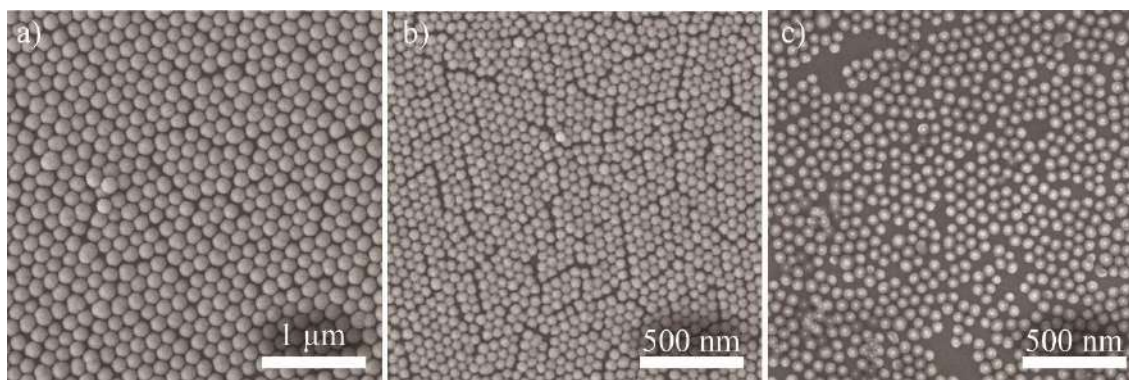
Proces přípravy monovrstvy lze rozdělit do tří fází: 1) aplikace nanočástic na hladinu vody, 2) stlačení monovrstvy, tak aby nanosféry zaujmulu nejtěsnější uspořádání, 3) transfer na pevnou podložku. Pro nanosení na hladinu lze využít mikrolitrovou pumpu pomalu vytlačující disperzní roztok částic skrze kapiláru. S určitou opatrností je ale možná i ruční aplikace s pomocí pipety. Stlačení vrstvy lze docílit buď mechanicky, nebo s využitím povrchově aktivních látek, které dají po aplikaci na hladinu vzniknout gradientu povrchového napětí (Marangoniho efekt) a síle, která stlačí částice dohromady. Transfer vrstvy na pevnou podložku lze realizovat např. prostým ručním

podebráním s pomocí pinzety, nebo v případě potřeby vyšší kontroly nad procesem lze využít způsoby naznačené na obrázku 1. (d), (e). Podrobnější pojednání o metodě uspořádání na vodní hladině a dalších metodách využívajících samouspořádání lze nalézt např. v práci [2].

V případě použití nanočástic z SiO_2 se ukazuje jako nejproblematičtější první fáze procesu, neboť hustota materiálu ($1,8 - 2 \text{ g/cm}^3$) je vyšší než hustota vody, a částice, které se dostanou pod hladinu, se již potápějí. Navíc smáčivost povrchu SiO_2 je mnohem vyšší než například u často používaných polystyrenových nanosfér. Problém s potápěním nanočástic při jejich depozici na hladinu se podařilo vyřešit pomocí hydrofobizace jejich povrchu podobným procesem, jako je popsán ve článku [3]. Povrch částic byl silanizován pomocí činidla trimethylchlorosilan (TMCS). Získaný roztok silanizovaných nanočástic v ethanolu pak bylo možné využít pro snadnou přípravu vrstvy prostou ruční aplikací na hladinu s pomocí pipety, aniž by došlo k potopení nanočástic. Zbylé kroky procesu (stlačení vrstvy a transfer na podložku) již nejsou v tomto případě problematické. Poslední fází přípravy substrátů je jejich žihání a metalizace. Účelem žihání je zejména odstranění zbytkových organických kontaminantů (zde především v podobě TMCS vázaného na povrchu nanočástic). Žihání bylo v našem případě prováděno za přítomnosti vzduchu při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Metalizace byla provedena magnetronovým naprášením 20 nm silné vrstvy Au.

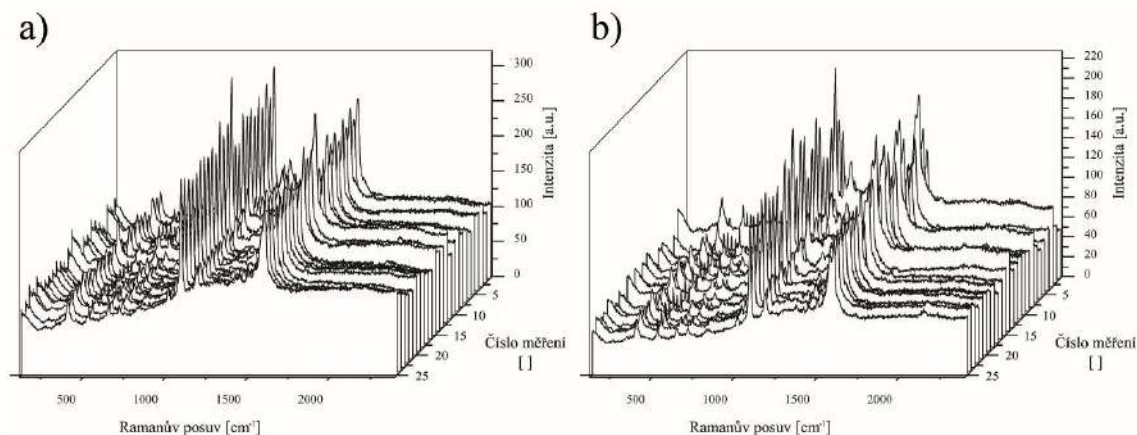
Připravené substráty a naměřená SERS spektra

Výše popsanou metodu se podařilo optimalizovat pro přípravu monovrstev tvořených SiO_2 nanosférami o průměrech od 50 nm až po řádově stovky nanometrů. Uspořádat na hladině bylo možné i vrstvy kompozitních tzv. core-shell nanočástic tvořených zlatými jádry o průměru 21 nm a SiO_2 slupkami o tloušťce 19 nm, jejichž vypočtená střední hustota je asi $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$. Snímky několika připravených vrstev pořízené pomocí SEM jsou na obrázku 2.



Obrázek 2: SEM snímky vrstev připravených metodou uspořádání na vodní hladině: (a) 150 nm SiO_2 sférické částice pokryté 20 nm Au, (b) 50 nm SiO_2 sférické částice pokryté 20 nm Au, (c) kompozitní core-shell nanočástice se zlatými jádry a SiO_2 slupkami před finálním naprášením vrstvy Au

Pro ověření SERS-aktivity substrátů byla provedena měření SERS spekter s využitím analytu 4-aminothiofenol (4-ATP), který se silně kovalentně váže na povrch zlata. Analyt byl na vzorky aplikován ponořením substrátů do ethanolového roztoku 4-ATP. Pro účely ověření SERS-aktivity byla použita relativně vysoká molární koncentrace 10^{-5} M . Substráty byly ponořeny po dobu deseti minut a následně opláchnuty čistým ethanolom pro odstranění přebytku neadsorbovaného analytu. Spektra naměřená na substrátech z obrázku 2 (a), (c) jsou zachycena na obrázku 3 níže. V obou případech se jedná o 25 spekter získaných z různých míst povrchu příslušného substrátu tvořících dvourozměrnou čtvercovou mříž 5×5 bodů s inkrementem $10 \text{ } \mu\text{m}$. Doba akumulace spekter z každého bodu byla 1 s a celkový výkon svazku He-Ne laseru ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) na vzorku byl $0,05 \text{ mW}$. Laser byl fokusován do kruhové stopy, která měla na povrchu vzorku průměr přibližně $2 \text{ } \mu\text{m}$.



Obrázek 3: SERS spektra 4-ATP pořízená v různých místech substrátu tvořeného (a) monovrstvou sférických SiO₂ částic o průměru 150 nm pokrytých 20 nm silnou vrstvou naprášeného Au, (b) vrstvou kompozitních core-shell nanočástic se zlatými jádry o průměru 21 nm a 19 nm silnými SiO₂ slupkami.

Závěr

Byla ověřena možnost přípravy SERS-aktivních substrátů založených na nanostrukturách typu MFON metodou uspořádání na vodní hladině s využitím hydrofobizovaných sférických SiO₂ částic velmi malých rozměrů. Metodika byla optimalizována pro přípravu uspořádaných monovrstev SiO₂ nanosfér o průměru 50 nm a kompozitních sférických nanočástic tvořených zlatými jádry o průměru 21 nm a SiO₂ obaly o tloušťce 19 nm. Na připravené struktury byla magnetronovým naprašováním deponována 20 nm silná vrstva zlata. SERS aktivita získaných substrátů byla ověřena provedením spektroskopických měření se sloučeninou 4-aminothiofenol. Z provedených měření je patrná dobrá prostorová homogenita naměřené intenzity i charakteru spekter pocházejících z různých míst povrchu substrátu. Lze předpokládat, že prostorová homogenita naměřených spekter je důsledkem odpovídající homogenity v charakteru uspořádání nanočástic na prostorové škále jednotek až desítek mikrometrů. Zde popsanou metodiku je tedy možné využít pro rychlou, levnou a instrumentálně nenáročnou přípravu termálně stabilních a reprodukovatelných SERS-aktivních substrátů z čistě anorganických materiálů.

Reference

- [1] T. V. Shahbazyan, M. I. Stockman. Plasmonics: Theory and Applications. *Springer Netherlands*, 2013.
- [2] K. Kouba. Příprava přímých a inverzních opálových struktur pro senzory založené na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS). Diplomová práce, KFE FJFI ČVUT, 2018.
- [3] M. Shishido, D. Kitagawa. Preparation of ordered mono-particulate film from colloidal solutions on the surface of water and continuous transcription of film to substrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 311, p. 32-41.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Grantové agentury České republiky (č. 18-10897S).

Influence of Si doping in different layers on luminescence properties of InGaN/GaN multiple quantum well structure

František Hájek^{1,2}, Alice Hospodková², Jiří Oswald², Markéta Slavická Ziková²

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

²Oddělení fyziky polovodičů, Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky
hajek@fzu.cz

Abstract

Luminescence of InGaN/GaN multiple quantum well (MQW) structure is strongly affected by spontaneous and piezoelectric polarizations. To suppress them, doping with shallow impurities (e. g. Si) can be used.

This work presents the effects of Si doping in different layers around the MQW area. On the basis of photoluminescence and cathodoluminescence measurements and band structure simulation, the piezoelectric field is most efficiently reduced when both layers under and over MQW area are Si doped.

Key words: Nitrides, Quantum wells, Luminescence, Semiconductor doping.

Introduction

Binary compounds GaN, InN and AlN as well as their ternary alloys belong among the most important semiconductor materials nowadays. Their application potential involves light-emitting diodes (LEDs) including white LEDs, lasers, detectors or high-power electronics [1].

Crucial feature of InGaN/GaN quantum well (QW) structure as well as the other heterostructures made of these nitrides are spontaneous and piezoelectric polarizations. The former results from the wurtzite structure, the latter arises due to lattice parameters mismatch between different materials (e. g. GaN and InGaN) [1].

In the case of quantum wells, polarization generates electric field. This leads to conduction and valence band tilting, red shift of transition levels inside the quantum wells, worse overlap between electron and hole wavefunction and in consequence to lower light output [1].

One way to (at least partially) suppress the polarization effect is doping the semiconductor with shallow donors or acceptors. At room temperature, fraction of these atoms is ionised, the free carriers tend to move into QW area leaving the ions at their position. This creates additional electric field which can compensate the polarization field.

GaN without intentional doping is n-type semiconductor. This is mainly because of N vacancies and/or residual O and Si donor atoms [2]. P-type doping is still challenging because no really shallow acceptor is yet available. For intentional n-type doping, silicon is commonly used as a dopant due its relatively shallow level (around 30 meV below conduction band edge of GaN [2]), low formation energy of Si_{Ga} (silicon substituting gallium atom) [2] and low cost of Si precursor. This work shows the effect of Si doping GaN layers surrounding the MQW area of InGaN/GaN structure with possible application as scintillation detector.

Experiments

Structures were grown by metal-organic vapour phase epitaxy on c-oriented sapphire substrates. GaN buffer layer (4 μm thick) was grown by standard technique. The MQW region

consists of a pair of 5 InGaN/GaN quantum wells and barriers separated by 25 nm thick GaN. Precursors used for nitrogen, indium, gallium in MQW area, gallium in the rest of the structure and silicon are ammonia, trimethyl indium, triethyl gallium, trimethyl gallium and silane respectively. Details can be found in [3]. Photoluminescence (PL) measurements were performed with 375 nm excitation laser with maximal excitation density 10 Wcm^{-2} , double-gratings monochromator and GaAs photomultiplier. Intensity oscillations are caused by Fabry-Perot resonance. The excitation energy is lower than band gap of GaN; absorption occurs only in InGaN QWs and GaN defect states. For cathodoluminescence (CL) measurements were used electron scanning microscope Philips XL30 ESEM, AvaSpec-2048 spectrometer, used excitation density for measurements was approx. 100 Wcm^{-2} . Simulation was carried out in Nextnano software [4].

Results and discussion

Four samples with different areas doped with silicon were prepared: doping under MQW area (Sample A), over MQW area (Sample B), under and over MQW area (Sample C) and without Si doping (Sample D). Our samples typically exhibit two peaks in PL visible spectrum (fig. 1a)). High energy maximum originates from QW transitions, the second one is connected to deep-level states (label DB) [5]. The highest intensity of QW recombination show samples which are doped under MQW area. Figure 1b) shows dependence of QW luminescence intensity on excitation density. The slope of the linear fit contains information about mechanism of transitions. For ideal excitonic transition, the slope should be one. Slope above one can be explained most probably by contribution of non-radiative recombination to recombination process [2]. From this point of view, samples A and C are closest to excitonic nature of recombination. Sample doped over MQW area may have small number of dopant atoms and doping charges can be screened with surface charges as the thickness is only 12 nm.

To better understand the mechanism, simulation results of conduction and valence bands are shown in fig. 2a). It can be seen that doping under MQW area helps to “narrow” the band structure which means that the potential drop over the area is smaller. Even for resonant excitation there is a probability of charge carries escaping from QWs due to temperature because quantum level in QWs is quite high over the InGaN band gap as a consequence of very thin wells (2 nm). When the polarization field is strong, the exciton is torn up and electron and holes can recombine non-radiatively.

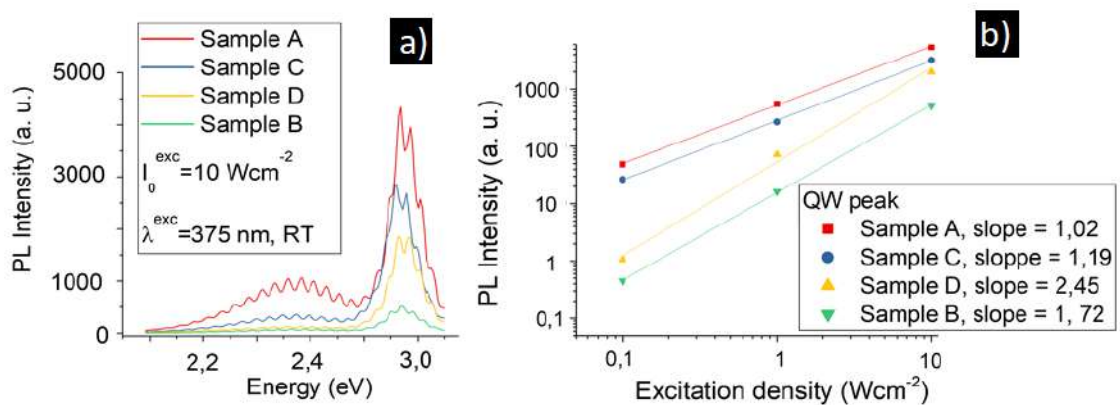


Figure 1: a) PL spectra of Samples A, B, C and D, b) their QW luminescence intensity dependence on excitation density.

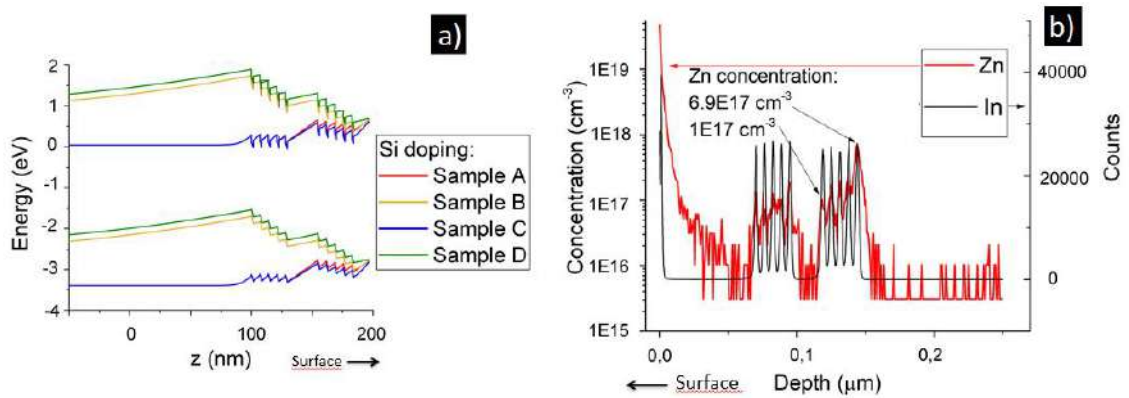


Figure 2: a) Band structure of InGaN/GaN MQWs, b) Zn concentration from SIMS analysis.

To confirm this hypothesis, the CL measurements at different voltages were performed. An interesting fact is that Sample A was not measurable for acceleration voltages below 4 kV because of surface charging in contrast to Sample B with Si doped layer over MQW area. Normalized spectra for sample A and B are shown in fig. 3a) and 3b) respectively. Two additional peaks are observed: peak at 3.43 eV originates from GaN exciton recombination and 2.2 eV peak is connected to deep-level transitions in GaN (known as yellow band).

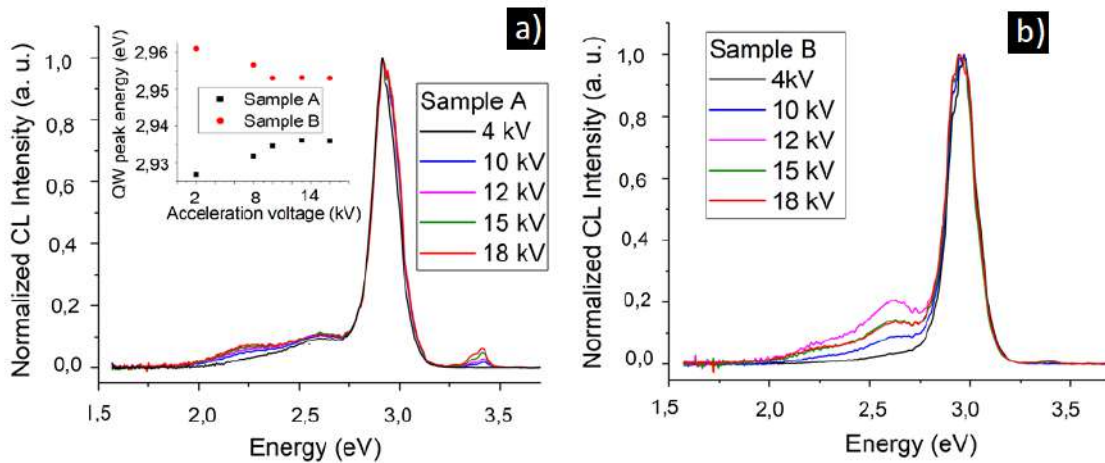


Figure 3: CL spectra of a) Sample A, b) Sample B.

These two peaks are clearly observed for higher voltages, when the primary electrons have sufficient energy to reach beyond the MQW area into GaN layer. One can notice that peak at 3.43 eV is more pronounced for Sample A. This suggests that the exciton in GaN layer is probably bound at Si donor. Another feature is peak energy shift with acceleration voltage (inset of fig. 2a). For QWs near the Si doped area the transition energy is higher which means that Si doping indeed helps to reduce polarization field. Important matter is the origin of DB. From earlier studies [5] this band is assigned to transition from electron level in QW to Zn acceptor level probably spatially located at quantum well-barrier interface. Depth resolution of Zn concentration from secondary ion mass spectroscopy (SIMS) for typical sample is shown in fig. 2b). The highest Zn concentration is in the lowest QWs.

From normalized spectra it is evident that for Sample A intensity ratio of QW to DB luminescence remains the same for all penetration depth. For Sample B, however, the ratio decreases up to acceleration voltage 12 kV. This can be explained as follows: exciton from higher

depths try to reach the MQW area to get to a lower energy state. From band structure in fig. 1c) it is evident that diffusion of exciton from depths below MQW area is much more probable for Sample A than for Sample B, for Sample B only holes are favourable to move this direction. This supports the hypothesis that polarization field is the main reason for non-radiative recombination.

Conclusion

In summary, we find that Si doping can significantly suppress electric field induced by polarization in InGaN/GaN MQWs. The most effective is doping below MQW area in order to eliminate non-radiative recombination. Si in layer over MQW area is important to avoid charging of samples under electron beam which can be relevant in scintillation application of these structures.

References

- [1] H. Morkoc. *Nitride Semiconductor devices: Fundamentals and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [2] M. A. Reshchikov, H. Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics* **97**(6): 06301, 2005.
- [3] A. Hospodková, et al. On the correlations between the excitonic luminescence efficiency and the QW numbers in multiple InGaN/GaN QW structure. *Journal of Applied Physics* **121**(21): 214505, 2017.
- [4] A. Trellakis et al. The 3D nanometer device project nextnano: Concepts, methods, results. *Journal of Computational Electronics* **5**(4): p. 285 – 289, 2006.
- [5] F. Hájek. Luminescence InGaN/GaN a InGaN/InGaN scintilačních heterostruktur. Praha, 2018. Diplomová práce (Ing.). České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra inženýrství pevných látek, obhájeno 12. 6. 2018.

Acknowledgment

This work was supported by the MSMT, grant No. NPUI-LO1603 (ASTRANIT), by the Grant Agency of the Czech Republic, grant No. 16-11769S and partially by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/244/OHK4/3T/14.

Influence of magnesium doping on thermoelectric properties of tetrahedrite

Petr Levinsky^{1,2,3}, Christophe Candolfi³, Anne Dauscher³, Bertrand Lenoir³, Jiri Hejtmanek²

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

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

³Department of Physics and Chemistry of Surfaces, Institut Jean Lamour, CNRS, Nancy, France

levinpet@fjfi.cvut.cz

Abstract

Synthetic tetrahedrites possess favourable properties for thermoelectric applications. A wide range of elements can be substituted into these compounds with the general chemical composition $\text{Cu}_{10}(\text{Zn,Fe,Cu},\dots)_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$. All synthetic and natural tetrahedrites reported to date contained exclusively d- and p-block elements of the periodic table. We demonstrate that Mg, an s-block element, can be successfully introduced into tetrahedrite and study its influence on the thermoelectric properties.

Keywords: Synthetic tetrahedrite; Magnesium doping; Thermoelectric material.

Introduction

Materials with poor ability to conduct heat are attracting attention due to their potential use as thermal barriers or in thermoelectric modules for either electrical generation or cooling. [1, 2] In the latter area of research, several families of semiconductors have been identified over the last years, all of them demonstrating very low thermal conductivity values whose temperature dependence mimics that of amorphous alloys.

Among these materials are tetrahedrites with the following general chemical formula: $\text{Cu}_{10}(\text{Zn,Fe,Cu},\dots)_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$. [3, 4] Combined with semiconducting-like properties, their extremely low thermal conductivity results in a favourably high dimensionless thermoelectric figure of merit ZT defined as $ZT = S^2/(\rho\kappa)T$ where T is the absolute temperature, S the Seebeck coefficient, ρ the electrical resistivity and κ the total thermal conductivity, which is the sum of a lattice contribution κ_l and an electronic contribution κ_e . We investigate the influence of substitution of magnesium for copper on the thermoelectric (TE) properties.

Experiment

A series of three samples was synthesized by solid state route: $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $x = 0.5, 1.0, 1.5$. Stoichiometric amounts of pure elements (99.99 % for Cu and Mg, 99.999 % for Sb and S) were mixed under Ar atmosphere and sealed in evacuated quartz tubes. These were kept at 943 K for 12 hours. Resulting ingots were ground, cold pressed, annealed in sealed evacuated quartz tubes at 723 K for one week, and quenched.

Ground powders were sintered at 723 K using the SPS Dr. Sinter 515S apparatus. The obtained pellets were cut into pieces for further analyses: crystal structure and phase purity were checked by powder X-ray diffraction (XRD; Bruker D8 Advance, Cu $K_{\alpha 1}$), chemical composition was analysed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX; FEI Quanta 650 FEG), measurements of the Seebeck coefficient and electrical resistivity were performed simultaneously between 300 and 700 K with the four-point method using a ZEM-3 (Ulvac-Riko) apparatus. The thermal diffusivity α was determined with a laser flash Netzsch LFA 427 equipment. Thermal conductivity κ was calculated from the relation $\kappa = \alpha c_p D$, where c_p is the specific heat (calculated using the Dulong-Petit relation) and D is the density.

Results and Discussion

Chemical mapping showed that the synthesis of $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $x = 0.5, 1.0, 1.5$, was successful. According to EDX, magnesium was indeed present in the tetrahedrite phase which constituted the majority of all the samples. Its amount was approximately one half of the nominal x value. The other half was present in electrically insulating MgS precipitates. XRD analysis confirmed that the major phase was tetrahedrite and revealed the presence of a secondary phase Cu_3SbS_4 whose content was below 5 wt%. The annealed samples showed a gradual shift of the diffraction peaks which confirmed successful substitution of Cu by Mg, judging by the increasing unit cell size.

The thermoelectric properties are shown in Figures 1 and 2. The observed behaviour is consistent with other substitutions on the Cu site: Mg^{2+} fills the valence band holes and this reduction of free carriers results in increased electrical resistivity, larger values of the Seebeck coefficient, and decreased thermal conductivity mainly by reducing its electronic part. The magnitude of this effect is comparable with other substituents [1, 5] and supports the fact that only a part of the Mg atoms is inside tetrahedrite. Magnesium substitution leads to slight deterioration of ZT when compared to unsubstituted tetrahedrite although at higher temperatures, the difference is within experimental error. Peak value 0.55 at 673 K was obtained for the $x = 0.5$ and $x = 1$ samples.

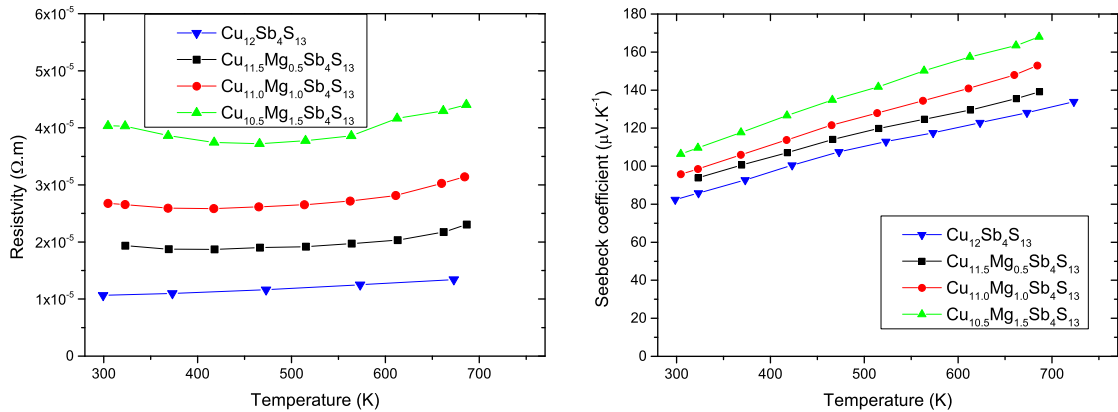


Figure 1: Temperature dependence of the electrical resistivity and Seebeck coefficient.

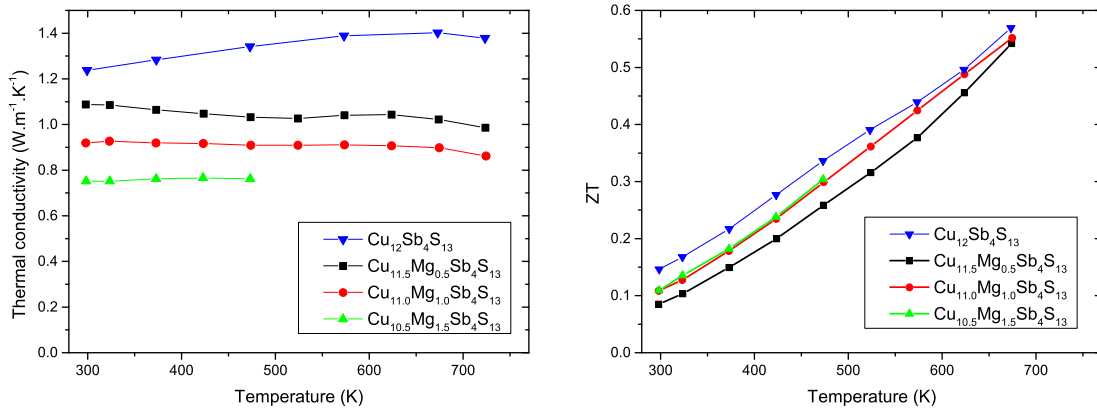


Figure 2: Temperature dependence of the thermal conductivity and the figure of merit ZT .

Conclusions

We successfully synthesized a series of tetrahedrite samples with different levels of Mg substitution on the Cu site. To our best knowledge, this is the first report of an s-block element in tetrahedrite. As for other polyvalent atoms, Mg fills the valence band holes, increasing electrical resistivity and Seebeck coefficient and reducing thermal conductivity. The overall impact on ZT is low, the value 0.55 at 670 K is comparable to pure Cu₁₂Sb₄S₁₃.

References

- [1] R. Chetty, et al. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *J Mater Chem C* **3**: 12364-12378, 2015. doi:10.1039/c5tc02537k
- [2] X. Lu, et al. Tetrahedrites: Earth-Abundant Thermoelectric Materials with Intrinsically Low Thermal Conductivity. In *Materials Aspect of Thermoelectricity*, chap. 16. CRC Press, Boca Raton, 2016. doi:10.1201/9781315197029-17
- [3] K. Suekuni, et al. Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites Cu₁₀Tr₂Sb₄S₁₃ with Low Thermal Conductivity. *Appl Phys Express* **5**: 051201, 2012. doi:10.1143/APEX.5.051201
- [4] N. E. Johnson, et al. Compositional trends in tetrahedrite. *Can Mineral* **24**: 385-397, 1986.
- [5] Y. Kosaka, et al. Effects of Ge and Sn substitution on the metal–semiconductor transition and thermoelectric properties of Cu₁₂Sb₄S₁₃ tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys* **19**: 8874-8879, 2017. doi:10.1039/c7cp00351j

Acknowledgement

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

Studium intermartensitické transformace v Ni-Mn-Ga pomocí neutronové difrakce

Petr Veřtát¹, 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
vertapet@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Pomocí neutronové difrakce jsme studovali intermartensitickou transformaci monokrystalu slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$ patřící mezi materiály s jevem magnetické tvarové paměti. Důležitým krokem při daném studiu je měření jednorozměrných q -skenů ve směru modulace martensitu. Příspěvek diskutuje vhodnost užití této metody při studiu slitin Ni-Mn-Ga a na základě naměřených dat demonstruje typické projevy transformace z 5M do 7M martensitu.

Klíčová slova: Jev magnetické tvarové paměti; Ni-Mn-Ga; Mikrostruktura; Neutronová difrakce; Rentgenová difrakce.

Úvod

Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí patří mezi aplikačně zajímavé funkční materiály využívané pro konstrukce aktuátorů, magnetoelastických senzorů či magnetokalorické aplikace. Archetypem takovéto slitiny je Ni-Mn-Ga známé svou až 12% deformací indukovanou magnetickým polem $< 1 \text{ T}$ [1]. Ze strukturního hlediska je slitina Ni-Mn-Ga velmi rozmanitá: z kubického *austenitu* přechází při známé *martensitické transformaci* [2] do *martensitu* s nižší symetrií (tetragonální, ortorombickou či monoklinickou), přičemž možných druhů martensitu ve slitinách Ni-Mn-Ga rozeznáváme hned několik: nedomulovaný, 7M, 5M, teoreticky též například 4O. [3,4] K tomuto přibyla teprve nedávno objevená nanozdvojitěná verze 5M martensitu s extrémně nízkou energií hranice dvojčatění. [5,6] Z důvodu rozdílných magnetoelastických a magnetokalorických odezev různých typů martensitu představuje důkladné studium struktury a mikrostruktury jednotlivých druhů martensitu potřebný předpoklad pro jejich využití.

Základ zmíněného studia představují metody strukturní difraktometrie. Přes značné množství rentgenových difrakčních experimentů provedených na slitinách Ni-Mn-Ga o různé kompozici existuje pouze malé množství dosud provedených experimentů neutronových, zřejmě kvůli jejich časové náročnosti či těžší interpretovatelnosti naměřených dat z důvodu obvykle nižšího rozlišení. Oproti rentgenové difrakci, kde hloubka vniku záření představuje maximálně jednotky μm , skýtá neutronový experiment značnou výhodu – možnost prozkoumat několikanásobně větší objem látky z důvodu vysoké hloubky vniku tepelných neutronů (jednotky cm). V našem případě tak dokážeme najednou prosvítit prakticky celý vzorek, jedná se tak o skvělou příležitost prozkoumat z rentgenových experimentů známé efekty ve větším objemu vzorku.

Experiment

Zkoumali jsme monokrystal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$ vypěstovaný modifikovanou Bridgemanovou metodou. Vzorek ve tvaru kvádříku o rozměrech přibližně $15 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ byl rovnoběžně s rovinou $\{100\}$ vyříznut z ingotu a jeho povrch upraven mechanickým leštěním a elektroleštěním.

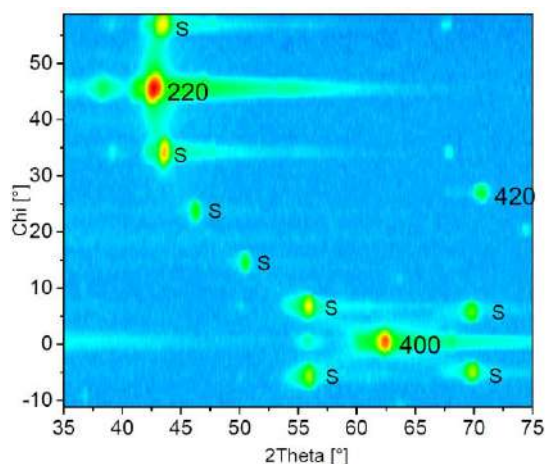
Rentgenové difrakční experimenty byly prováděny na difraktometrech PANalytical X'Pert PRO s Co anodou ($\lambda = 0.17890 \text{ nm}$), bodovým ohniskem a divergenční geometrií a PANalytical Empyrean s vysokým rozlišením, vybaveným hybridním monochromátorem a 2D citlivým detektorem PIXcel3D-Medipix3.

Neutronový experiment byl proveden na čtyřkruhovém difraktometru D9 v ILL Grenoble vybaveném 2D detektorem (32×32 pixelů, velikost pixelu $2 \times 2 \text{ mm}^2$, odpovídá $0.25^\circ \times 0.25^\circ$). Na rozdíl od námi užitých rtg. difraktometrů se tedy v případě neutronového experimentu jedná o rozlišení poměrně nízké. Užitá vlnová délka záření činila 0.08377 nm . [7]

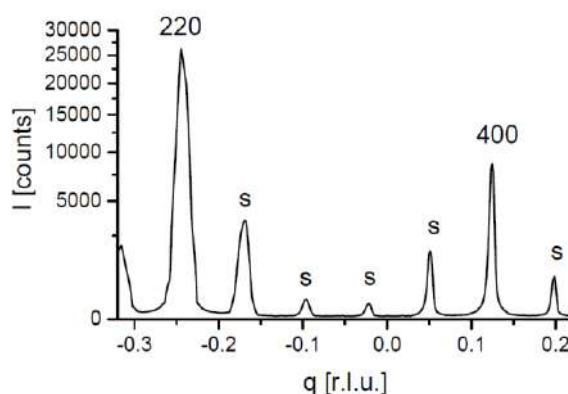
Pro zpracování a zobrazení difrakčních dat byly použity programy Lamp, Origin a Epitaxy.

Výsledky a diskuse

V případě studia struktury a mikrostruktury slitin Ni-Mn-Ga při známé orientaci vzorku je nanejvýš účelné měření q-skenů, tj. jednorozměrných řezů recipročným prostorem. Modulovaná struktura Ni-Mn-Ga se projevuje přítomností modulačních satelitů ve směru (110) (a rovněž (1-10) z důvodu modulačního dvojčatění). Informace o satelitních reflexích tedy postačuje k určení fáze látky při studiu martensitické transformace či transformací intermartensitických. Nespornou výhodou automatického proměřování q-skenů je řádově nižší časová náročnost nežli v případě běžných měření kompletních 2D recipročných map: zatímco měření dvourozměrné recipročné mapy (obrázek 1a) zabere přibližně 4 hodiny, odpovídající q-sken s analogickou informací (obrázek 1b) je možné proměřit za cca 20 minut. V obou případech pozorujeme přítomnost čtyř satelitních píků mezi reflexemi 220 a 400 typickou pro 5M modulovaný martensit.



Obrázek 1a: Část 2D 2θ - χ mapy vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$ v přístrojových souřadnicích.

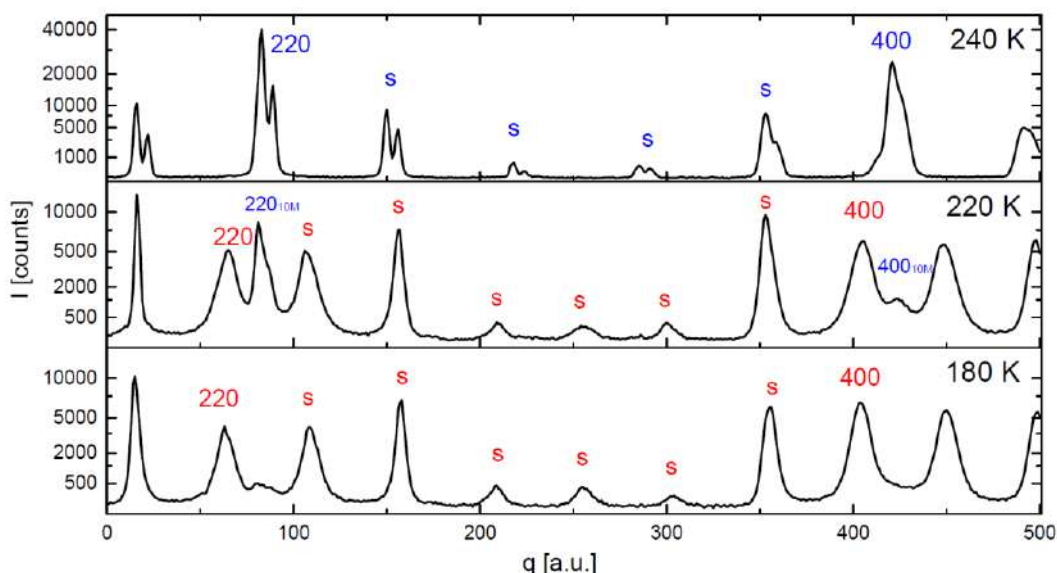


Obrázek 1b: Odpovídající q-sken.

V případě neutronového měření, kde je tok částic podstatně nižší než v případě obvyklého laboratorního rentgenového difraktometru, se pak při měření jednoho q-skenů v rozsahu odpovídajícímu obrázku 1b dostáváme na dobu měření cca 3,5 hodiny. Chceme-li tedy studovat

chování vzorku za různých teplot, ztrácí myšlenka měření plných vícerozměrných map praktickou realizovatelnost.

Měření vybraných q-skenů představovalo stěžejní část našeho difrakčního studia intermartensitické transformace vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$. [7] Před začátkem měření byl vzorek stlačen podél jeho nejdelší hrany k docílení stavu s přítomností pouze jedné varianty martensitu. Byla ověřena známá orientace vzorku a doměřena přesná orientační UB matice. Poté již byly automaticky proměřovány kýžené q-skeny při chlazení v rozsahu 300 K – 140 K. Stěžejní část měření zobrazuje obrázek 2.



Obrázek 2: Intermartensitická transformace vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$ při chlazení. Do teploty 240 K je vzorek v 5M martensitu, který mezi 240 K a 220 K přechází do 7M martensitu. Při této teplotě lze stále vidět menší reziduum 5M. Kolem 180 K dochází ke stabilizaci a fáze 5M se ve vzorku již prakticky nevyskytuje.

Z měření je patrné, že k intermartensitické transformaci z 5M do 7M martensitu dochází mezi 240 K a 220 K, kdy namísto čtyř satelitních reflexí typických pro 5M martensit detekujeme již reflexí šest. Při teplotě 220 K lze však v záznamu stále ještě nalézt stopy 5M fáze, v níž zřejmě zůstala menšinová část vzorku. Při teplotě 180 K již píky 5M martensitu prakticky vymizely a celý vzorek přešel do 7M martensitu. Jelikož jsme schopni pozorovat 5M i 7M fázi při užití stejné orientační UB matice, lze v rámci naší přesnosti soudit, že orientace obou fází je přibližně stejná.

Diskutabilním je zajímavý vzhled reflexí v případě 5M martensitu, kdy místo jednoho píku vidíme píky dva. Tento jev je patrně způsoben zdvojitou mikrostrukturou, kdy se z důvodu přítomnosti více variant martensitu chovají tyto jako vícero zrn. Pro detailnější rozbor tohoto fenoménu však bohužel již narážíme na limitaci nízkým rozlišením užitého neutronového difraktometru.

Závěr

Nastínilí jsme metodiku studia struktury slitin s jevem magnetické tvarové paměti pomocí rentgenové a neutronové difrakce, zejména měření jednorozměrných q-skenů ve směrech modulace pro rozlišení jednotlivých druhů martensitu. Metodu jsme demonstrovali na studiu přechodu z 5M do 7M martensitu vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,8}\text{Ga}_{22,2}$. K tomuto dochází při chlazení mezi 240 K a 220 K, jak je patrné na základě změny počtu modulačních satelitů.

Reference

- [1] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite, *Applied Physics Letters* **102**: 021902, 2013.
- [2] P. Veřtát, J. Drahokoupil, O. Perevertov, O. Heczko. Phase transformation in a multiferroic Ni-Mn-Ga single crystal. *Phase Transitions* **89**: 752–760, 2016.
- [3] 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 US, pp. 399–439, 2009.
- [4] M. Zelený, L. Straka, O. Sozinov, O. Heczko. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **94**: 224108, 2016.
- [5] L. Straka, J. Drahokoupil, P. Veřtát, J. Kopeček, M. Zelený, H. Seiner, O. Heczko. Orthorhombic intermediate phase originating from{110} nanotwinning in Ni_{50.0}Mn_{28.7}Ga_{21.3} modulated martensite. *Acta Mat.* **132**: 335–344, 2017.
- [6] L. Straka, J. Drahokoupil, P. Veřtát, M. Zelený, J. Kopeček, A. Sozinov, O. Heczko. Low temperature a/b nanotwins in Ni₅₀Mn_{25+x}Ga_{25-x} Heusler Alloys, *Scientific Reports* **8**: 11943, 2018.
- [7] M. Klicpera, O. R. Fabelo Rosa, O. Heczko, L. Straka, P. Veřtát. Intermartensitic transformations and search for the ground state in Ni-Mn-Ga single crystals exhibiting the magnetic shape memory effect. Institut Laue-Langevin (ILL) doi:10.5291/ILL-DATA.5-41-950, 2018.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS16/245/OHK4/3T/14 a grantem 16-00043S České grantové agentury. Autoři děkují O. R.
Fabelo Rosovi za asistenci při provádění experimentů.

Effects of tensile strain on the microstructure of Laser Additive Manufactured H13 Tool Steel

Karel Trojan¹, Václav Ocelík², Jiří Čapek¹, Jaroslav Čech³, Nikolaj Ganev¹

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

²Department of Applied Physics, Zernike Institute for Advanced Materials, Faculty of Science and Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands

³CTU in Prague, Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Trojanova 13, 120 00 Prague 2, Czech Republic

Karel.Trojan@fjfi.cvut.cz

Abstract

The aim of this contribution is to describe the microstructure of laser cladded H13 tool steel. In-situ tensile testing experiments were performed to observe microstructural changes during deformation of laser cladded samples. Scanning electron microscope with tensile stage was used and the microstructure changes were monitored using electron backscattering diffraction.

Key words: laser processing; cladding; tensile testing, microstructure; AISI H13 tool steel.

Introduction

Hot working tool steel AISI H13 is one of the most common die material used in metal and casting industries. Dies suffer damage due to wear and thermo-dynamic stresses during their lifetime [1]. Therefore, various methods have been developed for their repair, which is cheaper than manufacturing new ones. A great benefit of laser cladding in this field is a high productivity with minimal influence due to low heat input on surrounding material by thermal stresses. This may result in a deformation of the die or deterioration of the material properties due to tempering [2]. Therefore, the aim of this contribution is to describe the effects of deformation on the microstructure of laser cladded AISI H13 tool steel using orientation imaging microscopy (OIM) based on electron backscatter diffraction (EBSD). During the laser cladding, rapid cooling and thus the formation of brittle martensitic microstructure could occur [3]. Hence, it is important to study material properties of the cladded material and the effect of tensile strain on the microstructure which subsequently influences the properties of the newly created part of dies.

Experiment

Laser cladding was carried using a *IPG 3kW Yt:YAG* fiber laser. Laser power density of 114 J/mm² was applied to form two volumes with the length of 50 mm, width of 40 mm and 30 mm and height of 10 mm above the substrate made from AISI H11 tool steel, see Figure 1. The powder of the AISI H13 tool steel was used with an average particles diameter of 94 ± 24 μm. From the cladded volumes, specimens for tensile tests with width of 1.6 mm in the narrowest area and thickness of 1.6 mm were cut using the EDM (Electric Discharge Machining), see Figure 1. This sample shape was used due to requirements of in-situ SEM tensile stage designed for EBSD experiment.

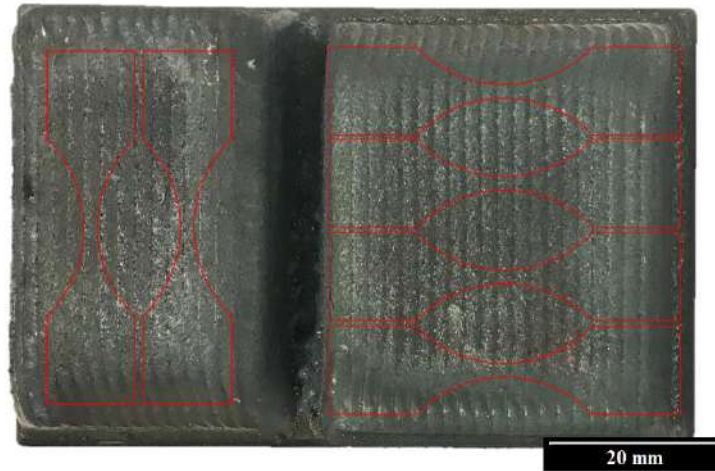


Figure 1: Laser cladded volumes with marked specimens for tensile testing.

The OIM data was collected using a *Lyra Tescan* scanning electron microscope equipped with a *TSL OIM system* based on *Hikari* camera. The accelerating voltage of 25 kV and 0.7 μm step size of scanning were used. A grain boundary is defined in the microstructure as a boundary between two neighbouring scanning points having crystallographic misorientation larger than 5° . All EBSD data were analysed with *TSL OIM Analysis 7.3.0* software and only data points with *Confidence index* higher than 0.1 were used. *Confidence index* is based on voting scheme during automated indexing of the diffraction pattern where it is counted as a ratio of votes for the best solution minus votes for the second best solution divided by total possible number of votes from the detected Kikuchi bands. Certain crystallographic orientation receives a vote when observed angles between the three bands are the same as table values of given crystal orientation. *Confidence index* 0.1 corresponds on a face-centred cubic material to approx. 90% probability of correct indexing.

The electron microscope was equipped with *Kammrath & Weiss Tensile/Compression 5 kN Module* stage. Sample elongation was obtained from jaw movement and the strain rate of 5 $\mu\text{m/s}$ was used.

Results and discussion

For the tensile test, a sample cut out perpendicular to the cladding direction was used. The average hardness along the horizontal axis was $471 \pm 15 \text{ HV}_{1.0}$, which corresponds to cooling rate 0.1 $^\circ\text{C/s}$ or tempering to more than 600 $^\circ\text{C}$ for this steel [4]. Reduced hardness in comparison with quenched condition (approx. 600 HV) was caused probably due to the cladding of successive layers.

Figure 2 shows stress-elongation curves for narrowest area of the specimen (neck) and area where EBSD maps were obtained. EBSD maps were always taken from the same area (1.3 mm from the final fracture) close to the horizontal axis at different elongations. The plastic deformation in this area after fracture was 1%. From the Figure 2, it could be deduced that the tensile strength of the cladded volume in perpendicular direction is 1500 MPa and the yield strength is 1300 MPa. These values correspond to the bulk values in material sheet of given hardness. The maximum stress in the area of EBSD map was 1330 MPa.

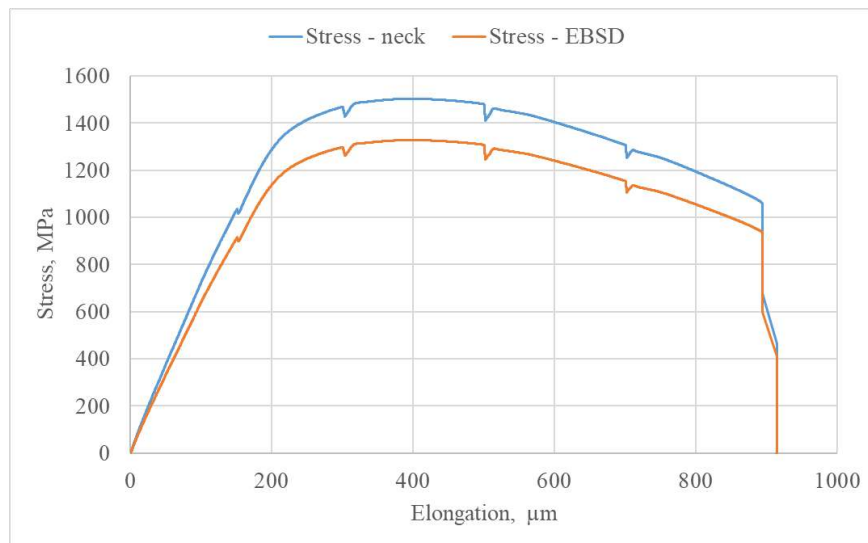


Figure 2: Stress-elongation curves for narrowest area (neck) and area where EBSD maps were obtained.

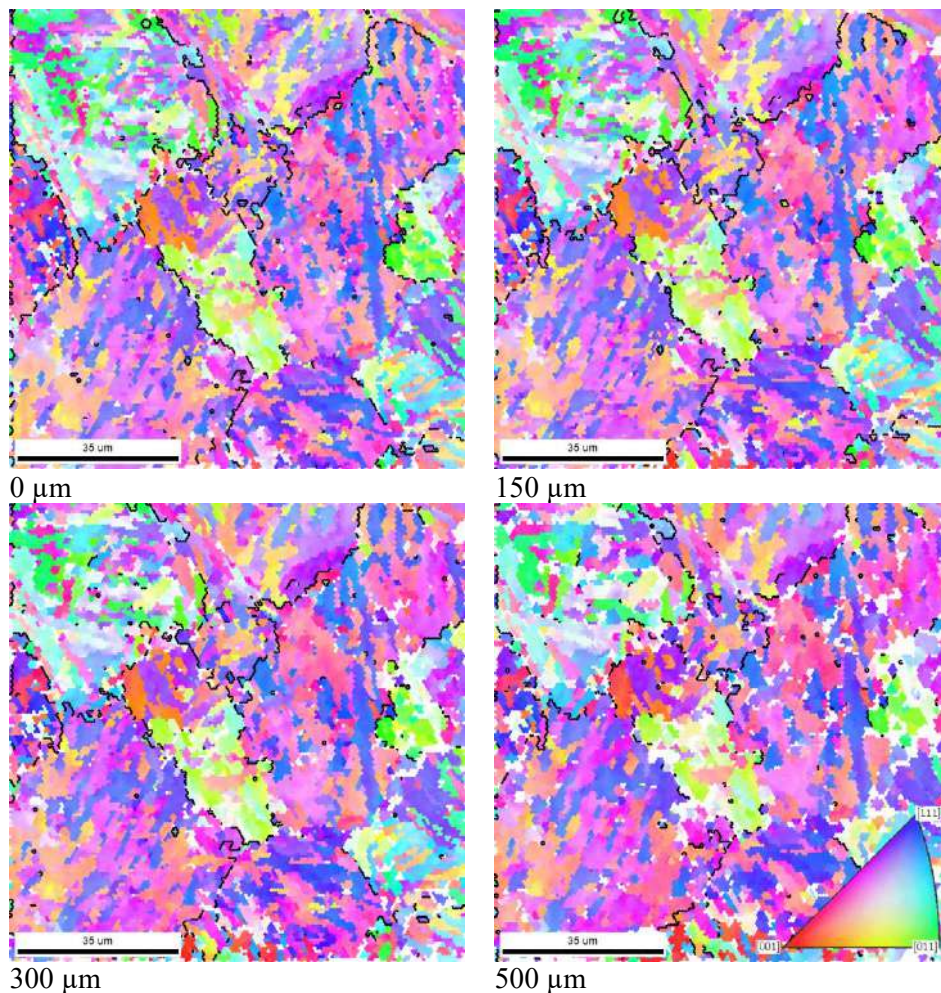


Figure 3: [001] IPFs corresponding to a certain elongation with highlighted grain boundaries misorientations between 21.2° and 47° .

[001] inverse pole figures of ferritic phase are shown in Figure 3, wherein individual colours correspond to the normal vectors of crystallographic planes that are parallel to the normal vector of the sample surface. H. Kitahara, et al. [5] showed that misorientation angles between the variants that satisfy the Kurdjumov-Sachs orientation relationship of phase transformation from face-centred cubic phase to body-centred cubic phase are up to 21.06° and then higher than 47.11° . Therefore, grain boundaries between 21.2° and 47° relate to the grain boundaries of the original austenitic grains which were formed during cooling of the melt. The original austenite grains with a characteristic size of 20-50 μm were subsequently transformed into martensitic or bainite laths, see Figure 3. It has to be noted that EBSD technique is not able directly distinguish ferrite, bainite and martensite. Carbides of alloying elements were not observed using EBSD. In Figure 3, stress was applied with the direction of 10° from the horizontal direction clockwise. The figure shows the deformation and elongation of the individual grains in the direction of applied stress.

Conclusions

Laser deposition of the H13 tool steel showed a great application potential. It was shown, that tensile strength of the clad volume in perpendicular direction is 1500 MPa and the yield strength is 1300 MPa. Deformation and rotation of individual grains during tensile test was observed by EBSD. However, the research topic and primarily the main origin of elastic and plastic deformation has not yet been accurately described and understood, so further investigation will be needed.

References

- [1] R. G. Telasang, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Laser Clad and Post-cladding Tempered AISI H13 Tool Steel. *Metall. Mater. Trans. A*. **46A**: 2309–2321, 2015.
- [2] M. Vedani, et al. Problems in laser repair-welding a surface-treated tool steel, *Surf. Coat. Tech.* **201**: 4518–4525, 2007.
- [3] J. Chen, et al. On the development of microstructures and residual stresses during laser cladding and post-heat treatments, *J. Mater. Sci.* **47**(2): 779-792, 2012.
- [4] G. Roberts, et al. Tool Steels. *Materials Park: A S M International*, 1998.
- [5] H. Kitahara, et al. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel, *Acta. Mater.* **54**: 1279-1288, 2006.

Acknowledgement

Measurements were supported by University of Groningen. This work was supported by the Grant Agency of CTU in Prague grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Surface residual stress distribution in laser welded steel plates for high pressure vessels

Aleš Vlk¹, Karel Trojan¹, Jiří Čapek¹, Jakub Němeček¹, Nikolaj Ganev¹

¹Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague
vlkaes2@fjfi.cvut.cz

Abstract

The aim of our work was to study the distribution of surface residual stresses arising from laser welding process in P355NL1 steel by using X-ray diffraction method. Here we present comparison of the surface residual stresses of annealed for stress relaxation and non-annealed plates. This comparison indicates that the residual stress (RS) state of the material before welding does not significantly affects the RS state in the weld. On the other hand, the heat affected zone is wider for non-annealed plates. This difference varies from approximately 3 to 10 mm.

Keywords: Laser welding; residual stresses; X-ray diffraction; P355NL1 steel.

Introduction

With a development of more powerful lasers, new industrial applications are being evolved. One of them is usage of lasers for welding.

The laser welding technology belongs between the most up-to-date methods used for connecting two components. Currently, use of this technology is spread in many different branches of industries and new possibilities of applications of this technology are still being studied. Benefits of this technology compared to classical methods are primarily: smaller heat affected zone (HAZ) of welded parts, a high accuracy, a quality and a reproducibility of the weld, and last but not least a higher productivity resulting in a lower costs [1, 2].

According to the power density contained within the focus point, two welding modes are distinguished: a conduction and a penetration/keyhole mode. The conduction mode is performed at a lower power density around 0.5 MW/cm². The weld is shallow and wide. The power of the laser is distributed into the material only by heat conduction. The power density used in penetration mode is higher than 1 MW/cm². The depth and thin shape of the weld are mainly caused by evaporation of the material, which is being welded. The vapor and plasma originated from the material heating are enabling the laser beam to penetrate in to the greater depth. The transition between these two modes is not sharp and well defined [3, 4, 5].

The main advantage of the penetration mode is the depth of the weld resulting in possibility of welding thicker components. If the sufficiently powerful laser is not available, the required depth of the weld can be achieved by separating of components from each other at a distance in order of few tenths of a millimetre.

With deployment of a new technology into the industrial production a lot of properties of the process and the final product must be examined. For the welds performed for high pressure vessels, the strength of the weld is crucial. The strength and lifetime of the weld is highly affected by the residual stress (RS) state. X-ray diffraction (XRD) method is

well-established method for a determination of RS in the thin surface layer. It is based on a measurement of changes of the interplanar lattice spacing caused by residual stresses. In case of studies of RS, the tremendous advantage of the X-ray diffraction is its non-destructibility.

Experiment

For presented measurements, annealed and non-annealed samples made of P355NL1 steel were prepared. Annealing for stress relaxation was performed by heating up to 560 °C in an inert gas atmosphere for one hour. Cooling down to a temperature of 350 °C was performed in the inert gas atmosphere. Cooling from 350 °C to room a temperature was performed on air. Annealed and non-annealed sheets each of dimensions (150 × 300 × 8) mm, or (150 × 300 × 10) mm were subsequently welded by a diode laser using power density 0.4 MW/cm². To obtain sufficiently deep weld, the sheets were separated by a 0.3 mm wide gap and welded from both sides. XRD measurements were performed by PROTO iXRD COMBO and PANanalytical X'Pert PRO MPD diffractometers. The RS state was determined from position of {211} diffraction line of α -Fe measured using CrK_{α} radiation. The diffraction measurements were performed in three lines perpendicular to the weld in the beginning (line S), middle (line M) and end (line F) of the weld on both sides of the plate (up/down).

Results and Discussion

The comparison of the surface RS state of annealed and non-annealed samples of thickness 8 and 10 mm for longitudinal and transversal direction are depicted in Figure 1 and Figure 2. These results of XRD analysis show that the HAZ is wider for non-annealed samples. The difference is in order of few millimetres and varies from approximately 3 to 10 mm. The basic shape of the distribution is for all samples almost identical given by the origin of RS during the welding process [6]. The weld itself is not significantly affected by the RS state of the material before welding.

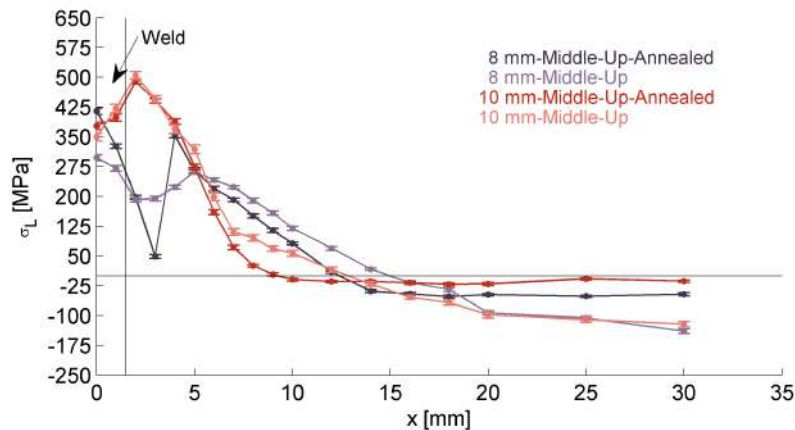


Figure 1: Comparison of surface RS distribution in longitudinal (parallel to the weld) direction in annealed and non-annealed plates. Arrows are showing the approximate end of the HAZ.

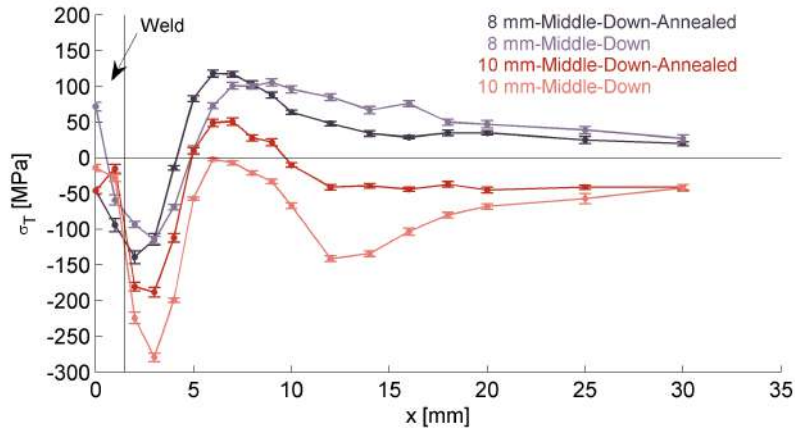


Figure 2: Comparison of surface RS distribution in transversal (perpendicular to the weld) direction in annealed and non-annealed plates. Arrows are showing the approximate end of the HAZ.

Conclusions

The obtained surface RS distributions show the difference between the width of the HAZ of annealed and non-annealed samples. The width of the HAZ for non-annealed samples is greater in order of millimetres. The weld itself is not affected by the RS state of the material before welding.

References

- [1] LASCAM systems s.r.o. Lasery pro svařování. [12. 9. 2018], <http://www.lascam.cz/lasery-pro-svarovani/>.
- [2] Laserové Systémy LaserTherm. Lasery pro průmyslové technologie. [12. 9. 2018], <http://www.lasertherm.cz/sluzby/laserove-svarovani/>.
- [3] S. Katayama. *Introduction: fundamentals of laser welding*. In *Handbook of Laser Welding Technologies*, pages 3-16. Elsevier, 2013.
- [4] Amada Miyachi America, Inc. Laser Welding Fundamentals. [12. 9. 2018], http://www.amadamiyachi.com/servlet/servlet.FileDownload?retURL=%2Fapex%2Feducationalresources_articles&file=01580000001Jz8A.
- [5] Ch. Hui-Ch, B. Guijun, S. Chen-Nan. *High Energy Beam Welding Processes in Manufacturing*, pages 617-639. Springer London, London, 2015.
- [6] T. Nitschke-Pagel, K. Dilger. Sources and consequences of residual stresses due to welding. *Materials Science Forum* **783**: 2777-2785. Trans Tech Publ, 2014.

Acknowledgement

Measurements were supported by the project TH02010664 of the Technology Agency of the Czech Republic. This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Ritz-Rayleigh based numerical calculation of elastic waves in anisotropic plates

Tomáš Grabec^{1,*}, Petr Sedlák², Hanuš Seiner²

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

²Institute of Thermomechanics, Czech Academy of Sciences

*tomas.grabec@fjfi.cvut.cz

Abstract

A method of guided-wave numerical calculation using the Ritz-Rayleigh approach is presented. This approach was already presented in use for characterization of surface acoustic waves in anisotropic materials, including anisotropic film-on-a-substrate systems. In this contribution, it is shown that the approach is suitable for an effective calculation of frequency dispersion of anisotropic plates. An interesting phenomenon of oscillations of frequency-dispersion curves of strongly anisotropic materials, such as Ni–Mn–Ga alloy, is described.

Keywords: Guided elastic waves; Laser-ultrasonics; Ritz-Rayleigh approach

Introduction

Plate elastic waves were first studied by Lamb in 1917 [1], who analyzed their character in free isotropic plates. The spectrum was divided into three families of modes: shear horizontal waves (SH), and symmetric (dilatational) and antisymmetric (flexural) waves, called together as Lamb modes. The plane of symmetry (or antisymmetry) regarded in the name is the middle plane of the plate. The frequency dispersion of Lamb modes in anisotropic plates was investigated by Solie and Auld [2]. They showed that the velocity of the fundamental modes S_0 and A_0 asymptotically limits to the velocity of Rayleigh wave, but may do so in an oscillatory manner, rather than monotonically (as in the isotropic plate). In an arbitrary direction of propagation, the SH-mode curves are also coupled with the Lamb modes; hence, only a set of fully-coupled symmetric and antisymmetric modes remain. With the angle of propagation only slightly off a symmetry plane, the set of frequency-dispersion curves look very similar to that of the symmetry direction, but with the modes fully coupled, the consequences arising from that occur: mainly, the curves of the same family cannot cross each other, but they repel, while at the same time exchanging their nature [3].

However, a calculation of guided-wave propagation turns into a cumbersome task when a higher-level anisotropy is considered. The analytical models lead to a set of equations which must be solved numerically. The Ritz–Rayleigh approach offers a way of a fast calculation of the velocity of guided waves, propagating in an arbitrary direction through a medium of any symmetry class (Stoklasová et al. [4]). In this paper, the use of the Ritz–Rayleigh approach in the case of plate-waves is described. It is shown that the approach is a suitable tool for the calculation of frequency dispersion of Lamb modes. The approach also offers a possibility to track individual modes in the calculation of dispersion. Furthermore, it allows calculating not only the corresponding phase velocity but also the group velocity of the waves.

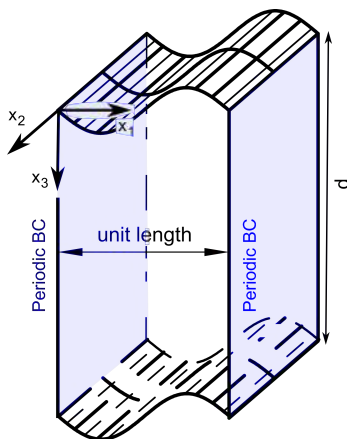


Figure 1: Computational domain designed for plate-wave calculations, with appropriate boundary conditions

Ritz–Rayleigh approach for plate waves

The idea of the use of Ritz–Rayleigh approach for plate-wave calculations is based on the fact that the propagation of guided waves can be simulated as a resonance of a body with appropriate constraints and boundary conditions. The frequencies of such resonances can be found using Hamilton’s principle, i.e., by locating the stationary points of the Lagrangian energy of a vibrating body [4]. For the case of plate waves, the resonating body – i.e., the computational domain, is depicted in Fig 1. Waves are considered homogeneous in the direction x_2 ; hence, the case is restricted to plane waves. The length of the domain (dimension in x_1 direction) is taken equal to one, and a periodic condition on both side planes is employed to ensure the harmonic solution with unit wavelength. The real wavelength is given by the ratio of the length and height d of the domain.

The problem is linearized by means of discretization of the displacement field into a functional basis. The basis chosen for plate-wave calculations is given as

$$u_i = \sum_{r=1, r \text{ odd}}^N \sqrt{2}\alpha_{ri} P_r \left(\frac{2x_3}{d} - 1 \right) \sin(2\pi x_1) + \sum_{s=0, s \text{ even}}^N \sqrt{2}\beta_{si} P_s \left(\frac{2x_3}{d} - 1 \right) \cos(2\pi x_1), \quad (1)$$

where $x_1 \in [0, 1]$, $x_3 \in [0, d]$, P_k is normalized Legendre polynomial of the k -th order, and α_{ki} , β_{ki} are coefficients of the approximation. After the substitution of the basis (1) into the Lagrangian energy (Λ) and integration, the stationary points can be found from the condition

$$0 = \nabla_{\alpha} \Lambda(\alpha) = (\omega^2 \mathbf{M} - \mathbf{K}) \alpha, \quad (2)$$

where α is a column vector created from coefficients α_{ki} and β_{ki} . Matrix \mathbf{M} is diagonal and matrix \mathbf{K} is symmetric and positive semi-definite [5]. The solution to this eigenvalue problem is limited by the constraints of the calculation domain. The periodic condition is automatically fulfilled by the form of the basis (1).

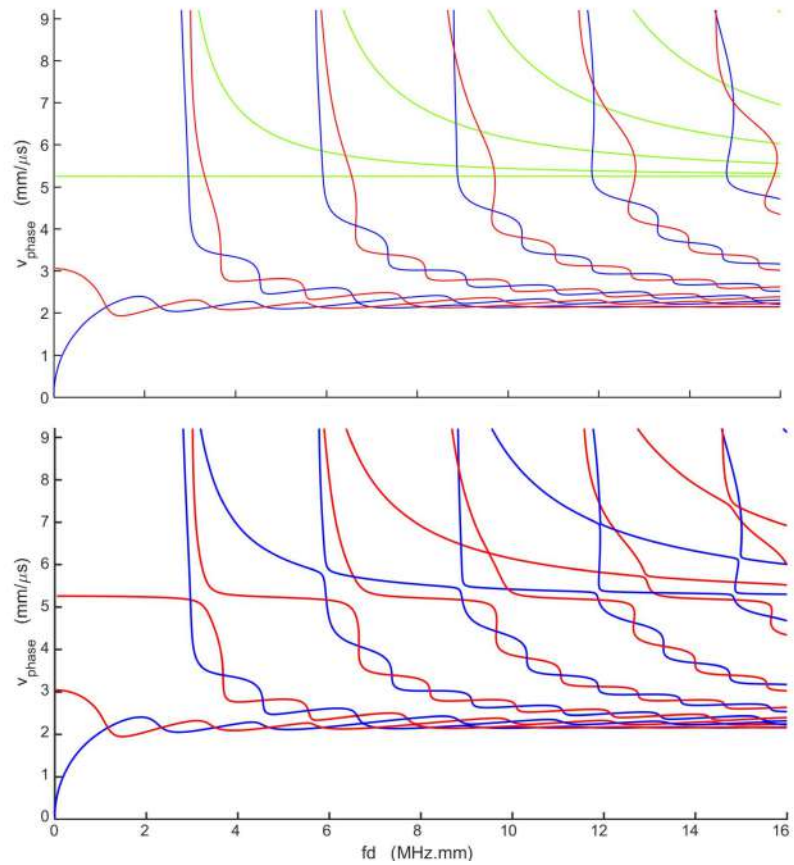


Figure 2: Calculated frequency dispersion of plate elastic waves in NiMnGa austenite, on (100) surface, in the direction [001] (top) and a direction slightly of [001] (bottom). The blue curves correspond to symmetric Lamb modes, red to antisymmetric Lamb modes, and green curves to shear horizontal waves.

Frequency dispersion of Ni–Mn–Ga

Ni–Mn–Ga alloy is well-known for its magnetic shape-memory properties. Among other unusual characteristics, it also exhibits a significant anisotropy in the austenite phase.¹ The resulting frequency dispersion calculated using the Ritz–Rayleigh approach is rather complex (Fig 2). It exhibits strong oscillations of mode curves starting when the velocity is lower than that of shear horizontal mode, and continuing all along their asymptotic approach to the velocity of Rayleigh wave.

Although this frequency dispersion is complicated, it completely agrees with the properties established by calculations of Li and Thompson [7], such as the constant crossing velocity of S_0 and A_0 modes at the velocity of the Rayleigh wave and the spacing between these crossing points.

In the bottom part of Fig 2, the frequency dispersion calculated slightly of the principal direction [001] is illustrated. In agreement with the statement of Solie and Auld [2], the shear horizontal modes are in this case coupled with the Lamb modes, creating only two families of waves (symmetric and antisymmetric), where the curves of the same type strictly repulse each other.

It can be thus assumed that the rules postulated by the earlier works based on analytical models also apply in cases of much stronger anisotropy than which occurred in the cases studied in the mentioned works. This agreement also proves the applicability of the Ritz–Rayleigh approach for calculation of plate waves.

References

- [1] H. Lamb. On Waves in an Elastic Plate. *Proc Lond Math Soc* **93**: 114–128, 1917.
- [2] L. P. Solie, B. A. Auld. Elastic waves in free anisotropic plates. *J Acoust Soc Am* **54**(1): 50–65, 1973.
- [3] H. Überall, B. Hosten, M. Dechamps, A. Gérard. Repulsion of phase-velocity dispersion curves and the nature of plate vibrations. *J Acoust Soc Am* **96**(2): 908–917, 1994.
- [4] P. Stoklasová, P. Sedlák, H. Seiner et al. Forward and inverse problems for surface acoustic waves in anisotropic media: a Ritz-Rayleigh method based approach. *Ultrasonics*. **56**: 381–389, 2015.
- [5] M. Landa, H. Seiner, P. Sedlák et al. Resonant ultrasound spectroscopy close to its applicability limits. *Ultrasonics* **56**: 381–389, 2015.
- [6] O. Heczko, H. Seiner, P. Stoklasová et al. Temperature dependence of elastic properties in austenite and martensite of Ni–Mn–Ga epitaxial films *Acta Materialia*, **145**: 298–305, 2018.
- [7] Y. Li, R. B. Thompson. Influence of anisotropy on the dispersion characteristics of guided ultrasonic plate modes. *J Acoust Soc Am* **87**(5): 1911–1931, 1990.

¹For the NiMnGa austenite, the approximative elastic constants are $c_{11} = 150$ GPa, $c_{12} = 130$ GPa, and $c_{44} = 110$ GPa [6]. The anisotropy factor is then $A = c_{44}/c' = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 11$.

Čas	17.9. (po)	18.9. (út)	19.9. (st)	20.9. (čt)	21.9. (pá)
7:30-9:00		Snídaně	Snídaně	Snídaně	Snídaně
9:00-9:20		Neugebauer	Kraus	Kouba	Trojan
9:20-9:40				Hájek	Vlk
9:40-9:45				Dragounová	Čapek
9:45-10:00		Stráník	Dráb	Levinský	Štefan
10:00-10:20			Focení	Veřtát	Grabec
10:20-10:30		Coffee break (10:30 - 10:45)	Burda	Oběd (10:40 – 12:40)	Slovo závěrem (Kalvoda)
10:30-10:40			Němec		Oběd (11:45 – 13:45)
10:40-10:45		Heczko			
10:45-11:00		Repčák			
11:00-11:30					
11:30-11:45					
11:45-11:50					
11:50-13:45					
13:45-13:50		Oběd (11:50 – 13:50)	Kalvoda	Volno	
13:50-14:00		Bouček			
14:00-14:10		Čech			
14:10-14:30		Lebeda	Richter		
14:30-14:50		Tesař			
14:50-15:10		Lajčinová			
15:10-15:15			Coffee break (15:15 – 15:30)		
15:15-15:30			Pfleger		
15:30-15:45		Coffee break (15:30 – 15:45)			
15:45-15:50	Zahájení (Kalvoda)	Sedlák			
15:50-16:10	Kolenko				
16:10-16:15	Švecová	Seiner			
16:15-16:30			Knížek		
16:30-16:50	Malý				
16:50-16:55	Celbová				
16:55-17:00		Zoubková			
17:00-17:10			Coffee break (17:00 – 17:15)		
17:10-17:15	Zajac		Hamrle		
17:15-17:50		Volno			
17:50-18:00	Volno				
19:00	Večeře	Večeře	Večeře	Večeře	

Chairmani:

	Veřtát		Kolenko		Trojan		Čech		Sedlák
	Kalvoda		Levinský		Dráb		Čapek		Hájek
	Hamrle		Dragounová						

Obsah

Thermal stability of FAD-dependent oxidoreductase CtAO from thermophilic fungus <i>Chaetomium thermophilum</i> (L. Švecová)	5
Paired refinement: Impact of reintegration and rescaling (M. Malý)	8
Studium organických ligandů klasickými simulačními metodami (L. Celbová)	11
Anizotropní magnetoelektrická vazba v EuTiO_3 (D. Repčák)	14
Struktura a mechanické vlastnosti slitiny FeAlSi připravené metodou slinování v plazmatu (V. Bouček)	18
Energy calculations dependence on the volume of SrTiO_3 using Perl script in Materials Studio and obtaining bulk modulus by fitting of Birch–Murnaghan equation of state (M. Lebeda)	22
Nanoindentace hybridních plazmových nástřiků $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (T. Tesař)	25
Štúdium vlastností oxidovaného povrchu (ZrO_2) Zr zliatin pokrytých anti-korozívní polykryštalickou diamantovou vrstvou (M. Lajčínová)	28
Thermomechanical study of the critical behaviour of $\text{NiFeGa}(\text{Co})$ single crystals (K. Zoubková)	32
Nonlocal nanoplasmonic resonance phenomena (M. Burda)	35
Příprava substrátu pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS) (K. Kouba)	38
Influence of Si doping in different layers on luminescence properties of In-GaN/GaN multiple quantum well structure (F. Hájek)	42
Influence of magnesium doping on thermoelectric properties of tetrahedrite (P. Levinský)	46
Studium intermartensitické transformace v Ni-Mn-Ga pomocí neutronové difrakce (P. Veřtát)	49
Effects of tensile strain on the microstructure of Laser Additive Manufactured H13 Tool Steel (K. Trojan)	53
Surface residual stress distribution in laser welded steel plates for high pressure vessels (A. Vlček)	57
Ritz-Rayleigh based numerical calculation of elastic waves in anisotropic plates (T. Grabec)	60

Editoři: K. Dragounová, T. Koubský, L. Kalvoda, J. Čapek, K. Trojan, P. Kolenko
Název díla: Sborník příspěvků 8. studentské vědecké konference fyziky pevných látek
a materiálů, Sedliště 2018
Vydalo České vysoké učení technické v Praze v roce 2018
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: Brandejsovo nám. 1219/1, 165 00 Praha. 66 stran, náklad 35 kusů.