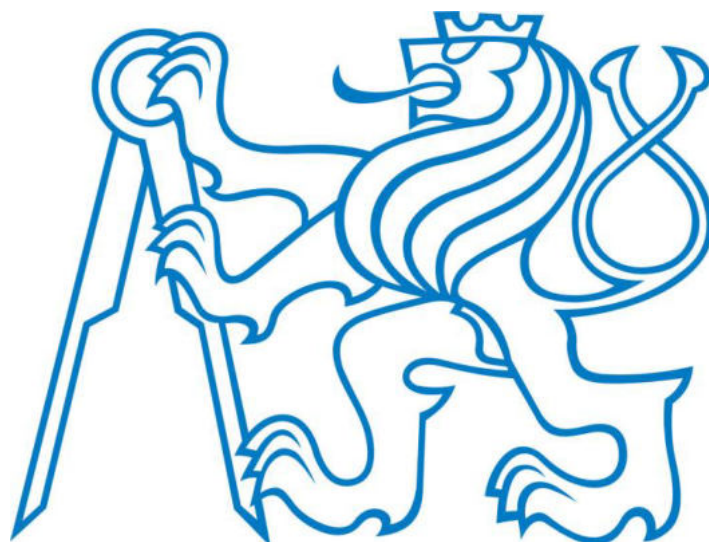


ISBN 978-80-01-06799-4

Děkujeme sponzorovi!



Vážený a milý čtenáři

S roční odmlkou se ti opět dostává do ruky sborník studentských příspěvků, které zazněly na Studentské vědecké konferenci fyziky pevných látek, v pořadí již deváté, která se konala 6. – 9. října 2020 pod pořadatelskou záštitou Katedry inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení v Praze, finančně podpřenou Studentským grantovým systémem ČVUT.

Místo konání konference bylo v důsledku protiepidemických opatření přesunuto z původně plánovaného pohostinného prostředí penzionu Zahrádka v Sedlišti u Nepomuku do virtuálního přednáškového sálu programu MS Teams. Přes určité obavy z této nekontaktní formy mohu myslím za sebe i ostatní členy organizačního výboru konstatovat, že tato vynucená změna neměla žádný pozorovatelný negativní dopad na kvalitu přednesených příspěvků, i když pochopitelně omezila nenahraditelnou společenskou stránku akce a v několika případech se patrně stala i příčinou odhlášení původně plánovaného příspěvku.

Rozsahem diskutované tematiky pokračovala konference v trendu předchozích let - rozšiřovat tematický záběr o mezní/interdisciplinární témata, ve kterých se prolínají přístupy fyziky pevných látek s naukou o materiálech, optikou, plasmonikou, nanovědou, fyzikální elektronikou, fyzikou biomakromolekul či kvantovými technologiemi.

Na konferenci bylo presentováno celkem 34 příspěvků, z toho 23 studentských a 11 lektorských, přednesených zvanými hosty. Osmnáct studentských příspěvků, které byly v termínu podány a vyhověly požadavkům recenzním řízením, tvoří odborný obsah tohoto sborníku, jehož studium ti čtenáři vřele doporučuji.

Jako každoročně končím úvodní slovo poděkováním. Děkuji svým kolegům z organizačního výboru – tajemnici Katce Aubrechtové, Martinu Drábovi, Petrovi Kolenkovi, Kubovi Skočdopolemu a Petrovi Sedlákově – za výbornou spolupráci, jejímž výsledkem byl hladký průběh konference i za panujících omezení. Všem lektorům děkuji za jejich kvalitní příspěvky, nové odborné podněty a čas, který přípravě svých prezentací věnovali. A nakonec to nejdůležitější - děkuji všem studentům za to, že se nenechali odradit virtuální formou konference a představili pečlivě připravené příspěvky s výsledky své tvůrčí práce. Podali tak jasný důkaz o svém badatelském entusiasmu!

SVK FPL 9 je úspěšně za námi, ať žije jubilejní SVK FPL 10! :)

Za kolektiv organizátorů

Ladislav Kalvoda, vedoucí KIPL FJFI ČVUT v Praze



## Obsah

Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition <b>(Š. Nekvinda)</b> .....	7
Growing a single crystal of MSM alloy at FZU <b>(V. Kopecký)</b> .....	13
Application of Machine Learning for Crystal Growth Optimization <b>(F. Hájek)</b> .....	18
Luminescence barevných center v tenkých diamantových vrstvách <b>(L. Barborková)</b> .....	23
Role of Urbach Energy in Photovoltaics <b>(A. Vlk)</b> .....	28
Search for nonlinear THz transmission in a multiferroic Z-hexaferrite <b>(J. Vít)</b> .....	33
Study of the real structure and hardness of the laser-cladded H13 tool steel <b>(K. Trojan)</b> .....	39
Návrh algoritmů pro automatickou klasifikaci lomů v ocelích <b>(K. Jiroušková)</b> .....	43
Resonant ultrasound characterization of spark plasma sintered composites <b>(M. Koller)</b> .....	49
Vliv přítomnosti miniaturních splatek na mechanické vlastnosti hybridních plazmových nástřiků <b>(J. Dudík)</b> .....	54
A resonant ultrasound spectroscopy study of phase transitions in finely grained beta-Ti alloys <b>(J. Olejňák)</b> .....	60
Charakteristika lokálních elastických vlastností pomocí skenovací akustické mikroskopie <b>(J. Kušnír)</b> .....	67
Advanced diffraction profile fitting in FitExc <b>(P. Veřtát)</b> .....	74
Suitable Choice of Exchange-Correlation Functional for Optimization of Interatomic Potential on the Nitrogen Ion Implantation into $\alpha$ -titanium Matrix <b>(M. Lebeda)</b> .....	78

Role of FFT grid in paired refinement <b>(M. Malý)</b> .....	<b>83</b>
X-ray diffraction analysis of flavin-dependent oxidase from thermophilic fungus <i>Chaetomium thermophilum</i> <b>(A. Kravic)</b> .....	<b>87</b>
Krystalografický screening fragmentů: Lokalizace vazebných míst a predikce substrátové specifity proteinu neznámé funkce <b>(L. Švecová)</b> .....	<b>91</b>
Application of quantum simulations for characterizing the stability of organic extraction ligands <b>(J. Luštinec)</b> .....	<b>95</b>

# Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition

Štěpán Nekvinda<sup>1</sup>, Jakub Skočdopole<sup>1</sup>

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

## Abstrakt

Metodou Ionized Jet Deposition bylo připraveno dvanáct tenkých vrstev. Terčem, ze kterého probíhalo nanášení, byla slitina s vysokou entropií HfNbTaTiZr. Provedli jsme analýzu mikrostruktury nanesených tenkých vrstev pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, energiově - disperzního spektroskopu a rentgenovou difrakcí. Bylo zjištěno, že vrstvy vznikající za nižšího urychlovacího napětí jsou homogennější a velikost nehomogenit je řádově menší než na vrstvách vzniklých za vyššího napětí. Všechny vrstvy mají homogenní procentuální zastoupení prvků a nanesené vrstvy krystalizují ve stejných strukturách. Popsali jsme charakter vzniklých nehomogenit a důvod jejich vzniku.

**Klíčová slova:** Tenké vrstvy; Vysokoentropické slitiny; HfNbTaTiZr; IJD

## Úvod

Tenkými vrstvami rozumíme vrstvy o tloušťce od několika nanometrů do desítek mikrometrů, které jsou vytvořené na základním materiálu (substrátu). Používají k povrchovým úpravám různých substrátů. Možnosti uplatnění jsou například v elektrotechnickém průmyslu, strojírenství, energetice. Široké uplatnění nalézají tvrdé diamantové vrstvy, nanášené na řezné nástroje pro několikanásobné zvětšení jejich životnosti. Kovové vrstvy lze uplatnit jako kontakty na polovodičích. Mezi vyhledávané vlastnosti patří tvrdost, korozivzdornost, pružnost, pevnost, tuhost, elektrická a tepelná vodivost a izolace.

Výzkum slitin s vysokou entropií patří mezi velmi mladá a neprozkoumaná odvětví materiálového inženýrství. Tyto slitiny mají jako tenké vrstvy vysoký potenciál. Díky efektům projevujícím se u těchto slitin vznikají unikátní kombinace fyzikálních vlastností, jako například vysoká oteřuvzdornost, vysoká pevnost, nízká tepelná a elektrická vodivost [1]. Slitina HfNbTaTiZr, která je v této práci analyzována, se řadí mezi žáruvzdorné slitiny s teplotou tavení 2200 °C [2]. Ekvimolární slitina HfNbTaTiZr vytváří tuhý roztok v BCC fázi a vyznačuje se dobrou tvárností a tvrdostí.

Nanášení tenkých vrstev metodou IJD mělo za cíl prozkoumat vliv změny parametrů, jako jsou například vzdálenost, urychlovací napětí, frekvence, vliv pracovního plynu a dalších, na charakter nanesené vrstvy. Metoda IJD, vyvinuta firmou Noivion, se řadí mezi nově vzniklé metody nanášení tenkých vrstev. Tato metoda využívá speciální pulsní zdroj elektronů, který generuje ultra krátké výboje (přibližně 100 ns). Ty jsou za pomoci pracovního plynu směřovány na terč, na kterém dochází k ablací a uvolnění materiálu do okolí. Materiál se šíří v podobě plazmatu do okolí, dopadá na substrát, a vytváří tak tenkou vrstvu.

Analýza vzorků proběhla pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, rentgenové difrakce a energiově disperzní spektroskopie. V závěru práce jsou diskutovány výsledky měření a doporučení, jaká další měření by pro charakteristiku vzniklých vrstev byla užitečná.

## Experiment

Celkem bylo připraveno 12 vrstev. Terčem pro každou depozici byla slitina HfNbTaTiZr, substrátem laboratorní sklo pro vzorky 1 - 6 a ocel pro vzorky 7 - 12. Depozice probíhala za pokojové teploty při frekvenci 20 Hz, doba depozice byla 40 min, jako pracovní plyn byl zvolen argon. Zbylé depoziční parametry vrstev jsou v tabulce (Tabulka 1).

Tabulka 1: Depoziční parametry vzdálenosti, napětí a tlaku připravených vrstev

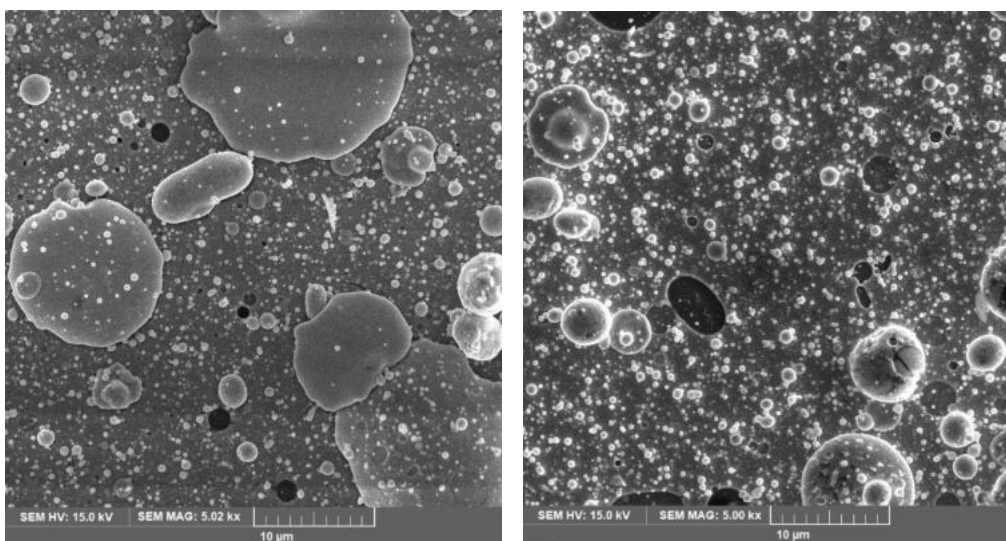
Vzorek	Vzdálenost [mm]	Napětí [kV]	Tlak počáteční [mbar]	Tlak pracovní [mbar]
1	90	17	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$
2	90	19	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$
3	90	15	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$
4	110	15	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
5	110	19	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$
6	110	17	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
7	110	17	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$
8	90	17	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
9	110	15	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
10	90	15	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$
11	90	13	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
12	90	13	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$



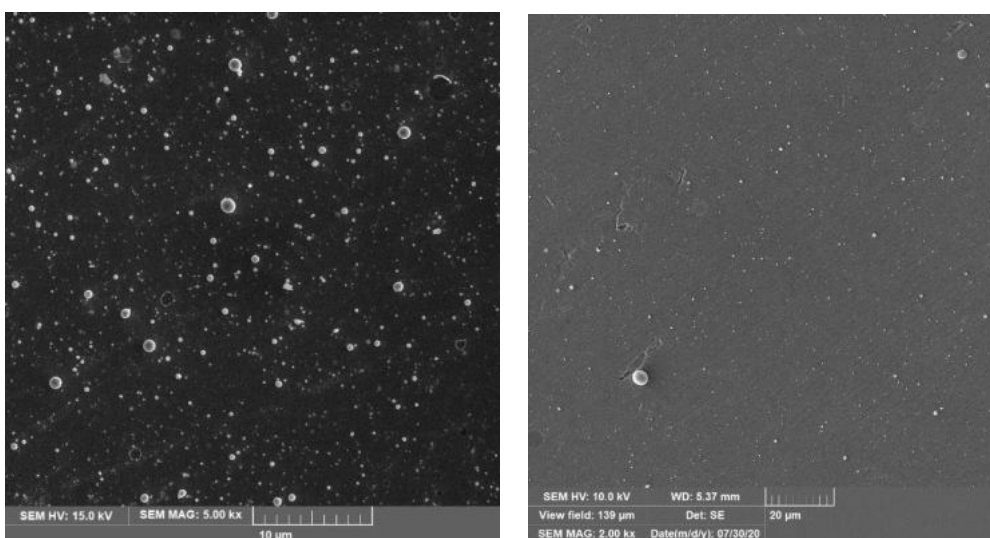
Obrázek 1: Plazma v průletové komoře dopadající na substrát a vytvářející tenkou vrstvu



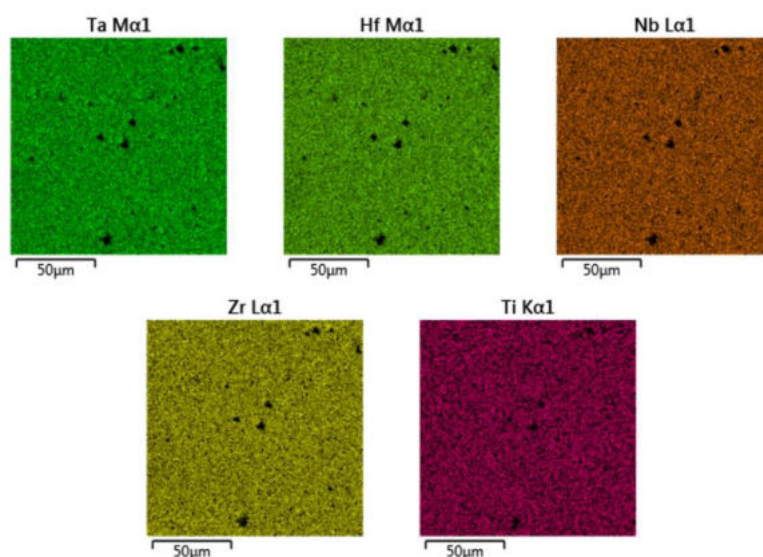
## Výsledky



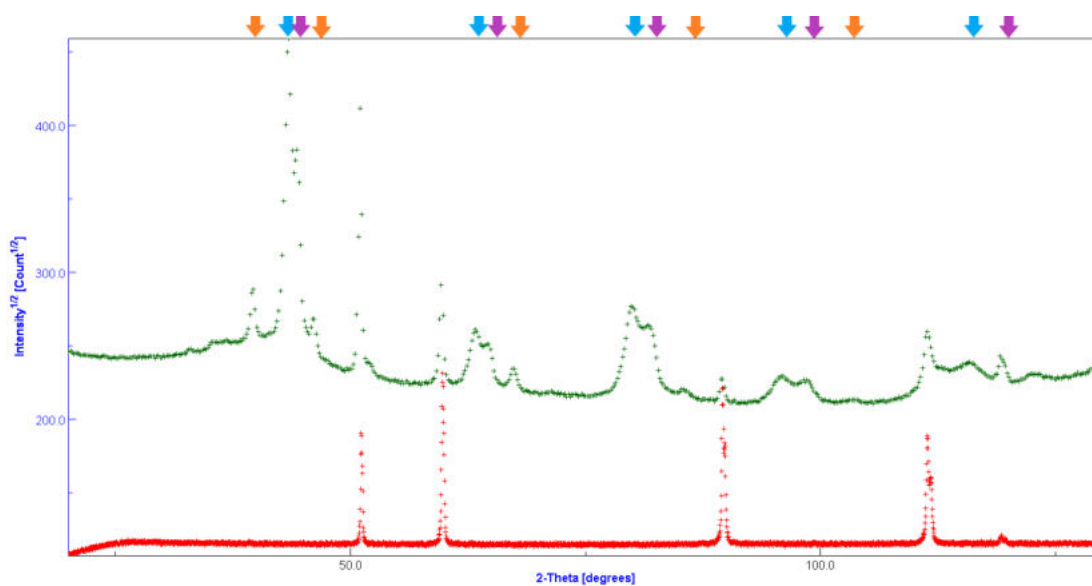
Obrázek 2: Tenká vrstva připravená s urychlovacím napětím 19 kV ve vzdálenosti 110 mm (vlevo) a s napětím 19 kV ve vzdálenosti 90 mm (vpravo)



Obrázek 3: Tenká vrstva připravená s urychlovacím napětím 15 kV ve vzdálenosti 110 mm (vlevo) a s napětím 15 kV ve vzdálenosti 90 mm (vpravo)



Obrázek 4: Atomární rozložení prvků slitiny HfNbTaTiZr ve vzorku připraveném na oceli při napětí 17 kV a ve vzdálenosti 110 mm.



Obrázek 5: Difrakční záznam substrátu (červeně) a vzorku (zeleně), připraveného při 17 kV ve vzdálenosti 110 mm. Přítomné jsou 4 fáze: BCC1 HfNbTaTiZr s mřížkovým parametrem  $a = 3,416 \text{ \AA}$ , reprezentují ji světle modré šipky, BCC2 HfNbTaTiZr s mřížkovým parametrem  $a = 3,347 \text{ \AA}$ , reprezentují ji fialové šipky, FCC fáze s mřížkovým parametrem  $a = 4,56 \text{ \AA}$ , reprezentují ji oranžové šipky, amorfni fáze pozorovatelná na začátku difrakčního záznamu.

## Diskuze

Na vzorcích analyzovaných elektronovým mikroskopem popisují četnost a velikost nehomogenit a precipitátů (kapek) vzniklých na povrchu a homogenitu povrchu. Ke vzniku kapek dochází nejspíše ze tří důvodů. Pokud předá dopadající pulz vysokou kinetickou energii atomům terče, dochází k vyražení části terče (cluster), který dopadá na substrát. Tyto clustery mají většinou nepravidelný tvar. Při přehřátí oblasti terče může kromě vyražení clusterů docházet k natavení části terče. Tato kapalná fáze dopadá na substrát a vytváří kapky. Tento jev označujeme jako splashing a dochází k němu zejména u malých vzdáleností mezi terčem a substrátem. Kapky, které dopadají na substrát, mají většinou velikosti několika  $\mu\text{m}$  a nepravidelný tvar. Když natavenina nebo cluster dopadne na substrát a poté se odloupne, dochází na vrstvách ke vzniku děr. Ty vznikají, protože dopadlá nečistota kryje část substrátu před nanášením, tudíž na tomto místě nedochází k depozici. Dalším důvodem vzniku kapek je kondenzace plazmatu. Toto jsou zejména kapky, které mají pravidelný tvar. Ke kondenzaci dochází u větších vzdáleností, aby plazma stihlo vychladnout a kondenzovat nebo když je plazma příliš husté.

Na základě bakalářské práce a výzkumného úkolu lze říci, že s vysokým urychlovacím napětím (nad 17 kV) budou vrstvy silnější, ale mnohem více nehomogenní a bude docházet ke splashingu. To lze kompenzovat oddálením substrátu od terče do větších vzdáleností. Naopak při malém urychlovací napětí (pod 13 kV) nedochází k dostatečnému přehřátí terče a k ablaci. Jako nejoptimálnější se jeví napětí 15 kV, které vytváří homogenní vrstvy a při správné volbě vzdálenosti s minimem precipitátů. Menší tloušťku vrstvy lze pak kompenzovat delší dobou depozice. Takovéto vrstvy lze pak využít například jako mezivrstvy v mnohvrstevných systémech. Naopak vrstvy připraveného za vysokého napětí, které jsou silnější a hrubší lze využít jako poslední krycí vrstvy například u brusných materiálů.

Vrstvy mají převážně stejné rozložení prvků, proto zde uvádím pouze mapu vzorku připraveného na oceli při napětí 17 kV a ve vzdálenosti 110 mm

Na EDS záznamu jsou odchylky mezi těžšími a lehčími prvky. To bude nejspíše způsobeno přesností měření. Těžší prvky (Hf, Nb) jsou detekovány lépe, než lehčí prvky (Ti, Zr). Kromě tenké vrstvy byl detekován také substrát, prvky Fe, C, Cr, Ni a u skla Si, Ca, C. Ve vrstvách se vyskytuje také wolfram, který je ale přítomný už z přípravy terče. Kromě wolframu se ve vrstvách nachází velké množství kyslíku. Vrstva nejspíše v průběhu depozice oxidovala, například Ti a Zr dobře oxidují. Tomu odpovídá i provedená Rietveldova analýza, která ukázala, že kromě BCC fází HfNbTaTiZr je přítomná další fáze a to nejspíše FCC oxidu. Rozdělení všech prvků je homogenní, bez větších oblastí vyšší segregace některého prvku.

Difrakční záznam vrstev jsem reprezentoval na Obrázku 5. Je to z toho důvodu, že jsou si difrakční záznamy velmi podobné. S odlišnými parametry depozice se mění zejména zastoupení fází. Např. u vrstvy č. 7 je BCC1 fáze s  $a = 3,416 \text{ \AA}$ , který je velmi blízký ideálnímu mřížkovému parametru [4], zastoupena přibližně 50 %, BCC2 fáze s  $a = 3,347 \text{ \AA}$  je zastoupena přibližně 44 %, FCC fáze je přibližně 6 %. S rostoucím urychlovacím napětím roste zastoupení BCC1 fáze a klesá zastoupení druhé BCC2 fáze, což bylo ověřeno na dalších vrstvách. Měření je ale ovlivněno nerovností povrchu substrátu. Jelikož se měří pod malým úhlem dopadu, dochází ke stínění dopadajícího paprsku zahnutým okrajem substrátu, což ovlivňuje intenzitu jak pozadí, tak difrakčních linií.

FCC fáze, která je v každé vrstvě slabě zastoupena, bude nejspíše oxid, pravděpodobně oxid titanu. Toto lze ověřit připravením vrstvy se stejnými depozičními parametry ale s jiným pracovním plynem, například v kyslíkaté či vodíkové atmosféře. Titan dobře vychytává kyslík a při vyšším množství v komoře by mohlo dojít k nárůstu koncentrace této fáze, čímž by se usnadnila její analýza.

## Závěr

Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem ukázala, že vrstvy připravené s vyšších urychlovacím napětím (nad 17 kV) jsou objemnější, ale zároveň značně nehomogenní. Projevuje se zde splashing - nataveniny terče dopadají na substrát, kde kondenzují a vytváří nepravidelné útvary. Oddálením substrátu lze tento jev omezit, na substrát tak bude dopadat zkondenzované plazma ve formě menších pravidelných kapek. Při malých napětích (pod 13 kV) nedochází k dostatečnému přehřátí terče, veškeré plazma nejspíše stihne kondenzovat před dopadem na substrát a depozicí tak zároveň dochází i k odprašování vrchní vrstvy. Vzniklé vrstvy byly velmi slabé a nepodařilo se je analyzovat. Optimální pro nanášení se jeví napětí 15 kV, které při správné vzdálenosti nezpůsobuje splashing, vzniklé vrstvy jsou homogenní s malým množstvím precipitátů. U těchto vrstev je potřeba delší doba depozice, abychom dosáhli stejné tloušťky, jako u vrstev připravených na 17 kV.

Obdobně, jako u vrstev připravených na skle, jsou vrstvy připravené na oceli homogenní v rozložení prvků. V každé vrstvě je zhruba 5 % wolframu, který se zde vyskytuje jako kontaminace z přípravy terče. Terč byl připraven ve wolframové zápustce a nejspíše difundoval do připravovaného terče. Dále se zde vyskytuje velké množství kyslíku. Ten je zde kvůli oxidaci vrstvy, zejména prvky Ti a Zr dobře oxidují. Také byl detekován substrát, což nám dává odhad o tloušťce vrstev, která bude maximálně 0.5  $\mu\text{m}$ .

Difrakční analýza potvrdila vznik celkem 4 různých fází. Vzniká zde BCC1 fáze s  $a = 3,416 \text{ \AA}$ , BCC2 fáze s  $a = 3,347 \text{ \AA}$ , FCC fáze s  $a = 4,56 \text{ \AA}$  a amorfni fáze. Vzniklé BCC fáze se liší zastoupením, BCC1 je obecně více (mezi 50 - 65 %), BCC2 je přibližně 40 % a FCC fáze je zhruba 6 %. Přesné množství je obtížné zjistit kvůli zakřivení vzorku a stínění tenké vrstvy substrátem. FCC se nám nepodařilo identifikovat. Nejspíše se jedná o oxid, pravděpodobně o oxid titanu.

## Reference

- [1] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle, C. F. Woodward. 2012. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. J. Mater. září 2012, stránky 47-56.
- [2] O. N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Wodward. 2011. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. Journal of Alloys and Compounds. květen 2011, stránky 6043-6048.
- [3] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan: High Entropy Alloys, Elsevier, 1st Ed 2014, 2nd Ed 2019
- [4] M. Dudr: Characterisation of high entropy alloy prepared by SPS method. Diplomová práce. Praha, 2018. České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. RNDr. František Lukáč, Ph.D.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS19/190/OHK4/3T/14.

# Growing a single crystal of MSM alloy at FZU

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

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

<sup>2</sup>Department of Magnetic measurements and materials, Institute of Physics (FZU) of Czech Academy of Sciences  
kopecvil@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Single-crystalline samples are crucial for Magnetic shape memory (MSM) effect and systematic study of twin boundaries' mobility in Ni-Mn-Ga. We grew most of the crystals in an optical floating zone furnace. Due to experimental difficulties, the polycrystalline batch was placed in a sapphire tube which protect the melt from dropping. We select few attempts to depict our journey to establish Ni-Mn-Ga single crystal growth in the Institute of Physics AVCR. The best result was a bicrystal, and we believe the single crystal is not many attempts far away.

**Keywords:** magnetic shape memory alloy; Ni-Mn-Ga; single crystal growth; optical floating zone;

## Introduction

Existence of highly mobile twin boundaries is a unique phenomenon broadly studied on Ni-Mn-Ga alloys [1, 2]. It is convenient to study twin boundaries' mobility in single-crystalline samples because grain boundaries and different grain orientation hide the true nature of the boundaries' mobility. In order to obtain high quality single-crystalline samples for our research we need to establish a production in our facility and not to rely on external suppliers.

High quality Ni-Mn-Ga single crystals were mostly produces by Adaptamat Ltd using modified Bridgman method [3, 4, 5]. Details about the modifications were secret of the company, however, the main adjustment may be a cooling element attached to the bottom of crucible in order to protect seed from melting down and also to optimize temperature gradient suitable for high quality single crystal growth [6]. Also, other parameters like pulling speed vary among papers and may be a challenge to be tuned for a particular furnace [7]. Moreover, most authors do not specify the growth parameters at all [8, 9, 10]. They concentrate on single crystal characterization which is, no doubt, scientifically important. However, stable and continuous sample production is important too.

In this paper, we will briefly describe our path aiming to single crystal production of Ni-Mn-Ga at FZU. We will depict the journey on few examples. We began with Bridgman method furnace, then moved to optical floating zone furnace and end up with 'non-floating' zone option having the master placed in a sapphire crucible which ensures holding the melt.

## Experiment

Masters were prepared by induction furnace using 99.99 % solid Ga, electrolytic flake Mn and cylindrical buttons of Ni, both of 99.9 % purity. The Mn flakes were etched in solution

of nitric acid and water to clean the surface oxide layer. The melt was cast into Cu mold producing a cylindrical ingot which is long enough to supply two following growths. The diameter of the master is 11.7 mm.

Crystals were grown in optical floating zone furnace FZ-T-12000-X-VP-CR made by Crystal Systems Inc. at FZU. The material is melted in a narrow zone by focused light emitted by four 4kW Xe lamps. The original floating zone method uses two concentric rods which are brought close to each other in a hot zone until they melt, connect and form a molten zone together. Then the rods are moved until it passes through most of the master. The master is remelted and new crystal can grow behind the solidification interface.

In the case of 'non-floating' zone option the master and oligocrystalline seed were placed in a sapphire tube which is light transparent and holds the melt from dropping. With the tube acting as a crucible, it is not true floating zone growth, in fact. The inner diameter of the sapphire tube is 12 mm. The tube is placed between Cu screw and stainless steel ring and held steady by Ta wire (Figure 2a). In the last setup, we placed alumina cylinder between seed and screw to separate the material from Cu avoiding potential contamination and possibly strong heat drain. The growth typically runs 5 mm/h with rotation of 5 rpm in overpressure Ar atmosphere to minimize Mn vapour.

## Results and Discussion

Our first attempts with crystal growth of Ni-Mn-Ga began with Bridgman method furnace. A small material batch prepared by arc-melting and following by suction casting. The rods were about 40 mm long and 4 mm in diameter. However, these attempts were not successful. The grains slightly coarsen but not significantly. That might be, for instance, caused by insufficient temperature gradient which can be modified by cooling the bottom of the crucible [6]. Such modification is, however, not feasible in our apparatus in the institute, thus, we decided to experiment with an optical floating zone furnace.



Figure 1: Result of optical floating zone growth attempt. The only successful attempt without any drop.

The best result achieved by the true floating zone is shown in Figure 1. The rod is rippled due to the uneven solidification of the melt. Regardless the master rods were etched, they were covered by a layer of oxides which obstructs the estimation of length

already molten part of rod. Due to the oxide layer and low viscosity of the melt it tended to drop frequently. Every drop means the end of the growth attempt due to possible damage to the instrument. Difficulty of such time-consuming task including casting new master rods, etching them, installation and centring in the furnace. The stabilization of the floating zone is crucial part of the growing process in this setup. That leads us to the idea of supporting the molten zone by a crucible.

Sketch and real picture of the experimental setup using crucible are shown in the Figure 2a and 2b, respectively. To use such setup the crucible needs to be light transparent and chemically stable up to the melting temperature of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  which is about 1382 K depending on precise composition [11]. We use sapphire tube that satisfies both conditions. Drawbacks we need to deal with are high price of the tubes and massive cracking which excludes recycling them (Figure 2c).

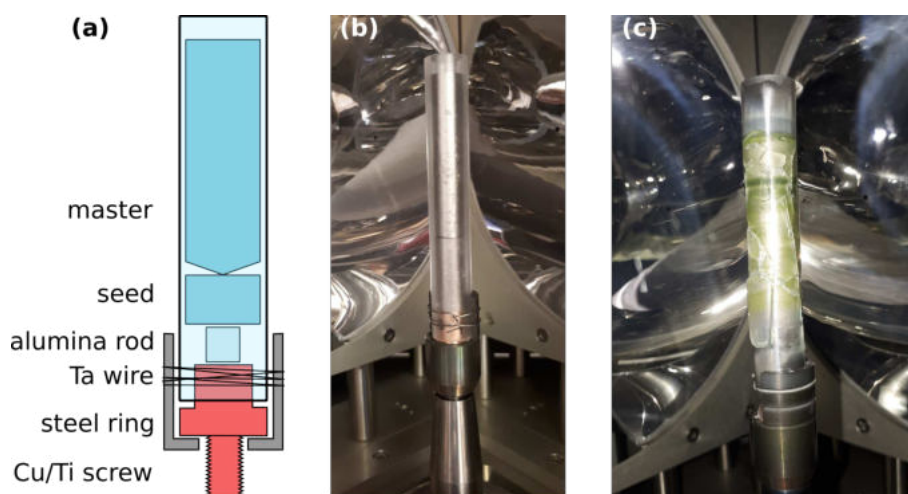


Figure 2: Sketch of experimental setup in the optical floating zone furnace using sapphire tube as a crucible. Pictures (b) shows mounting of the batch in the furnace before growth and picture (c) after growth with sapphire tube cracked and covered by Mn oxides (green).

The sketch 2a depicts the most recent generation of setup including alumina rod separating seed and Cu screw. Previously, we placed the seed directly on the screw which can act as a heat sink. We tried Cu and Ti screws with different results. Crystal grown on Cu screw (heat sink) exhibit radially oriented grains as shown at the cross-section along the long cylindrical axis in Figure 3a. At the radial cross-section shown in Figure 3c, the grains seem randomly oriented and overlapping. The grains can be recrystallized and partially unified by heat treatment (Figure 3b) but still improper crystal for study of twin boundaries' mobility.

We experienced good quality of grown crystals with the Ti heat sink. Thermal conductivity of Ti is  $15.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at room temperature (RT) which is about 25 times smaller than the Cu ( $388 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) and it seems to be convenient. However, the main issue that forced us to leave Ti is that Ti forms eutectic compound  $\text{NiTi}$  at  $942 \text{ }^\circ\text{C}$  and melt down the screw [12]. Therefore, the Ti turns out not to be suitable stand (heat sink) for the batch in the apparatus.

The aforementioned experience led us to detach the batch and the screw and insert an alumina rod between them (Figure 2a). Thermal conductivity of alumina is  $32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

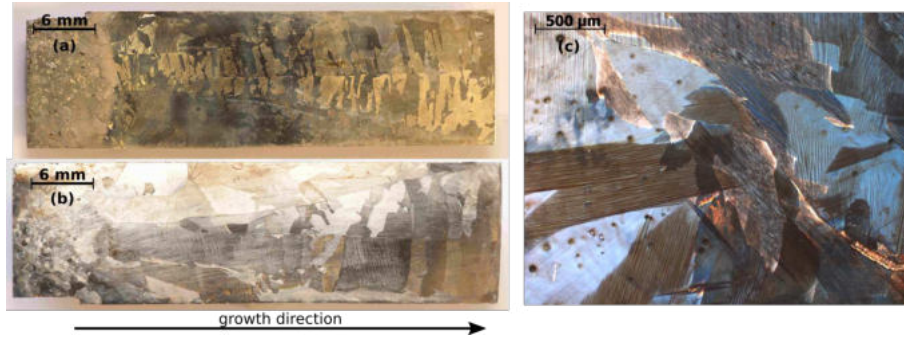


Figure 3: Optical micrographs of crystal grown in optical floating zone furnace with Cu heat sink showing radial grains: (a) as grown crystal, (b) heat-treated crystal, (c) detail of cross-section.



Figure 4: Optical micrograph of bicrystal (dark and light) grown in the optical floating zone furnace with alumina stand insulating the seed from the Cu screw (Figure 2a).

at RT and decreases with increasing temperature [13] which thermally insulates the batch rather than drain the heat out of it. Alumina seems to be a good replacement for Ti as it is chemically stable and do not contaminate the crystal with other elements and it has same composition as sapphire tube. Great results without complicated grain structures are demonstrated in Figure 4.

## Conclusions

Our task is to establish single crystal growth of Ni-Mn-Ga in the Institute of Physics (FZU). Inspired by successful single crystal growth at Charles university Faculty of Mathematics and Physics (MFF) where they use similar optical floating zone furnace with crucible, we tried to transfer their knowledge to our facility. The furnaces are practically the same and the main aspect they differ are lamps, we have four 4kW Xe lamps compared to four 1kW halogen lamps at MFF. That implies differences in growing power, in our furnace we need about 30% of power to melt the batch and at MFF it is about 50%. Interestingly, they use smaller diameter tubes (7 mm) than we do (12 mm) which gives almost three times smaller volume of the material to melt. However, even in similar devices it seems that transferability of the experience between devices is difficult.

We found that Cu screw which serves as a stand and heat sink at the same time is too powerful and causes radial grains growth which are unfavourable. Better results were achieved with Ti which form an eutectic compound of NiTi melting down the Ti stand, though. Alumina stand which is rather thermal insulator than heat sink gives great results as Ti and do not cause similar issues as Ti. Using alumina stand we were able to grow



a bicrystal. The idea with heat-sinking, i.e. increasing temperature gradient in order to grow better single crystals, seems to be wrong.

We assume we are close to single crystals of Ni-Mn-Ga using the optical floating zone furnace. An issue which is still unsolved is to prevent breaking of the sapphire crucibles.

## References

- [1] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch. Magnetic shape memory phenomena In *Materials Science and Technology*, chap. 14, Springer Science+Business Media, 2009.
- [2] V. Kopecký, O. Perevertov, L. Straka, M. Sevcík, O. Heczko. Equivalence of mechanical and magnetic force in magnetic shape memory effect. *Acta Phys Pol A* **128**(4): 754–757, 2015/
- [3] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, L. Straka. Highly mobile type II twin boundary in Ni-Mn-Ga five-layered martensite. *Appl Phys Lett* **99**(12): 124103, 2011.
- [4] L. Straka et al. The relation between lattice parameters and very low twinning stress in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$  magnetic shape memory alloys. *Smart Mater Struct* **25**(2): 25001, 2016.
- [5] A. Sozinov et al. Highly mobile twin boundaries in seven-layer modulated Ni-Mn-Ga-Fe martensite. *Scripta Mater* **178**: 62–66, 2020.
- [6] D. Kellis, A. Smith, K. Ullakko, P. Müllner. Oriented single crystals of Ni-Mn-Ga with very low switching field. *J Cryst Growth* **359**(1): 64–68, 2012.
- [7] P. Cejpek et al. Rapid floating zone growth of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals exhibiting magnetic shape memory functionality. *J Alloy Compd* **775**: 533 - 541, 2019.
- [8] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak. Magnetic order and phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Phil Mag B* **49**(3): 295–310, 1984.
- [9] V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I. N. Vitenko. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. *Scr Metall Mater* **33**(8): 1239 – 1244, 1995.
- [10] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kanter, V. V. Kokorin and R. C. O’Handley. Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystal. *Appl Phys Lett* **69**: 1966–1968, 1996.
- [11] R. W. Overholser, M. Wuttig, D. A. Neumann. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys. *Scr Mater* **40**(10): 1095–1102, 1999.
- [12] Y. K. Kim. Alloys, Shape Memory In *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*. John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- [13] KYOCERA Corporation. Technical Data Alumina (Aluminum Oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [2020-10-20], <https://global.kyocera.com/prdct/fc/list/material/alumina/alumina.html>

### Acknowledgement

This work was supported by Operational Programme Research, Development and Education financed by European Structural and Investment Funds and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports (Project SOLID21 No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000760) and Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14.

# Application of Machine Learning for Crystal Growth Optimization

František Hájek<sup>1,2</sup>, Alice Hospodková<sup>2</sup>, Jiří Oswald<sup>2</sup>, Tomáš Hubáček<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Czech Technical University in Prague, FNSPE, Břehová 7, CZ-11519, Prague 1, Czech Republic

<sup>2</sup> Institute of Physics CAS, v.v.i., Cukrovarnická 10, CZ-16200, Prague 6, Czech Republic  
hajekfr1@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Development of a new material with optimized properties can be very complex task requiring many growth attempts, especially when desired property of the material is a complicated function of the input growth parameters. In situations like this, machine learning algorithms might be very useful as they can be trained to predict material performance from the growth parameters. This contribution shows application of regression trees in optimization of InGaN/GaN structure with respect to its luminescence properties.

**Key words:** Nitrides, Machine learning, Regression trees, Growth optimization.

## Introduction

Many laboratories across the world are working on development of new materials or devices with unique properties. However, this process is sometimes complicated, and many attempts are required to obtain satisfactory results. Parameters which are optimized during the development might be complexly interconnected and their influence on final performance of the material could be obscure, at least for human. In such a situation, machine learning (ML) algorithms can prove themselves to be highly beneficial [1].

ML may be a cheap and efficient way to boost the development process if some data are already available, so the ML algorithms can be trained. Some of the ML models, like decision trees, also provide deeper insight into physics behind development as they can point out important parameters and their values.

With increasing numbers of prepared samples, the characterization datasets usually increase in size significantly. Generally, obtained data must be fitted with proper physical model to obtain useful information. However, the fitting procedure can be time-consuming, especially in case when the whole large datasets are about to be fitted with a new model. This is also opportunity for ML to help. ML algorithms can be trained on a part of dataset which is conventionally fitted and then used to predict fitting parameters of the rest of dataset.

In this article, motivation for using ML algorithms is demonstrated on development of InGaN/GaN scintillator. Attention is paid to decision trees used for regression to predict fitting parameters of photoluminescence (PL) spectra and to predict emission intensity from the growth parameters. The presented approach can be used in many other applications and is easy to use for everyone.

## Experimental

InGaN/GaN samples were grown on the Aixtron 3 × 2 CCS MOVPE system equipped with LayTec EpiCurveTT apparatus for in situ measurement of reflectivity, curvature and true wafer temperature. Sapphire substrates with c-plane orientation were used for the growths. Buffer layers were grown with trimethylgallium and ammonia precursors with a hydrogen carrier gas. Additional details can be found elsewhere [2]. The precursor during active InGaN/GaN region

growth were  $\text{NH}_3$ , triethylgallium and trimethylindium as sources for N, Ga and In respectively. Nitrogen carrier gas was used for active region growth. Studied structures contain stack of 5 quantum wells (QWs) and barriers, GaN separation layer and second stack of 5 QWs and barriers. The structure (Fig. 1a) is capped with thin GaN layer.

Photoluminescence measurement were carried out with confocal microscope LabRAM HR Evolution, He-Cd laser (wavelength 325 nm) with used excitation density  $0.05 \text{ Wcm}^{-2}$ , objective 74CG, spot diameter  $2 \mu\text{m}$  and CCD detector Synapse with UV enhanced sensitivity. Both excitation and emission light were passed through objective and reflected laser light was filtered by in-built edge filter. Wavelength 325 nm ( $=3.8 \text{ eV}$ ) enables excitation over GaN bandgap and the characteristic penetration depth is about 100 nm [3]. Energy resolution is constant for all measurements and is about 0.1 nm.

PL spectra of all samples were automatically fitted (Voight curve for QW luminescence band). Automatic fitting was done with differential evolution algorithm to increase a chance to find global minimum.

Machine learning algorithms (regression trees and different types of boosted trees) implanted in Sci-kit [4] Python library were used. Details about the models can be found in the Sci-kit documentation [4]. As the validation of the prediction, explained variance score (EVS) was used. Datasets of more than 100 samples were divided into training and test ensembles in ratio 4:1. Fifteen growth parameters were used as components of the input vector for regression tree and emission intensity as the output parameter for the emission intensity prediction. For fitting parameter prediction, PL intensity at given wavelengths were used as components of input vector.

Optimization of parameters for regression trees as well as for the boosting methods was performed by fitting procedure (again with differential evolution algorithm). This was enabled by low time-consumption of the ML algorithms.

## Results and Discussion

Typical PL spectrum of one of the samples automatically fitted with proper physical model is shown in Fig. 1b. Fitting was performed in logarithmic scale to assure correct fitting of low-

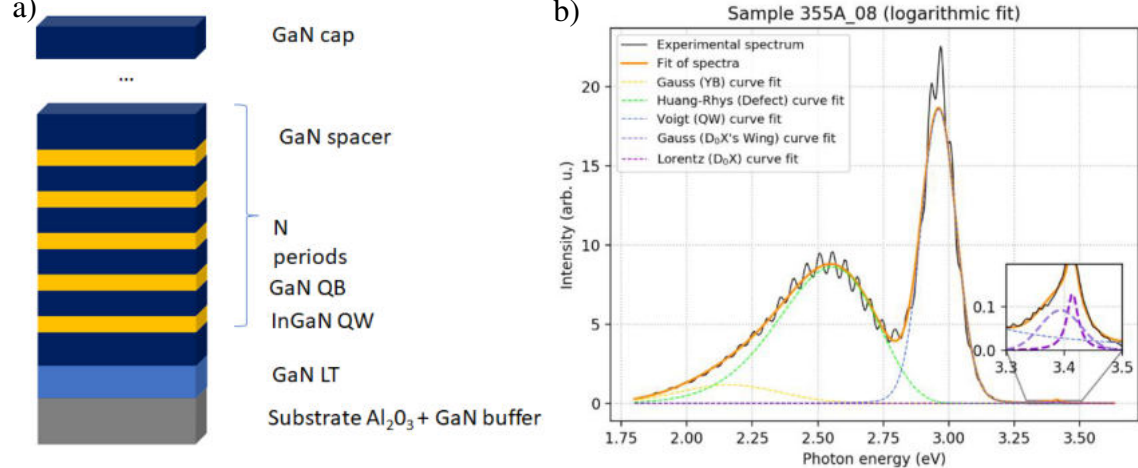


Figure 1: a) Diagram of the InGaN/GaN scintillator structure, b) Typical PL spectrum automatically fitted with proper physical models.

intensity defect bands. The goal of our research is to maximize emission intensity from InGaN QWs (peak around 2.95 eV in PL spectra) and to suppress emission coming from defects (bands at energies around 2.55 and 2.2 eV). The main reason for this is requirement of scintillator with fast

decay time and defect bands are far from fulfilling this demand. The ML algorithms present here are focused only on maximization of intensity from QWs. The last peak in PL spectra in Fig. 1b at 3.42 eV is from GaN exciton recombination.

Results of the prediction by single regression tree are shown in Fig. 2a. Although regression tree is sometimes considered as weak learner (meaning that results of predictions are only slightly better than random guessing), EVS is as high as 0.62 which suggests good accuracy. To boost prediction accuracy even further, adaptive boosting and gradient boosting methods were used. Results of these procedures are shown in Fig. 2b and Fig. 3a, respectively. Adaptive boosting was

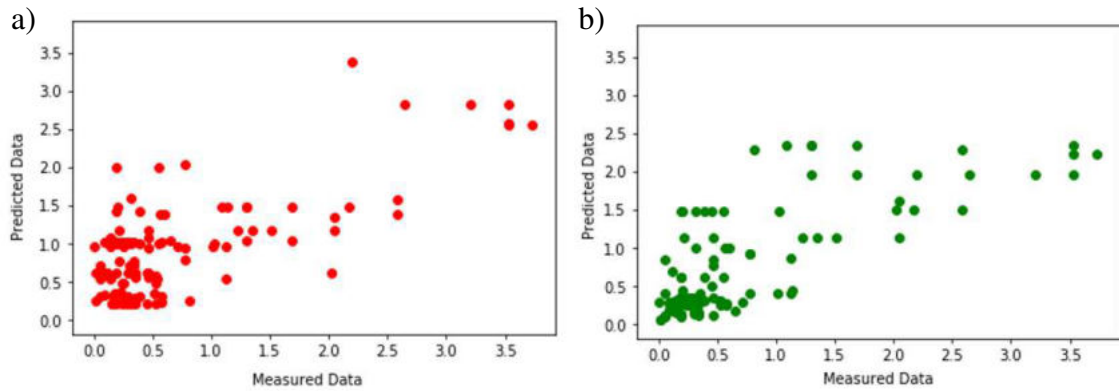


Figure 2: a) Single regression tree prediction of emission intensity, EVS = 0.62, b) Adaptive boosting prediction of emission intensity, EVS = 0.53.

used to minimize completely wrong predictions, which was successfully achieved, although EVS score was slightly lower (EVS = 0.53).

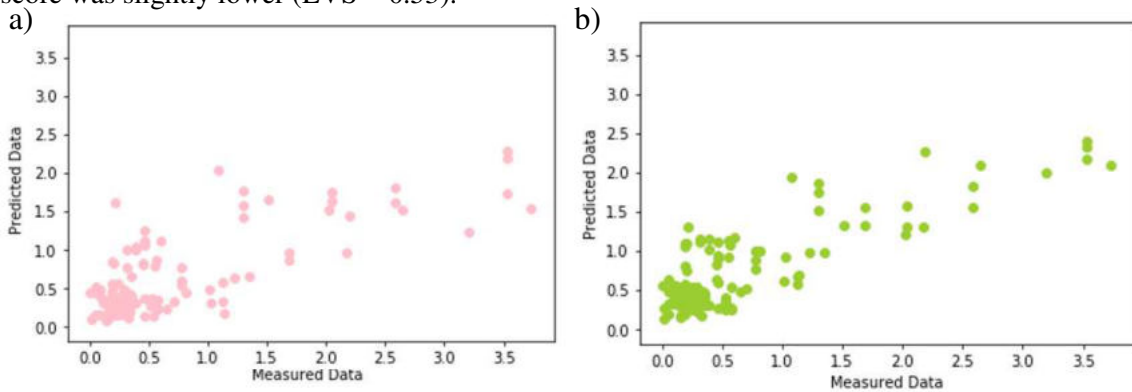


Figure 3: a) Gradient boosting prediction of emission intensity, EVS = 0.57, b) Voting regression prediction of emission intensity, EVS = 0.68.

The best prediction accuracy was achieved with voting regressor (Fig. 3b). As the estimators for voting regression, three beforementioned models were used. The EVS = 0.68 which shows very good accuracy and the linear trend between measured and predicted values is clearly seen. On the other hand, the slope of linear dependence is lower than one, which means underestimation of the predicted values. From practical point of view, this fact is no obstacle to use the prediction results, as they can be easily renormalized.

Despite above mentioned very good results, the predictions of the emission intensity from growth parameters are negatively affected by several factors. They include small datasets (around 100 samples), wrong input parameters from automatically fitted spectra in some cases and not including every relevant parameter. The last point is connected to impossibility to easily mathematically describe technical maintenance of the growth apparatus, changing suppliers of the

precursor gases etc. Taking all these problems into account, ML algorithms proved themselves as practically useful in prediction emission intensities from growth parameters.

The next application of ML was prediction of fitting parameters from spectra. The procedure was very similar to the abovementioned application. Results for prediction of fitting parameters by voting regression are shown only for QW band (fitted with Voigt function). Emission intensity, position and full width at half maximum (FWHM) are shown in Fig. 4a, Fig 4b, and

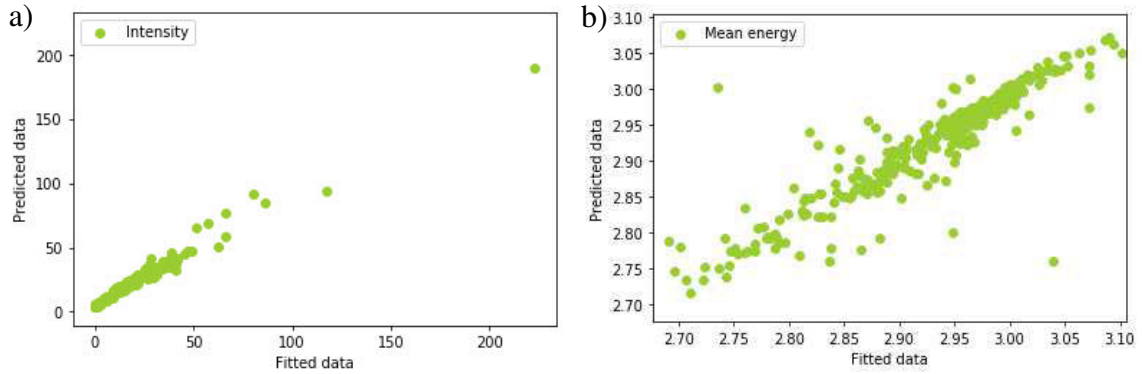


Figure 4: a) Prediction of emission intensity from PL spectra by voting regression, EVS = 0.97, b) Prediction of emission position from PL spectra by voting regression, EVS = 0.83.

Fig 5a, respectively. The prediction accuracy is satisfactory, especially for intensity and position of the QW peak, so the ML can be used instead of conventional fitting procedure. This can be useful in case of fitting thousands of spectra. To illustrate, for our samples, conventional fitting of 1000 samples would take around 1.5 h while the trained ML algorithm can evaluate this problem in order of tens of ms. Training of the algorithm was in order of seconds. Similar situation can arise when homogeneity of sample is monitored (Fig. 5b).

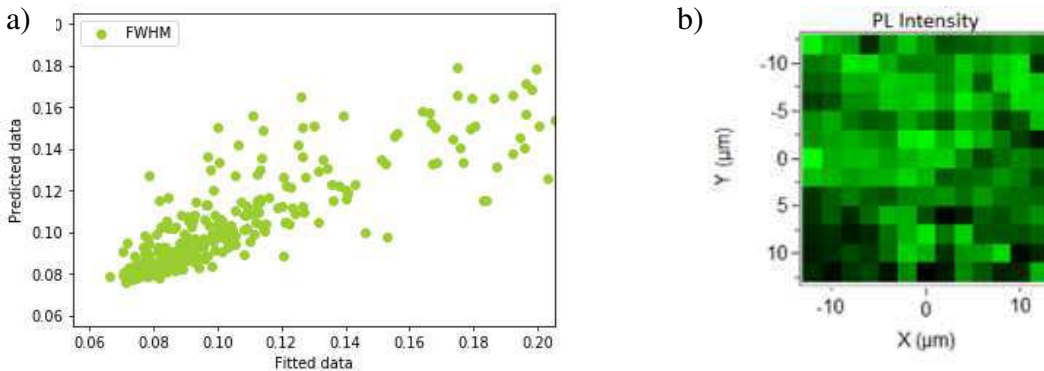


Figure 5: a) Prediction of FWHM from PL spectra by voting regression, EVS = 0.71, b) Example of PL mapping homogeneity of emission intensity.

Advantage of this method of “fitting” spectra is possibility to immediately compare predicted values to the correct ones just by drawing the curves from predicted parameters and computing difference between predicted curve and spectra, just as in the case of conventional fitting. Consequently, the completely wrong predictions (which can be seen in Fig. 4b) can be found and corresponding spectra can be fitted in conventional way, for example.

## Conclusion

Two examples of ML application in new material development were shown: prediction of emission intensity from growth parameters and prediction of fitting results from spectra. In the former case, the best prediction accuracy of emission intensity from growth parameters was achieved with voting regressor using single regression tree, adaptive boosting method and gradient boosting method as estimators. The main drawback of the presented method is low number of samples, wrong input data in some cases and impossibility to include some important parameters.

In the latter case, the results suggest that ML can be trained to “fit” spectra with reasonable accuracy compared to conventional fitting in several orders lower time consumption. Encouraging outcomes presented here suggest that ML could become standard method in a new material development.

## Reference

- [1] Yao, T. S., et al. Machine learning to instruct single crystal growth by flux method. *Chinese Physics Letters* **36**(6): 068101, 2019.
- [2] Hubáček, T., et al. Improvement of luminescence properties of GaN buffer layer for fast nitride scintillator structures. *Journal of Crystal Growth* **464**: 221-225, 2017.
- [3] Muth, J. F., et al. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters* **71**(18): 2572-2574, 1997.
- [4] Pedregosa, Fabian, et al. Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of machine Learning research* **12**: 2825-2830, 2011.

### Acknowledgment

The author would like to acknowledge the support of MSMT project no. NPU LO1603 – ASTRANIT and SGS16/245/OHK4/3T/14. The author would also like to thank Robert Horešovský for automatic fitting procedure and Dr. Ing. Karla Kuldová for PL spectra measurement.

# Luminiscence barevných center v tenkých diamantových vrstvách

Lucie Barborková<sup>1,2</sup>, Kateřina Aubrechtová Dragounová<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Oddělení optických materiálů, Fyzikální ústav, v. v. i., Akademie věd České republiky  
barboluc@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

Výzkum se zabývá vlivem koncentrace depozičních plynů při výrobě tenkých diamantových vrstev. Konkrétně plynu silanu na luminiscenční aktivitu center křemík–uhlíková vakance. Motivací pro přidání SiH<sub>4</sub> do směsi reakčních plynů byl předpoklad, že jeho přítomnost podpoří zabudování křemíku do tenké nanodiamantové vrstvy a tím dojde ke zvýšení intenzity luminiscence center křemík–uhlíková vakance. Aplikace tenkých diamantových vrstev s takovými barevnými centry nachází své místo v biozobrazování a ve formě nanočástic mají velký potenciál pro využití jako zdroje jednotlivých fotonů.

**Klíčová slova:** Barevná centra, Centrum křemík–uhlíková vakance, Luminiscenční spektroskopie, Ramanova spektroskopie, Diamant, Tenké vrstvy

## Úvod

Diamant se díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem, ke kterým patří vysoká tvrdost, chemická stabilita, tepelná vodivost, široký pás zakázaných energií či biokompatibilita stává aplikačně atraktivním materiálem v oblastech, jako jsou nátěry na nástroje a těsnění, konstrukce optoelektroniky, či v bioelektronice. [1] Perspektivním směrem moderního vývoje v oblasti diamantů je tvorba tzv. barevných center ve struktuře diamantu za účelem získání opticky aktivního materiálu vykazujícího luminiscenční odezvu. Díky tomu se diamant vyráběný většinou ve formě tenké diamantové vrstvy tvořené zrny s rozměry v řádu desítek až stovek nanometrů stává významným pro fotonické aplikace jako jsou například jednofotonové zdroje, bioelektronika či elektrochemie. [2] Tenké diamantové vrstvy obsahující barevná centra připravované Fyzikálním ústavem AV ČR v Praze jsou zhotovovány hlavně pro výzkum za účelem následné aplikace pro konstrukci biočipů a biozobrazování. [3]

Z více než 500 známých center defektů v diamantu byly identifikovány pouze čtyři jako vhodné pro zdroje jednotlivých fotonů, a to barevná centra spojená s křemíkem, dusíkem, niklem a chromem. V této práci se zabývám výzkumem barevných center křemík–uhlíková vakance (SiV) z důvodu výborných optických vlastností ke kterým patří charakteristické intenzivní maximum v luminiscenčním spektru při hodnotě 738 nm [4] a krátká doba života barevného centra v řádu 1 ns. [5] Důležitost studia SiV center je umocněna běžnou kontaminací diamantu křemíkem při procesu jeho výroby metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Křemík se do struktury diamantu implementuje leptáním Si substrátu a křemenného zvonu v reakční komoře. [2] Hlavním předmětem výzkumu je systematický rozbor závislosti fotoluminiscenční (PL) aktivity SiV center na depozičních parametrech. PL aktivita je obecně velmi citlivá na teplotu substrátu a složení depozičního plynu, jehož rozbor je předmětem této práce.

## Experiment

Tenké nanodiamantové (NCD) vrstvy byly poskytnuty Laboratoří diamantových vrstev a uhlíkových nanostruktur Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i. Tenké NCD vrstvy byly deponovány na  $\langle 100 \rangle$  povrchu Si o rozměrech  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  při stálém složení pracovní směsi plynů. Před samotným růstem byly substráty ultrazvukově ošetřeny v suspenzi deionizované vody a ultradispergovaného detonačního diamantového prášku s průměrem částic 5–10 nm (New Metals and Chemicals Corp. Ltd., Kyobashi). Depozice diamantu probíhala v mikrovlákném reaktoru pro plazmou zesílenou CVD (MW PECVD) využívajícím elipsoidní rezonátor při teplotách substrátu  $T_s$  v rozsahu od  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Všechny vrstvy nanokrystalického diamantu byly deponovány v plasmě bohaté na vodík s přídavkem metanu. Během depozice byly použity jako plyn obsahující křemík silan ve směsi s vodíkem, takže zabudování atomů Si do připravených NCD vrstev bylo z velké části způsobeno touto plynnou směsí a v menší míře pak důsledkem leptání použitých křemíkových substrátů a částí komory CVD reaktoru (křemenný zvon).

Všechny diamantové vrstvy měly společné tyto depoziční podmínky: teplota substrátu  $T_s \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , celkový tlak plynů v komoře 60 mbar, celkový MW výkon 3000 W, doba depozice 3 h. Jako plynná směs byla použita směs plynů  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{SiH}_4$  která obsahovala 3 % metanu vzhledem k průtoku  $\text{H}_2$  depoziční komorou. Pro podíl  $\text{SiH}_4$  byly vrstvy deponovány na úrovni 0 %, 0,15 %, 0,3 %, 1,5 % a 3 % vzhledem k průtoku  $\text{H}_2$  v reakční komoře.

Měření spekter Ramanova rozptylu a emisních spekter luminiscence byla provedena s využitím mikro-ramanovského spektrometru LabRAM HR Evolution od firmy Horiba se zabudovaným konfokálním mikroskopem. Pro excitaci byla použita linie 532 nm Nd:YAG laseru, který byl chlazený vzduchem. Detektorem záření byla vzduchem chlazená CCD kamera, schopná měřit rozsahy vlnových délek od 325 nm do 1000 nm. Pro detekci Ramanova rozptylu byla použita kombinace pásmových a hranových filtrů, která umožňuje zaznamenávat Ramanova spektra již od  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Dále byla použita mřížka s 1800 vrypů/mm a mřížka s 600 vrypů/mm díky kterým bylo zajištěno spektrální rozlišení lepší než  $2 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ .

Povrchová morfologie diamantových vrstev byla charakterizována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (REM) (e\_LiNE writer, Raith GmbH) na Fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. Stanovení tloušťky diamantových vrstev bylo zjištěno z příčného řezu vzorků pomocí analýzy fotografií REM.

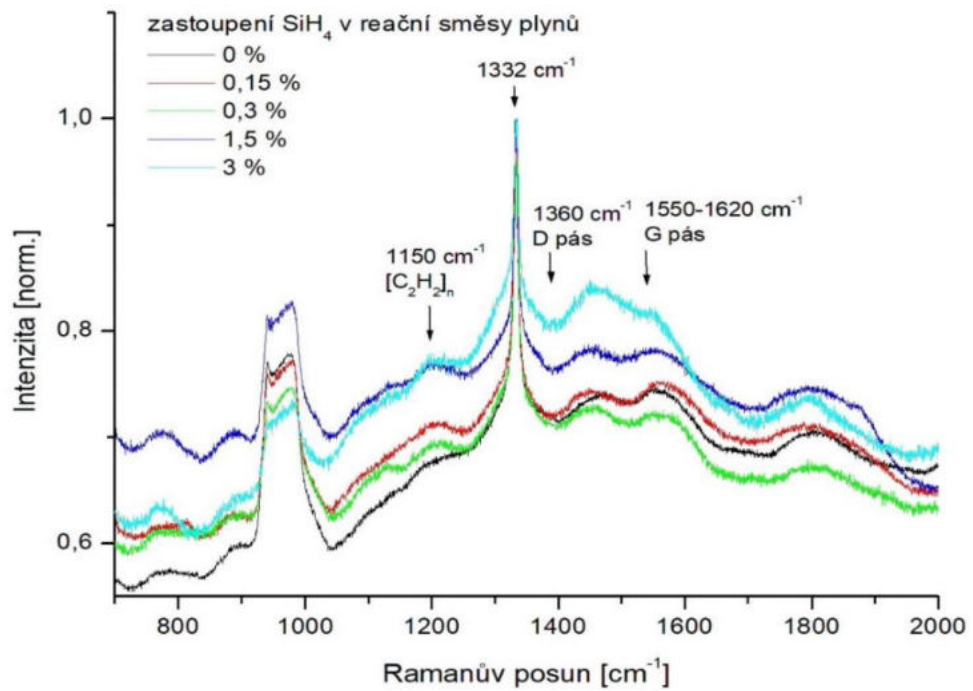
## Výsledky a diskuze

Na Obrázku 1 můžeme pozorovat výsledná spektra Ramanova rozptylu, kde jsou vyznačené typické rysy tenkých NCD vrstev, tj. jedno ostré maximum při Ramanově posunu  $1332 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající diamantové uhlíkové  $\text{sp}^3$  fázi a 3 pásy při Ramanových posunech  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , a  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Pás s maximem při  $1360 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá tzv. D pásu a je pozorován při přítomnosti malých grafitových krystalitů. [6] Široké pásmo rozprostírající se od  $1550 \text{ cm}^{-1}$  do  $1620 \text{ cm}^{-1}$  je superpozice několika pásem, včetně trans-polyacetylenového pásu ( $1450 \text{ cm}^{-1}$ ) a G-pásma odpovídající  $\text{sp}^2$  grafitické fázi při  $1550\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$ . [6]

Z výsledků spekter Ramanova rozptylu na Obrázku 1, která jsou normalizovaná na diamantové maximum je patrné, že přítomnost 3 % a 1,5 %  $\text{SiH}_4$  ve směsi plynů přispívá k růstu grafitické fáze charakterizované D a G pásem a tím snižuje kvalitu diamantové vrstvy.

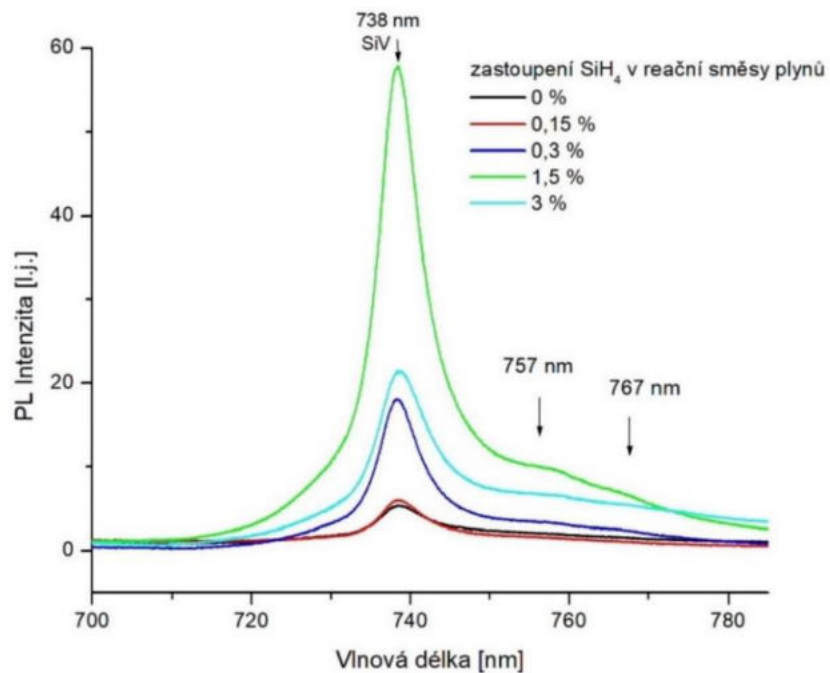
Pro hodnotu 0,15 % a 0,3 % procentuálního zastoupení  $\text{SiH}_4$  ve směsi reakčních plynů množství diamantové  $\text{sp}^3$  fáze zůstává srovnatelná s tenkou NCD vrstvou bez příměsi  $\text{SiH}_4$  ve směsi plynů. Přidání  $\text{SiH}_4$  do reakční směsi plynů tedy pro zastoupení  $<1 \%$  vůči průtoku  $\text{H}_2$  nemá dle spekter Ramanova rozptylu vliv na kvalitu tenké diamantové vrstvy.





Obrázek 1: Spektra Ramanova rozptylu pro NCD vrstvy deponované pro různé koncentrace SiH<sub>4</sub> ve směsi nosných plynů. Uvedeno procentuální zastoupení vůči H<sub>2</sub> v reakční komoře.

Měření emisních spekter fotoluminiscence byla provedena při pokojové teplotě a pro přesnější vyhodnocení intenzity fotoluminiscence SiV center uvádím na Obrázku 2 detail PL spektra v rozsahu vlnových délek 700 nm až 785 nm.

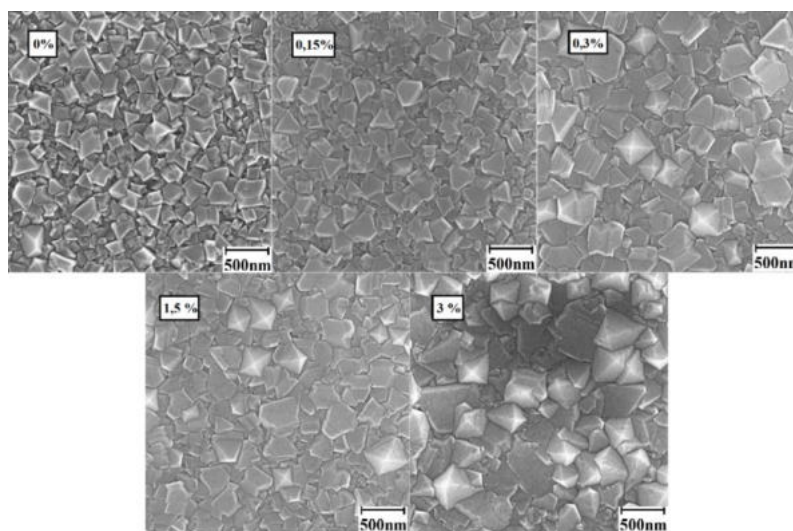


Obrázek 2: Emisní spektra fotoluminiscence SiV center v NCD vrstvě měřená při RT a excitaci 532 nm.

Z Obrázku 2 je patrné, že ZPL SiV centra při 738 nm je na přítomnost silanu citlivá. Každé jeho procentuální navýšení vede ke značnému navýšení intenzity ZPL SiV oproti vrstvě bez přítomnosti SiH<sub>4</sub>. V případě 1,5 % SiH<sub>4</sub> je to dokonce 14x větší nárůst. Potvrdil se tedy předpoklad o vyšší koncentraci SiV center ve vrstvě v důsledku většího množství zabudovaného křemíku ve vrstvě. Zlom však nastává pro 3 % SiH<sub>4</sub>, kdy sice také pozorujeme značný nárůst, ale oproti 1,5 % je menší. Oproti 0 % u 3 % vzrostla intenzita ZPL asi 4x.

Náhlý pokles intenzity PL spektra při navýšení na 3 % by mohl mít příčinu v překročení optimální koncentrace zabudovaných SiV center a následnému koncentračnímu zhašení. [7] Další vliv mohla mít rozdílná tloušťka vrstvy, jak je diskutováno níže. Ze samotných výsledků fotoluminiscence se jako perspektivní jeví přidat do reakční směsi 1,5 % SiH<sub>4</sub>.

Morfologii povrchu a tloušťku tenkých NCD vrstev měřenou pomocí REM uvádím na Obrázku 3. Snímky povrchu NCD vrstev odpovídají postupně 0 %, 0,15 %, 0,3 %, 1,5 % a 3 % SiH<sub>4</sub> vzhledem k průtoku H<sub>2</sub> v komoře. Pro koncentrace 0 % a 0,15 % pozorujeme srovnatelnou velikost zrn přibližně 300 nm. Pro 0,3 % a 1,5 % je velikost zrn nepatrně větší a odpovídá asi 400 nm. Největší zrna o rozměru okolo 500 nm jsou pozorována pro případ 3 % a koresponduje i s tloušťkou vrstvy, která byla 789 nm. Tloušťky vrstev byly vypočteny ze snímků REM průřezů tenkých NCD vrstev.



Obrázek 3: Snímky REM NCD tenkých vrstev s koncentrací: 0 %, 0,15 %, 0,3 %, 1,5 % a 3 % SiH<sub>4</sub> vůči průtoku H<sub>2</sub> v reakční komoře.

Tloušťka vrstev je srovnatelná v celé sérii a činí přibližně 400 nm, kromě vzorku s 3 % SiH<sub>4</sub>. Příčina bude pravděpodobně v množství přidaného H<sub>2</sub>, který podporuje růst vrstvy, kdy vzorek s 3 % obsahuje největší množství H<sub>2</sub> ve zkoumané sadě. Tento fakt by mohl být vysvětlením, proč je u tohoto vzorku pozorována intenzivní PL linie při 738 nm, viz Obrázek 2. Vysoká hodnota intenzity koresponduje i s Obrázkem 3, kde pozorujeme největší nanokrystalky z celé sady. Větší nanokrystalky totiž znamenají menší poměr povrchu ku objemu krystalu a tím sníženou pravděpodobnost nezářivé rekombinace luminoforu na jejich povrchu. [8]

Nejlepším adeptem z hlediska nejvyšší intenzity ZPL SiV center při 738 nm se však jeví vzorek s 1,5 % SiH<sub>4</sub>. Od vzorku s 3 % SiH<sub>4</sub> se nepatrně liší spektrem Ramanova rozptylu, kde byl zjištěn o trochu lepší poměr sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> uhlíkové fáze a také výsledkem REM, kde byla pozorována o trochu menší zrna. Největším rozdílem mezi vrstvami je tak jejich tloušťka, rozdíl činí 371 nm. Tento fakt neumožňuje vzorek s 3 % SiH<sub>4</sub> jednoznačně srovnávat s ostatními vrstvami. Proto se jeví jako nejlepší kandidát pro nastavení parametrů tenkých NCD vrstev vzorek deponovaný při koncentraci 1,5 % SiH<sub>4</sub> vzhledem k průtoku H<sub>2</sub> v komoře.

## Závěr

Tenké NCD vrstvy připravované metodou MW PECVD na substrátu křemíku byly analyzovány pomocí měření fotoluminiscence, Ramanova rozptylu a snímků z REM.

Ze spekter fotoluminiscence je patrné, že intenzita ZPL SiV center při 738 nm je na přítomnost silanu citlivá a roste. Potvrdil se tedy předpoklad o vyšší koncentraci SiV center ve vrstvě v důsledku většího množství zabudovaného křemíku ve vrstvě.

Z výsledků Ramanova rozptylu jsem došla k závěru, že všechny NCD vrstvy vykazují dostatečnou kvalitu pro účely dalšího výzkumu.

Výsledky REM poskytly informaci o tloušťce vrstev, která je srovnatelná v celé sérii a činí přibližně 400 nm, kromě vzorku s 3 % SiH<sub>4</sub>, který má tloušťku 789 nm. Příčina bude pravděpodobně v množství přidaného H<sub>2</sub>, který podporuje růst vrstvy.

Porovnáním všech naměřených dat vyhodnocuji vzorek s 1,5 % SiH<sub>4</sub> vůči průtoku H<sub>2</sub> jako nejlepší a je vodítkem pro ideální zastoupení silanu v reakční směsi plynů při MW PECVD za účelem výroby NCD tenkých diamantových vrstev pro konstrukci biočipů.

## Reference

- [1] NEU, Elke, David STEINMETZ, Janine RIEDRICH-MÖLLER, Stefan GSELL, Martin FISCHER, Matthias SCHRECK a Christoph BECHER. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*. 2011, 13(2) DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025012. ISSN 1367-2630.
- [2] D'HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., A. M. EDMONDS, B. L. GREEN, M. E. NEWTON, G. DAVIES, P. M. MARTINEAU, R. U. A. KHAN a D. J. TWITCHEN. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. *Physical Review B*. 2011, 84(24) DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245208. ISSN 1098-0121.
- [3] DRAGONOVÁ, Kateřina, Tibor IŽÁK, Alexander KROMKA, Zdeněk POTŮČEK, Zdeněk BRYKNAR a Štěpán POTOCKÝ. Influence of the growth temperature on the Si-V photoluminescence in diamond thin films. *Applied Physics A*. 2018, 124(3). DOI: 10.1007/s00339-018-1643-0. ISSN 0947-8396.
- [4] MERSON, Tobias D., Stefania CASTELLETTO, Igor AHARONOVICH, Alisa TURBIC, Trevor J. KILPATRICK a Ann M. TURNLEY. Nanodiamonds with silicon vacancy defects for nontoxic photostable fluorescent labeling of neural precursor cells. *Optics Letters*. 2013, 38(20) DOI: 10.1364/OL.38.004170. ISSN 0146-9592.
- [5] LEIFGEN, Matthias, Tim SCHRÖDER, Friedemann GÄDEKE, et al. Evaluation of nitrogen- and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution. *New Journal of Physics*. 2014, 16(2) DOI: 10.1088/1367-2630/16/2/023021. ISSN 1367-2630.
- [6] POTOCKÝ, Štěpán, Tibor IŽÁK, Marian VARGA a Alexander KROMKA. Influence of gas chemistry on Si-V color centers in diamond films. *Physica status solidi (b)*. 2015, 252(11), 2580-2584. DOI: 10.1002/pssb.201552222. ISSN 03701972
- [7] BENZ, Felix, Andreas GONSER, Reinhart VÖLKER, et al. Concentration quenching of the luminescence from trivalent thulium, terbium, and erbium ions embedded in an AlN matrix. *Journal of Luminescence*. 2014, 145, 855-858. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.09.014. ISSN 00222313.
- [8] MEETEI, Sanoujam Dhiren a Shougaijam Dorendrajit SINGH. Effects of crystal size, structure and quenching on the photoluminescence emission intensity, lifetime and quantum yield of ZrO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of Luminescence*. 2014, 147, 328-335. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.11.064. ISSN 00222313.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/219/OHK4/3T/14 a Grantové agentury České republiky (č. 14-36566G).

# Role of Urbach Energy in Photovoltaics

Ales Vlk<sup>1,2</sup>, Lucie Abelova<sup>1,3</sup>, Zdenka Hajkova<sup>1</sup>, Zdenek Remes<sup>1</sup>, Jakub Holovsky<sup>1,3</sup>, Martin Ledinsky<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Centre for Advanced Photovoltaics, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, 166 27 Prague, Czech Republic  
corresponding author: vlkal@fzu.cz

## Abstract

Organic-inorganic halide perovskites provide new opportunities for improvement of optoelectronic device performance, especially the efficiency of solar cells. To evaluate the quality of a new material many parameters has to be taken into account. Here, we discuss one of the often overlooked semiconductor's parameters, Urbach energy, which is an easily accessible measure of material disorder. Moreover, we present its importance on the example of organic-inorganic halide perovskites.

**Keywords:** Organic-Inorganic Halide Perovskites; Photoluminescence; Urbach energy.

## Introduction

Perovskites are a group of materials with the same structure as  $\text{CaTiO}_3$ . To this structure, a wide variety of anions and cations can be introduced leading to a family of materials with diverse physical properties. For example, oxide-based perovskites are well known for their superior ferroelectric, magnetic and superconductive properties, the halide based perovskites show great optical properties and are widely used in photovoltaics, light-emitting diodes or photodetectors.

Organic-inorganic halide perovskites (OHPs) were first introduced to the photovoltaics in 2006 by Miyasaka et. al. In his work the OHPs were used as sensitizer on nanoporous  $\text{TiO}_2$  particles in a liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cell (DSSC) achieving the power conversion efficiency (PCE) of 2.2 %. [1] An enormous development in the OHP based solar cells leading to efficiencies exceeding 25 % [2] was sparked in 2012 by the development of perovskite synthesis using chlorine-containing precursors presented by Snaith et. al. [3] Although the progress of OHP based solar cells in the last decade is remarkable, there is still space for improvement of the understanding of OHPs defect tolerance and the development of new, better, materials. Further insight into the applicability of new material as a photovoltaic absorber and the problematic of the material disorder can be gained from the studies of its optical absorption edge.

It was Franz Urbach in 1953 who as first noted that the logarithmic plot of the optical absorption coefficient  $\alpha(h\nu)$  depends linearly on the photon energy  $h\nu$ . [4] Later it was found that many insulators and semiconductors feature the same exponential dependence nowadays known as Urbach's rule (1)

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\sigma(E - E_0)}{kT} \right\} = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{E - E_0}{E_U(T)} \right\}, \quad (1)$$

where  $\alpha_0$  and  $E_0$  are material constants,  $E$  photon energy,  $k$  Boltzmann constant,  $T$  the absolute sample temperature and  $E_U(T)$  the Urbach energy. In the framework of the Einstein model of solids the Urbach energy can be written as

$$E_U(T) = E_U(0) + \frac{2E_U(0)}{\exp\left\{\frac{\Theta_E}{T}\right\} - 1}. \quad (2)$$

In the equation (2), the first term  $E_U(0)$  is a temperature-independent component of  $E_U$  which scales with structural disordering of the material and  $\Theta_E$  is the Einstein's temperature, which is proportional to the average phonon energy  $E_P$ . The second term in equation (2) describes the temperature-dependent contribution of lattice vibrations, phonons. [5, 6]

To provide a precise determination of the Urbach energy, high-precision absorption edge measurement is needed. This can be achieved by the photoluminescence spectroscopy. The generalized Planck's law allows calculating the absorption coefficient down to  $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ . [7]

## Urbach Energy of OHPs

To acquire  $E_U$  values and its two components (static and dynamic), firstly, we need to measure the temperature dependence of photoluminescence Fig.1 a), then taking the advantage from the reciprocal theorem we can use the generalized Planck's law to calculate absorbance spectra. Calculated absorbance spectra of methylammonium lead iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  or  $\text{MAPbI}_3$ ) polycrystalline thin film are shown in Fig. 1 b). The observed sharpening of the absorption edge, in other words, a decrease of the  $E_U(T)$ , with decreasing temperature, is given by the reduction of the phonon density and subsequently of the electron-phonon scattering.

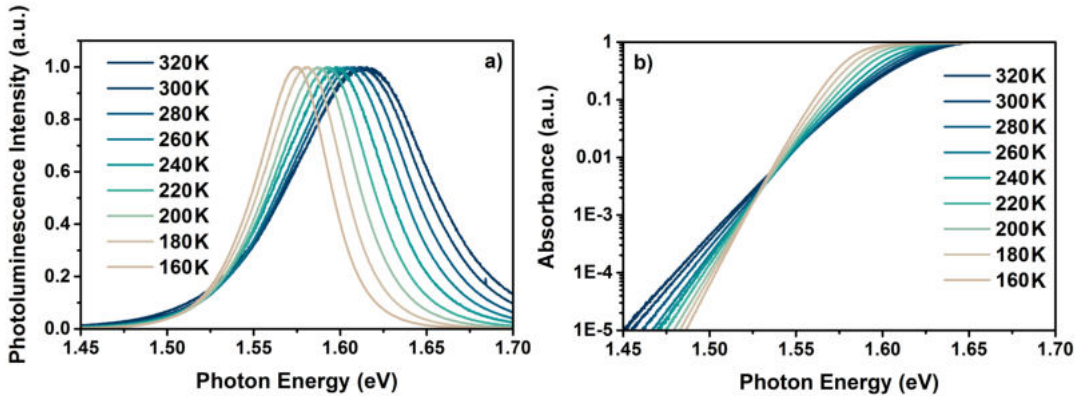


Figure 1: The temperature dependence of photoluminescence a) and absorbance calculated using generalized Planck's law b) of the  $\text{MAPbI}_3$  thin film. [8]

The Urbach energy is then calculated from the low-absorption region of the absorbance spectra (absorbance of roughly 1 %), where its spectral shape is identical to the shape of

the absorption edge. Applying the equation (2) to the temperature dependence of Urbach energy, an example of the trend for MAPbI<sub>3</sub> is depicted in Fig. 2 a), we obtain the static  $E_U(0)$  and dynamic part of Urbach energy for the given material.

In Fig. 2 b) we can see how OHPs represented by the MAPbI<sub>3</sub> stand in comparison with single-crystalline semiconductors, including GaAs, [9] InP, [10] GaN, [11] and c-Si, [12], in terms of the density of electronically active defect states. Here, it is important to note that these materials are highly ordered and purified under temperatures above 1000 K. [9, 11] Such a low value is an exceptional result for a thin film as the standard thin film semiconductors such as a-Si-H, [12] or ZnO, [15] have  $E_U(0)$  more than ten times larger than OHP thin films. This suggests an extremely low concentration of deep defect states. [16]

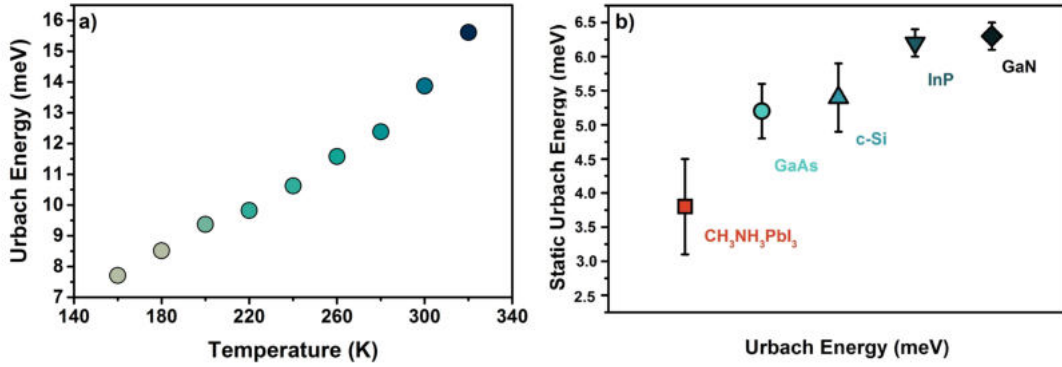


Figure 2: Temperature dependence of Urbach energy of MAPbI<sub>3</sub> a) and comparison of the static part of Urbach energies of the most common semiconductors with MAPbI<sub>3</sub> b). [8]

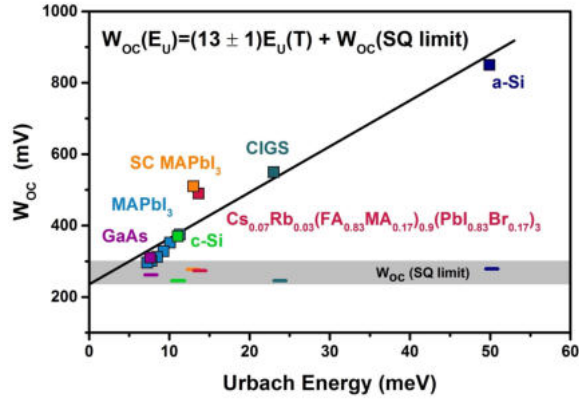


Figure 3: The open circuit voltage losses  $W_{OC}$  of the optimized solar cell are linearly dependent on Urbach energy of the absorber layer.

The non-radiative recombination via deep-defect states is one of the major processes limiting the performance of the solar cells. [14, 13] Impact of this recombination is notable as an increase of the open-circuit voltage losses  $W_{OC}$  (defined as a difference between the

materials band-gap voltage  $\frac{E_g}{q}$  and open-circuit voltage  $V_{OC}$  [16]) of the solar cell. As can be seen in Fig. 3, the Urbach energy can be linked with the  $W_{OC}$ . The overall open circuit voltage losses scale linearly with the Urbach energy with the slope  $a = 13 \pm 1$  mV and intercept  $b = (235 \pm 2)$  mV corresponding to the Shockley-Queisser limit. Regardless of whether we study perovskite or other semiconducting materials, this approach provides a simple tool for a fast estimation of the efficiency potential of newly developed materials.

## Summary

To conclude, the Urbach energy is an universal, easily accessible semiconductor parameter reflecting its optoelectronic quality and level of structural disorder. The exceptional properties of OHPs are underlined by the extremely low number of active static defects (low  $E_U(0) \approx 4$  meV), comparable with highly ordered crystalline materials such as GaAs or c-Si. Finally, it was shown that the Urbach energy scales linearly with the open-circuit voltage losses of the optimized solar cell. Therefore it can be used for the prediction of minimal obtainable  $W_{OC}$  only by performing fast photoluminescence measurement on the absorber material.

## References

- [1] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, Y. Shirai. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2). In: Proc. 210th ECS Meeting. 2006. p. 1.
- [2] National Renewable Energy Laboratory. Best Research Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf> (accessed: October 2020).
- [3] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science* **342** (6156): 341-344, 2013.
- [4] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92** (5): 1324, 1953.
- [5] I. Studenyak, M. Kranjcec, M. Kurik. Urbach Rule in Solid State Physics. *Int. J. Opt. Appl.* **4** (3): 96-104, 2014.
- [6] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **47** (20): 1480, 1981.
- [7] Ch. Barugkin, J. Cong, T. Duong, S. Rahman, H. T. Nguyen, D. Macdonald, T. P. White, K. R. Catchpole. Ultralow Absorption Coefficient and Temperature Dependence of Radiative Recombination of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite from Photoluminescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (5): 767-772, 2015.
- [8] M. Ledinsky, T. Schonfeldova, J. Holovsky, E. Aydin, Z. Hajkova, L. Landova, N. Neykova, A. Fejfar, S. de Wolf. Temperature Dependence of the Urbach Energy in Lead Iodide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (6): 1368-1373, 2019.
- [9] S. R. Johnson, T. Tiedje. Temperature Dependence of the Urbach Edge in GaAs. *J. Appl. Phys.* **78** (9): 5609-5613.

- [10] M. Beaudoin, A. J. G. DeVries, S. R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje. Optical Absorption Edge of Semi-Insulating GaAs and InP at High Temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **70** (26): 3540-3542, 1997.
- [11] S. Chichibu, T. Mizutani, T. Shioda, H. Nakanishi, T. Deguchi, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura. Urbach?Martienssen Tails in a Wurtzite GaN Epilayer. *Appl. Phys. Lett.* **70** (25): 3440-3442, 1997.
- [12] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **47** (20): 1480-1483, 1981.
- [13] Z. Liu, L. Krückemeier, B. Krogmeier, B. Klingebiel, J. A. Márquez, S. Levchenko, S. Öz, S. Mathur, U. Rau, T. Unold, T. Kirchartz. Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **4** (1): 110-117, 2019.
- [14] U. Rau, B. Blank, T. C. M. Müller, T. Kirchartz. Efficiency Potential of Photovoltaic Materials and Devices Unveiled by Detailed-Balance Analysis. *Phys. Rev. Appl.* **7**(4): 044016, 2007.
- [15] R. C. Rai. Analysis of the Urbach Tails in Absorption Spectra of Undoped ZnO Thin Films. *J. Appl. Phys.* **113** (15): 153508, 2013.
- [16] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Loper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Jun, C. Ballif. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (6): 1035-1039, 2014.

#### Acknowledgement

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



# Search for nonlinear THz transmission in a multiferroic Z-hexaferrite

Jakub Vít<sup>1,2,3</sup>, Christelle Kadlec<sup>1</sup>, Filip Kadlec<sup>1</sup>, Dalibor Repčák<sup>1,3</sup>, Nidhi Adhlaka<sup>4</sup>, Paola di Pietro<sup>4</sup>, Jan-Christoph Deinert<sup>5</sup>, Sergey Kovalev<sup>5</sup>, Michael Gensch<sup>6,7</sup>, Andrea Perucchi<sup>4</sup>, Josef Buršík<sup>8</sup>, Stanislav Kamba<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Dielectrics, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences

<sup>2</sup>Department of Physics, Budapest University of Technology and Economics

<sup>3</sup>Department of Solid-State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

<sup>4</sup>TeraFERMI THz beamline at the FERMI Free-Electron Laser, Elettra-Sincrotrone Trieste

<sup>5</sup>TELBE team, Institute of Radiation Physics, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

<sup>6</sup>Institute of Optical Sensor Systems, German Aerospace Center (DLR)

<sup>7</sup>Institute of Optics and Atomic Physics, TU Berlin

<sup>8</sup>Department of Material Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, Czech Academy of Sciences

vit@fzu.cz

## Abstract

Magnetolectric multiferroics are promising materials due to their potential as electric-field-controlled magnetic memories; moreover, writing could be done in principle by fast THz electric field via an electromagnon excitation. Since any writing of information is associated with some nonlinearity, we attempted observing nonlinear transmission of the electromagnon in Z-hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ceramics. We observed a change of electromagnon absorption and frequency with intensity of THz radiation, but the discovered effect is caused by heating of the sample by THz radiation and not by non-linear electromagnon absorption. We then determined lower bound of the linear electromagnon-induced polarization as  $11 - 113 \mu\text{C}/\text{m}^2$ . We propose some improvements of the current experiment as well as propose another experiment which can possibly determine linearity limit.

**Key words:** Multiferroics; Hexaferrites; Electromagnon; Free-Electron Laser, Terahertz Spectroscopy.

## Introduction

Magnetolectric (ME) multiferroics are insulating magnets in which spin and charge degrees of freedom are entangled. They attract an interest because of potential use as nonvolatile memories which would inherit advantages of both magnetoresistive and flash memories: The information would be stored in the spin system providing high storage density, while it would be controlled using electric field, which is much easier to produce than the magnetic one.

Another parameter crucial for applicability of magnetic memories is their speed, related to the speed with which the spin system can react. The reaction of the spin system to external stimuli can be either off-resonant (via an adiabatic process) or resonant, the latter being faster and stronger. For simple ferromagnets, the magnetic resonance given by the magnetocrystalline anisotropy reaches typically frequency of tens of GHz. In contrast, complex magnets with at least 2 sublattices possess collective magnon resonances reaching typically 1 THz, because their frequency is given by the exchange interactions which are typically stronger than the magnetocrystalline anisotropy. The information in such complex magnets can be then potentially switched in ps timescale. [1]

Common magnons can be excited by the magnetic component of the electromagnetic (EM) radiation via the Zeeman torque. In ME multiferroics, some magnons can be driven also or even

solely by the electric component of the EM radiation, thus they are called electromagnons. Although the coupling of the electric field with spins is only indirect through the ME coupling, driving of electromagnons by the electric field can be very effective, as the electric component of the EM radiation usually interacts with matter much more strongly than the magnetic one.

Altogether, resonant writing of information via electromagnon excitations in multiferroics would provide several above-mentioned advantages. One of the biggest problems is that the light-matter interaction is usually too weak to write information. One needs very strong THz pulses and a special material in which states with same or similar energies will be separated by a low-energy barrier.

We chose multiferroic Z-type hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  as a model material fulfilling most of above-mentioned requirements. The key feature is the magnetic frustration, due to which various magnetic structures have similar energies, and therefore the structures can be easily manipulated by temperature and magnetic field, as sketched in Figure 1. In its low-temperature transverse-conical (TC) magnetic structure, it possesses a strong purely electric-dipole-active electromagnon at 1.07 THz. (Figure 2a) Temperature and magnetic field dependence of this excitation was in detail investigated in Ref. [2]. Its intensity is given by the product of the ME coupling coefficient and the amplitudes of spin tilts. We assume that the high intensity of the electromagnon is due to large amplitudes of spin tilts, resulting from their susceptible spin structures. This should manifest itself in nonlinear spin motions. Our aim was to detect it via observation of nonlinear THz transmission dependent on the THz electric field strength: We assumed that for high strength, the electromagnon will change its parameters due to expected high spin deviations from their equilibrium positions.

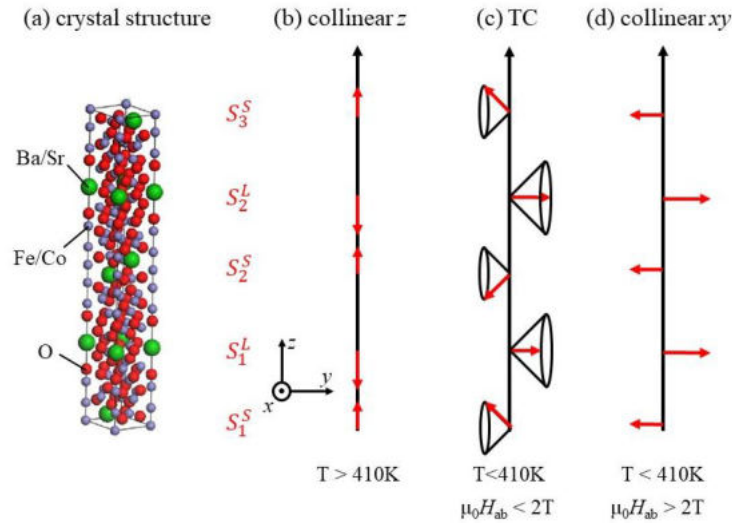


Figure 1: (a) Crystal and (b-d) magnetic structures of Z-hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . Below each magnetic structure, it is described in which conditions they occur.

## Experimental arrangement and data evaluation

### Experimental

High-density isotropic ceramics of Z-hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  in form of thin plates were produced as described elsewhere. [2] We measured its THz transmission spectra as a function of radiation intensity using high-intensive THz radiation coming from TELBE [3] and TeraFERMI [4] beamlines. Comparison of beamline parameters is in the Table 1. The free space reference and transmission signal of the sample were detected via the electro-optic sampling (EOS) providing

complex transmission amplitude signal. Linear THz spectra at low-intense THz fields ( $\approx 10$  V/m) were measured as described in Ref.[2].

Table 1: Comparison of parameters of electromagnetic radiation coming from TELBE [2] and TeraFERMI [3] beamlines. \*The TELBE repetition rate can be effectively reduced. See more information in the main text. \*\*The spectral shapes are asymmetric; they are displayed in Figure 2 b,c.

	TELBE	TeraFERMI
repetition rate	100 kHz*	50 Hz
bandwidth	20%**	100%**
spectrum tunability	yes	no
peak electric field	380±20 kV/cm	1.6±0.4 MV/cm

### Data evaluation

Our aim was to detect any nonlinearity in spectra as a function of radiation intensity. We attempted to prove a nonlinearity by contradiction: We assumed linear sample response and tried to detect any discrepancies from it.

One of crucial steps regarding data evaluation is to determine strength of the radiation at the sample position. Although the electrooptic sampling (EOS) measures amplitude of the THz field directly, different spot sizes at sample position and at the electrooptic crystal prevent from reliable determination of the radiation strength at the sample position. Therefore, we rather determined the field amplitude at the sample position (see Table 1) using spot size at the sample position, pulse energy and reference THz signal measured by EOS. Spot size was measured using pyroelectric camera, and pulse energy was calculated using known repetition rate and average power measured by a pyroelectric detector. As a result, we get reference signal  $E_{ext}(t)$  [V/m] which is the external field incident on the sample.

To calculate response of the electromagnon, it is beneficial to work in frequency space in which the electromagnon can be described by only few parameters. Therefore, we made Fast Fourier Transform  $FFT[E_{ext}(t)] = \tilde{E}_{ext}(f) \left[ \frac{V \cdot s}{m} \right]$ . Next, we should deal with the internal field which is given by the Fresnel formula:  $\tilde{E}_{int}(f) = \tilde{E}_{ext}(f) \cdot \frac{2}{1+N}$ , where  $N$  is the complex refractive index which we determined from our linear THz time-domain spectra. It is necessary to mention that the internal field is not at all homogenous within the sample, especially because of strong electromagnon absorption. Our calculations assume homogenous internal field corresponding to a thin slab compared to the penetration depth at the electromagnon frequency (50  $\mu$ m).

We further used linear response formula  $\tilde{P}_{em}(f) = \epsilon_0 \cdot \Delta\chi_{em}(f) \cdot \tilde{E}_{int}(f)$ . Here  $\Delta\chi_{em}(f)$  is the part of the dielectric susceptibility related to the electromagnon, so that  $\tilde{P}_{em}(f) \left[ \frac{C \cdot s}{m^2} \right]$  is the polarization associated with the spin system. We used the Lorentz oscillator model to get electromagnon parameters:  $\Delta\chi_{em}(f) = \frac{\Delta\epsilon \cdot f_0^2}{f_0^2 - f^2 - i\gamma f}$ . Here parameters  $\Delta\epsilon$ ,  $f_0$  and  $\gamma$  are electromagnon contribution to the permittivity, its eigenfrequency and damping, respectively, which were determined from the fit of linear THz transmission spectra. As a final step, the time-dependence of the electromagnon polarization was calculated by the inverse Fourier Transform:  $P_{em}(t) = FFT^{-1}[\tilde{P}_{em}(f)]$ .

From  $P_{em}(t)$ , we can in principle calculate time-dependence of spin motion. Since this electromagnon-related polarization is probably of ionic origin and all phonon frequencies lie above the electromagnon frequency, polarization reaction to spin motion is instantaneous so spin deviations from equilibrium configurations are directly proportional to  $P_{em}(t)$ . Let us assume a

simple model that there is a threshold value of spin deviations, above which the spin deviations become nonlinear leading to nonlinear absorption; this value can be directly related to some threshold polarization magnitude,  $P_{em}^{th}$ . The nonlinearity would be detectable if remarkable portion of signal is given by contributions higher than  $P_{em}^{th}$ , while the signal is proportional to  $|P_{em}(t)|$ . From experiment, we have, instead of continuous function  $P_{em}(t)$ , a discrete function  $P_{em}(t_i)$ ,  $i = 1 \dots N$ . The evaluation was made in the following way: We first sorted the values of  $P_{em}(t_i)$  in the way that  $|P_{em}(t_i)|$  is an increasing function of  $t_i$ . Then, we defined a quantile function  $q(|P_{em}(t_k)|) = \frac{\sum_{i=1}^k |P_{em}(t_i)|}{\sum_{i=1}^N |P_{em}(t_i)|}$  saying a fraction of signal coming from contributions  $\leq |P_{em}(t_k)|$ , and we can define its inverse function  $|P_{em}(t_k)|(q)$ . By this, we can compare effect of pulses with different profiles (thus different spectra) on the electromagnon: By choosing  $q = q_0$ , we can find  $P_{em}^{th} = \max_{q \leq q_0} |P_{em}(t_k)|(q)$ .

Altogether, we can say that different pulses from different sources but same  $P_{em}^{th}$  should exhibit similar extent of nonlinearity of the electromagnon. Of course, the two pulses cannot be exactly compared without knowing how exactly the nonlinearity develops with  $|P_{em}(t)|$ , the information what we want to find. For this, we would need to use all the function  $P_{em}(t_i)$  and some model of nonlinearity. The above analysis allows to use only one number  $P_{em}^{th}$  instead of all function  $P_{em}(t_i)$  which makes it possible to compare two completely different functions  $P_{em}(t_i)$ . The comparison of the two pulses would be exact for the case that the electromagnon-related polarization grows linearly with driving field for  $|P_{em}(t_k)| \leq P_{em}^{th}$ , and it would be constant for  $|P_{em}(t_k)| > P_{em}^{th}$ . Physically, it would mean that magnitudes of spin deviations are strictly limited by some value, while below this value, the deviations are purely linear. Although this model is unrealistic, it should be enough for rough comparison of nonlinearity for two different pulses.

## Results and discussion

THz transmission experiments of Z-hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ceramics dependent on the intensity of incoming THz radiation are displayed in Figure 2 b,c for TELBE and TeraFERMI sources, respectively. From the displayed spectra of sources, it is clear that for TeraFERMI (Figure 2 c), most of the spectral density is away from the electromagnon, while TELBE (Figure 2 b) could be tuned to the electromagnon frequency. As a result, the electromagnon-related polarization  $P_{em}^{th}$  was only little higher at TeraFERMI compared to TELBE ( $113 \mu\text{C}/\text{m}^2$  vs.  $92 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ), although the peak electric field is more than 4-times higher at TeraFERMI (see Table 1). Here, we used value  $q = 0.7$  meaning that 70% of signal came from values lower than  $P_{em}^{th}$ . Parameters from fitting linear THz spectra of the electromagnon were  $\Delta\varepsilon = 0.20$ ,  $f_0 = 1.09$  THz  $\gamma = 0.062$  THz for the TELBE and  $\Delta\varepsilon = 0.27$ ,  $f_0 = 1.11$  THz  $\gamma = 0.062$  for TeraFERMI experiments. (The values slightly differ because a little different samples were measured.)

The experiment at TELBE was remarkably affected by sample heating. That is why we worked in the so-called macropulse regime, in which the 100 kHz pulse train was on for 10 ms and off for 40 ms, by which we effectively reduced repetition rate to 20 kHz. The spectra taken in this regime are in Figure 2 b. The electromagnon shift to lower frequencies and its intensity decrease with increasing fluence can be still ascribed to heating (see linear temperature-dependent THz spectra in Figure 2 a), as our careful comparison with pure 100 kHz regime confirmed. Altogether, no nonlinearity besides the one ascribed to the sample heating was identified for  $P_{em}^{th} = 92 \mu\text{C}/\text{m}^2$ . It is, however, important to point out that this polarization was induced only on the sample surface, while it was attenuated more than 10-times, since transmission amplitude is below 0.1 (see Figure 2 a,b). Therefore, the polarization value for which we are sure that there is no nonlinearity, is remarkably lower than  $92 \mu\text{C}/\text{m}^2$ .

The experiment at TeraFERMI was running at 50 Hz, which prevents from sample heating. Also, a thinner sample – 101  $\mu\text{m}$  – was used compared to TELBE, providing more homogenous THz field within the sample. In Figure 2 c, the spectrum at highest fluence, corresponding to  $P_{em}^{th} = 113 \mu\text{C}/\text{m}^2$ , shows, within the experimental error, no difference compared to the linear spectrum (Figure 2 a), so no nonlinearity was detected. (For lower fluences, signal-to-noise ratio was poor – see Figure 2 c.) Since the transmission amplitude reaches 0.1 at the electromagnon frequency, we can say for sure that the nonlinearity was not reached at least for 11  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ , but probably much higher. Note that we used  $q = 0.7$ , meaning that 30% of the signal comes from values higher than  $P_{em}^{th}$ . If the nonlinearity above  $P_{em}^{th}$  was high (for example absorption change in tens of %), it would be for sure detectable even if included only in 30% of the signal. Based on our experiment, we can claim that if the electromagnon-induced polarization is below 11  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ , possible nonlinearity is smaller than 10%. This estimation is very conservative, highly-probably negligible nonlinearity can be observed for 113  $\mu\text{C}/\text{m}^2$  or even higher.

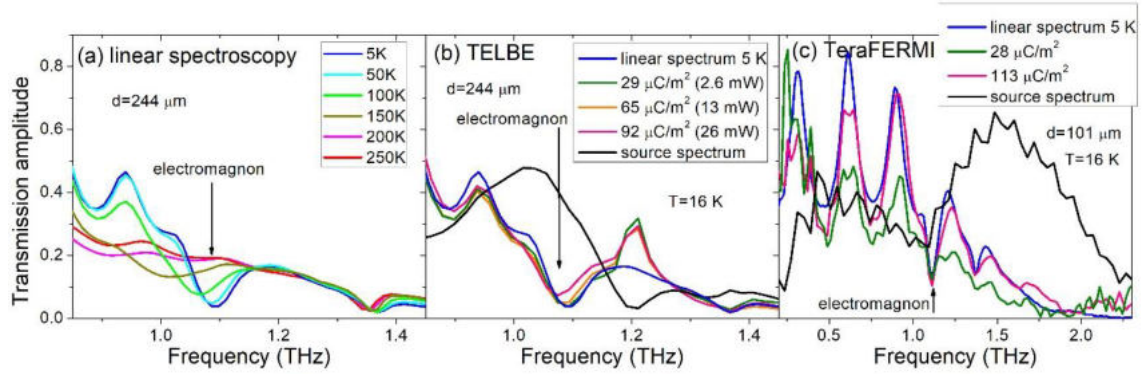


Figure 2: THz transmission amplitude spectra of Z-hexaferrite  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ceramics in the range of the electromagnon at 1.07 THz. (a) Temperature-dependent linear spectra. (b,c) Fluence-dependent spectra at TELBE and TeraFERMI (at 16 K), respectively. For spectra assignment,  $q = 0.7$  was used, meaning that 70% of detected signal came from the electromagnon-related polarization smaller than the indicated value. Linear spectra at 5 K are displayed for comparison. Amplitude spectra of TELBE and TeraFERMI sources are displayed too; their units are arbitrary. In (a) and (b), sample thickness was 244  $\mu\text{m}$ , while in (c), sample thickness was 101  $\mu\text{m}$ . In (b), power deposited onto the sample is indicated too, since sample heating is relevant.

The high error in the polarization estimation is caused by the fact that the originally proposed assumption of low absorption length compared to sample thickness is invalid. This error could be diminished by assuming sample absorption. However, it would require assuming some specific model of nonlinearity (specific dependence of absorption coefficient on the THz electric field), as assuming linear absorption would mean that the result does not matter how much the sample absorbs. Since we did not observe any nonlinearity, it is not worth going this way. Instead, we propose to measure a thinner sample (in which the internal THz field will be higher, and evaluation of the field strength will be easier) and use some THz source with high intensity at the electromagnon frequency but low repetition rate to avoid sample heating.

After seeing the results, a logical question arises: Why the nonlinearity is not observed, in contrast to our predictions? At this point, it is important to mention that our predictions were only qualitative, but no quantitative calculations were done, mainly because of complexity of crystalline and magnetic structures. The nonlinearity threshold which we did not reach depends on strength of the dynamic magnetoelectric coefficient which is in fact unknown and difficult to calculate from first principles.

## Conclusions

Using two different sources of high-intense THz radiation, TELBE and TeraFERMI, we measured transmission at the electromagnon frequency of Z-hexaferrite ( $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}$ )<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ceramics. Originally proposed nonlinearity due to high spin inclinations coming from weak stability of the frustrated magnetic structure was not observed; moreover, the possible nonlinearity observation was prevented by sample heating at TELBE due to high repetition rate of THz pulses. Therefore, we evaluated lower bound of the nonlinearity threshold using results from TeraFERMI.

The electromagnon-related polarization for which the transmission was measured as linear within experimental error, was estimated up to 11 – 113  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ . The high randomness in polarization estimation is caused by low signal-to-noise ratio of the TeraFERMI source [4], and because of nonhomogeneity of the THz field within the sample due attenuation of THz radiation.

To experimentally observe nonlinearity in the future, we propose two main improvements: First, the sample should be thinner, which would provide more intense THz field in the sample and better signal-to-noise ratio. Second, the parameters of the source should be optimized: Ideally, high intensity at the electromagnon frequency should be combined with low repetition rate to avoid sample heating. Another experiment which could directly access spin motions, and thus tell about nonlinearity limit even for low powers, is THz pump – resonant inelastic X-ray scattering probe. Such experiment was successfully performed for an electromagnon in TbMnO<sub>3</sub>. [5]

As regards to theoretical explanation of the missing nonlinearity, it is crucial to determine the microscopic magnetoelectric coefficient from the first principles. Our experiments can motivate theorists to work on this topic.

## References

- [1] S. Schlauderer, et al. Temporal and spectral fingerprints of ultrafast all-coherent spin switching. *Nature* **569**: 383, 2019
- [2] F. Kadlec, et al. Electromagnon in Z-hexaferrite ( $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}$ )<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>. *Phys Rev B* **94**: 024419, 2016.
- [3] B. Green, et al. High-Field High-Repetition-Rate Sources for the Coherent Thz Control of Matter. *Sci Rep* **6**: 22256, 2016.
- [4] P. Di Pietro, et al. The TeraFERMI Thz source at the seeded FERMI free-electron-laser facility. *Rev Sci Instr* **84**: 022702, 2013.
- [5] T. Kubacka, et al. Large-Amplitude Spin Dynamics Driven by a THz Pulse in Resonance with an Electromagnon. *Science* **343**: 1333, 2014.

### Acknowledgments

The research leading to this result has been supported by the project CALIPSOplus under Grant Agreement 730872 from the EU Framework Programme for Research and Innovation HORIZON 2020. This work was supported by the Czech Science Foundation (Project No. 18-09265S), by the Operational Programme Research, Development and Education (financed by European Structural and Investment Funds and by the Czech Ministry of Education, Youth and Sports), and by the project SOLID21 (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/ 0000760). Jakub Vít and Dalibor Repeček were partially supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (Project No. SGS16/244/OHK4/3T/14).

# Study of the real structure and hardness of the laser-cladded H13 tool steel

Karel Trojan<sup>1</sup>, Jiří Čapek<sup>1</sup>, Jaroslav Čech<sup>2</sup>, Václav Ocelík<sup>3</sup>, Nikolaj Ganev<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup> Department of Applied Physics, Zernike Institute for Advanced Materials, Faculty of Science and Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands  
Karel.Trojan@fjfi.cvut.cz

## Abstract

The aim of this contribution is to describe the microstructure and hardness of laser cladded H13 tool steel. The hardness profile through the thickness of the clad from 5 layers was described. Subsequently, the microstructure and phase composition by X-ray diffraction were characterized. Within the thickness of the clad metal, an area with significantly lower hardness and a different microstructure was found, this could negatively affect the properties of the newly formed volume.

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

## Introduction

AISI H13 hot working tool steel 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 high productivity with minimal influence due to low heat input on surrounding material. The lower heat input reduces the deformation of the die or the deterioration of the material properties due to tempering. Laser cladding, therefore, enables repairs without additional pre- and post-cladding thermal treatments [2]. However, when cladding multiple layers, the previous layers are thermally affected, which can significantly change their microstructure, real structure and hardness. For this reason not only the cooling rate, but also the temperature reached during the cladding of further layers affects the resulting hardness [3]. Therefore, it is important to observe and understand the microstructural changes within the thickness of the newly formed material. This knowledge can be used to design a procedure for laser beam deposition of larger volumes.

## Experiment

Laser cladding was carried using a *IPG 3kW Yt:YAG* fibre laser. Laser power density of  $90 \text{ J/mm}^2$  was applied to form clads in multilayers, see Figure 1. Five-layer sample was formed from six and seven overlapping beads on the substrate made from AISI H11 tool steel. The axes of the beads in one layer were 2 mm apart and the tracks in next layer were placed to the intermediate positions of the tracks in previous layer. The powder of the AISI H13 tool steel was used with an average particles diameter of  $94 \pm 24 \text{ }\mu\text{m}$ .

Hardness distribution was measured by the instrumented indentation technique. Tests were carried out on *NHT2* nanoindentation instrument (Anton Paar, Graz) with diamond Berkovich indenter. Indentation cycle consisted of loading to a maximum force of 500 mN, holding at

maximum load, and unloading for 30 s, 10 s, and 30 s, respectively. Data were evaluated by Oliver-Pharr method. Two lines of indents were made side by side.

Microstructure was described based on images obtained using scanning electron microscope JEOL JSM-7600F equipped with low-angle backscattered electron detector.

In order to determine the phase composition of the layers, diffraction patterns were obtained by measuring the clad on the instrument X'Pert PRO MPD in classical Bragg–Brentano focusing configuration with cobalt tube anode and  $1 \times 0.25 \text{ mm}^2$  pinholes. Measured diffraction diagrams were processed with the program X'Pert HighScore Plus and crystalline phases were identified using a PDF-2 database. Quantitative analysis was evaluated using the Rietveld analysis in the MStruct software. The effective depth of penetration ( $T^{eff}$ ) is corresponding to the thickness of a surface layer that provides about 63 % of the diffracted intensity. In the case of the used wavelength, the  $T^{eff}$  is about 5  $\mu\text{m}$ .



Figure 1: Laser cladded sample of the AISI H13 tool steel with five layers (top view).

## Results and discussion

The hardness profile of the multi-layered clad was observed in the middle of the cross section from the surface of the clad to the substrate, see Figure 2. The hardness of the clad to a depth of approximately 2.5 mm, which corresponds to the last two layers, is around 700  $\text{HV}_{IT}$ . This is followed by a significant drop in hardness of 200  $\text{HV}_{IT}$ , which reaches its minimum at a depth of 3.3 mm. Then the values rise again to the same values as for the surface. From 5.2 mm, the hardness decreases to 230  $\text{HV}_{IT}$ , which corresponds to the annealed state of H11 steel.

Figure 3 describes the microstructure of the laser cladded sample. Martensitic needles are visible in the last layer and around the ferrite network, the area with lower hardness exhibits bainite needles or acicular ferrite in ferrite matrix. On the contrary, fine martensitic needles are visible in the first cladded layer. The substrate consists of ferrite grains and fine carbides.

According to X-ray phase analysis, see Figure 4, the proportion of austenite is highest in the first cladded layer, approximately 11 wt. %. On the contrary, the lowest proportion is in the area with lower hardness, less than 2 wt. %. Using X-ray phase analysis, only ferrite could be determined in the heat-affected zone (HAZ) and the substrate. It should be noted that due to the low carbon content in the steel, X-ray phase analysis cannot distinguish between ferrite and martensite and bainite, due to the low proportion of lattice parameters  $a/c$ . Carbides in the substrate were not observed by X-ray diffraction as they are very fine.



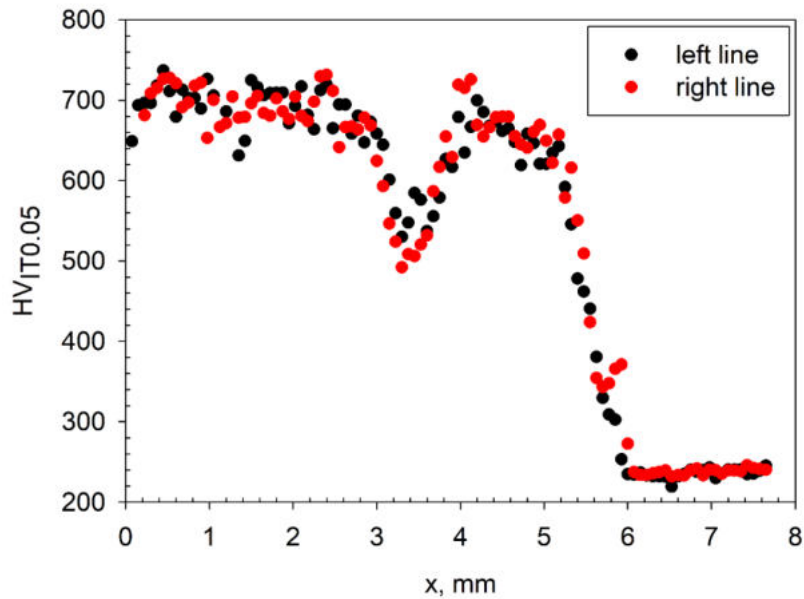


Figure 2: Hardness profile for both lines from the clad surface to the substrate.

## Conclusions

Laser deposition of the H13 tool steel showed a great application potential. It was shown that the microstructure, phase composition and hardness of a multilayer clad differ significantly within the depth. This is a very important finding, as an area with a lower hardness could cause a significantly lower service life on the surface of the repaired mould. However, the research topic and primarily the formation of the area with a lower hardness of the second layer 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] G. Roberts, et al. Tool Steels. *Materials Park: A S M International*, 1998.

### Acknowledgement

Authors thanks to the project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 "Center for advanced applied science" within the Operational Program Research, Development and Education supervised by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. K.T.'s work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No.

SGS19/190/OHK4/3T/14.

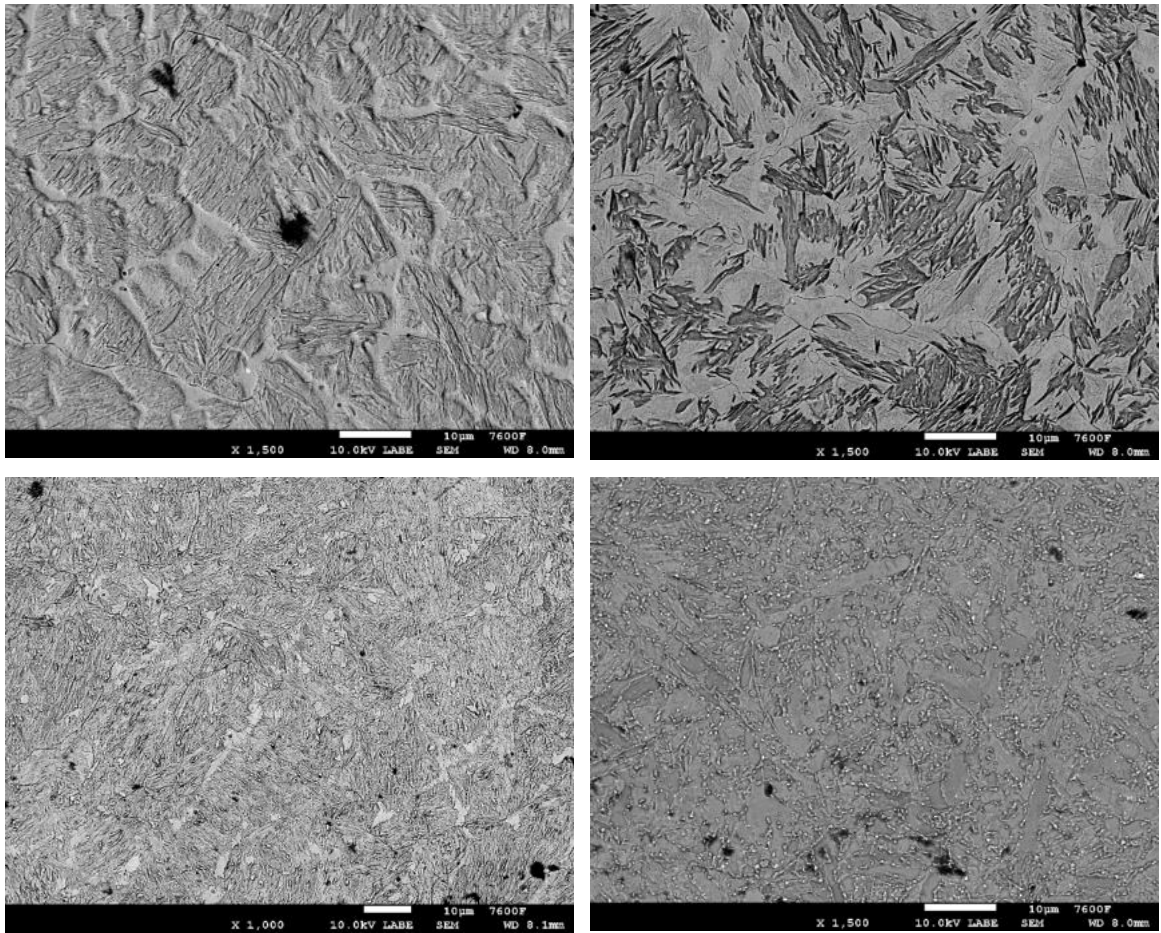


Figure 3: Microstructure of the clad from the top left: last layer, area of lower hardness, first layer, and substrate.

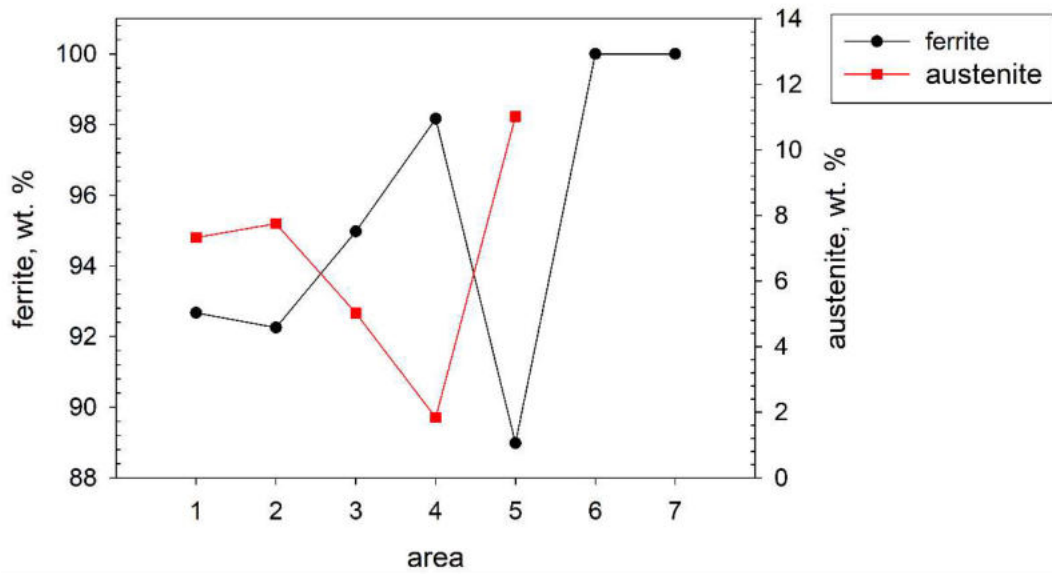


Figure 4: Phase composition of the clad layers, where area 1 is the last clad, 6 HAZ and 7 substrate.

# Návrh algoritmů pro automatickou klasifikaci lomů v ocelích

Ing. Kateřina Jiroušková, doc. Ing. Hynek Lauschmann, CSc.

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

## Abstrakt

Práce se zabývá možností automatické klasifikace lomů v ocelích. Lomy byly pořízeny z laboratorních zkoušek (statická zkouška tahem, zkouška rázem v ohybu, zkouška únavy) dvou ocelí AISI 304L a P92. 3D rekonstrukce lomových ploch byly dekomponovány do pěti dimenzionálních složek a každá z nich charakterizována parametry drsnosti a morfometrie, které byly vstupem pro rozpoznávání. Algoritmy byly vytvořeny na principu rozhodovacích stromů a metody Naïve Bayes.

**Klíčová slova:** statistické rozhodování; ocel P92; ocel AISI 304L; klasifikace lomů.

## Úvod

Téma je součástí diplomové práce [1] vypracované na Katedře materiálů FJFI ČVUT v Praze. Algoritmy pro automatickou klasifikaci lomů v ocelích jsou vytvořené na principu teorie statistického rozpoznávání. 3D rekonstrukce lomových ploch jsou popsány charakteristikami drsnosti a morfometrie povrchu lomu, které používáme u nových fraktografických metod vyvíjených na katedře.

Bylo použito dvou ocelí (ocel AISI 304L a ocel P92), které mají rozdílné vlastnosti. Byly provedeny 3D rekonstrukce lomových ploch vzniklých při mechanických zkouškách v laboratoři – tahové zkoušce, zkoušce vrubové houževnatosti a únavové zkoušce.

Pro tvorbu algoritmů byly použity principy dvou vzájemně se doplňujících metod: metoda rozhodovacích stromů a metoda v literatuře známá pod názvem Naïve Bayes.

## Experiment

### Materiál a mechanické zkoušky

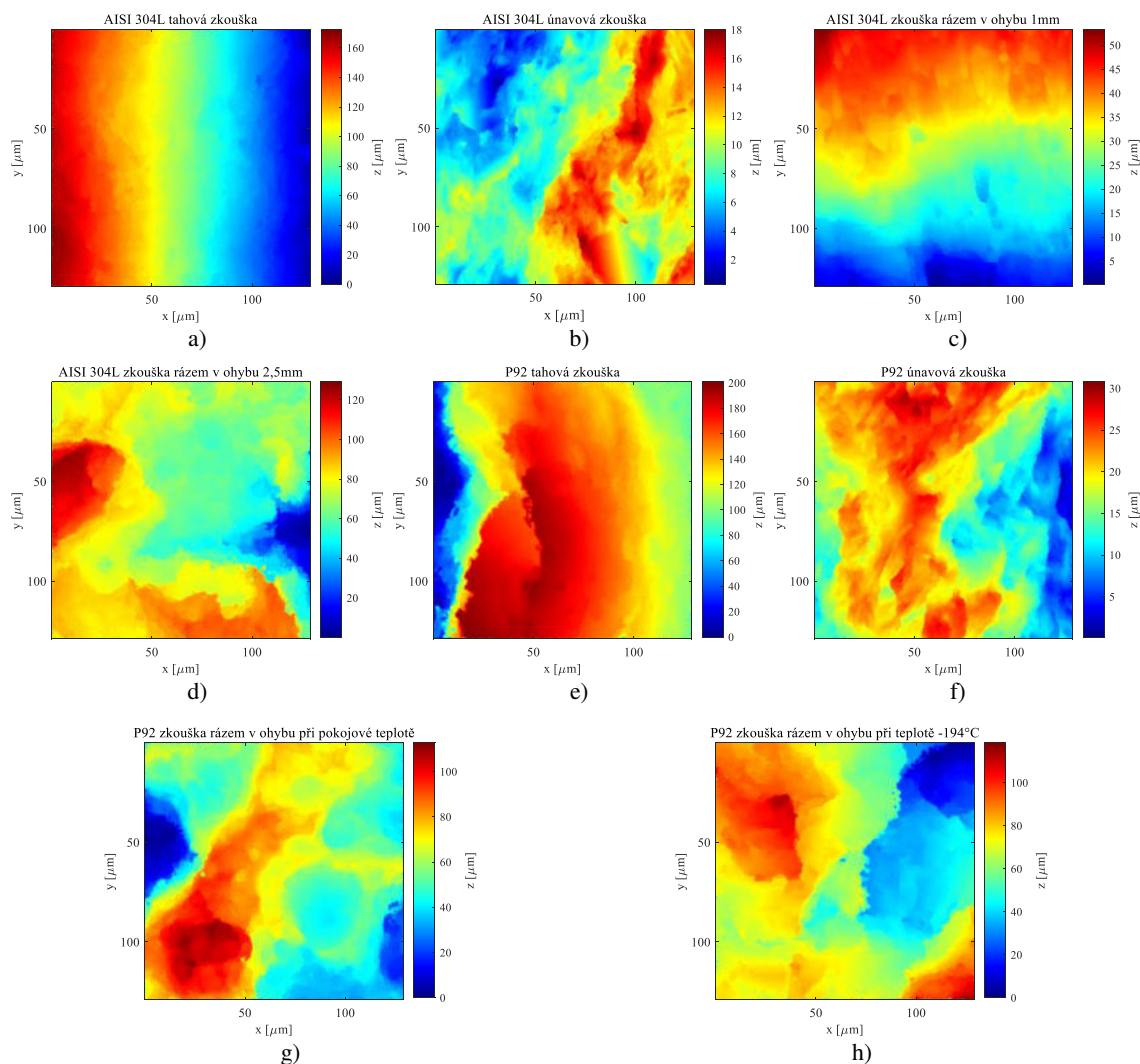
Použity byly dvě ocele s rozdílnými vlastnostmi, ocel AISI 304L a ocel P92. Ocel AISI 304L je chrom-niklová austenitická korozivzdorná ocel s nízkým obsahem uhlíku. Je to nemagnetická a nekalitelná ocel. Pro vynikající korozní odolnost vůči přirozenému prostředí se využívá k výrobě tlakových nádob a zásobníků. Oproti tomu ocel P92 je martenzitická chromová ocel, její mikrostruktura je tvořena popouštěným martenzitem. Využívá se především pro konstrukce vysokoenergetických potrubních systémů.

Byly provedeny tři typy mechanických zkoušek. Statické zkoušky tahem probíhaly při rychlosti posunu čelistí 2 mm/min při pokojové teplotě. Zkoušky rázem v ohybu proběhly při pokojové teplotě pro obě oceli. U ocele P92 byla provedena i druhá zkouška rázem v ohybu při teplotě -194°C, ocel P92 totiž vykazuje na rozdíl od ocele AISI 304L teplotní závislost houževnatosti. Únavová zkouška byla provedena v rámci bakalářské práce [2]. Šlo o únavové zkoušky při symetrickém zatěžování čili o únavové zkoušky s asymetrií cyklu  $R = -1$ . Amplitudy zatěžných cyklů byly pro ocel AISI 304L  $\sigma_a = 58$  MPa a u ocele P92  $\sigma_a = 83$  MPa.

Statické zkoušky tahem a zkoušky rázem v ohybu byly provedeny vždy na dvou tělesech od každé ocele z důvodů získání dvou nezávislých lomových ploch (A a B). Při únavové zkoušce byl vzorek typu CCT, vznikly tak dvě lomové plochy – jedna z trhliny šířící se vpravo od centrálního vrubu a druhá vlevo.

## Dokumentace a hodnocení lomových ploch

3D rekonstrukce byly provedeny 3D laserovým měřicím mikroskopem OLS5000 na katedře materiálů FJFI. Velikost zorného pole byla  $129 \times 129 \mu\text{m}$  s rozlišením  $1024 \times 1024$  pixelů. Ukázky 3D rekonstrukcí lomových ploch jsou na Obrázku 1. V každé lokalitě bylo snímáno  $3 \times 3$  zorných polí s překryvem asi 10 %, tj. celková plocha  $360 \times 360 \mu\text{m}$ . Každé pole bylo hodnoceno zvlášť, tj. v každé lokalitě bylo vytvořeno 9 nezávislých souborů dat hodnotících danou lokalitu.



Obrázek 1: Ukázky 3D rekonstrukcí lomových ploch: ocel AISI 304L: a) tahová zkouška (střed lomové plochy), b) únavová zkouška (lokality 4 mm od počátku šíření trhliny), c), d) zkoušky rázem v ohybu (lokality 1 mm a 2,5 mm od vrubu); ocel P92: e) tahová zkouška (střed lomové plochy), f) únavová zkouška (lokality 4 mm od počátku šíření trhliny), g) zkouška rázem v ohybu za pokojové teploty (lokality 1,5 mm od vrubu) a h) zkouška rázem v ohybu za teploty  $-194^{\circ}\text{C}$  (lokality 1 mm od vrubu)

Nejprve byl proveden sekvenční rozklad 3D rekonstrukce v 5 úrovních na principu vlnkového rozkladu. Ve vyšší úrovni rozkladu je analyzována hrubší složka morfologie povrchu lomu. Při výpočtu parametrů z 3D rekonstrukce bylo využito popisných charakteristik drsnosti a morfometrie povrchu lomu, které jsou používány při nových fraktografických metodách vyvíjených na katedře materiálů FJFI ČVUT [3]. Je využito principů profilové metody, plošné

metody a popisu topografického povrchu pomocí morfometrických parametrů. Pro každou úroveň rozkladu byly vypočteny morfometrické parametry a provedením výpočtů jejich různých statistických hodnot získáváme celkem 1662 popisných charakteristik pro jednu složku rozkladu 3D rekonstrukce. Jejich výčet obsahuje tabulka 1.

Tabulka 1: Přehled vypočtených parametrů morfometrie a drsnosti, převzato z [1]

Globální plošné parametry	faktor povrchové drsnosti velikost povrchové plochy elevation relief ratio
Lineární profilové parametry	výškové parametry (výška, maximum, minimum, maximální výška píku, maximální hloubka prohlubně, střední výška, celková výška) střední kvadratická odchylka průměrná šířka profilových elementů střední kvadratický sklon
Lokální parametry	křivost (vertikální, horizontální, maximální, střední, minimální, rozdílová, Gaussova, horizontální a vertikální zbytková, kruhová, akumulární) nesféricnost parametry svahu (gradient, sklon, orientace, faktor gradientu, aspekt podle Hengla) křivost odtokové linie, křivost vrstevnice

Statistické parametry níže znamenají: střední hodnota, směrodatná odchylka, šikmost, špičatost, kvantily s pravděpodobností P = 5, 10, 20, 50, 80, 90, 95 %.

Lineární profilové parametry jsou počítány:

- podle všech řádků (směr čela trhliny), výsledky jsou v sloupcovém vektoru, výstupem jsou statistické parametry tohoto vektoru
- podle všech sloupců (směr růstu trhliny), výsledky jsou v řádkovém vektoru, výstupem jsou statistické parametry tohoto vektoru

Lokální parametry (definované v každém bodě 3D rekonstrukce) jsou reprezentovány následujícími charakteristikami:

- Globální statistické charakteristiky spočtené přes celou matici
- Statistické charakteristiky vypočtené přes všechny řádky (směr čela trhliny), výsledkem je sloupcový vektor, výstupem je střední hodnota a směrodatná odchylka tohoto vektoru
- Statistické charakteristiky vypočtené přes všechny sloupce (směr růstu trhliny), výsledkem je řádkový vektor, výstupem je střední hodnota a směrodatná odchylka tohoto vektoru

#### Určování typu lomu

Při určování typu lomu vycházíme z teorie statistického rozpoznávání. Důležitými pojmy jsou třída, znak a klasifikace. Klasifikací nazýváme proces, při kterém přiřadíme neznámý objekt na základě znaků do určité třídy. Třídou v tomto případě myslíme typ lomu neboli o jaký typ oceli jde a při jaké zkoušce vznikla lomová plocha. Přehled tříd a jejich značení je v tabulce 2. Znaky rozumíme parametry morfologie. Těchto parametrů máme 8310 (5 úrovní rozkladů krát 1662 parametrů morfologie z každé úrovně). Tyto znaky jsou uloženy do vektoru o délce odpovídající počtu znaků. Jednotlivé znaky jsou numerické hodnoty. Následně pak vytvořený soubor vektorů obsahuje všechny vektory, které máme pro učení k dispozici, tj. máme jednu celou sadu dat (sada dat A nebo sada dat B).

Tabulka 2: Přehled značení tříd lomů

Zkratka	Druh ocele	Mechanická zkouška
Pt	ocel P92	tahová zkouška
Pv1	ocel P92	zkouška rázem v ohybu za pokojové teploty
Pv2	ocel P92	zkouška rázem v ohybu při teplotě -194°C
Pu	ocel P92	únavová zkouška
At	ocel AISI 304L	tahová zkouška
Av	ocel AISI 304L	zkouška rázem v ohybu za pokojové teploty
Au	ocel AISI 304L	únavová zkouška

Při hledání vhodné metody pro klasifikaci typu lomu, jsme využili metody z oblasti „učení s učitelem“. Byly použity dvě metody: rozhodovací stromy a metoda Naïve Bayes. Ty jsou co do výhod a nevýhod v jistém smyslu komplementární.

Při tvorbě rozhodovacího stromu byly provedeny 3 různé úvahy, jak tento strom, či stromy vytvořit. Prvním přístupem bylo určení třídy napřímo. Jde o jeden velice rozvětvený strom, který nám dá přesnou odpověď, o jaký typ třídy jde. Další variantou bylo postupné rozhodování. Nejprve byl určen typ ocele, a pak se následně zjišťovalo, při které mechanické zkoušce lom vznikl.

Třetí úvaha byla vytvořena na základě eliminace nevýhody rozhodovacích stromů, a to jejich citlivosti na chybu naměřené hodnoty znaku a náchylnosti k přeučení. Hledaly se odpovědi na otázky, zda neznámá data patří do určité skupiny. Neboli chtěli jsme znát odpověď ANO/NE na otázky např.: „Je tato oblast ze třídy ocel P92 – tahová zkouška?“. Nevýhodou tohoto postupu bylo, že mohlo dojít k nejednoznačnému určení neboli odpověď ANO byla dána ve více případech (určení do více tříd).

Pro metodu Naïve Bayes je potřeba určit množinu znaků, které rozhodují o typu lomu. Tato množina znaků byla volena na základě znalosti rozhodovacích stromů, které odpovídají na otázky, zda data patří do určité třídy. První možností bylo za množinu znaků zvolit množinu parametrů a jejich prahových hodnot, které obsahují kořeny rozhodovacích stromů. Druhou možností byla volba parametrů a jejich prahových hodnot, které obsahují celé jednotlivé rozhodovací stromy, tedy pro každou třídu byla jiná množina znaků.

## Výsledky a diskuze

Souhrnné výsledky pro trénovací data A – testovací data B jsou v tabulce 3, výsledky pro kombinace B-A jsou v tabulce 4. V tabulce je nejprve uvedeno, o jaký typ neboli třídu se mělo jednat. Dále jsou zde výsledky z jednotlivých typů procesů určování. Jsou také uvedeny třídy, do kterých program neznámá data přiřadil. Vzorek byl charakterizován 9 oblastmi (9 zornými poli), jež mají stejnou vypovídající hodnotu. Z tohoto důvodu je za zkratkou číslo, které udává počet polí přiřazených k dané třídě.

U metody Naïve Bayes narážíme na problém, že testovaná oblast nebyla přiřazena do žádné třídy. Toto se v nepatrném množství vyskytuje i u rozhodovacích stromů, které odpovídají na otázku, zda data patří do dané třídy či nikoliv. I takový výsledek je při těchto způsobech klasifikace přípustný.

Z výsledků je patrné, že čím jsou si reliéfy lomů podobnější, tím horší je jejich rozpoznání. U velmi podobných 3D rekonstrukcí lomových ploch je problém v tom, že se parametry morfologie povrchu lomu od sebe příliš neliší. Je tedy obtížné hledat prahové hodnoty. Tomu tak není u značně rozdílných povrchů lomů, kdy je rozlišení snadnější a úspěšnější. Souhrnné výsledky ukazují, že u zhruba 86% vzorků je klasifikace správná s pravděpodobností 77%. Zcela chybné určení se objevuje pouze u dat z lomů z tahové zkoušky ocele AISI 304L, které jsou

chybně přiřazeny do třídy ocele P92 z tahové zkoušky. To naznačuje podobnost morfologie lomových ploch, která je u takto vzniklých lomových ploch dosti pravděpodobná. Z výsledků je zřejmé, že záleží, jaký způsob pro určování použijeme. Pokud provedeme kombinaci více postupů, je možné odvodit správné určení vzorků.

Tabulka 3: Souhrn výsledků určování typu lomu, kombinace A–B. Číslo uvádí počet správných odpovědí z devíti, zeleně jsou vyznačeny správně určené typy lomů alespoň se správností určení 7, červeně jsou označeny nesprávně určené typy lomů s nesprávností 6 a více

Typ	Všechny typy lomů	Postupné rozhodování	ANO/NE	Metoda N. B. kořeny	Metoda N. B. stromy
Pt	Pt 7; Pv1 2	Pt 9	Pt 2; At 4	Pt 3; At 6	Pt 5; At 3
Pt	Pt 9	Pt 7	Pt 6	Pt 9	Pt 7
Pv1	Pv1 7; Pt 2	Pv1 9	Pv1 9	Pv1 4; Pt 5	Pv1 4; Pt 5
Pv1	Pv1 5; Pt 3	Pv1 7	Pv1 3	Pv1 6; Pt 2	Pv1 6; Pt 2
Pv2	Pv2 7	Pv2 8	Pv2 9; Pv1 3	Pv2 6; Pv1 2	Pv2 9
Pv2	Pv2 8	Pv2 8	Pv2 9; Pv1 3	Pv2 8	Pv2 9
Pu2	Pu 7	Pu 9	Pu 4	Pu 8	Pu 5
Pu4	Pu 9	Pu 9	Pu 3	Pu 9	Pu 4
Pu4	Pu 9	Pu 9	Pu 4	Pu 9	Pu 5
Pu6	Pu 9	Pu 9	Pu 8	Pu 9	Pu 9
Pu6	Pu 9	Pu 9	Pu 9	Pu 9	Pu 9
Pu8	Pu 9	Pu 9	Pu 8	Pu 9	Pu 8
At	Pt 4; Pv1 4	Pt 5; Pv1 2; At 2	Pv1 4; Pt 2; Av 2	Pt 6; Pv1 2	Pt 8
At	Av 8	Pv1 2; At 3; Av 4	Pv1 6	At 2; Pt 3; Pv1 4	Pt 6; Pv1 2
Av	Av 7; Pt 2	Pv2 2; Pu 3; Av 4	Av 9	Av 6; Pv1 3	Av 9
Av	Av3; Pv1 5	Pv1 3; Pv2 4; Av 2	Av 8; Pv1 5; Pv2 4	Av 2; Pv1 5; Pv2 2	Av 3; Pv1 2; Pv2 4
Au2	Au 8	Au 8	Au 7	Au 7; Pu 2	Au 9
Au4	Au 7; Pu 2	Au 9	Au 5	Au6; Pu 3	Au 9
Au4	Au 7; Pu 2	Au 6; Pu 3	—	Au 8	Au 8
Au6	Au 7; Pu 2	Au 9	Au 7	Au 6; Pu 3	Au 8
Au6	Au 5; Pu3	Au 9	Au 4; Pu 3	Au 3; Pu 4; Pt 2	Au 6; Pu 2
Au8	Au 5; Pu 4	Au 7; Pu 2	Au 3	Au 5; Pu 4	Au 5

Tabulka 4: Souhrn výsledků určování typu lomu, kombinace B–A. Číslo uvádí počet správných odpovědí z devíti, zeleně jsou vyznačeny správně určené typy lomů alespoň se správností určení 7, červeně jsou označeny nesprávně určené typy lomů s nesprávností 6 a více

Typ	Všechny typy lomů	Postupné rozhodování	ANO/NE	Metoda N. B. kořeny	Metoda N. B. stromy
Pt	Pt 6; At 2	Pt 5	Pt 4; Pv1 3	Pt 6; Pv1 3	Pt 6
Pt	Pt 7	Pt 6	Pt 7; Pv1 4	Pt 7; Pv1 2	Pt 7; Pv1 2
Pv1	Pv1 9	Pv1 7	Pv1 7; Pt 4; Av 2	Pv1 7	Pv1 5; Pt 4
Pv1	Pv1 6; Pv2 2	Pv1 5	Pv1 6	Pv1 4; Av 5	Pv1 6
Pv2	Pv2 8	Pv2 9	Pv2 9	Pv2 2; Av 7	Pv2 9
Pv2	Pv2 4; Av 4	Pv2 9	Pv2 7	Pv2 6; Av 3	Pv2 8
Pu2	Pu 9	Pu 9	Pu 3	Pu 8	Pu 7
Pu4	Pu 9	Pu 9	Pu 5	Pu 8	Pu 7
Pu4	Pu 9	Pu 9	—	Pu 8	Pu 5
Pu6	Pu 7; Au 2	Pu 2; Au 5; Pv2 2	Pu 2	Pu 7	Pu 5
Pu6	Pu 9	Pu 9	Pu 8	Pu 9	Pu 9
Pu8	Pu 9	Pu 9	Pu 7	Pu 8	Pu 6

At	At 1; Pt 7	Pt 3; Pv1 5	Pt 8	Pt 8	Pt 8
At	At 5; Pv1 3	At 7	At 8; Pt 2; Pv1 2	At 8	At 8
Av	Av 8	Av 9	Av 9; Au 2	Av 8	Av 9
Av	Av 4; Pv1 3; Pv2 2	Av 7	Av 3	Av 4; Pv1 2; Pv2 2	Av 4; Pv2 2
Au2	Au 9	Au 9	Au 8	Au 9	Au 8
Au4	Au 9	Au 9	Au 6	Au 8	Au 6
Au4	Au 9	Au 9	Au 5	Au 8	Au 7
Au6	Au 6; Pu 3	Au 9	Au 2	Au 8	Au 4
Au6	Au 7; Pu 2	Au 9	Au 3	Au 9	Au 5
Au8	Au 8	Au 9	—	Au 7	—

## Závěr

Dosažené výsledky svědčí o možnosti automatické klasifikace lomů pomocí popisných charakteristik morfologie povrchu.

Pro kvalitu klasifikace je důležité zvolit nejlépe vypovídající parametry a jejich prahové hodnoty. Vhodné je rozdělit určování do více kroků. Jako první oddělit lomy s výrazně odlišnou morfologií a poté se zabývat lomovými plochami, které mají podobnou morfologii.

Postup má rezervy v možnostech dosažení lepších výsledků. Otevřeným faktorem, kterým jsme se dosud nezabývali, je víceúrovňový rozklad reliéfu lomu. Popisných charakteristik morfologie povrchu lomu je velké množství. Dále určujeme jejich statistické hodnoty, čímž se celkový počet parametrů několikanásobně zvětšuje. Volbu konečné sady použitých parametrů lze optimalizovat různými metodami s předem neznámým efektem. Mezi charakteristikami morfologie jsou těsné vazby, což otevírá možnost konstrukce silných vzájemně nezávislých charakteristik metodou hlavních komponent. Mnoho možností volby postupu se nabízí i v rámci teorie rozpoznávání.

## Reference

- [1] K. Jiroušková: *Návrh algoritmů pro automatickou klasifikaci lomů v ocelích*. [Diplomová práce] FJFI-ČVUT-KMAT, 2020, 98 s.
- [2] K. Jiroušková: *Studium šíření únavové trhliny v ocelích AISI 304L a P92 při symetrickém zátěžném cyklu*. [Bakalářská práce] FJFI-ČVUT-KMAT, 2017, 56 s.
- [3] H. Lauschmann, K. Tesař, K. Jiroušková: *Quantitative fractography of fatigue cracks: a new solution in 3D*, Procedia Structural Integrity, volume 23, 2019, s. 107-112



# Resonant ultrasound characterization of spark plasma sintered composites

Martin Koller<sup>1,2</sup>, Hanuš Seiner<sup>1,3</sup>, Petr Sedlák<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermomechanics, Czech Academy of Sciences

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

<sup>3</sup>Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical  
Engineering, Czech Technical University in Prague  
martin.koller@fjfi.cvut.cz

## Abstract

This contribution demonstrates the applicability of laser-based resonant ultrasound spectroscopy (RUS) for characterizing several types of composite materials prepared by spark plasma sintering (SPS) technique. Anisotropic elastic properties of graphene-based composites are determined from resonant spectra of small samples, showing how the preferential orientation of graphene fillers strongly affects the macroscopic properties of such materials. Besides that, elastic properties of metal-matrix composites are measured up to 740 °C, where the RUS method also detects the activation energy of some temperature-activated processes, such as ductile-to-brittle transition.

**Keywords:** resonant ultrasound spectroscopy; elasticity; spark plasma sintering; graphene nanoplatelets, composite materials.

## Introduction

Spark plasma sintering (SPS) is a rapid consolidation technique, which allows full densification of powders in a much short time than in conventional sintering techniques. The very fast heating rates result from the Joule effect of the pulsing direct currents that pass through the SPS plungers, die, and the powder compact. As the sintered material is exposed to the elevated temperatures for much shorter times and thus the processes taking place at such high temperatures can be significantly suppressed, novel types of materials can be produced by the SPS technique.

Two types of SPSed materials (graphene-based materials and metal-matrix composites) are studied by resonant ultrasound spectroscopy (RUS) [1, 2], where elastic coefficients are determined from a single resonant spectrum of a small sample. For the case of graphene-based materials (bulk graphene nanoplatelets, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-matrix composite reinforced with graphene nanoplatelets), it is shown how the preferential orientation of the graphene nanoplatelets (GNPs) results in anisotropic elastic properties. Besides that, the temperature evolution of elastic moduli and internal friction of the metal-matrix composites are also determined by measuring the resonant spectra at various temperatures by the RUS method.

## Materials and methods

Bulk graphene nanoplatelets (GNPs) were consolidated by SPS (sintering temperature 1850°C, holding time 10 min, uniaxial pressure 80 MPa) from the powder of GNPs with

a thickness of 6–8 nm and an average diameter of 15  $\mu\text{m}$  [3]. As seen in Figure 1a), the GNPs have a preferential orientation perpendicular to the SPS pressure axis.

The  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /GNPs composite was produced from the powder mixture of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (with sintering additives of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) and 10 wt. % of GNPs (average thickness of 1 nm and diameter 0.2  $\mu\text{m}$ ) [4]. The powder mixture was consolidated by SPS at the sintering temperature of 1625  $^\circ\text{C}$  with a holding time of 5 min and an uniaxial pressure of 50 MPa. Similarly to the bulk GNPs, the GNPs dispersed in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix also have the preferential orientation perpendicular to the SPS pressure axis, as seen in Figure 1b).

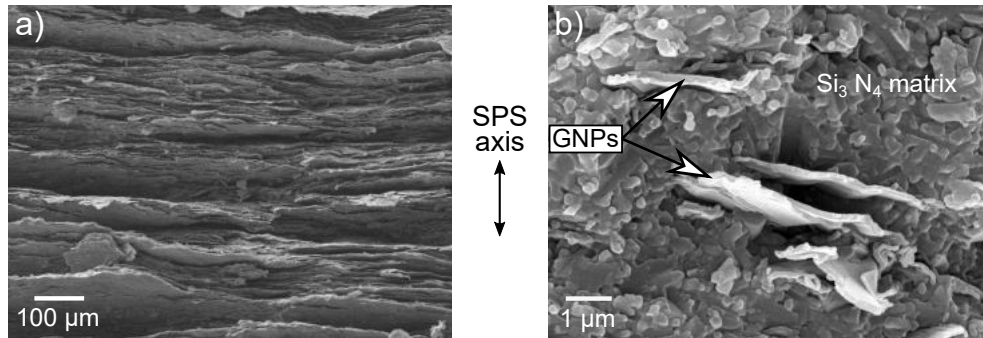


Figure 1: Studied graphene-based materials: a) bulk graphene nanoplatelets, b) silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) reinforced with graphene nanoplatelets (GNPs).

The  $\text{CoNiAl/Ti}$  ferromagnetic composites [5] were sintered from the powder mixtures of  $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$  ferromagnetic alloy and gas-atomized  $\alpha$ -titanium at 2:1, 1:1, and 1:2 volume ratios (sintering temperature of 950  $^\circ\text{C}$  with holding time of 5 min, uniaxial stress of 80 MPa).

Three types of tungsten-based materials were studied: the pure tungsten and tungsten-matrix composites with second-phase particle dispersion ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiC}$ ). The powders (pure tungsten,  $\text{W} + 1$  wt. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{W} + 2.5$  wt. %  $\text{TiC}$ ) were processed in a planetary ball mill and then consolidated by the SPS (1800  $^\circ\text{C}$  for 2 min, 70 MPa uniaxial pressure).

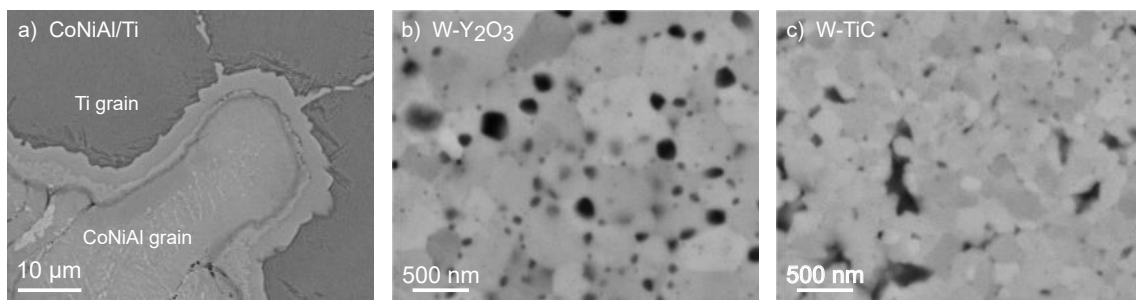


Figure 2: Studied metal-matrix composites: a)  $\text{CoNiAl/Ti}$  ferromagnetic composite, b)  $\text{W} - 1$  wt.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{W} - 2.5$  wt.%  $\text{TiC}$ .

From all the studied materials, rectangular parallelepiped samples with dimensions of few  $\text{mm}^3$  were cut such that the SPS axis corresponds to the one the principal directions of these samples. The room-temperature elastic properties were obtained by measuring the resonant spectra of free elastic vibrations of the samples by laser-based contactless RUS [2]. The elastic coefficients are obtained inversely after an iterative minimization, where

the measured resonant spectrum is compared with a spectrum calculated from a density, dimensions of the sample and a given set of the elastic coefficients. For the CoNiAl/Ti composites and tungsten-based materials, the resonant spectra were also detected up to 740 °C, and the temperature evolutions of Young’s moduli and internal friction (which is reflected in the widths of resonant peaks [6]) were determined.

## Results and Discussion

The distributions of Young’s modulus of the bulk GNPs and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced with 10 wt.% of GNPs, as determined from the elastic coefficients measured by the RUS method, are shown in Figure 3. Due to their layered structure, the bulk GNPs are highly anisotropic, where the Young’s modulus along the preferential direction of the nanoplalets (38.7 GPa) is about 25 times higher than the Young’s modulus in the perpendicular direction (1.55 GPa), i. e. along the SPS pressure axis. The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GNPs composite is also anisotropic, where the Young’s moduli in the principal directions are 259 GPa along the preferential orientation of the GNPs and 123 GPa in the direction perpendicular to the GNPs. Assuming that the Young’s modulus of the sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is 324 GPa [7], the GNPs effectively decreases the macroscopic elastic coefficients of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GNPs composite.

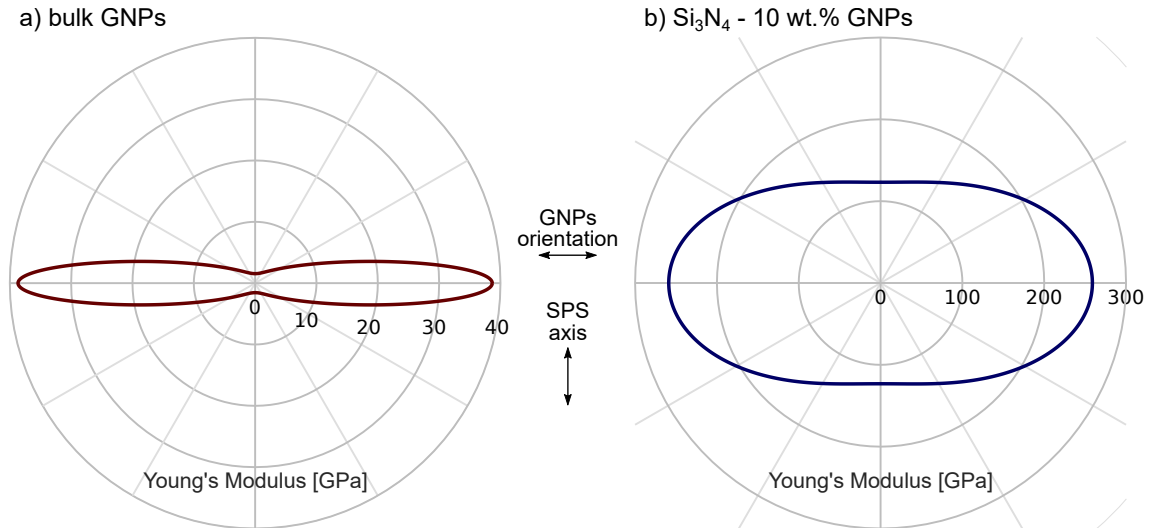


Figure 3: Young’s modulus distributions for a) bulk GNPs, b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced with GNPs.

Both types of metal-matrix composites (CoNiAl/Ti and tungsten-matrix composites) were shown to be elastically isotropic, which was also confirmed by measuring the velocities of longitudinal ultrasonic waves through all the studied samples. Figure 4 shows the temperature evolutions of Young’s modulus and internal friction for the CoNiAl/Ti composites (which were sintered from the powder mixtures of 2:1, 1:1, 1:2 CoNiAl:Ti volume ratios). The Young’s modulus is the highest for the 2:1 CoNiAl:Ti composite, as the CoNiAl itself has higher Young’s modulus than  $\alpha$ -Ti. For all three studied composites, the Young’s moduli gradually decrease with temperature, which means that no phase transitions (or other structural changes) were detected in the studied temperature range up to 740 °C. The internal friction values are quite low ( $\sim 10^{-4}$  near room temperature) and do

not significantly change up to  $\sim 400$  °C, but there is a steady increase in the higher temperatures. The activation energy of this temperature-activated process is about 0.65 eV, which correspond to the activation energy of dislocation slip in  $\alpha$ -Ti [8].

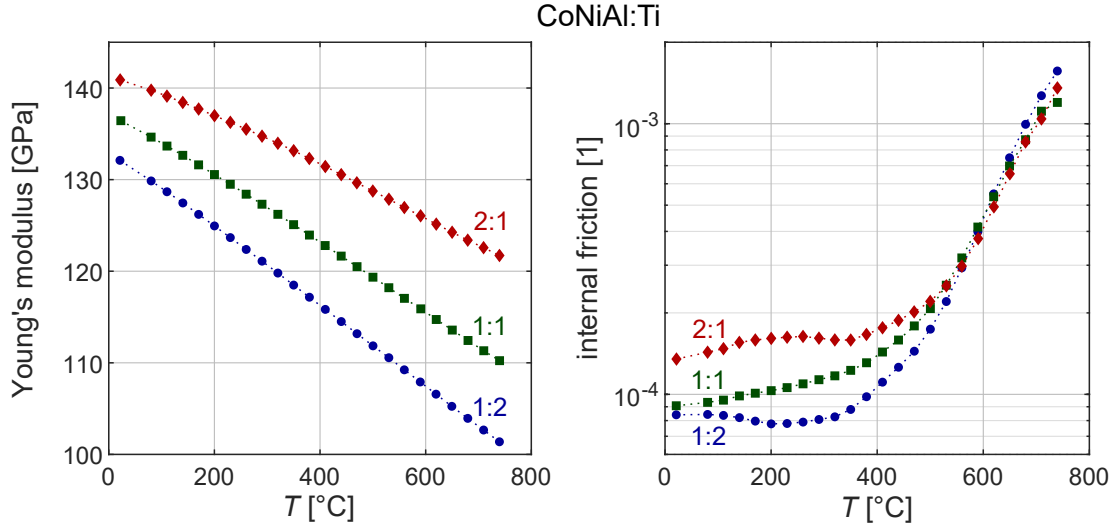


Figure 4: Temperature evolutions of Young's modulus and internal friction in the CoNiAl/Ti composites.

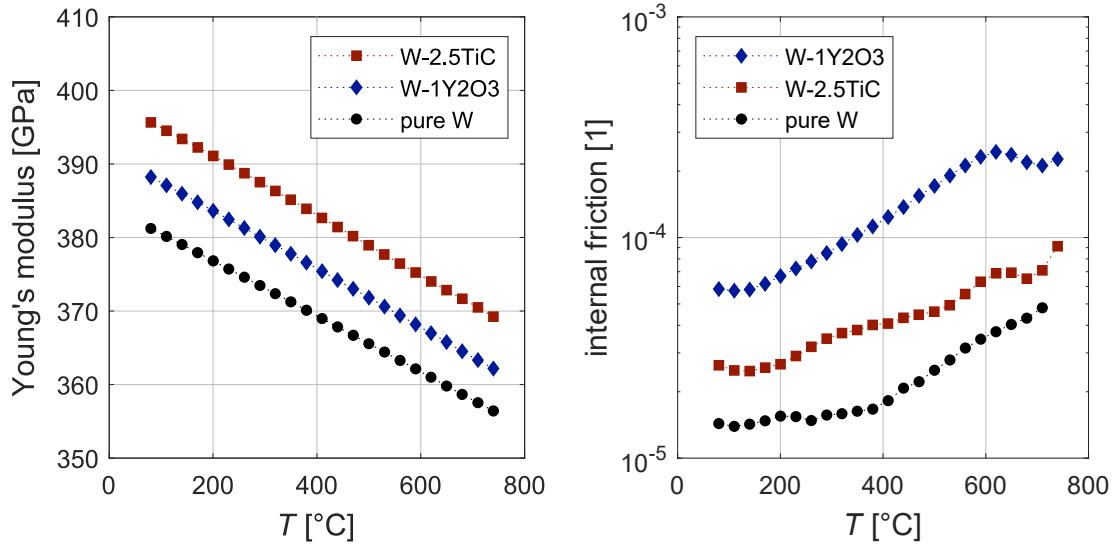


Figure 5: Temperature evolutions of Young's modulus and internal friction of the tungsten-based materials.

The temperature evolutions of Young's modulus and internal friction of the tungsten-based materials are shown in Figure 5. Similarly to the CoNiAl/Ti composites, the Young's moduli linearly decrease for all three studied samples. For the pure tungsten sample, the internal friction only slightly evolves up to  $\sim 400$  °C, and then suddenly increases with the activation energy of  $\sim 0.2$  eV, which corresponds to the activation energy of ductile-to-brittle transition in tungsten [9]. In the W- $Y_2O_3$  and W-TiC composites, the increase in

the internal friction is more gradual without a sudden change in a slope of the temperature dependency. This suggests that the second-phase particles affect the dislocation mobility at the elevated temperatures.

## Conclusions

The laser-based resonant ultrasound spectroscopy (RUS) is able to measure the full set of elastic coefficients and internal friction in millimeter-sized samples, along with the temperature evolutions up to 740 °C. The sintered bulk graphene nanoplatelets (GNPs) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GNPs composite are highly anisotropic in elastic properties, which results from the preferential orientation of the GNPs within the sintered materials. On the other hand, the metal-matrix composites are elastically isotropic, and thus, the spark plasma sintering (SPS) does not induce any anisotropy when the powder mixtures consist of spherical and randomly orientated particles. At the high temperatures, the Young's moduli of metal-matrix composites gradually decrease, and enhanced dislocation mobility is reflected in an increase of internal friction.

## References

- [1] M. Landa, et al. Resonant Ultrasound Spectroscopy Close to Its Applicability Limits. *Horiz in World Phys* **268**: 97-136, 2009.
- [2] P. Sedlák et al. Determination of All 21 Independent Elastic Coefficients of Generally Anisotropic Solids by Resonant Ultrasound Spectroscopy: Benchmark Examples. *Exp Mech* **54**: 1073-1085, 2014.
- [3] A. Nieto et al. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering. *Carbon* **50**: 4068-4077, 2012.
- [4] C. Ramirez, Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites using graphene sheets, *J Eur Ceram Soc* **34**: 161-169, 2014.
- [5] J. Kopeček et al. Structural characterization of semi-heusler/light metal composites prepared by spark plasma sintering. *Sci Rep* **8**: 11133, 2018.
- [6] M. Koller et al. An ultrasonic internal friction study of ultrafine-grained AZ31 magnesium alloy. *J Mater Sci* **50**: 808-818, 2015.
- [7] H. Seiner et al. Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites. *Compos Sci Tech* **75**: 93-97, 2013.
- [8] H. Conrad. Thermally activated deformation of  $\alpha$  titanium below 0.4 TM. *Can J Phys* **45**: 581-590, 1967.
- [9] P. Gumbsch. Brittle fracture and the brittle-to-ductile transition of tungsten. *J Nucl Mater* **323**: 304-312, 2003.

# Vliv přítomnosti miniaturních splatek na mechanické vlastnosti hybridních plazmových nástřiků

Jonáš Dudík<sup>1</sup>, Radek Mušálek<sup>2</sup>, Tomáš Tesar<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Oddělení materiálového inženýrství, Ústav fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky  
dudikjon@jfifi.cvut.cz

## Abstrakt

Plazmové stříkání nabízí možnost přípravy materiálů s vlastnostmi, které jsou konvenčními způsoby zpracování materiálů nedosažitelné. Nejnovějším odvětvím plazmového stříkání je takzvané hybridní plazmové stříkání, které kombinuje depozici ze suchých prášků a kapalin. V rámci prezentovaných experimentů byly hybridní plazmové nástřiky vyrobeny stříkáním vodné suspenze submikronového TiO<sub>2</sub> současně se suchým hrubozrnným Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a byly porovnány s konvenčními nástřiky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nástřiky byly pozorovány pomocí SEM a byly provedeny zkoušky kavitace, tvrdosti, adhezně-kohezní pevnosti v tahu a otěruvzdornosti pomocí SAR testu. Výsledky ukazují, že při daných depozičních parametrech přítomnost miniaturních částic TiO<sub>2</sub> v matrici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> snižuje vnitřní kohezi mezi jednotlivými splateky, což má na mechanické vlastnosti nástřiku negativní vliv.

**Klíčová slova:** Hybridní plazmové stříkání; Kavitační; Tvrdost; Adhezně-kohezní pevnost; Otěruvzdornost.

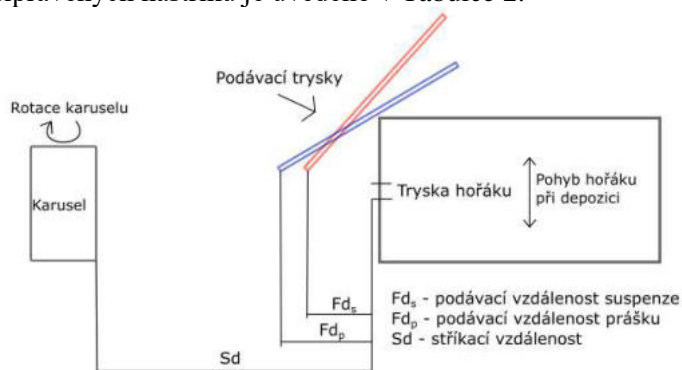
## Úvod

Konstrukční materiály jsou obvykle vystavovány více druhům namáhání a není prakticky či ekonomicky možné zajistit komplexní odolnost součástí vůči všem vlivům. Plazmové stříkání patří do široké skupiny metod žárového stříkání je jedním z řešení tohoto problému. Pomocí plazmového stříkání je na požadovanou plochu nanášen povlak sloužící jako ochrana před působením vnějších podmínek. Deponovaný materiál je nanášen vysokou rychlostí ve formě roztavených kapiček, které po dopadu na pokrývaný povrch tuhnou a tvoří tak povlak s takzvanou lamelární strukturou. Povrchové vrstvy připravené plazmovým stříkáním se obvykle používají jako tepelná bariéra, antikorozi ochrana nebo například ochrana proti opotřebení a nacházejí uplatnění například v leteckém, kosmickém, automobilovém či energetickém průmyslu [1–3].

Tato práce se zabývá takzvaným hybridním plazmovým stříkáním, což je jedna z nejnovějších metod plazmového stříkání, která kombinuje tradiční depozici ze suchých hrubozrnných prášků a depozici z kapalného nosiče (suspenze nebo roztoku). V rámci práce byla provedena depozice konvenčních a hybridních nástřiků s použitím totožných stříkacích parametrů. Pro přípravu konvenčních nástřiků byl využit čistý prášek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, což je jeden z nejběžněji používaných materiálů pro plazmové stříkání díky své dostupnosti, odolnosti proti vysokým teplotám, chemické stabilitě a tvrdosti. Hybridní plazmové nástřiky byly připraveny z téhož prášku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a paralelně podávaného TiO<sub>2</sub> ve formě suspenze. U připravených nástřiků byla následně porovnána tvrdost a přilnavost v tahu, neboť je známo, že při konvenčním nanášení těchto dvou materiálů ve formě prášku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s příměsí TiO<sub>2</sub> (např. 13 hm. %) dochází ke zlepšení mechanických vlastností nástřiků oproti čistým Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nástřikům [4].

## Experiment

Vzorky nástřiků byly připraveny na ÚFP AV ČR pomocí hybridního plazmového hořáku WSP-H 500 (ProjectSoft, a.s., ČR). Substráty pro nástřiky byly upevněny na rotačním držáku – karuselu (Obrázek 1). Pro přípravu konvenčních nástřiků bylo během depozice aktivováno pouze podávání hrubozrnného prášku. Hybridní plazmové nástřiky byly deponovány současným podáváním prášku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dvěma práškovými podavači a vodné suspenze  $\text{TiO}_2$  pomocí laminární trysky (viz Obrázek 1). Parametry depozice konvenčních i hybridních plazmových nástřiků jsou uvedeny v Tabulce 1. Teplota vzorků během depozice byla měřena pomocí termočlánku umístěného na zadní straně vzorků s cílem zajištění opakovatelnosti depozičních podmínek a zamezení přehřívání nástřiku. Značení připravených nástřiků je uvedeno v Tabulce 2.



Obrázek 1: Poloha trysek a karuselu se vzorky při hybridním plazmovém stříkání.

Tabulka 1: Parametry dvou sad depozic plazmových nástřiků.

	První sada vzorků	Druhá sada vzorků
Stříkací vzdálenost [mm]	200	165
Podávací vzdálenost prášku [mm]	40	40
Podávací vzdálenost suspenze [mm]	30	30
Proud [A]	500	500
Podávané množství prášku [g/min]	2×58	2×58
Podávané množství suspenze [g/min]	90	90
Teplota depozice [°C]	230	250

Tabulka 2: Značení deponovaných nástřiků.

	První sada vzorků	Druhá sada vzorků
Konvenční plazmové nástřiky	A1	A2
Hybridní plazmové nástřiky	AT1	AT2

### Příprava vzorků

Jako podklad pro deponovaný nástřik byly použity destičky o rozměrech  $20 \times 30 \times 2,5 \text{ mm}^3$  z konstrukční oceli S235. Destičky byly před nanesením nástřiku otryskány hrubozrnným korundem o velikosti částic F240 za účelem zvýšení povrchové drsnosti substrátu pro zvýšení adheze nástřiku k substrátu. Po otryskání byly substráty před depozicí očištěny od zbytků tryskacího média a odmaštěny v acetonu v ultrazvukové lázni. Pro přípravu nástřiků byl použit prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AW24 Surprex (Fujimi, Japonsko) o střední velikosti částic  $72,3 \mu\text{m}$  (měřeno analyzátozem velikosti částic Mastersizer 3000 (Malvern, Velká Británie)). Ve formě suspenze byl podáván prášek  $\text{TiO}_2$  Pretiox AV01SF (Precheza, ČR) rozmísený v destilované vodě

v hmotnostním poměru  $\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:3$ . Použití dvou hodnot stříkací vzdálenosti (viz Tabulka 1) umožnilo hodnocení vlivu tohoto parametru na množství splatů deponovaných ze suspenze a výsledné mechanické vlastnosti nástřiků.

Vzorky nástřiků pro metalografické výbrusy byly řezány na přesné metalografické pile Secotom-50 (Struers, Dánsko), očištěny v acetonu a zality ve vakuu do epoxidové pryskyřice (EpoFix, Struers, Dánsko). Po vytvrzení pryskyřice byly vzorky vyleštěny na poloautomatické leštičce Tegramin 25 (Struers, Dánsko) standardním metalografickým postupem používaným na ÚFP AV ČR s použitím brusných papírů, suspenzí a diamantové pasty. Mikrostruktura byla pozorována pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) EVO MA 15 (Carl Zeiss SMT, Německo) v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) citlivého na průměrné lokální atomové číslo. Tloušťka, pórovitost a obsah jednotlivých složek nástřiků byly vyhodnoceny na pěti reprezentativních snímcích SEM metodou analýzy obrazu v programu ImageJ (National Institute of Health, USA).

#### Mechanické zkoušky vzorků

Zkouška tvrdosti byla provedena podle Vickerse dle normy ASTM C1327-08 na mikrotvrdoměru Q10A+ (Qness, Rakousko), a to při zatíženích 1 kg a 0,3 kg. Pro stanovení střední hodnoty a rozptylu bylo použito 15 vtisků. Rovněž zkoušení přilnavosti v tahu proběhlo standardizovaným způsobem (dle normy ASTM C633-13) pomocí univerzálního zatěžovacího stroje Instron 1362 (Instron, UK), kdy je vzorek přilepen mezi dva zatěžovací díly, které jsou následně odtahovány směrem od sebe konstantní rychlostí posuvu příčnicku 0,5 mm/min až do porušení soudržnosti nástřiku. Pro každý nástřik byly testovány 3 vzorky pro stanovení střední hodnoty a rozptylu.

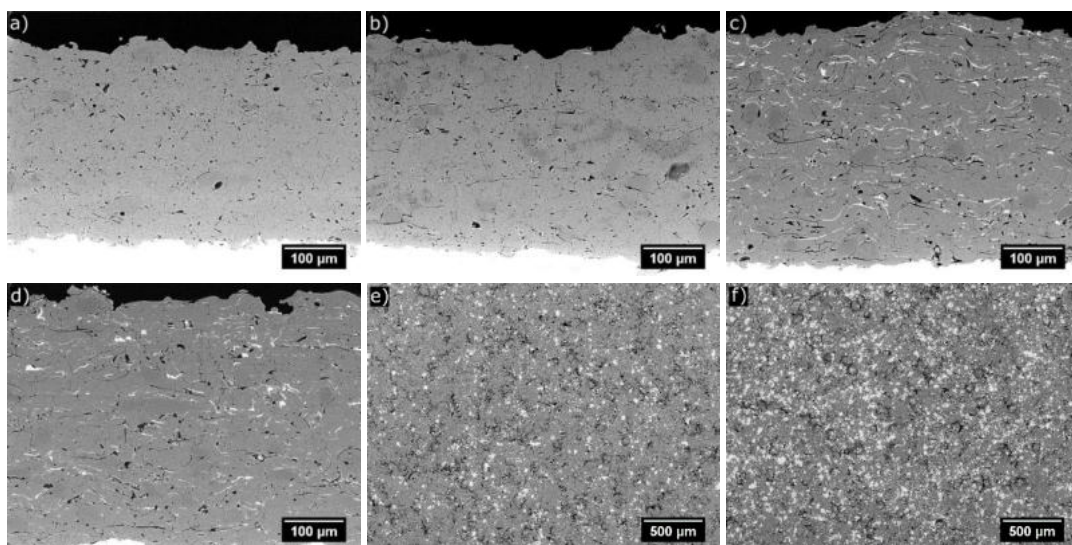
## Výsledky

Mikrostruktura připravených nástřiků je zobrazena na snímcích SEM metalografických výbrusů na Obrázku 3. Nástřiky nevykazovaly žádnou delaminaci a bylo možné zřetelně odlišit splaty  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (velké tmavé plochy ve snímku) a splaty  $\text{TiO}_2$  (malé světlé plochy ve snímku). Bylo pozorováno, že při dopadu splatu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na  $\text{TiO}_2$  vznikalo difuzní rozhraní, zatímco při dopadu  $\text{TiO}_2$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  docházelo ke vzniku ostrého rozhraní a pórů (Obrázek 4). Zároveň bylo pozorováno, že snížení stříkací vzdálenosti vedlo ke zvýšení depoziční účinnosti suspenze, což se projevilo zvýšeným podílem světlých splatů v nástřiku (viz Obrázek 3e a 3f). V Tabulce 3 jsou uvedeny naměřené hodnoty pórovitosti a tloušťky připravených nástřiků. Snížení stříkací vzdálenosti vedlo k mírnému poklesu pórovitosti a mírnému zvýšení depoziční účinnosti. Nižší pórovitost je zřejmě důsledkem vyšší dopadové rychlosti částic, což vede k intenzivnějšímu zploštění a lepšímu vyplnění mezisplátových prostor. Vyšší depoziční účinnost je výsledkem nižšího rozptylu částic na kratší stříkací vzdálenosti.

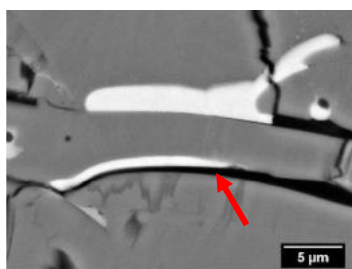
Tabulka 3: Pórovitost a tloušťka nástřiků.

	Pórovitost [%]	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]
A1	$5,6 \pm 0,6$	$334 \pm 20$
A2	$5,0 \pm 0,4$	$367 \pm 15$
AT1	$6,4 \pm 0,5$	$393 \pm 21$
AT2	$5,5 \pm 0,5$	$417 \pm 18$



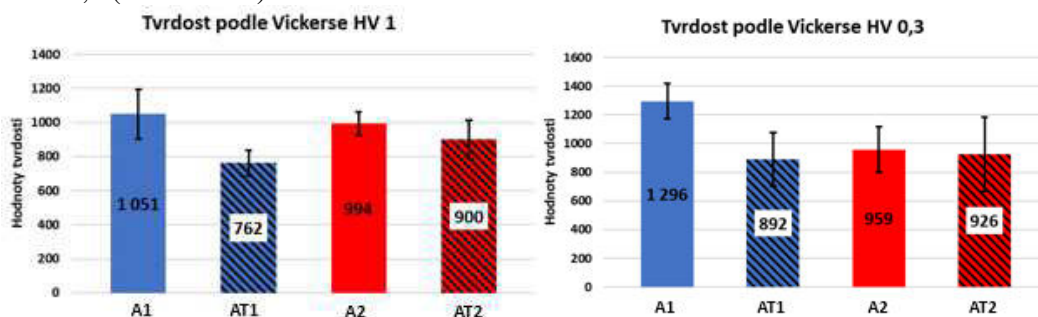


Obrázek 3: Snímky SEM mikrostruktury vzorků a) A1, b) A2, c) AT1, d) AT2, a volných povrchů vzorků e) AT1, f) AT2.



Obrázek 4: Detail nástřiku AT1. Šipka označuje pór pod splatem  $\text{TiO}_2$ .

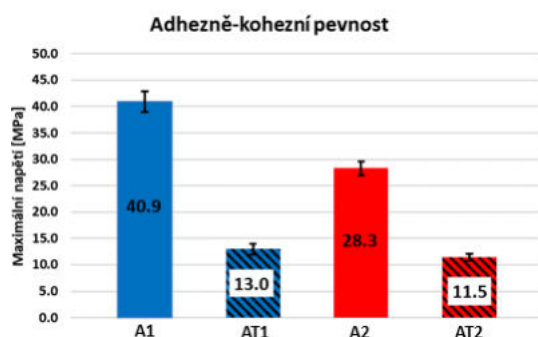
Výsledky měření tvrdosti jsou graficky znázorněny na Obrázku 5. Je zřejmé, že přidání splatů sekundární fáze  $\text{TiO}_2$  vedlo ke snížení hodnot tvrdosti nástřiků, zejména při měření se zatížením 1 kg (Obrázek 5a). To může značit omezenou soudržnost mezi jednotlivými splaty, neboť vyšší zatížení znamená větší interakční objem pod vtiskem, který tak zahrnuje více nehomogenit a rozhraní uvnitř nástřiku. Tento pokles byl významnější u první série (A1, AT1), která byla deponována při delší stříkací vzdálenosti 200 mm a vykazovala také měřitelně vyšší pórovitost, ukazující na méně těsný kontakt mezi jednotlivými splaty. Při zatížení 0,3 kg vykázal nejvyšší hodnotu tvrdosti nástřik A1 ( $1296 \pm 122 \text{ HV}_{0,3}$ ), ostatní nástřiky vykazovaly srovnatelnou tvrdost  $\sim 900 \text{ HV}_{0,3}$  (Obrázek 5b).



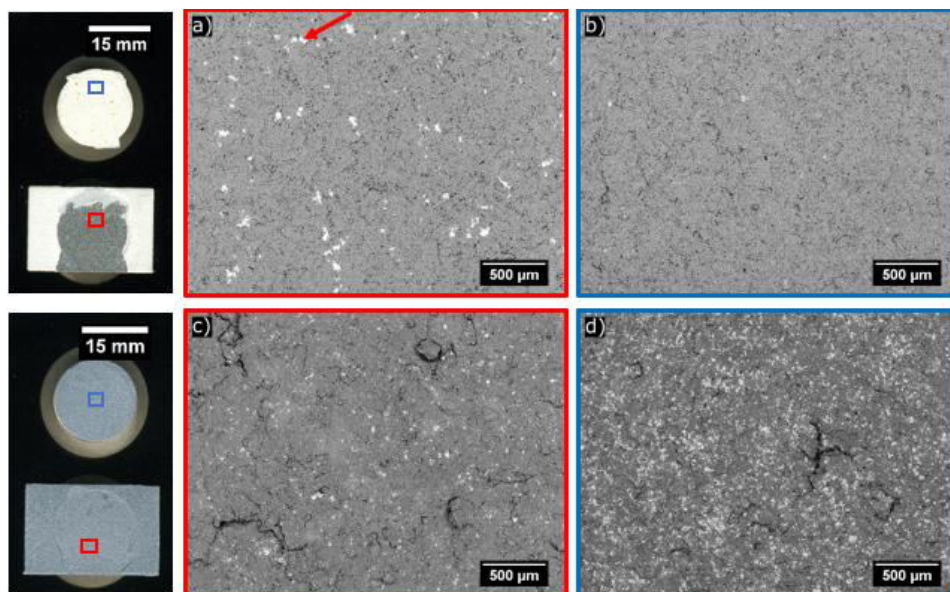
Obrázek 5: Grafické znázornění naměřených tvrdostí při zatíženích a) 1 kg, b) 0,3 kg.

Naměřené hodnoty přilnavosti v tahu jsou uvedeny a graficky znázorněny na Obrázku 6. Z těchto hodnot vyplývá, že se adhezně-kohezní pevnost nástřiku přimícháním miniaturních splatů  $\text{TiO}_2$  výrazně snížila oproti nástřikům deponovaným pouze z hrubozrnného prášku.

Zkouška přilnavosti v tahu poskytuje kromě stanovení hodnot adhezní/kohezní pevnosti jednotlivých nástřiků i informaci o charakteru soudržnosti nástřiku. U hybridních nástřiků došlo ke 100 % koheznímu porušení. U konvenčních nástřiků byla pozorována malá místa, kde došlo k adheznímu lomu, tj. došlo k lokálnímu odhalení substrátu. Ze snímků SEM je také patrný rozdíl v množství splatů  $\text{TiO}_2$  v horním a dolním dílu vzorku, kdy na substrátové straně zůstalo pouze malé množství splatů  $\text{TiO}_2$  (Obrázek 7c), zatímco na straně protikusu bylo bílých splatů  $\text{TiO}_2$  násobně více (Obrázek 7d). Snímky tak potvrzují pevnější spojení, tedy častější vznik difúzního rozhraní, při dopadu splatu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na  $\text{TiO}_2$ . Důvodem vzniku ostrého rozhraní, případně i póru, při dopadu  $\text{TiO}_2$  na již dopadlé splaty je pravděpodobně nedostatečná teplota a tepelná kapacita, se kterými malé splaty  $\text{TiO}_2$  dopadají. Kvůli nedostatečné teplotě a tepelné kapacitě nedojde k natavení podložních splatů a není tak umožněno jejich propojení s dopadajícími splaty.



Obrázek 6: Grafické znázornění naměřených hodnot přilnavosti v tahu.



Obrázek 7: Fotografie a snímky SEM plazmového nástřiku A2 - a), b) a AT2 - c), d). Šipka označuje místo lokálního adhezního lomu.

## Závěr

V rámci této práce byly metodou plazmového stříkání připraveny konvenční a hybridní plazmové nástříky  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resp.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ . Podařilo se deponovat makroskopicky soudržné vzorky, jejichž mikrostruktury byly pozorovány pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Připravené vzorky byly zkoušeny pomocí zkoušek tvrdosti a přilnavosti v tahu. Výsledky zkoušek byly vyhodnocovány v kontextu mikrostruktury pozorované na SEM a porovnány mezi sebou.

Na tvrdoměru byla na základě indentace se zatíženími 0,3 kg a 1 kg změřena tvrdost. Měření ukázalo, že přimíchání miniaturních splatek ani změna stříkací vzdálenosti nemá na tvrdost významný vliv.

Zkouškou přilnavosti v tahu bylo zjištěno, že přítomnost miniaturních splatek v hybridních nástřících snižuje ahezně-kohezní pevnost vůči konvenčním nástřikům. Příčinou je pravděpodobně nízké propojení mezi splatek  $\text{TiO}_2$  dopadlými na splatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , což bylo potvrzeno nižším počtem splatek  $\text{TiO}_2$  na substrátové straně testovacího přípravku než na protikusu.

## Reference

- [1] J. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology* [online]. Materials Park, OH, USA: ASM International : Davis, J.R. ed., 2004.
- [2] D. Tejero-Martin, et al. Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* [online] **28**(4): 598–644, 2019.
- [3] A. Vardelle, et al. The 2016 Thermal Spray Roadmap. *Journal of Thermal Spray Technology* [online] **25**(8): 1376–1440, 2016.
- [4] M. Michalak, et al. The Microstructure and Selected Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13 \text{ wt } \% \text{ TiO}_2$  Plasma Sprayed Coatings [online]: **10**(2), 173, 2020.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/219/OHK4/3T/14 a Grantové agentury České republiky (č. 14-36566G).

# A resonant ultrasound spectroscopy study of phase transitions in finely grained beta-Ti alloys

Juraj Olejňák<sup>1</sup>

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

## Abstract

Phase transformations of finely grained metastable beta-Ti alloy (Ti-15Mo), processed by equal channel angular pressing were studied using resonant ultrasound spectroscopy. Two samples with different amounts of induced deformation were chosen to show the effect of grain refinement on elastic properties. Room temperature measurements were conducted to quantify the elastic constants and isotropy of the material. The evolution of shear modulus in a wide temperature range gave us insight into phase transformations occurring at elevated temperatures. We were able to successfully detect and distinguish between different phase transformations and also show the importance of additional omega phase induced into the material via severe plastic deformation.

**Keywords:** resonant ultrasound spectroscopy; titanium alloys; phase transformation; Ti-15Mo; ECAP.

## Introduction

Due to excellent properties such as great corrosion resistance, high specific strength, relatively low density, and potential biocompatibility, titanium alloys are widely used in many branches of industrial production. Most commonly in the aerospace and chemical industry, with increased application in architecture, medicine, power generation, and many more [1]. One of the few drawbacks of titanium alloys is their difficult process of preparation which reflects their high cost.

The most investigated class of titanium alloys are metastable  $\beta$ -titanium alloys. Titanium alloy with 15 wt. % of molybdenum (Ti-15Mo) was studied in this work. It shows not only great corrosion resistance but also a good combination of mechanical properties [2]. We use resonant ultrasound spectroscopy complemented with pulse-echo measurement to quantify elastic properties and anisotropy of finely grained Ti-15Mo alloy at room temperature. After this evaluation, we focus on high-temperature measurements, which provide us with information about the stability of this severely deformed structure and phase transitions that occur in this alloy at elevated temperatures. Our most important findings are discussed, summarized, and compared with the results from multiple research papers

# Theory

## Phase transformations

We can distinguish between two types of phase transformations based on their mechanisms. First, it is irreversible and thermally activated diffusional transformation. During this transformation, atoms move by vacancy mechanism to their new lattice sites and hence create a new structure, which has typically different chemical composition than its parent phase. The second transformation is called displacive transformation and is accomplished by collective diffusionless movement of atoms over short distances. This process is reversible and chemical compositions of the parent and the new phase remain the same. We were able to determine 3 most important phase transformations in metastable  $\beta$ -Ti alloys.  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation is thermally activated diffusional process that takes place by nucleation and growth of  $\alpha$  precipitates. In  $\beta \rightarrow \omega$  transformation we can distinguish between two types of  $\omega$ -phase isothermal  $\omega_{iso}$  and athermal  $\omega_{ath}$ . Athermal phase is attained by the cooling of a quenched alloy from the  $\beta$  phase field. Isothermal phase is transformed from  $\omega_{ath}$  during subsequent heating.  $\omega \rightarrow \alpha$  transformation is a result of over-ageing material with  $\omega + \beta$  phase microstructure. Precipitation and growth of  $\alpha$  phase particles dependson the misfit of the  $\omega/\beta$  interface.

## Resonant ultrasound spectroscopy

Resonant ultrasound spectroscopy (RUS) is one of the most advanced techniques for the determination of elastic properties of a material [3]. The method is based on measurement and evaluation of resonant spectra of free elastic vibrations of a small specimen. This method of obtaining elastic coefficients contains an inverse procedure since the experimentally obtained resonant frequencies ( $\omega^{exp}$ ) cannot be directly recalculated into the elastic constants  $C_{ij}$ . The inverse procedure of this method is done via minimization of the objective function:

$$\Delta(C_{ij}^*) = \sum_{n=1, \dots, N} \left( \omega_n^{exp} - \omega_n^{calc}(C_{ij}^*) \right)^2, \quad (1)$$

where  $C_{ij}^*$  are iteratively refined guesses of our elastic constants,  $\omega^{calc}$  are calculated resonant frequencies for our guesses and  $N$  is the number of measured vibrational modes. This objective function requires calculated resonant frequencies  $\omega_{calc}$  and corresponding modal shapes  $\vec{u}(\vec{x})$  which according to Hamilton's principle can be obtained from the variational condition:

$$\frac{\delta}{\delta \vec{u}} \Lambda(\vec{u}, \omega) = 0, \quad (2)$$

where  $\Lambda$  is the Lagrangian energy of a harmonically vibrating body at the angular frequency  $\omega$ .

The variational condition (7) can be solved via functional discretization of modal shapes  $\vec{u}(\vec{x})$ . This process turns the equation into an eigenvalue problem:

$$0 = \nabla_{\alpha} \Lambda(\alpha) = (\omega \mathbf{M} - \mathbf{K}) \alpha, \quad (3)$$

where  $\mathbf{M}$  and  $\mathbf{K}$  are symmetric and non-negative matrices and  $\alpha$  is the vector of coefficients  $\alpha_{ijkl}$  used in discretization:

$$u_i(\vec{x}) = \alpha_{ijkl} \psi_j(x_1) \psi_k(x_2) \psi_l(x_3), \quad (4)$$

where  $\psi_m(x_n)$  are base functions. If the set of base functions  $\psi_m(x_n)$  is orthogonal, the matrix  $\mathbf{M}$  is diagonal, and the resulting eigenvalue problem is non-generalized.

We are able to evaluate objective function (6) for any guess of the elastic constants  $C_{ij}^*$ . The correct matching of experimental and calculated modes must be ensured. The association of the modes is performed according to the simple ordering of the calculated and measured modes in this case. This problem could be solved by the employment of scanning laser interferometer that provides the accurate shape of each resonant mode [4]. The experimental and calculated modal shapes are subsequently matched together according to visual appearance. RUS is especially useful in the case of the study of phase transitions in solid materials. Since the elastic constants are the second derivatives of free energy  $F$  with respect to strain  $\epsilon$ :

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j}, \quad (5)$$

they change significantly near phase transition [5, 6].

The experimental error of the P-th elastic constant can be estimated as:

$$\Delta C_P = \sqrt{\sum_{R=1}^Q \left( \beta_P^{(R)} \right)^2 \frac{2F(C_1^{opt}, \dots, C_Q^{opt})}{N \lambda_R}}, \quad (6)$$

where  $\beta^{(R)}$  is the R-th normalized eigenvector of the Hessian matrix  $\frac{\partial^2 F}{\partial C_I \partial C_J}$ ,  $\lambda_R$  the corresponding eigenvalue,  $Q$  is a number of independent elastic constants,  $C_1^{opt}, \dots, C_Q^{opt}$  is an optimal set of elastic constants gained by minimization of the objective function  $F$  [7].

The main advantage of RUS is its ability to determine all 21 elastic constants by measuring a large number of resonant frequencies on one small sample [8].

## Results and Discussion

### RUS measurement at room temperature

For sample 1P we successfully associated 22 modes from the obtained resonant spectrum. For sample 4P we successfully associated 18 modes. The spectra showing all of the associated modes is shown in Figure 1 and Figure 2 (green vertical lines show a successful

match of the experimental and calculated modes) and few examples of associated modes are shown in Figure 3.

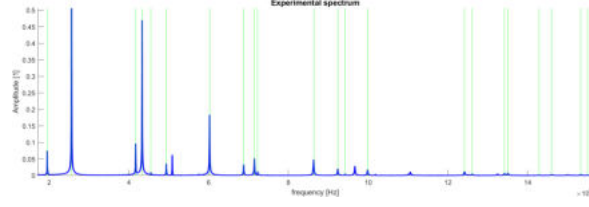


Figure 1: Experimentally obtained resonant spectrum for sample 1P.

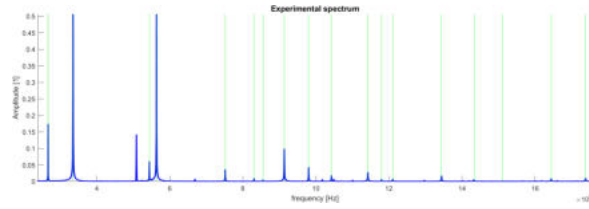


Figure 2: Experimentally obtained resonant spectrum for sample 4P.

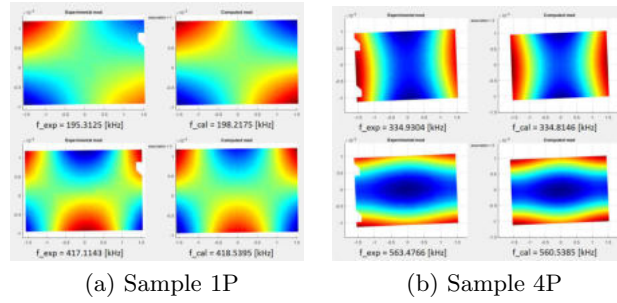


Figure 3: Examples of experimental and computed modes (modal shapes and frequencies).

After a few iterations, we have found a minimum of the objective function for elastic coefficients  $c_{11}$  and  $c_{44}$  for isotropic symmetry.

Sample 1P:

$$c_{11} = (159.5 \pm 0.6) \text{ GPa},$$

$$c_{44} = (33.8 \pm 0.2) \text{ GPa},$$

Sample 4P:

$$c_{11} = (169.4 \pm 0.7) \text{ GPa},$$

$$c_{44} = (47.2 \pm 0.3) \text{ GPa},$$

We also used the orthorhombic symmetry to show that the number of independent elastic coefficient does not change the symmetry is lowered. We have found that the difference in elastic coefficients between orthorhombic and isotropic symmetry is much higher for sample 4P than for sample 1P, which indicates that a small anisotropy is present in sample 4P. We can see that the more deformed sample 4P shows a higher value of elastic moduli because it is elastically tougher than the sample 1P.

#### RUS measurement at high temperatures

To determine phase transitions at high temperatures, we measured evolution of resonant spectra with increasing temperature (Figure 4) and monitored just one resonant peak of sample 4P, which was sufficient enough to successfully characterize different phase transitions. The temperature evolution started at 40°C and ended at 750 °C with 10 °C increment. After heating, we also measured temperature dependence of resonant frequency during slow cooling back to room temperature (20 °C) with temperature decrement of 20 °C. Temperature dependence of the resonant frequency of one mode for sample 4P is shown in Figure 5.

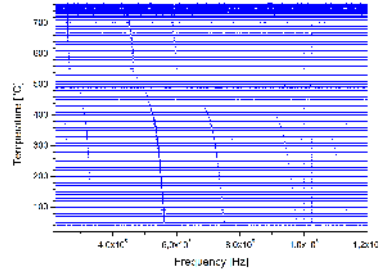


Figure 4: Evolution of selected part of the measured resonant spectra with increasing temperature.

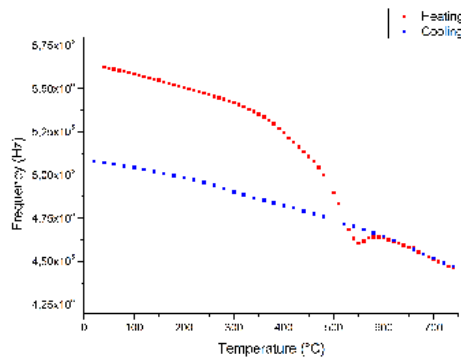


Figure 5: Temperature dependence of resonant frequency of sample 4P.



From Figure 4 we can see that all of the measured spectra shift with the increasing temperature and thus monitoring only one mode is enough to successfully determine phase transitions.

From Figure 5 we can see that the heating is causing the frequency (shear modulus) to decrease. This decrease is caused by the dissolution of the  $\omega$  particles. The decrease is slow at the start with the biggest drop around 500 °C which can be caused by dissolving of the additional deformation induced  $\omega_{def}$ -phase. At around 540 °C all  $\omega$  particles disappear, and direct transformation of  $\beta$  matrix into the  $\alpha$  phase starts. During further heating, the frequency increases and as the concentration of  $\alpha$  phase reaches equilibrium, it decreases again. During subsequent cooling of the sample, we can see that the dependence is almost linear and a mixture of  $\alpha + \beta$  with small amounts of  $\omega_{iso}$  is created. To prove our results, an additional method such as electrical resistivity measurement during heating could be performed. Research to prove complementarity between RUS and electrical resistivity measurement on Ti5553 was performed by Nejezchlebová et al. [9]. However, they showed that the RUS resonant spectra carries mainly information on shear modulus and thus elastic constants related to longitudinal motion of the material cannot be determined with sufficient accuracy. Electrical resistivity measurements of solution treated and annealed Ti-15Mo alloys were reported in [10, 11], and they show the absence of the  $\omega$ -phase induced by deformation. By comparing our results we are able to show the importance of the  $\omega_{def}$  phase which forms during the ECAP procedure.

## Conclusions

The main aim of this study was to investigate the effect of ultra-fine grain microstructure on the evolution of shear modulus in a wide temperature range in metastable  $\beta$  Ti15Mo alloy and to characterize different phase transformations occurring at higher temperatures. The ultra-fine grained microstructure was created via severe plastic deformation method, called equal channel angular pressing. By comparing our results with the literature we were able to summarize the most important findings:

- As expected, the more deformed sample 4P has higher elastic constants than sample 1P, but also exhibits small anisotropy probably thanks to not so finely grained microstructure as presumed in the first place, since the creation of shear bands is typical for ECAP.
- Thanks to severe deformation induced in the material by the ECAP process, there was an absence of the transformation and growth of  $\omega_{iso}$  phase from  $\omega_{ath}$  during the heating cycle, on the contrary small amount of  $\omega_{iso}$  could be created during cooling from  $\alpha + \beta$  alloy.
- Solution treated and annealed Ti-15Mo alloys show the absence of the  $\omega_{def}$  phase which forms during ECAP and is dissolving with increasing temperature, hence causing the shear modulus to decrease.
- The precipitation of  $\alpha$  phase after all of the  $\omega_{def}$  is dissolved is causing the shear modulus to increase.

## References

- [1] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, and C. Leyens. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. John Wiley Sons, Ltd., 2005.
- [2] W. F. Ho, C. P. Ju, and J. H. Chern Lin. Structure and properties of cast binary Ti-mo alloys. Biomaterials, 1999.
- [3] J. Maynard. Resonant ultrasound spectroscopy. Physics Today, 49(1):26–31, 1996.
- [4] K. Ogi, H. and Sato, T. Asada, and M. Hirao. Complete mode identification for resonance ultrasound spectroscopy. The Journal of the Acoustical Society of America, 112:2553–2557, 2003.
- [5] P. Sedlák, H. Seiner, J. Zídek, M. Janovská, and M. Landa. Determination of all 21 independent elastic coefficients of generally anisotropic solids by resonant ultrasound spectroscopy: Benchmark examples. Experimental Mechanics, 54:1073–1085, 2014.
- [6] J. Nejezchlebová. Characterization of Microstructures in Titanium -Alloys by Resonant Ultrasound Spectroscopy. PhD thesis, Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, 2019.
- [7] J. Nejezchlebová, M. Janovská, P. Sedlák, J. Šmilauerová, J. Stráský, M. Janecek, and H. Seiner. Elastic constants of Ti-15Mo. Journal of Alloys and Compounds, 792, 2019.
- [8] H. Seiner, L. Bodnárová, P. Sedlák, M. Janecek, O. Srba, R. Král, and M. Landa. Application of ultrasonic methods to determine elastic anisotropy of polycrystalline copper processed by equal-channel angular pressing. Acta Materialia, 58(1):235 – 247, 2010.
- [9] J. Nejezchlebová, H. Seiner, P. Sedlák, M. Landa, J. Šmilauerová, E. Aeby-Gautier, B. Denand, M. Dehmas, and B. Appolaire. On the complementarity between resistivity measurement and ultrasonic measurement for in-situ characterization of phase transitions in Ti-alloys. Journal of Alloys and Compounds
- [10] P. Hrcuba, J. Šmilauerová, M. Hájek, P. Zháňal, and J. Capek. Phase Transformations in Beta-Ti Alloys Studied by In-Situ Methods, pages 437–441. 2016.
- [11] P. Zháňal, P. Hrcuba, M. Hájek, B. Smola, J. Stráský, J. Šmilauerová, J. Veselý, and M. Janecek. Evolution of  $\omega$  phase during heating of metastable titanium alloy tiâ15mo. Journal of Materials Science, 53, 2018.

### Acknowledgement

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

# Charakteristika lokálných elastických vlastností pomoci skenovací akustické mikroskopie

Bc. Jakub Kušnír<sup>1</sup>

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

kusnijak@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

Táto práca skúmala možnosti detegovania povrchových a pseudo-povrchových akustických vln v skenovacom akustickom mikroskope pomocou metódy Z-sken. Detekcia povrchových vln bola overená na vzorke keramiky  $Ti_2AlC$  a gradovanej keramiky  $Si_3N_4$ . Výsledky z týchto keramik boli získané pomocou guľovej šošovky (MDS-18-100-N1 (100 MHz/0,25 in)). Pre detekciu pseudo-povrchových vln bola použitá valcová šošovka (A2) na vzorke Si (100) v smere od [110] do [010]. Na tej istej vzorke bola odmeraná aj priestorová disperzia rýchlostí povrchových vln. Spolu s prácou boli napísané dve Matlab skripty na spracovávanie dat a výpočet rýchlostí povrchových vln. Prvý skript využíva metódu  $\frac{dz}{dt}$  s pomocou hľadania maxím v signále. Druhý skript používa nami vymyslenou metódou predikcie rýchlostí povrchových vln a vyhodnocuje, ktorá rýchlosť je najpravdepodobnejšia.

**Kľúčové slová:** skenovacia akustická mikroskopia; elastické koeficienty; povrchová akustická vlna; pseudo-povrchová akustická vlna; anizotropia.

## Úvod

Skenovacia akustická mikroskopia patrí k moderným zobrazovacím metódam. Najviac používané moderné zobrazovacie metódy sú napr. transmisná a skenovacia elektrónová mikroskopia. Tieto metódy nám vedú poskytnúť detailnú povrchovú a z časti aj objemovú informáciu o danom materiáli. Skenovacia akustická mikroskopia nie je tak rozšírená ako elektrónová mikroskopia ale poskytuje široké možnosti použiteľných metód [1].

My sme si vybrali pre našu prácu metódu merania tzv. Z-sken [1]. Pri tejto metóde sa mení vzdialenosť šošovky akustického mikroskopu od vzorky. Meranie prebieha vo vzdialenosti menšej ako je veľkosť fokusu danej šošovky. Pri tomto usporiadaní sa generuje povrchová vlna, ktorej rýchlosť je závislá na izotropnosti resp. anizotropnosti materiálu a smere šírenia povrchovej vlny [2, 3, 4].

Mechanika pri šírení elastického vlnenia je vysvetlená v [2, 3, 4]. V izotropnom materiáli sa v objeme šíria každým smerom 3 inak polarizované vlny a to dve šmykové kolmé na seba a smer pohybu a jedna pozdĺžna vlna v smere pohybu. Pri voľnom povrchu telesa vzniká tzv. povrchová vlna alebo tiež nazývaná Rayleighova vlna. Táto vlna má hlavne šmykový charakter s výchylkou v smere normáli k povrchu a malý pozdĺžny charakter

v smere šírenia. Je lokalizovaná tesne pri povrchu. Kvôli šmykovému charakteru je ju možné detegovať pomocou skenovacej akustickej mikroskopie, transient grating spectroscopy (TGS) [5] a spatial resolved acoustic spectroscopy (SRAS) [6]. Metódy TGS a SRAS využívajú na generovanie povrchových vln laser. To obmedzuje použitie iba na materiáli s malým tepelným odporom. Skenovacia akustická mikroskopia je vhodná pre viac materiálov a umožňuje skenovanie a mapovanie väčších vzoriek.

Pri anizotropných materiáloch sa objavuje priestorová disperzia a nový druh povrchovej vlny tzv. pseudo-povrchová vlna. Pri tejto vlne rýchlosť povrchovej vlny je väčšia ako rýchlosť jednej pričnej objemovej vlny. Potom pseudo-povrchová vlna dostáva aj horizontálny šmykový charakter, rovnobežný s povrchom a kolmý na smer. Pseudo-povrchová vlna taktiež už nie lokalizovaná iba pri povrchu ale časť energie presakuje do objemu vzorky. To spôsobuje jej horšiu detekciu.

## Experiment

Merania prebiehali na skenovacom akustickom mikroskope s dvoma rôznymi šošovkami. Pre izotropné vzorky bola použitá guľová šošovka MDS-18-100-N1 (100 MHz/0,25 in) s bufferom a pre anizotropné vzorky valcová šošovka A2 bez bufferu. Parametre šošoviek sú uvedené v Tabuľka 1.

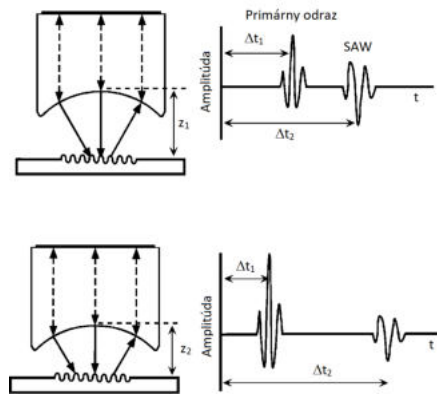
	Guľová šošovka	Valcová šošovka
fokus [mm]	6,35	25,10
d [mm]	3,18	14,12
kritický uhol [°]	30,00	34,24

Tabuľka 1: Parametre použitých šošoviek.

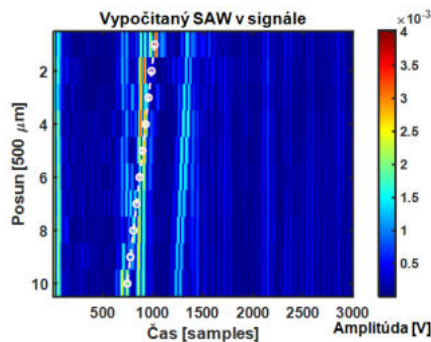
Fokus pri šošovke ovplyvňuje veľkosť snímanej zóny a kritický uhol minimálnu rýchlosť povrchovej vlny, ktorú sme schopný detegovať. Na Obr. 1 je uvedený princíp detekcie a generovania povrchovej vlny pomocou akustického mikroskopu. Šošovka a vzorka sú ponorené vo vode, cez ktorú sa šíri akustické vlnenie na vzorku a po odraze naspäť do šošovky. Primárny odraz nastáva pri odraze akustického vlnenia pri kolmom dopade na vzorku. Povrchová vlna je generovaná, keď vlnenie dopadne pod správnym uhlom na povrch vzorky. Následne sa šíri po jej povrchu a časť uniká naspäť do vody. Vyviazaná vlna je následne pod rovnakým uhlom detegovaná s určitým časovým omeškaním vid'. Obr. 1. Na Obr. 1 tiež vidíme ako sa mení omeškanie od zmeny vzdialenosti od vzorky.

Signál spracovávame do tvaru na Obr. 2. Signály sú usporiadané tak aby graf začínal s primárnym odrazom na začiatku časovej osy. Potom je ľahšie v signále hľadať iba meniace sa omeškanie príchodu signálu povrchovej vlny. Na Obr. 2 je bielymi kruhmi a úsečkou znázornený nájdený signál povrchovej vlny. Z tohoto signálu následne zo známej geometrie šošovky a jej polohy nad vzorkou alebo zo smernice úsečky vieme vypočítať rýchlosť povrchovej vlny.

Rýchlosť zo smernice úsečky ide určiť z dvoch nasledujúcich rovníc:



Obr. 1: Generovanie a detekcia povrchovej vlny. S menšou vzdialenosťou medzi šošovkou a vzorkou rastie omeškanie signálu povrchovej vlny za primárnym odrazom.



Obr. 2: Signál prvého odrazu a polohy signálu povrchovej vlny v kros-korelovanom nameranom signále s vlastným signálom primárneho odrazu. Poloha signálu povrchovej vlny je vyznačená bielymi kruhmi a úsečkou.

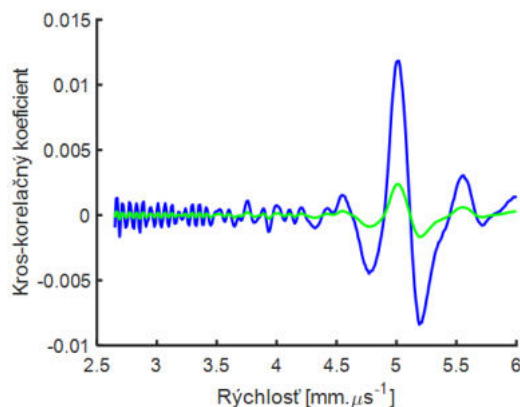
$$m = \frac{dz}{dt} = \frac{v_0}{2(1 - \cos(\theta_{SAW}))} \quad (1)$$

$$v_{SAW} = v_0 \left(1 - \left(1 - \frac{v_0}{2m}\right)^2\right)^{-1/2} \quad (2)$$

Kde  $\frac{dz}{dt}$  je smernica nami zistenej úsečky,  $v_0$  je rýchlosť zvuku vo vode a  $v_{SAW}$  hľadaná rýchlosť povrchovej vlny. Tento princíp sme využili v prvom nami napísanom skripte, ktorý využíval na upresnenie smernice lineárnu regresiu z nájdených maxím signálu povrchovej vlny.

V druhom skripte, ktorý sme napísali vychádzal zo známej geometrie merania a šošovky. Pre nami zvolený interval rýchlostí povrchovej vlny s daným krokom sme pre každé meranie vypočítali omeškanie povrchovej vlny za primárnym odrazom. Následne sčítame hodnoty kros-korelácie v každom bode merania, kde by sa mal nachádzať signál povrchovej vlny pre danú rýchlosť. Najlepšie riešenie je vykresliť si funkciu kros-korelačného

koeficientu od rýchlosti vid'. Obr. 3, kde je pekne vidieť maximum a teda rýchlosť, ktorá najlepšie padla na maximá nameraného signálu povrchovej vlny.



Obr. 3: Funkcia súčtu kros-korelačného koeficientu na rýchlosti povrchovej vlny. Modrá funkcia je počítaná iba v bode predpokladaného omeškania. Zelená ako priemer 5 bodov v okolí predpokladaného omeškania.

## Výsledky a diskusia

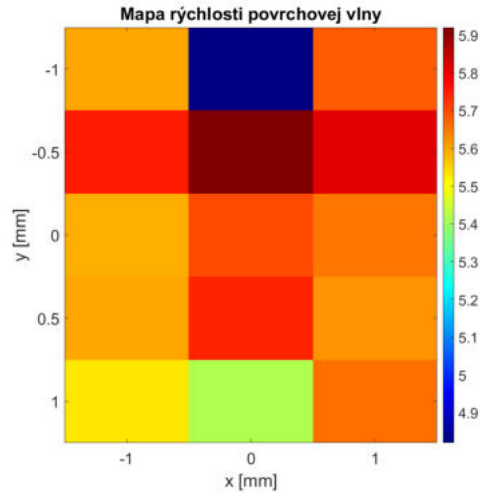
Prvá meraná vzorka bola vzorka Keramika I. ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ). Meranie prebiehalo s guľovou šošovkou MDS-18-100-N1 (100 MHz/0,25 in).

Tabuľka 2: Výsledky rýchlosti povrchovej vlny pre Keramika I. ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ).

Meranie	$v_{SAW}$ [ $\text{mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$ ]
Výsledok RUS	4,88
Skript $\frac{dz}{dt}$	$4,83 \pm 0,04$

Výsledky meraní Keramika I. ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ) sú uvedené v Tabuľke 2. s výsledkami z rezonančnej ultrazvukovej spektroskopie (RUS). Chyba merania je zistená iba z chyby lineárnej regresie v skripte. Toto meranie bolo s veľkým detailom v posune v ose Z, 116 bodov, a v časovej oblasti s detailom 0, 5 ns. Kvôli tomu meranie trvalo pomaly celý deň v jednom bode, čo je veľmi dlho ak by sme chceli mapovať povrch vzorky s veľkým počtom bodov a eventuálne s otáčaním valcovej šošovky pre pozorovanie vývoju priestorovej disperzie na vzorke. Namerané údaje boli získané pomocou skriptu  $\frac{dz}{dt}$ .

Druhé meranie prebehlo na Gradovanej keramike ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) pomocou šošovky MDS-18-100-N1 (100 MHz/0,25 in). Vzorka mala gradient fázového zloženia. Preto sme sa rozhodli povrch vzorky zmapovať a znížiť počet meraní v ose Z. Stred vzorky (0,0) bol meraní s 23 bodmi v ose Z a ostatné body s 11 bodmi v ose Z. Výsledky sú uvedené v Obr. 4.



Obr. 4: Mapa rýchlosti povrchovej vlny  $v_{SAW}$  [ $mm \cdot \mu s^{-1}$ ] Gradovanej keramiky.

Merania boli dosť presné aj napriek zníženiu počtu bodov v ose Z. Na mape nevidíme gradient rýchlosti v smere y. To môže byť spôsobené viacerými vplyvmi. V prvom rade guľová šošovka dostáva priemer rýchlosti povrchovej vlny zo všetkých smerov. Preto nemusí byť rozdiel rýchlostí aj pri dobrom meraní pozorovateľný. Gradient vlastností nemusel byť tak veľký na to, aby bolo možné pozorovať zmenu elastických koeficientov resp. rýchlostí povrchových vln. Hlavný problém bola veľkosť vzorky. Vzorka bola malá a pravdepodobne pri meraní okrajov časť signálov sa dostala cez bočnú hranu do vody bez vyviazania povrchovej vlny. Nemuseli sme detegovať teda povrchovú vlnu, ale niečo iné, alebo sa už strácala v šume pozadia kvôli slabej intenzite. Namerané údaje boli získané pomocou skriptu  $\frac{dz}{dt}$ .

Hodnotu nameranú v strede vzorky sme porovnali s vypočítanými údajmi v článku [7]. Zo známych elastických konštánt vzorky  $C_{11} = 409$  GPa,  $C_{44} = 127$  GPa a hustoty  $\rho = 3,24$  g.cm<sup>-3</sup> bola vypočítaná rýchlosť povrchovej vlny [7] v strede mapy. Výsledky sú uvedené v Tabuľke 3. Chyba meranie je určená iba z chyby lineárnej regresie v skripte.

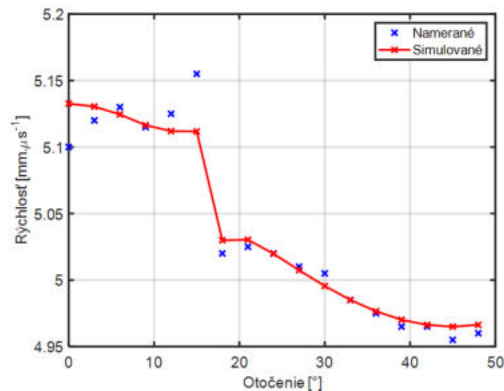
Tabuľka 3: Nameraná a vypočítaná rýchlosť povrchovej vlny Gradovanej keramiky ( $Si_3N_4$ ).

	$v_{SAW}$ [ $mm \cdot \mu s^{-1}$ ]
Vypočítaná	5,78
Nameraná	$5,70 \pm 0,06$

Posledné meranie bolo na kubickom Si na rovine (100) v smeroch od [110] do [010]. Meranie prebiehalo s valcovou šošovkou (A2) a bol použitý skript na predikciu rýchlosti.

Meranie prebehlo s otáčaním o 3°. Bolo zamerané na odmeranie skoku rýchlosti z povrchovej do pseudo-povrchovej vlny resp. naopak. Namerané údaje boli následne porovnané so simulovanými hodnotami. Simulácia bola urobená s elastickými koeficientami  $C_{11} = 167.0$  GPa,  $C_{12} = 63.2$  GPa,  $C_{44} = 79.6$  GPa a hustotou  $\rho = 2.329$  g.cm<sup>-3</sup>.

Namerané a simulované dáta sú uvedené na Obr. 5.



Obr. 5: Namerané a simulované dáta Si (100) od [110] do [010].

Z obrázku vidíme, že časť s povrchovými vlnami, nižšie rýchlosti, sme namerali veľmi presne s malými odchýlkami od simulovaného priebehu. Pri pseudo-povrchovej vlne už bola presnosť horšia.

To môže byť spôsobené menením charakteru pseudo-povrchovej vlny. Hlavne znižovaním jej intenzity v dôsledku zapojenia horizontálneho módu na úkor vertikálneho, ktorý skenovacím akustickým mikroskopom detegujeme. Taktiež pseudo-povrchová vlna nemá exponenciálny pokles v smere do vzorky ako povrchová vlna a nastáva odvod energie od povrchu. Tomu prisudzujeme hlavne váhu pre chybu merania v bode 0°. Chybu v oblasti skoku je ťažko definovať. Rýchlosť vln v tejto oblasti, nie je dobre definovaná a podľa niektorých autorov sa v tejto oblasti povrchové alebo pseudo-povrchové vlny ani nešíria.

Prvý nami napísaný skript, ktorý používal metódu založenú na  $\frac{dz}{dt}$  bol dostačujúci pre spracovávanie nezašumených dát. Skript má výhodu, že nepotrebuje údaje o šošovke a stačí mu okrem meraných dát na osciloskope posun v každom meraní a teplotu vody. Tento skript bol použitý pri všetkých meraniach na guľovej šošovke.

Finálny skript je robustnejší, a preto potrebuje viac vstupných parametrov. Oproti prvému skriptu potrebuje navyše parametre šošovky, veľkosť fokusu,  $d$  a kritický uhol. Metóda v tomto skripte, ktorú sme pomenovali predikcia rýchlostí je viac stabilná ako jednoduchá lineárna regresia v prvom skripte. Pri tejto metóde si môžeme nastaviť interval, kde budeme rýchlosť hľadať a aj presnosť predikcie. Hlavnou výhodou je veľmi dobrý výpočet rýchlosti aj v silnom šume.

## Záver

Cieľom práce bolo generovanie a detegovanie povrchových a pseudo-povrchových vln pri Z-skene na akustickom skenovacom mikroskope. Merania boli prevedené pomocou guľovej a valcovej šošovky. Pre spracovávanie sme napísali dve skripty v Matlab-e. Prvý jednoduchší využíva metódu  $\frac{dz}{dt}$ , kde túto hodnotu smernice zisťuje pomocou hľadania



maxím a následnej lineárnej regresie. Druhý finálny skript využíva nami vytvorenú metódu predikcie rýchlosti povrchovej alebo pseudo-povrchovej vlny. Skript je robustnejší, nie je náchylný šum pozadia, ale potrebuje viac vstupných parametrov.

Merania prebehli na troch vzorkách:

- Keramika I.  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ : Keramika bola meraná aj v RUS experimente. Nami odmeraná rýchlosť povrchovej vlny  $4,83 \pm 0,04 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$  bola dosť blízko rýchlosti z RUS experimentu  $4,88 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$ .
- Gradovaná keramika  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Nami nameraná rýchlosť povrchovej vlny v strede vzorky  $5,7 \pm 0,06 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$  bola blízko simulovanej rýchlosti  $5,78 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$  z elastických koeficientov  $C_{11} = 409 \text{ GPa}$ ,  $C_{44} = 127 \text{ GPa}$  a hustoty  $\rho = 3,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  z hodnôt vypočítaných v [7]. Taktiež sme zmapovali rýchlosť povrchovej vlny na povrchu vzorky. Merania mimo stred vzorky boli chybové, kvôli malým rozmerom vzorky.
- Si (100): Úspešne sme detegovali priestorovú disperziu. Detailne sme ju premerali od  $0^\circ$  po  $48^\circ$ . Veľmi dobre sa nám podarilo odmerať rýchlosti povrchových vln, pseudo-povrchové vlny mali menšiu presnosť oproti simulovanému Si s elastickými koeficientami  $C_{11} = 167.0 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 63.2 \text{ GPa}$ ,  $C_{44} = 79.6 \text{ GPa}$  a hustotou  $\rho = 2.329 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

## Literatúra

- [1] Maev, R.Gr., 2008. **Acoustic Microscopy Fundamentals and Application**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [2] F.I. Fedorov, **Theory of Elastic Waves in Crystals**, Plenum, NY, 1968.
- [3] B.A. Auld, **Acoustic Fields and Waves in Solids**, Krieger, Malabar, 1990.
- [4] Royer, D. and E. Dieulesaint. **Elastic waves in solids I**. Springer, New York, 2000. ISBN 3-540-65932-3.
- [5] Hofmann, F., Short, M.P., Dennett, C.A., 2019. **Transient grating spectroscopy: An ultrarapid, nondestructive materials evaluation technique**. MRS Bull. 44, 392–402. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.104>
- [6] Clark, M., Clare, A., Dryburgh, P., Li, W., Patel, R., Pieris, D., Sharples, S., Smith, R., 2019. **Spatially resolved acoustic spectroscopy (SRAS) microstructural imaging**. AIP Conference Proceedings 2102, 020001. <https://doi.org/10.1063/1.5099705>
- [7] Seiner, H., Sedlák, P., Bodnárová, L., Kruisová, A., Landa, M., de Pablos, A., & Belmonte, M. (2012). **Sensitivity of the resonant ultrasound spectroscopy to weak gradients of elastic properties**. The Journal of the Acoustical Society of America, 131(5), 3775–3785. doi:10.1121/1.3695393

### Acknowledgement

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

# Advanced diffraction profile fitting in FitExc

Petr Veřtát<sup>1,2</sup>, Jan Drahoukoupil<sup>1,3</sup>, Oleg Heczko<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Magnetic Measurements and Materials, Institute of Physics, Czech Academy of  
Sciences

<sup>3</sup>Department of Material Analysis, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences  
vertapet@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Profile fitting represents a crucial part in diffraction data analysis. The topic looks simple at first sight, but it soon becomes complicated when seeking the highest precision. Using the data collected from Ni-Mn-Ga single crystal, we demonstrate two of the most common problems – *underfitting* and *overfitting*. We have processed the data in custom-made *FitExc* program. Our work stresses the importance of thoughtful fitting and benefits of using a correct tool to do so.

**Keywords:** X-ray diffraction; Diffraction Profile; Fitting; Data Processing; Ni-Mn-Ga.

## Introduction

Analysis of single or multiple profiles plays a key role in many applications of X-ray or neutron diffraction. There are various software packages to perform such analysis, however the majority of them is either subject to a pricey licence, or they are not customisable enough to perform more advanced analysis of overlapped reflections from complex materials. To quickly deal with tricky data, we created FitExc – diffraction profile fitting program for reliable processing of 1D diffraction scans [1]. Here, we provide an insight into some of the crucial aspects of single diffraction profile fitting. We demonstrate these on the data collected from a magnetic shape memory single crystal with overlapped reflections due to twinning [2,3]. We show that although the fitting program can provide a good fit for almost any data, the user always has to keep the underlying physical model in mind.

## Data processing

For the demonstration purpose, we have measured a 1D scan containing overlapped (400) and (040) reflections of 10M modulated martensite of Ni-Mn-Ga single crystal. Based on these, one can easily calculate the  $a$  and  $b$  lattice parameters or detect possible presence of nanotwinning [2,4]. Considering known physical model and based on our previous studies of the material, we have fitted the measured data with two profiles. We obtained a solution with a profile residual  $R_P$  factor [5] of 1.9 % indicating a good fit, (Figure 1).

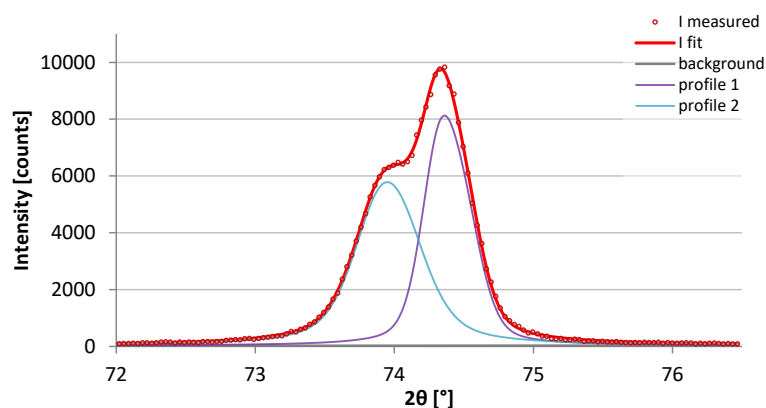


Figure 1: 1D XRD scan containing two overlapped reflections, correct fit,  $R_P = 1.9\%$ .

Currently used fast 1D detectors often work in continuous mode – while the detector is moving continuously, the intensity is summed up over the selected  $2\theta$  steps. Here, the practical rule of minimum 5 points per half-width of the peak plays a significant role, emphasizing the importance of the determination of a correct data collection strategy. Without this, part of the information can easily be missed, leading to *underfitting* (the model is too simple to describe the situation – there might be more evidence in the raw data if a smaller  $2\theta$  step was chosen).

To demonstrate the *underfitting* issue, we have simulated the data measured with a larger  $2\theta$  step ( $0.150^\circ$  instead of  $0.033^\circ$ ). Given the data with this lower resolution, it is now difficult to choose the correct fitting strategy. We could approach the fitting the same way as before, but without the knowledge of the material, one could also use only one asymmetrical profile, (Figure 2). Although the fit looks good at first sight, the  $R_P$  factor of 7.1% indicates possibly wrong fitting approach.

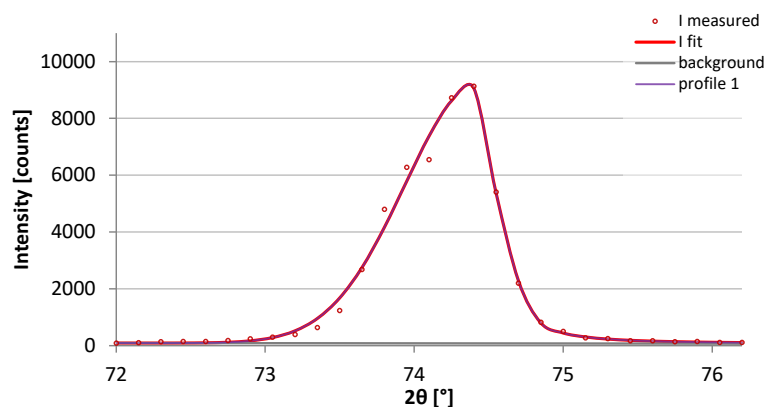


Figure 2: 1D XRD scan containing two overlapped reflections, underfitting,  $R_P = 7.1\%$ .

In contrast, the quest for the best fit can often lead to the other problem – *overfitting* (the model is too complex to describe the situation – there is not enough evidence in the raw data for the chosen fitting approach), (Figure 3). For demonstration ad absurdum, we used five profiles to fit the original data. We obtained a great fit with  $R_P = 1.6\%$  (even better than that in (Figure 1)), however one can clearly see the results are wrong.

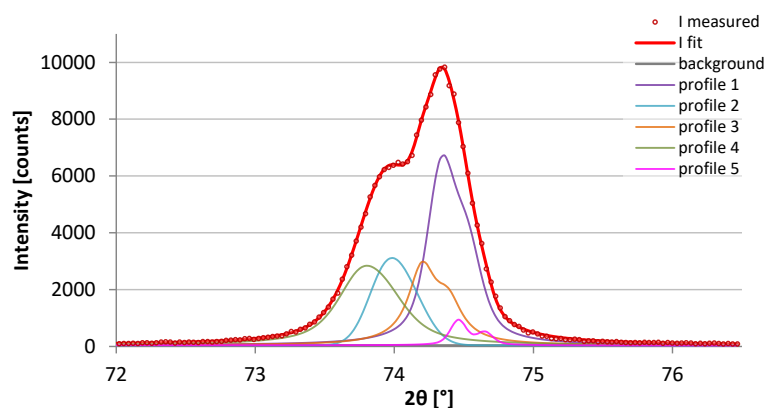


Figure 3: 1D XRD scan containing two overlapped reflections, overfitting,  $R_P = 1.6\%$ .

## Discussion

Although the single profile fitting seems to be straightforward, problems often appear when dealing with twinned or multiphase samples. We have demonstrated some of the possibilities of *FitExc* on the data collected from twinned Ni-Mn-Ga single crystal. We based our fitting strategy on the previous knowledge of our sample – collection of large amount of reflections and measurement of reciprocal space maps. In practice, the variety of possible martensite phases and the twinned microstructure usually leads to the occurrence of many overlapped reflections (including satellite reflections), which are difficult to distinguish and ascribe individual contributions to particular phases or twinned variants [6]. Unfortunately, due to the nature of the Ni-Mn-Ga crystals, the use of a dedicated single crystal diffractometer (usually collecting many reflections using lower resolution from a very small sample) is not possible, nor is the conventional powder diffraction (the properties of Ni-Mn-Ga powders are different than those of single crystals). This emphasizes the importance of careful 1D data fitting used non-conventionally for a single crystal, as it is currently the most important way of fast evaluation of these structures.

## Conclusion

We have introduced the daily bread of X-ray crystallographers – dealing with the diffraction data obtained from non-ideal samples. We have shown the ability of *FitExc* to fit such data following different strategies. Although all these strategies led to more or less good fits, not all of them provided results in agreement with the currently accepted physical model. Therefore, we stress the importance of thorough and careful evaluation of the data collecting and fitting strategy in order to avoid cardinal errors such as misleading results caused by under- or overfitting. For that, one often can (and usually must) resort to more reflections, which can guide the selection and help eliminate the error.

The presented *FitExc* program is free to use and available upon request, please contact the corresponding author if interested.

## References

- [1] P. Veřtát, J. Drahokoupil. Fitexc – Diffraction Profile Fitting Program Run in Ms Excel. *Acta Polytech CTU Proc* **17**: 20–23, 2018.
- [2] L. Straka, et al. Orthorhombic intermediate phase originating from {110} nanotwinning in Ni<sub>50.0</sub>Mn<sub>28.7</sub>Ga<sub>21.3</sub> modulated martensite. *Acta Mater* **132**: 335–344, 2017.
- [3] L. Straka, et al. Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni-Mn-Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice. *Acta Mater* **59**: 7450–7463, 2011.
- [4] P. Veřtát, et al. Study of 10M' nanotwinned phase in the vicinity of martensitic transformation in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloy. *Acta Phys Pol A* **134**(3): 859–862, 2018.
- [5] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Second Edition. Springer Science+Business Media, 2009.
- [6] N. Lanska, et al. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *J Appl Phys* **95**(12): 8074–8078, 2004.

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague [grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14] and by Operational Programme Research, Development and Education financed by the European Structural and Investment Funds and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports [project No. SOLID21 CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000760].

# Suitable Choice of Exchange-Correlation Functional for Optimization of Interatomic Potential on the Nitrogen Ion Implantation into $\alpha$ -titanium Matrix

Miroslav Lebeda<sup>1</sup>, Petr Veřtát<sup>1</sup>, Petr Vlčák<sup>2</sup>, Jan Drahokoupil<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague

<sup>3</sup>Department of Material Analysis, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences  
lebedmi2@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

Ion implantation processes can be advantageously simulated by molecular dynamics (MD) approach. To have successful predictions for the system of N implantation into the  $\alpha$ -Ti matrix, a good approximation of interatomic potential is necessary. We provide the first step for optimization of modified embedded-atom method (MEAM) potential, whose parametrization is based on density functional theory (DFT) calculations. We discuss the most suitable choice of exchange-correlation functional. To do so, the predictions of lattice parameters and bulk modulus of titanium ( $\alpha$ -Ti) and titanium nitride ( $\delta$ -TiN) are compared with experimental reference data. For  $\alpha$ -Ti, the best agreement between theoretical and experimental results is achieved by the revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE) functional. In case of  $\delta$ -TiN, the lattice parameters were most precisely reproduced by PW91 or PBE, while the bulk modulus by LDA-CA-PZ.

**Keywords:** Ti-N; Lattice parameters; Bulk modulus; Density functional theory.

## Introduction

Titanium and its alloys are widely used as medical implants due to their great physical and mechanical properties, e.g., low density, biocompatibility or high tensile strength. To improve their samples surface characteristics such as hardness, resistance to wear, corrosion or friction, one of the most suitable method seems to be the implantation of ions under the top surface layer. From the wide range of possible kinds of ions, the implantation of nitrogen into  $\alpha$ -Ti matrix is highly applicable and promising method, as the very hard and conductive phase of fcc-titanium nitride ( $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub>) is primarily formed [1].

Helpful insight into the processes occurring during the modifications of materials by ion implantation can provide theoretical predictions by the atomistic molecular dynamics (MD) approach. The core of the MD is a reasonably good approximation of the interatomic potential field (force field) for a given system. The timescale of MD simulations can range from units of femtoseconds ( $10^{-15}$  s) up to units of nanoseconds ( $10^{-9}$  s). Usually, most classical force fields are parametrized on small distance changes around the equilibrium potential energy minima. This is however not suitable for the implantation of ions with high kinetic energies, as they significantly penetrate atomic radii. To deal with this problem, Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) potential is mostly used as the approximation of atomic interactions between a distances generally lesser than atomic radii, while overlaying with the other chosen potential field which describes the physical properties of the chosen material [2].

In our studied system, the primarily occurring phases ( $\alpha$ -Ti,  $\delta$ -TiN) are well described within the second-nearest modified embedded atom method (2NN-MEAM) as carried out by Kim et al. [3]. However, this parametrization had been mostly fitted on experimental literature data and it is not by itself suitable for ion implantation studies. We have therefore decided to modify it on the base of density functional theory (DFT) calculations of lattice parameters, bulk moduli and cohesive energies. Then, it can be further modified to reasonably describe the ion implantation processes as well.

Here, we present the first step of our MEAM modification based on DFT data for N implantation into  $\alpha$ -Ti. We provide DFT predictions of the lattice parameters and bulk modulus of  $\alpha$ -Ti and  $\delta$ -TiN using different kinds of exchange-correlation functionals to find the one best corresponding with the experimental literature data. We show that for  $\alpha$ -Ti, both the lattice parameters and bulk modulus were best reproduced by the rPBE functional. In case of  $\delta$ -TiN, the optimal choice was less clear as the lattice parameter was closest to the experiment by PW91 or PBE, but the bulk modulus by LDA.

## Computational Details

DFT calculations were performed within the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code [4]. For both  $\alpha$ -Ti (Figure 1, left) and  $\delta$ -TiN (Figure 1, right), the suitable energy cutoff parameter  $E_{\text{cut}}$  was set at 400 eV, which provided the convergence of less than 0.02 eV/atom with respect to this value (Figure 1). For the sampling of  $k$ -space, we used Monkhorst-Pack grid with  $8 \times 8 \times 8$  ( $\delta$ -TiN) and  $8 \times 8 \times 6$  ( $\alpha$ -Ti) parameters. The convergence with respect to these samplings was lesser than 0.01 eV/atom. Since the materials have metallic behavior, we performed calculations with a variable band occupancy. The ionic cores were described by the ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt type [5]. We considered the systems to be fully relaxed when the difference of energy per atom between consecutive iterates decreased under  $5 \cdot 10^{-6}$  eV/atom.

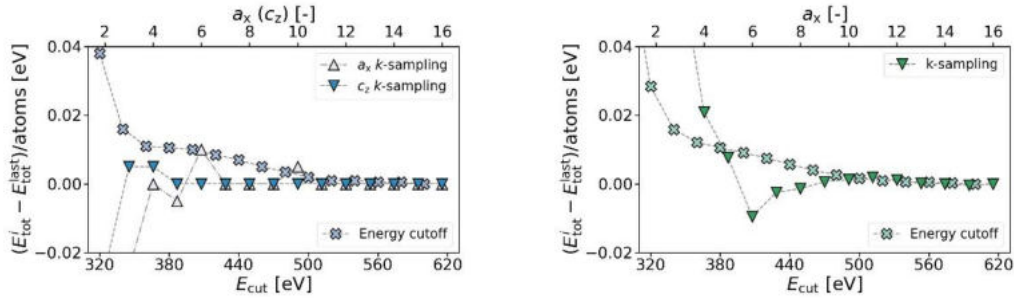


Figure 1: Left: The convergence of (hcp)  $\alpha$ -Ti total energy per atom with respect to the cutoff energy parameter  $E_{\text{cut}}$  and  $k$ -space sampling  $a_x$ ,  $c_z$ . Right: The convergence of (fcc)  $\delta$ -TiN total energy per atom with respect to the cutoff energy parameter  $E_{\text{cut}}$  and  $k$ -space sampling  $a_x$ .

The starting point for the lattice (geometry) optimization was set to the experimental lattice parameters. After the geometry optimization, the calculations of bulk modulus were carried out on the resulted structures by the same corresponding functional. As the calculation method, we used the finite strain with 6 distorted structures generated for each strain pattern and with the maximum distortion of 0.003. Conservation of the unit cell volume was not allowed. The calculated absolute errors were in each case very low, with maximum up to 1 GPa and we therefore neglected them. At total, we have tested 6 exchange-correlation functionals: From the generalized gradient approximation (GGA): PW91, PBE, rPBE, WC and PBEsol [6]–[10]. From the local density approximation (LDA): CA-PZ [11]. We also applied +U correction on LDA functional with

2.50 eV parameter for  $d$ -electrons in Ti. However, using this correction we could performed only the predictions of lattice parameters, as our version of CASTEP did not allowed the calculations of elastic constants.

## Results and Discussion

We tested DFT reproducibility of lattice parameters and bulk modulus of  $\alpha$ -Ti (Table 1) and  $\delta$ -TiN (Table 2) phases by six exchange-correlations functionals in order to find the one whose data corresponds best with experimental references. In each table, the functionals are listed in ascending order starting from the one with the best (lowest) relative deviation comparing to the experimental value.

Regarding the (hcp)  $\alpha$ -Ti (Table 1), its experimentally measured lattice parameters ( $a^{\alpha\text{-Ti}} = 2.957 \text{ \AA}$ ,  $c = 1.584 \text{ \AA}$  [12]) were best reproduced by rPBE functional (relative deviations of  $\Delta a = 0.24 \%$  and  $\Delta c = 0.43 \%$ ). The ratio  $c/a$  was most precisely provided by PBEsol and WC (both  $\Delta c/a = 0.00 \%$ ). The lattice parameters reproduced by these two functionals had the same values up to the third decimal place with  $\Delta a = -1.86 \%$  and  $\Delta c = -1.86 \%$  deviations. The worst agreement ( $\Delta a = -3.08 \%$ ,  $c = -3.29 \%$ ,  $\Delta c/a = -0.22 \%$ ) was obtained by LDA(-CA-PZ). Applying the +U correction on LDA improved the lattice parameters ( $\Delta a = -2.03 \%$ ,  $c = -2.26 \%$ ), but lowered the precision of  $c/a$  ratio ( $-0.24 \%$ ). Taking all three deviations together ( $\Delta = \Delta a + \Delta c + \Delta c/a$ ), the total best correspondence with the experimental lattice parameters and their ratio had rPBE functional ( $\Delta = 0.85 \%$ ), while the worst agreement was by LDA ( $\Delta = -6.58 \%$ ). In case of bulk modulus, the closest value to the experiment ( $B^{\alpha\text{-Ti}} = 107 \text{ GPa}$  [13]) was achieved again by rPBE ( $\Delta B = -1.87 \%$ ) and the worst correspondence also by LDA-CA-PZ ( $\Delta B = 18.69 \%$ ). We therefore consider the rPBE exchange-correlation functional as the best option for our further DFT energy calculations on  $\alpha$ -Ti material.

Table 1: DFT calculations of (hcp)  $\alpha$ -Ti lattice parameters  $a^{\alpha\text{-Ti}}$ ,  $c^{\alpha\text{-Ti}}$  and bulk modulus  $B^{\alpha\text{-Ti}}$  using different kinds of exchange-correlation functionals ( $E_{\text{xc}}$ ). Comparison (percentage of the relative deviation) with the experimental reference values is also given. Calculation of  $B$  with +U correction was not supported in used CASTEP version.

$E_{\text{xc}}$	$a^{\alpha\text{-Ti}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$c^{\alpha\text{-Ti}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$c/a$ [ $\text{\AA}$ ]	$\Delta a$ [%]	$\Delta c$ [%]	$\Delta c/a$ [%]	Sum $\Delta$ [%]
Exp. [12]	2.957	4.685	1.584	-	-	-	-
rPBE	2.964	4.705	1.587	+0.24	+0.43	+0.19	+0.85
PBE	2.937	4.660	1.587	-0.68	-0.53	+0.14	-1.07
PW91	2.933	4.648	1.585	-0.81	-0.79	+0.02	-1.58
PBEsol	2.902	4.598	1.584	-1.86	-1.86	0.00	-3.71
WC	2.902	4.598	1.584	-1.86	-1.86	0.00	-3.71
LDA+U	2.897	4.579	1.581	-2.03	-2.26	-0.24	-4.53
LDA	2.866	4.531	1.581	-3.08	-3.29	-0.22	-6.58

$E_{\text{xc}}$	$B^{\alpha\text{-Ti}}$ [GPa]	$\Delta B$ [%]
Exp. [13]	107	-
rPBE	105	-1.87
PBE	112	+4.67
PW91	113	+5.61
PBEsol	120	+12.15
WC	120	+12.15
LDA	127	+18.69



For the (fcc)  $\delta$ -TiN (Table 2), the experimental lattice parameter  $a^{\delta\text{-TiN}} = 4.238 \text{ \AA}$  [14] was best provided by PBE and PW91 functionals ( $\Delta a = 0.19 \%$ , both with the same value up to the third decimal place). Unlike in  $\alpha$ -Ti, rPBE was here the fourth most precise ( $\Delta a = 0.73 \%$ ). The worst agreement was achieved again by LDA ( $\Delta a = -1.53 \%$ ). LDU+U helped to lower the deviation ( $\Delta a = -1.25 \%$ ), but it still not exceeded the precision of any of used GGA functional. However, the bulk modulus (experimental  $B^{\delta\text{-TiN}} = 320 \text{ GPa}$  [15]) was most precisely calculated by LDA ( $\Delta B = 0.00 \%$ ), while the worst correspondence ( $\Delta B = -17.81 \%$ ) was obtained by means of rPBE. PW91 and PBE functionals had  $\Delta B = -12.81 \text{ GPa}$  and  $\Delta B = -13.75 \text{ GPa}$ . Therefore, the optimal functional choice for  $\delta$ -TiN is not clear. We decided to obtain most precisely the lattice parameter and therefore recommend PW91 for further energy calculations.

Table 2: DFT calculations of (fcc)  $\delta$ -TiN lattice parameter  $a^{\delta\text{-TiN}}$  and bulk modulus  $B^{\delta\text{-TiN}}$  using different kinds of exchange-correlation functionals ( $E_{xc}$ ). Comparison (percentage of the relative deviation) with the experimental reference values is also given. Calculation of  $B$  with +U correction was not supported in used CASTEP version.

$E_{xc}$	$a^{\delta\text{-TiN}} [\text{\AA}]$	$\Delta a [\%]$
Exp. [14]	4.238	-
PBE	4.246	+0.19
PW91	4.246	+0.19
WC	4.211	-0.64
rPBE	4.269	+0.73
PBEsol	4.206	-0.76
LDA+U	4.185	-1.25
LDA	4.173	-1.53

$E_{xc}$	$B^{\delta\text{-TiN}} [\text{GPa}]$	$\Delta B [\%]$
Exp. [15]	320	-
LDA	320	0.00
PBEsol	302	-5.63
WC	301	-5.94
PW91	279	-12.81
PBE	276	-13.75
rPBE	263	-17.81

## Conclusion

We carried out DFT simulations of  $\alpha$ -Ti and  $\delta$ -TiN lattice parameters and bulk modulus by means of six different exchange-correlation energy functionals to find the one providing the best correspondence with experimental data. We showed that for  $\alpha$ -Ti, both the lattice parameters and bulk modulus were with relative deviations  $\Delta = 0.85 \%$  and  $\Delta B = -1.87 \%$  best derived by rPBE, while the worst agreement was by LDA-CA-PZ ( $\Delta = -6.58 \%$ ,  $\Delta B = 18.69 \%$ ). In case of  $\delta$ -TiN, the lattice parameters were most precisely ( $\Delta a = 0.19 \%$ ) calculated by either PW91 or PBE, but the value of bulk modulus was closest ( $\Delta B = 0.00 \%$ ) to the experiment by LDA. We based the choice of optimal functional on the best reproduction of lattice parameters and we herein suggest PW91 for later DFT energy calculations. Those energy calculations are necessary to modify MEAM parametrization, which could well describe both: the properties of Ti-N system and the N implantation into Ti matrix. Generally, our results can also help with choosing more suitable functional in any different DFT calculations for Ti and TiN systems.

## References

- [1] A. S. Bolokang, M. J. Phasha. Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under nitrogen atmosphere. *Int J Refract Met Hard Mater* **28**(5): 610–615, 2010.
- [2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on heavy-ion science*, Springer, 1985.
- [3] Y. M. Kim, B. J. Lee. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti-C and Ti-N binary systems. *Acta Mater* **56**(14): 3481–3489, 2008.
- [4] S. J. Clark *et al.* First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Krist Mater* **220**(5–6): 567–570, 2005.
- [5] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* **41**(11): 7892, 1990.
- [6] J. P. Perdew *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* **46**(11): 6671, 1992.
- [7] J. P. Perdew *et al.* Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* **77**(18): 3865, 1996.
- [8] B. Hammer *et al.* Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys Rev B* **59**(11): 7413, 1999.
- [9] Z. Wu, R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys Rev B* **73**(23): 235116, 2006.
- [10] J. P. Perdew *et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys Rev Lett* **100**(13): 136406, 2008.
- [11] J. P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* **23**(10): 5048, 1981.
- [12] Y. K. Vohra, P. T. Spencer. Novel  $\gamma$ -phase of titanium metal at megabar pressures. *Phys Rev Lett* **86**(14): 3068–3071, 2001.
- [13] D. Tromans. Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals. *Int J Res Rev Appl Sci* **6**(4): 462–483, 2011.
- [14] H. A. Wriedt, J. L. Murray. The N-Ti (nitrogen-titanium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams* **8**(4): 378–388, 1987.
- [15] R. Ahuja *et al.* Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic TiC, TiN, and TiO. *Phys Rev B* **53**(6): 3072, 1996.

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague [grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14] and by the Ministry of Health of the Czech Republic [project number NV19-08-00070].

# Role of FFT grid in paired refinement

Martin Malý<sup>1,2</sup>, Kay Diederichs<sup>3</sup> Jan Dohnálek<sup>2</sup>, Leona Švecová<sup>1,2</sup>,  
Petr Kolenko<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Institute of Biotechnology AS CR, BIOCEV, Vestec, Czech Republic

<sup>3</sup>University of Konstanz, Germany

martin.maly@fjfi.cvut.cz

## Abstract

Paired refinement is the current standard for high-resolution cutoff determination in macromolecular crystallography. As the protocol depends on several parameters, this work focuses on the impact of a choice of an FFT-grid spacing in the structure refinement. Five test data sets were analysed. A slight influence of the investigated parameter on results was shown, however, no general trend could be observed. Therefore, to enable such analysis for the users, program *PAIREF* supports the option to run the protocol with a fixed grid over the whole analysed resolution range.

**Keywords:** Macromolecular crystallography; X-ray structure analysis; Diffraction limit; Paired refinement; Fourier transform

## Introduction

The fundamental mathematical operation in the physical description of the diffraction phenomenon on macromolecular crystals is the Fourier transform (FT). After the experiment, amplitudes of *structure factor*  $F_{\text{obs}}(\text{hkl})$  are determined from the diffraction data and after the solution of their phases, *electron density* is calculated using the inverse FT. Subsequently, a structure model can be built into the electron density map and refined.

Especially during the model refinement, agreement between the model and measured data is quantified – generally with the *R*-value:  $R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|}$ . Hence, this formula requires knowledge of  $F_{\text{calc}}(\text{hkl})$ , the Fourier coefficients based on a structure model. They are most commonly calculated using the fast Fourier transform algorithm (FFT) from an approximation of the electron density equivalent to the model. To perform this, the electron density must be sampled at grid points; the distance between such points depend on the highest resolution  $d_{\text{min}}$  and usually equals to  $d_{\text{min}}/3$  [1].

As the signal-to-noise ratio decreases with the increasing diffraction angle, a high-resolution cutoff is usually applied to discard the noisy data. The current optimal approach for the estimation of the highest resolution  $d_{\text{min}}$  is the *paired refinement* protocol [2]: Initially, an conservative cutoff is chosen during data processing. While a structure model is refined, formerly discarded data from higher resolution shells are added by the step-by-step process to the refinement. Then statistics (usually *R*-values) relating to the original model and the model refined at higher resolution can be compared. For validity of the results, the statistics must be calculated using the same data.

Recently, we released program *PAIREF* providing automation of the procedure [3]. In this work, we investigate whether the choice of the spacing of the FFT grid can have a significant influence on results from paired refinement.

## Materials and methods

For our analysis of the impact of the FFT grid, the following five data sets were selected: simulated data for hen egg-white lysozyme (SIM, PDB entry 1H87) [4] and experimental data for complex of cysteine dioxygenase from *R. norvegicus* (CDO, PDB entry 3ELN) [2], complex of endothiapsin from *C. parasitica* (EP, PDB entry 4Y4G) [5], interferon gamma from *P. olivaceus* (POLI, PDB entry 6F1E) [6] and bilirubin oxidase from *M. verrucaria* (BO, PDB entry 6I3J) [7]. These data were previously reprocessed and used for demonstration of the standard paired refinement protocol using the program *PAIREF* [3]. During the paired refinement of the structure models, different FFT-grid spacing was used in each resolution step in the former work [3]; the higher the resolution, the finer the grid was applied.

Hence, to get rid of the influence of this parameter, analogous paired refinement calculations with program *PAIREF* were carried out while keeping the FFT grid constant. This was achieved with the keyword **SHANNON FACTOR** of *REFMAC5* [8] that was set to the value of  $1.5 \times d_{\text{current}}/d_{\text{min}}$  where  $d_{\text{current}}$  denotes the current examined high-resolution limit during paired refinement. Thus, the finest grid relating to the highest resolution was used for all the refinement runs in each of the five cases. Other refinement parameters were left unchanged. *REFMAC5* was used in version 5.8.0258.

## Results and discussion

Comparison of results from paired refinement using a different (already published [3]) and a constant FFT-grid spacing is shown in Fig. 1. All the results are available from <http://doi.org/10.5281/zenodo.4159436>.

For SIM and EP, the impact of an FFT grid on trends of  $R$ -values during paired refinement is negligible (Fig. 1ac). Moreover for SIM, differences in coordinates compared to the original structure model (*i.e.* the base of the data set generation) are nearly identical (Fig. 1b). However, ADPs are little closer to the original model while using different grids but their trend is similar.

Differences in results are observed for the structures solved in medium-to-lower resolution: POLI (Fig. 1d) and BO (Fig. 1e). Diffraction data from POLI exhibited severe anisotropy. Whereas the strictly increasing trend of  $R_{\text{work}}$ -values was observed for BO while using different grids, the situation is just the opposite for the fixed grid. Besides, the magnitudes of differences in  $R_{\text{free}}$  became larger. Despite this disagreement, the decision on high-resolution cutoff would remain the same as in the previous work [3]:  $R_{\text{free}}$  decreases or stays constant until 2.0 Å for POLI;  $R_{\text{free}}$  increases when any resolution shell above 2.59 Å is involved in refinement.

In contrary for CDO, although the influence of grid setting on  $R$ -values is rather small (Fig. 1f), it could affect the cutoff choice. After the addition of shell 1.60–1.50 Å,  $R_{\text{free}}$  increases slightly while using different grids but a significant drop is observed while using a constant grid.

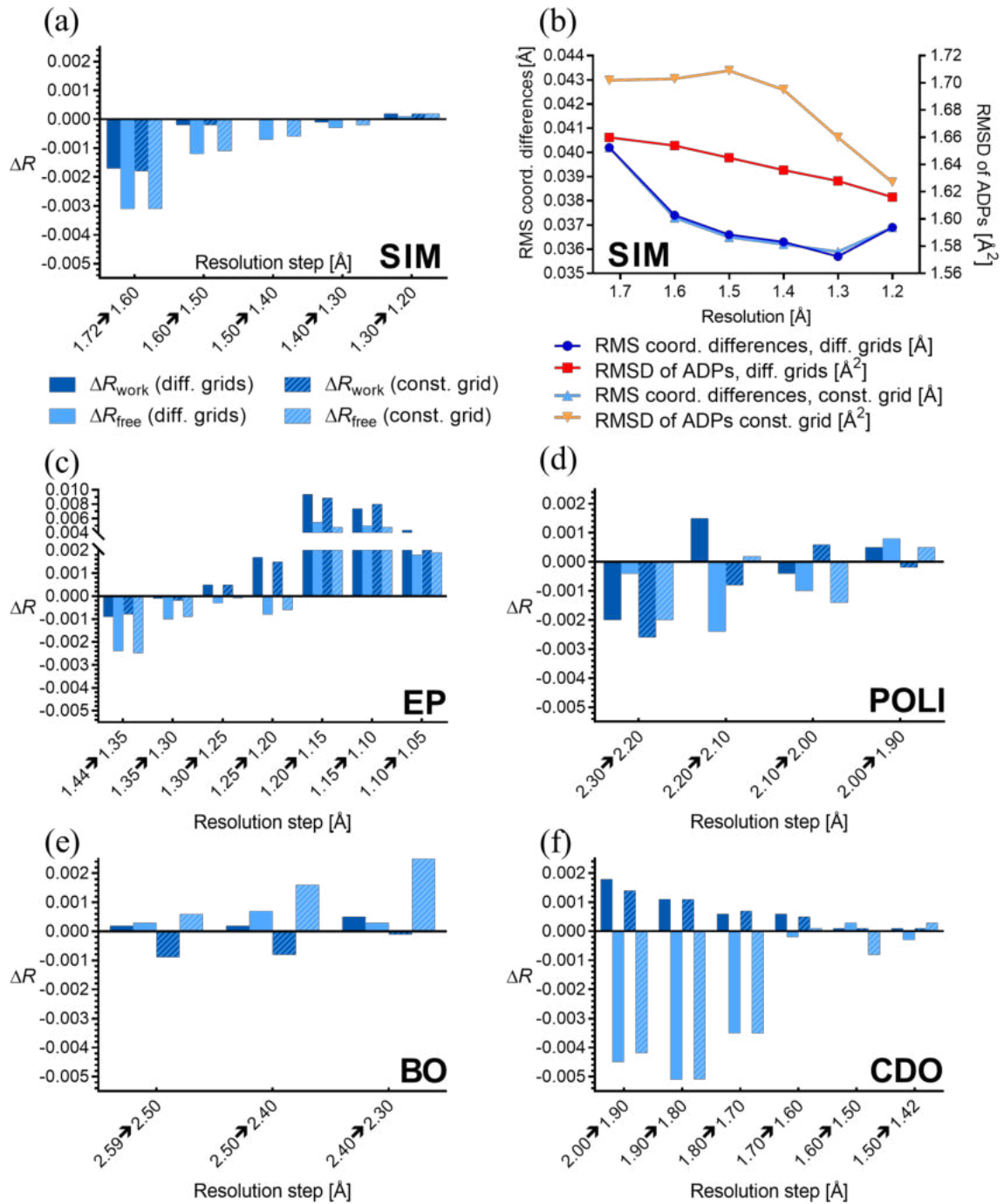


Figure 1: Comparison of results from paired refinement using different FFT grids and a constant grid for five test cases. (a,c-f) Differences in the overall  $R$ -values during paired refinement for SIM (a), EP (c), POLI (d), BO (e) and CDO (f). For each incremental step of resolution for  $X \rightarrow Y$ , the  $R$ -values were calculated at resolution  $X$ . (b) SIM: Root mean squared differences (RMSD) in coordinates and ADPs against the original structure.

## Conclusion

Only a marginal impact of the FFT-grid spacing in *REFMAC5* on the choice of a high-resolution cutoff in paired refinement was observed in the five selected cases. However, both approaches can possibly lead to different results, different *R*-values. Therefore, both approaches have been implemented to program *PAIREF*: with the usage of different FFT grids that vary with resolution (default option) and a constant FFT grid for all refinement runs using the `--constant-grid` option.

## References

- [1] J. Drenth, M. Jeroen. Refinement of the Model Structure. In *Principles of Protein X-ray Crystallography, 3rd ed.*, chap. 13. Springer, New York, 2010.
- [2] P. A. Karplus, K. Diederichs. Linking Crystallographic Model and Data Quality. *Science* **336**: 1030–1033, 2012.
- [3] M. Malý, K. Diederichs, J. Dohnálek, P. Kolenko. Paired refinement under the control of *PAIREF*. *IUCrJ* **7**: 681–692, 2020.
- [4] J. M. Holton, S. Classen, K. A. Frankel, J. A. Tainer. The R-factor gap in macromolecular crystallography: an untapped potential for insights on accurate structures. *FEBS J* **281**: 4046–4060, 2014.
- [5] F. Huschmann, J. Linnik, K. Röwer, M. Ühlein, X. Wang, A. Metz, J. Schiebel, A. Heine, G. Klebe, M. Weiss, U. Mueller. Structures of endothiapepsin–fragment complexes from crystallographic fragment screening using a novel, diverse and affordable 96-compound fragment library. *Acta Cryst. D* **72**: 346–355, 2016.
- [6] J. Zahradník, L. Kolářová, H. Pařízková, P. Kolenko, B. Schneider. Interferons type II and their receptors R1 and R2 in fish species: Evolution, structure, and function. *Fish Shellfish Immunol.* **79**: 140–152, 2018.
- [7] T. Koval', L. Švecová, L. H. Østergaard, T. Skalova, J. Dušková, J. Hašek, P. Kolenko, K. Fejfarová, J. Stránský, M. Trundová, J. Dohnálek. *Sci. Rep.* **9**: 13700, 2019.
- [8] 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

We thank Jan Wollenhaupt and Manfred S. Weiss for providing the EP data set. This work was supported by the MEYS CR – projects CAAS (grant No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 to the Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, CTU in Prague) and BIOCEV (grant No. CZ.1.05/1.1.00/02.0109 to the IBT AS CR), from the ERDF fund; the Grant Agency of the CTU in Prague (grant No. SGS19/189/OHK4/3T/14), and the institutional support of IBT AS CR (RVO: 86652036).

# X-ray diffraction analysis of flavin-dependent oxidase from thermophilic fungus *Chaetomium thermophilum*

Aleš Kravíc<sup>1</sup>, Leona Švecová<sup>1,2</sup>, Petr Kolenko<sup>1,2</sup>, Lars Henrik Østergaard<sup>3</sup>,  
Jan Dohnálek<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>*Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague,  
Břehová 7, 115 19, Praha 1, Czech Republic*

<sup>2</sup>*Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, Biocev, Průmyslová 595, 252 50,  
Vestec, Czech Republic*

<sup>3</sup>*Novozymes A/S, Biologiens Vej 2, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark*

*kraviale@fjfi.cvut.cz*

## Abstract

FAD-dependent oxidoreductase from thermophilic filamentous *Chaetomium thermophilum* (*ChtFDO*) is monomeric thermostable glycoprotein, that can find application in industries, where enzyme activity at higher temperatures is required. Here we present a study of reduction processes in *ChtFDO* caused by the absorbed X-ray dose. Our data show that the reduction of FAD occurs rapidly and experiments will have to be realized at synchrotron radiation sources.

**Keywords:** FAD-dependent oxidoreductase, X-ray diffraction, protein crystallography

## Introduction

Most of oxidoreductases use covalently or non-covalently bound small molecule e.g. flavin adenine dinucleotide (FAD) for catalyzing the redox reactions. During redox reaction, the FAD molecule transforms between the reduced and oxidized state, which is associated with its conformational change and ability to absorb at visible light.

FAD-dependent oxidoreductase (*ChtFDO*) belongs to glucose-methanol-choline (GMC) oxidoreductase family. It is expected that *ChtFDO* catalyzes two-electron oxidation of primary and secondary alcohols accompanied by two-electron reduction of molecular oxygen to hydrogen peroxide [2]. Preliminary X-ray studies suggest that FAD of the enzyme may be always observed in the reduced state. It is assumed that FAD of this enzyme must be observable in its oxidized state (as already proved spectrophotometrically but never observed in structure). [3].

In this paper, we tried to investigate the progressive reduction process from oxidized to reduced state of FAD in dependence on X-ray dose. The diffraction experiment was performed using an intensive in-house X-ray source.

## Materials and methods

The recombinant enzyme provided by Novozymes A/S was transferred to a buffer containing 25 mM Tris-HCl pH 7.5 and 100 mM NaCl at a concentration of 9.2 mg/ml. Crystallization

of *Cht*FDO was performed at 20 °C by the vapor diffusion method in a hanging drop arrangement with 1:1 volume ratio of protein to reservoir, respectively. Protein crystals were grown in crystallization condition 0.15 M magnesium formate, 0.1 M sodium acetate pH 5.5, 18 % w/v PEG 5000.

Diffraction data were measured at 100 K on a single crystal diffractometer D8 Venture (Bruker) using an X-ray source with liquid anode MetalJet D2 (Excillum) and a CPAD detector Photon II at the Institute of Biotechnology of the Czech Academy of Sciences, Vestec. Data collection parameters on this diffractometer are listed in Table 1.

The *Cht*FDO crystal was irradiated for 240 minutes. Obtained diffraction data were processed with XDS [4], divided into 6 sectors with equal exposure times and scaled with the AIMLESS [5] program. All sectors were processed with a diffraction limit of 2.6 Å. Statistical values of processed diffraction data from the first and fifth sector are shown in Table 2. These two sectors meet the criteria for data quality (overall completeness over 90 % and  $CC_{1/2}$  in the shell with the highest resolution over 0.3). Next, the model structure (PDB ID: 6ZE2 [5]) with removed FAD cofactor and waters was refined against data from sectors 1 and 5 using the REFMAC5 [6] software.

Table 1: Data collection parameters

Wavelength [nm]	0.13418
Temperature [K]	100
Crystal-detector distance [mm]	80
Exposure time per frame [s]	2
Oscillation angle/range [°]	0.1/696.5

Table 2: Statistical values of processed diffraction data of the first and fifth sectors. The values in parentheses correspond to the values in the shell with the highest resolution

	Sector 1	Sector 5
No. of images	1 - 1200	4801 - 6000
Exposure time start-end [min]	40	200
Resolution range [Å]	50.00 – 2.59 (2.71 – 2.59)	50.00 – 2.59 (2.72 – 2.59)
Space group	$P 22_12_1$	$P 22_12_1$
Unit-cell parameters [Å, °]	$a = 47.07; b = 110.30$ $c = 116.65; \alpha = 90.00$ $\beta = 90.00; \gamma = 90.00$	$a = 46.52; b = 109.49$ $c = 116.04; \alpha = 90.00$ $\beta = 90.00; \gamma = 90.00$
No. observed reflections	63 818 (2 512)	73 563 (4 891)
No. unique reflections	17 438 (1 448)	17 206 (1 723)
Completeness [%]	91.8 (64.1)	90.4 (75.6)
Average multiplicity	3.7 (1.7)	4.3 (2.8)
$CC_{1/2}$	0.933 (0.387)	0.933 (0.351)
Average $I/\sigma_I$	3.3 (0.8)	2.9 (0.8)
$R_{\text{meas}}$	0.383 (0.828)	0.438 (1.061)
$R_{\text{merge}}$	0.334 (0.638)	0.389 (0.892)



## Results and Discussion

The progressive reduction process of FAD in *Cht*FDO was studied depending on the dose of X-rays. Sectors 1 and 5 were selected for structure refinement to observe the maximum differences between the electron densities of initial (anticipated as oxidized) and final state.

A comparison of data from sectors 1 and 5 led us to the fact that the current measurement was not sufficiently optimized to observe the progressive reduction of FAD, although we tested the best possible optimization of data selection (sector classification, low exposure time, choice of resolution range). In the first sector we can already see a comparable angle of bending with the other observed states from previous X-ray studies, i.e. no planar conformation was observed. This outcome very likely corresponds to a reduced state of FAD (Figure 1).

From these results it follows that the observation of the progressive reduction process in *Cht*FDO under these experimental conditions has not been possible yet. We think that the reason for this outcome is the long exposure of crystal in the first sector. It is possible that sufficient irradiation of the crystal with X-rays leads to a change of state [7]. A possible step in the future is to perform a similar experiment using a better source of X-rays and a better detector, which will allow us to very accurately limit the small doses of X-rays to achieve observation of the progressive reduction process.

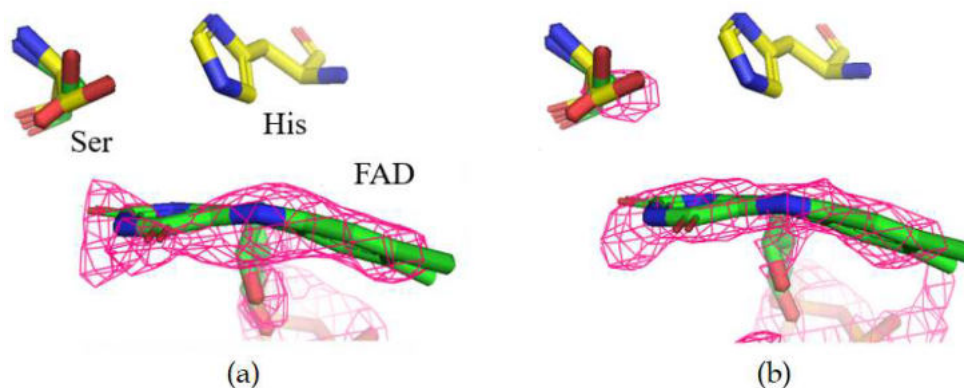


Figure 1: Maps of difference electron  $mF_O - DF_C$  densities in the active site at different exposure times at the level of  $3\sigma$  shown as hot pink contour. Model (PDB ID: 6ZE2) with removed cofactor FAD was refined against data from individual sectors. Residues of the refined structure are shown in yellow, residues and cofactor from model structure (PDB ID: 6ZE2) are shown in green. Difference density obtained by refining the structure against data from (a) Sector 1 (total exposure time 40 minutes) (b) Sector 5 (total exposure time 200 minutes)

## References

- [1] L. Sützl, G. Foley, E. M. J. Gillam, M. Bodén, D. Haltrich. The GMC superfamily of oxidoreductases revisited: Analysis and evolution of fungal GMC oxidoreductases, *Biotechnol. Biofuels*, 12: 1–18, 2019.
- [2] L. Švecová, T. Skálová, L. H. Østergaard, T. Kovař T, J. Dohnálek et al.: Fragment screening-based subsite mapping of novel FAD-dependent oxidoreductase from *Chaetomium thermophilum* (in preparation)

- [3] L. Švecová, T. Skálová, T. Kovař, L. H. Østergaard, P. Kolenko, J. Dušková, J. Dohnálek. So, what does the enzyme do? Structural data-based identification of substrate specificity, 2018, Qeudlinburg, Germany (presentation).
- [4] W. Kabsch. XDS. *Acta Cryst. D66*: 125–132, 2010.
- [5] P. R. Evans, G. N. Murshudov. How good are my data and what is the resolution? *Acta Cryst. D69*: 1204–1214, 2013.
- [6] G. N. Murshudov, A. A. Vagin, E. J. Dodson. Refinement of Macromolecular Structures by the Maximum-Likelihood Method. *Acta Cryst. D53*: 240–255, 1997.
- [7] Y.T. Kao, C. Saxena, T.F. He, L. Guo, L. Wang, A. Sancar, D. Zhong. Ultrafast Dynamics of Flavins in Five Redox States. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 13132–13139, 2008.

#### Acknowledgement

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

# Krystalografický screening fragmentů: Lokalizace vazebných míst a predikce substrátové specifity proteinu neznámé funkce

Leona Švecová<sup>1,2</sup>, Lars Henrik Oestergaard<sup>3</sup>, Tereza Skálová<sup>2</sup>, Petr Kolenko<sup>1,2</sup>, Martin Malý<sup>1,2</sup>, Jan Dohnálek<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Biotechnologický ústav AV ČR v.v.i., Průmyslová 595, 252 50 Vestec

<sup>3</sup>Novozymes A/S, Biologiens Vej 2, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark  
leona.svecova@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

Krystalografický screening vazby fragmentů k cílové biologické makromolekule je účinná metoda především k identifikaci strukturních prvků využitelných pro design nových léčiv. Tato metoda byla aplikována ke zmapování míst pro vazbu fragmentů a k nastínění chemické stavby potenciálního substrátu proteinu s neznámou katalytickou funkcí. Analýza získaných komplexů odhalila několik vazebných míst vzájemných preferenčně aromatické strukturní motivy. Rozmístění a četnost aromatických kruhů poukazuje na polyaromatický charakter potenciálního substrátu.

**Klíčová slova:** Krystalografický screening fragmentů; makromolekulární krystalografie.

## Úvod

Existuje několik přístupů, jak identifikovat látky vážící se ke studované cílové makromolekule. Jsou to například výpočetně náročné *in silico* metody (virtuální screening), *in vitro* testování biologické aktivity zvoleného cíle vůči velkému množství chemických látek (high-throughput activity screening, HTS) nebo krystalografický screening fragmentů (Crystallographic fragment screening, CFS). V běžné praxi se tyto metody často kombinují.

CFS je efektivní metoda založená na screeningu knihoven fragmentů, následné identifikaci chemických skupin interagujících s cílovou molekulou a jejich kombinací do předložené struktury pro nový inhibitor (léčivo). Jako fragmenty jsou označovány nízkomolekulární organické látky splňující „pravidlo tří“: molekulární hmotnost < 300 Da, rozdělovací koeficient  $\log P \leq 3$ , počet donorů vodíkových vazeb  $\leq 3$  a počet akceptorů vodíkových vazeb  $\leq 3$  [1].

Krystalová struktura komplexu proteinu s navázaným fragmentem umožňuje trojrozměrný pohled na způsob vazby fragmentu, přímou lokalizaci vazebných míst biologického cíle a odhalení jeho možné dynamiky, kterou nelze snadno získat jinými experimentálními přístupy. Kromě vývoje nových inhibitorů má metoda potenciál také při charakterizaci substrátu proteinu s neznámou katalytickou funkcí a odhalení principu jeho enzymatické reakce [2].

Metodika CFS byla testována na modelovém proteinu neznámé funkce (CtFDO) z rodiny glukóza-methanol-cholin oxidoreduktáz, u kterého HTS screening vůči více než 1000 různým látkám o hmotnosti 100-1500 Da vyloučil všechny testované látky včetně substrátů typických pro známé příbuzné enzymy.

## Experiment

Krystaly CtFDO pro CFS byly připraveny podle protokolu uvedeného v [3]. Pro přípravu komplexů bylo použito celkem 42 fragmentů (Tab. 1) z Frag Xtal Screen (Jena Bioscience GmbH,

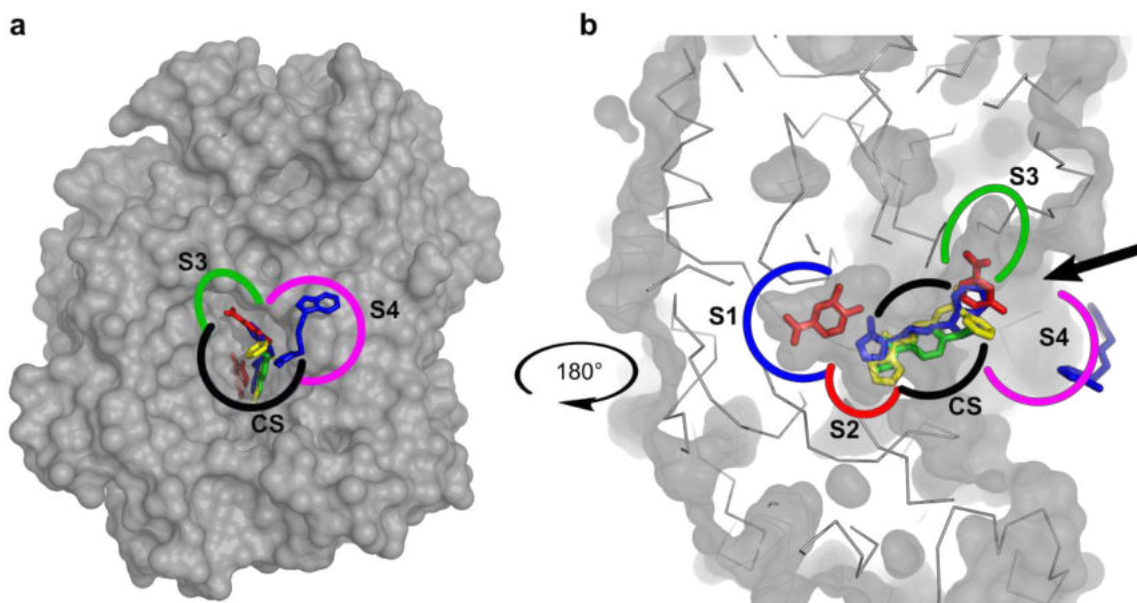
www.jenabioscience.com). Krystaly byly máčeny v roztocích s vybranými fragmenty (50 nmol fragmentu v 0.5  $\mu$ l srážecího roztoku) po dobu 2,5 h až 70 h při teplotě 20 °C.

Krystaly komplexů byly kryoprotekovány pomocí perfluoropolyetherového oleje (Hampton Research) a zmrazeny a uchovány v tekutém dusíku. Difrakční data byla sbírána buď na svazku záření P13 synchrotronového zdroje Petra III (DESY, Hamburk, Německo) s detektorem Pilatus 2M, nebo na svazcích BL 14.1 a BL 14.2 zdroje Bessy II (Helmholz Zentrum, Berlín, Německo) s detektorem Pilatus 6M. Data byla zaznamenána při teplotě krystalu 100 K. Naměřená data byla zpracována programem XDSgui [4]. Řešení, upřesňování a analýza struktur byla provedena pomocí nástrojů programového balíčku CCP4 [5] a Phenix [6].

## Výsledky a diskuze

Celkem bylo pro difrakční experiment připraveno 132 vzorků krystalů máčených ve srážecím roztoku s jedním ze 42 fragmentů (Tab. 1). Na 70 vzorcích byla nasbírána difrakční data s rozlišením mezi 1.26 Å a 3.5 Å. Ztráta difrakce u zbylých 63 vzorků naznačuje pravděpodobně mechanické poškození krystalu v důsledku nevhodné manipulace s krystalem při kryoprotekování a vitrifikaci a vlivem osmotického tlaku při máčení v roztocích s fragmenty.

Struktury vyřešené na základě naměřených difrakčních dat byly dále analyzovány. Mapy elektronové hustoty ( $mF_o-DF_c$ ) potvrdily vazbu fragmentu pouze ve 12 strukturách. Výsledkem jsou čtyři unikátní struktury komplexů s navázanými fragmenty 24, 32, 35 a 82 (Tab. 1). Strukturální analýza komplexů odhalila čtyři vazebná místa uvnitř rozsáhlé kapsy proteinu a jedno místo na vstupu do kapsy (Obr. 1). Přestože mezi testovanými fragmenty byly zastoupeny jak aromatické tak alifatické látky, vazba byla pozorována pouze pro látky aromatické. Rozložení aromatických strukturálních motivů naznačuje, že hledaným substrátem bude pravděpodobně polyaromatická sloučenina o vyšší molekulové hmotnosti než 290 Da (přibližná molekulová hmotnost pro největší navázaný fragment).



Obrázek 1: Přeložení struktur komplexů *CtFDO* s fragmenty 24 (žlutě), 32 (zeleně), 35 (modře) a 82 (červeně). *CtFDO* je zobrazený v povrchové reprezentaci a fragmenty v tyčinkové reprezentaci. Vazebná místa jsou barevně označena a popsána jako CS a S1-S4. (a) Pohled shora dovnitř kapsy v *CtFDO* s navázanými fragmenty. (b) Průřez *CtFDO* s bočním pohledem na vnitřní kapsu. Šipka naznačuje vstup do kapsy. Obrázky byly vytvořeny pomocí softwaru PyMOL (Schrödinger, LLC).

Tabulka 1: Seznam fragmentů použitých pro přípravu komplexů uvedený s pořadím fragmentu ve Frag Xtal Screen (Jena Bioscience), chemickým vzorcem, dobou máčení krystalu v roztoku s daným fragmentem a zda se fragment vázal (A) či nevázal (N) ve struktuře C1FDO. Pomlčka značí mechanické poškození krystalu.

Pořadí fragmentu	Chemický vzorec fragmentu	Doba máčení [h]	Fragment detekován A/N	Pořadí fragmentu	Chemický vzorec fragmentu	Doba máčení [h]	Fragment detekován A/N
3		70	N	49		21	N
6		3,5–24	N	52		21	N
7		3	N	57		21	N
9		20	N	59		21	–
10		17	N	62		21	N
12		4–70	–	65		4–24	N
16		2,5–70	N	67		4–24	N
18		70	N	69		21	N
24		3–17	A	70		4–24	N
28		3–21	N	72		4–24	N
29		70	N	74		17	N
32		2,5–22	A	77		4–24	N
35		70	A	78		20	N
36		3–22	–	80		17	N
38		2,5–24	–	81		21	–
39		21	N	82		17–20	A
41		2,5–24	–	88		21	–
42		3–21	N	90		17	N
43		2,5–24	–	91		3,5–24	N
47		21	–	92		17	N
48		17	N	94		20	N

## Závěr

CtFDO z rodiny glukóza-methanol-cholin oxidoreduktáz je protein, u kterého doposud nebyla definována substrátová specifita, a proto byl vhodným kandidátem pro ilustraci metodiky krystalografického screeningu fragmentů. Celkem bylo otestováno 42 fragmentů aromatického i alifatického typu obsahujících různé chemické skupiny. 17 % ze 70 struktur vyřešených na základě nasbíraných difrakčních dat jsou komplexy CtFDO vážící jeden ze čtyř fragmentů: 24, 32, 35 a 82. Přítomnost ostatních testovaných fragmentů nebyla prokázána. Každý ze čtyř navázaných fragmentů obsahuje aromatický strukturální prvek, což poukazuje na aromatický charakter potenciálního substrátu. Strukturální analýza komplexů odhalila pět vazebných míst ve vnitřní kapse proteinu a na jejím ústí.

## Reference

- [1] Z. Chilingaryan, Z. Yin, A. J. Oakley. Fragment-Based Screening by Protein Crystallography: Successes and Pitfalls. *Int. J. Mol. Sci.* **13**: 12857–12879, 2012.
- [2] D. Patel, J. D. Bauman, E. Arnold. Advantages of Crystallographic Fragment Screening: Functional and Mechanistic Insights from a Powerful Platform for Efficient Drug Discovery. *Prog Biophys Mol Biol.* **116**(0):92–100, 2014.
- [3] L. Švecová, *et al.* So, what does the enzyme do? Structural data-based identification of substrate specificity [přednáška]. Quedlinburg, Německo: Konference 21<sup>st</sup> Heart of Europe Bio-Crystallography Meeting. 20. 9. 2018.
- [4] W. Kabsch. XDS. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **66**: 125–132, 2010.
- [5] Collaborative Computational Project, Number 4. The CCP4 Suite: Programs for Protein Crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **50**:760–763, 1994.
- [6] D. Liebschner, P. V. Afonine, *et al.* Macromolecular structure determination using X-rays, neutrons, and electrons: recent developments in Phenix. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **75**: 861–877, 2019.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/219/OHK4/3T/14 a SGS19/189/OHK4/3T/14, grantem Grantové agentury České republiky (č. 14-36566G), Institucionální podporou Biotechnologického ústavu Akademie věd České republiky (RVO: 86652036), Evropským fondem pro regionální rozvoj (CZ.1.05/1.1.00/02.0109 a CZ.02/1.01/0.0/0.0/15\_003/0000447) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (LM2015043 a LM2018127).

# Application of quantum simulations for characterizing the stability of organic extraction ligands

Jakub Luštinec<sup>1</sup>

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

## Abstract

Diglycolamides (DGA) is one of the most promising group of extractants used for the radioactive waste reprocessing during which they are exposed to conditions that cause their degradation. This work studies the radiolytic and partially hydrolytic stability of selected hydrophilic representatives of the DGA family (TMDGA, TEDGA, Me–TEDGA and Me<sub>2</sub>–TEDGA). The study is based on the quantum mechanical Density functional theory and Coupled cluster theory. Calculations are performed using following software: CREST utility from xTB, Orca, Gaussian09 and DMol<sup>3</sup> codes. The results of the calculations are compared with the published experimental data, the similar study of TODGA and its derivatives and the previous study without the acid representation.

**Keywords:** DFT; Diglycolamide; radiolytic stability; acid influence; Fukui function.

## Introduction

The diglycolamide (DGA) family of ligands is one of the considered groups of prospective organic extractants for the solvent extraction processes. The DGAs are especially suitable for the extraction of trivalent actinide and lanthanide ions from the active waste, for example americium, europium and curium. Two carbonyl groups and one ether group are responsible for the complexation with the metal ions. This study is focused on four hydrophilic representatives of DGA that are tetramethyl DGA (TMDGA), tetraethyl DGA (TEDGA), methyl–TEDGA (Me–TEDGA), and dimethyl–TEDGA (Me<sub>2</sub>–TEDGA) (chemical formulas are in Figure 1). The difference between TEDGA and its methylated derivatives (Me–TEDGA and Me<sub>2</sub>–TEDGA) is the presence of additional methyl groups (one in Me–TEDGA and two in Me<sub>2</sub>–TEDGA).

The main purpose of this work is to investigate whether or not the addition of the methyl group on the ether carbon or the presence of longer alkyl side chains results in the higher hydrolytic or radiolytic stability of the studied ligands. A significant effort to answer this question was given also in the previous theoretical and experimental works [1, 2, 3].

### Experimental studies

Wilden et al.[2] experimentally studied the hydrophilic DGA representatives mentioned above. Kinetics measurements revealed high rate constants for DGA reactions with the hydroxyl radical OH•, suggesting its importance in the mechanism of their radiolytic degradation in water [2]. A decrease in dose constants with increasing molecular weight of DGAs and the measured rate constants indicates that the most important degradation mechanisms of the radical reaction are an electron transfer and a hydrogen abstraction.

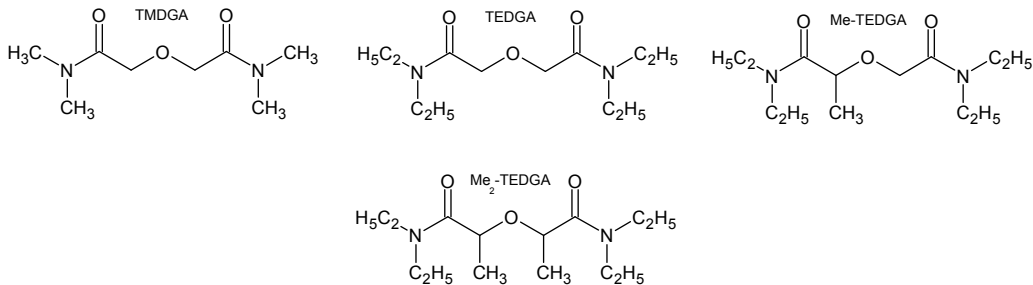


Figure 1: Chemical formulas of the studied Diglycolamides

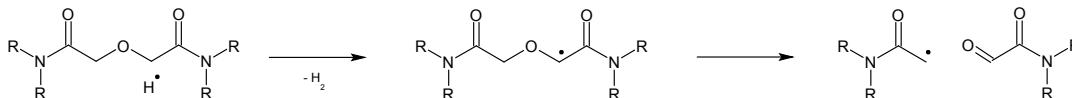


Figure 2: Reaction scheme for considered degradation mechanism based on hydrogen abstraction by hydrogen radical H• for unmethylated DGA.

Wilden et al. concludes that the radiolytic stability for studied molecules increases with following trend TMDGA < TEDGA < Me-TEDGA < Me<sub>2</sub>-TEDGA [2].

Horne et al.[3] performed similar experimental study of these DGA derivatives in concentrated aqueous nitrate solution. The conclusions are: (i) the studied hydrophilic DGAs undergo first-order decay with an average dose constant of  $(-3.18 \pm 0.23) \cdot 10^{-6} \text{ Gy}^{-1}$ ; (ii) their degradation product distributions are similar to those under pure water conditions, except for the appearance of NO<sub>x</sub> adducts; and (iii) radiolysis is driven by hydroxyl and nitrate radical oxidation chemistry moderated by secondary degradation product scavenging reactions [3]. Overall, the radiolysis of hydrophilic DGAs in concentrated, aqueous nitrate solutions is significantly slower and less structurally sensitive than under pure water conditions [3].

#### Degradation reaction mechanisms

The indirect radiolysis is assumed to be the dominant process due to low concentration of the ligand in solvent [2]. The degradation is initiated by the solvent radiolysis for this case. Subsequently, these radiolysis products interact with ligands causing their degradation. The degradation reaction mechanism considered in this work is based on a radical attack that is initiated by a hydrogen abstraction and was suggested as one of the dominant initiators of degradation related to lipophilic DGA ligands [2].

The hydrogen abstraction (reaction scheme is in Figure 2.) is considered mainly on the ether carbons; this was confirmed in the previous work [1]. The radicals created by the radiolysis of the solvent are predominantly the hydroxyl radical OH• in the case of aqueous solution or by the hydrogen radical H• in the case of organic solvents [1, 2]. These radicals are causing the hydrogen abstraction that subsequently results in the rupture of the neighbouring ether bond (the single C-O bond) [4]. For this reaction mechanism, transition states are calculated and energy diagrams are determined for the studied ligands.



## Acid influence

During the experiment [2], DGA molecules were dissolved in pure water, so no effect of acid was considered. Nevertheless, DGAs are commonly used in nitric acid solution concentrated enough to contain undissociated  $\text{HNO}_3$  molecules in a significant concentration [2]. Experimental study of selected DGA representatives in concentrated aqueous nitrite solution was performed by Horne et al.. The rate of radiolytic degradation was significantly reduced in concentrated aqueous nitrate solution relative to pure water conditions [3].

In this study, three possible ways of including the acid influence are tested. The first model is based on including one hydrogen cation  $\text{H}^+$  in the complex together with the ligand molecule. The other two models are based on the incorporation of either  $\text{H}_3\text{O}^+$  cation or a completely undissociated  $\text{HNO}_3$  molecule. As already mentioned above, in the industrial processes of separation, the acid concentration can be high enough to provide significant concentration of undissociated  $\text{HNO}_3$  molecules besides oxonium cations. Therefore, the third model is also relevant for the studied cases.

## Computational Settings

Conformation analysis is performed with CREST utility [5] of xTB Semiempirical Extended Tight-Binding Program Package [6].

Gaussian09 code [7] is used for the further geometric optimization and HOMO/LUMO calculations. Wiberg bond indices and Natural population analysis are calculated with Gaussian09 in combination with NBO 6.0 software [8] with the following settings: 6-31G(d,p) basis set, PCM solvent model with water as the solvent, GD3BJ dispersion correction and B3LYP exchange and correlation functional. Gaussian09 code is also used for searching transition states of the hydrogen abstraction using QST2, QST3 and TS algorithm selections. The calculations are performed with following basis sets: 6-311++G(2d,d,p) and Def2TZVP, remaining setting is the same as above. Furthermore, energy of reactants, intermediates and products are determined by Gaussian09 code with the thermochemistry routines implemented in Gaussian09 code.

Coupled cluster calculations are done by Orca software [9] for single-point energy calculations of reactants, transition states, intermediates and products on geometries gained by DFT calculations using Gaussian09. Following settings is used: DLPNO-CCSD(T) level of theory, Def2TZVP basis set and RIJCOSX approximation (RI-J for Coulomb integrals and COSX numerical integration for HF exchange). Thermochemistry corrections are added from the Gaussian09 DFT calculations.

Material studio DMol<sup>3</sup> [10] module is used to determine the subsequent properties of the electronic structure relevant for the stability study. These attributes are Fukui functions, Fukui charges, Mulliken population analysis, Hirshfeld population analysis, partial charges fitted from the electrostatic potential, bond orders based on Mulliken and Mayer theory and the electrostatic potential with the following settings: DNP basis set, COSMO solvent model, GD2 dispersion correction and B3LYP correlation functional.

## Results and Discussion

Following properties of the electron density are calculated: Fukui functions and charges, partial charges, bond orders, electrostatic potential and HOMO and LUMO. Only the most important results are discussed in this work.

### Radical Fukui function and charges – hydrogen abstraction

The radical Fukui function indicates possible locations, where a reaction of a radical and the molecule can be initiated. The radical Fukui function maxima close to the hydrogen atoms bonded to the ether group are identified for all acid representations and compared with the results without any acid model. The observed trend without the acid representation is consistent with the experimentally observed trend of the stability [1]. In all cases of the acid representation, the trend of decreasing reactivity with increasing molecular weight is enhanced in comparison with the models where the acid influence was neglected (Figure 3). This confirms the experimentally determined stability of studied ligands.

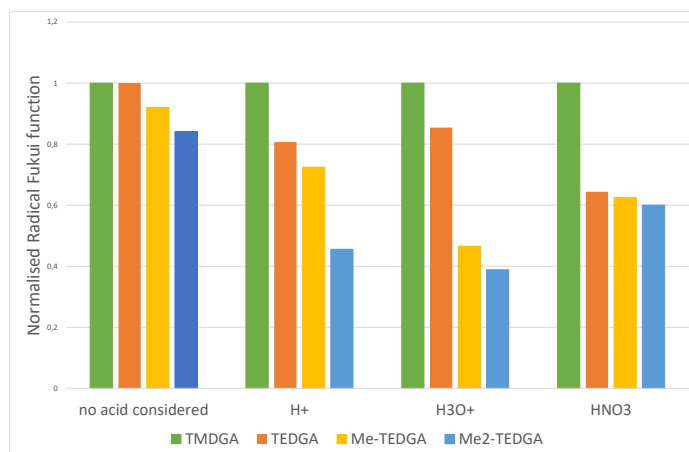


Figure 3: The normalised radical Fukui function maximum ( $10^{-3} e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) of the studied DGA derivatives and models; (settings: DMol<sup>3</sup>, DNP, B3LYP, GD2, COSMO)

The radical Fukui charges are in agreement with the results of the radical Fukui function. In general, the inclusion of the acid representations leads to the reduction of the radical Fukui charges mainly on the ether group. Despite the fact that some qualitative alterations are observed, no trend significantly differs from the case without acid. The H<sup>+</sup> acid model supports the experimentally determined trend of the stability and even increases the differences among the ligands. The H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> acid representation partially correlates with this trend. However, the HNO<sub>3</sub> acid model does not reliably support the trend.

### Bond orders

Bond order of the ether C–O bonds is the lowest one among the rest of bonds for every acid model as well as without acid model suggesting the ether bond to be the weakest

one and to be the location, where the degradation mechanism is initiated. However, mainly the decreasing trend is observed with increasing molecular weight. This is in disagreement with the experimentally observed trend of the stability. Additional electron density provided by methylation is located on the ether carbons, but the bond orders C–O (based on the orbital overlap) does not increase. This was reported also for TODGA and its methylated derivatives [4].

#### Energy diagram of the hydrogen abstraction

The investigation of the reaction energy diagrams (Figure 4) does not support the experimentally observed trend of the stability (TMDGA  $\downarrow$  TEDGA  $\downarrow$  Me–TEDGA  $\downarrow$  Me<sub>2</sub>–TEDGA [2]). Furthermore, disagreements with similar study for TODGA and its methylated derivatives are found due to using more accurate level of theory. In the case of the hydrogen abstraction by a hydroxyl radical, only the activation energy of the first reaction step will differ. The rest of the proposed reaction is the same as for a hydrogen radical. The experimental studies [2, 3] suggest that a hydroxyl radical is dominant. However, corresponding transition states were not found.

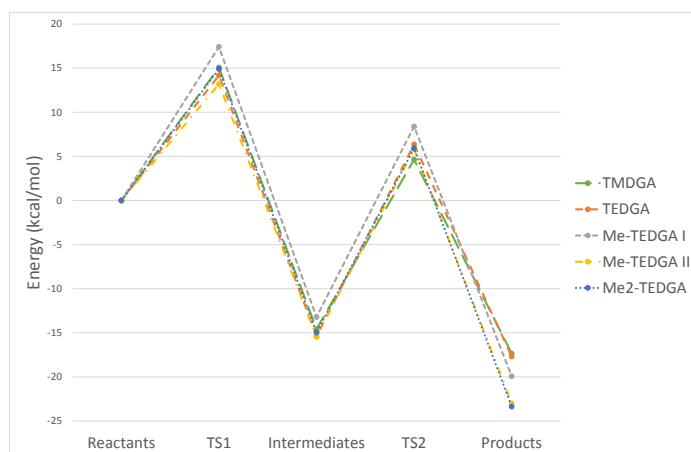


Figure 4: Energy diagram for the proposed degradation mechanisms calculated with Coupled cluster theory and thermochemistry from DFT

For Me–TEDGA, an interesting difference (Figure 4) is observed for the first reaction step between the two considered reaction possibilities. In the case of the reaction option I (the methyl group is attached to C–O bond that ruptures), the energetic barrier is higher and the decrease in potential energy is smaller than for the reaction option II (the methyl group is attached to C–O bond that do not ruptures). This suggests that the hydrogen abstraction is more likely to occur in the case of the reaction possibility II. The difference confirms the general consequence of the presence of a methyl group on adjacent bonds. The consequence is that the presence of a methyl group leads to increasing the stability of adjacent bonds.

## Conclusions

Three possible models of the acid influence are proposed, compared to each other, and compared to the results without any acid influence [1]. All the acid representations provided very similar results. Only the quantitative changes of results are observed, but the trends remain unchanged. The properties that are in agreement with experimentally observed stability (TMDGA < TEDGA < Me-TEDGA < Me<sub>2</sub>-TEDGA [2, 3]) remains the same after the inclusion of the acid. This suggests that the acid influence does not act directly on the extractant. On the other hand, the acid molecule preferably reacts with the radicals from the solvent radiolysis and thereby protects the extractant molecules [3].

The reaction degradation mechanism is proposed in and the corresponding reaction diagrams are investigated. The degradation reaction is initiated by the hydrogen abstraction in the vicinity of the ether group by the hydrogen radical. However, the investigation of the energy diagram does not support the experimentally observed stability.

## References

- [1] T. Koubský, J. Luštinec. Application of quantum mechanical simulations for studying the radiolytic stability of prospective extractants in the nuclear fuel cycle. *J Radioanal Nucl Chem* **318**(3): 2407-2413, 2018.
- [2] A. Wilden, et al. Radiolytic and hydrolytic degradation of the hydrophilic diglycolamides. *Solv Extr Ion Exch* **36**(4): 347-359, 2018.
- [3] G. P. Horne, et al. Gamma radiolysis of hydrophilic diglycolamide ligands in concentrated aqueous nitrate solution. *Dalton Trans* **48**(45): 17005-17013, 2019.
- [4] T. Koubský, J. Fojtíková, L. Kalvoda. Radical degradation stability of ether linkage in *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide and related organic extractants: A density functional study. *Prog Nucl Energy* **94**: 208-215, 2017.
- [5] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. *Phys Chem Chem Phys* **22**(14): 7169-7192, 2020.
- [6] S. Grimme. xtb doc Release 6.2. [2020-010-25], [https://xtb-docs.readthedocs.io/\\_/downloads/en/latest/pdf/](https://xtb-docs.readthedocs.io/_/downloads/en/latest/pdf/)
- [7] M. J. Frisch et al. Gaussian 09, *Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, Connecticut, 2010.
- [8] E. D. Glendening et al. *Natural bond orbital analysis program: NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013.
- [9] F. Neese. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **8**(1): e1327, 2018.
- [10] B. Delly. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach. *J Chem Phys* **113**(18): 7756-7764, 2000.

### Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/190/OHK4/3T/14; and the GENIORS Project (H2020 Euratom Research and Innovation Programme, No.755171).

Čas	6.10. (út)	7.10. (st)	8.10. (čt)	9.10. (pá)	
9:30-9:50		Kraus	Vlček	Kolenko	
9:50-10:10			Veřtát	Dráb	
10:10-10:20			Drahokoupil	Aubrechtová	
10:20-10:30		Vít	Lebeda	Slovo závěrem (Kalvoda)	
10:30-10:40		Přestávka			
10:40-10:50		Čapek	Přestávka		
10:50-11:00		Košťál	Malý		
11:00-11:10		Trojan	Kravic		
11:10-11:20		Přestávka - Oběd	Hrubý		
11:20-11:30			Přestávka - Oběd		
11:30-11:40		Jiroušková	Hamrle		
11:40-11:50		Seiner	Luštinec		
11:50-12:00		Kalvoda	Koller		Minar
12:00-12:30		Skočdopole	Dudík		Přestávka
12:30-13:00		Nekvinda	Přestávka		Kratochvílová
13:00-13:10	Kopecný	Sedlák	Burda		
13:10-13:20	Přestávka	Olejňák			
13:20-13:30	Hájek	Kušnír			
13:30-13:40	Barborková				
13:40-13:50	Vlk				
13:50-14:00					

### Chairmani:

Trojan	Kolenko	Skočdopole	Malý	Kalvoda
Kalvoda	Čapek	Dráb	Hamrle	
Kolenko	Aubrechtová			

Autor (editor): K. Aubrechtová, L. Kalvoda, P. Kolenko, M. Dráb  
Název díla: Sborník příspěvků 9. Studentské vědecké konference fyziky pevných látek  
a materiálů, Praha 2020  
Vydalo: České vysoké učení technické v Praze  
Zpracovala: Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
Kontaktní adresa: Trojanova 13, 120 00 Praha 2  
Tel.: +420 22435 8611  
Tisk: powerprint s. r. o.  
Adresa tiskárny: Brandejsovo nám. 1219/1, 16500 Praha 6 Suchbátka  
Počet stran: 102                      Vydání: 1.  
ISBN 978-80-01-06799-4