

Session II

SL7

MICROSTRUCTURE OF HEXAGONAL LuFeO₃ THIN EPITAXIAL LAYERS

P. Machovec, M. Dopita, L. Horák, V. Holý

*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2
machovec9@seznam.cz*

Hexagonal LuFeO₃ (h-LuFeO₃) is a multiferroic material that belongs to hexagonal ferrites. Magnetoelectric coupling at room temperature was theoretically predicted in this material. These properties make h-LuFeO₃ very interesting for potential use in spintronics [1, 2].

We investigated the real structure of the thin epitaxial layers of h-LuFeO₃ by means of X-ray diffraction (reciprocal space mapping) and X-ray reflectivity. Three samples of h-LuFeO₃ with (001) surface orientation were investigated. The first epitaxial layer was deposited on a sapphire substrate (001), the second layer was deposited on a platinum interlayer (111) on a sapphire substrate (001), and the third layer was deposited on an yttria-stabilized zirconia substrate (111). Despite the high mismatch between substrates and layer (up to 6.8 % for the h-LuFeO₃-platinum interface), epitaxial growth was achieved in all samples. The layer thickness determined from the X-ray reflectivity was (339±1) Å, (370±3) Å, and (370±1) Å, respectively.

Two symmetrical and two asymmetrical reciprocal space maps were measured for each layer (including the platinum interlayer). From the positions of the reciprocal lattice points, we determined that all layers were relaxed. All four reciprocal space maps belonging to one layer were simultaneously fitted using a model of X-ray scattering on mosaic layers [3]. This model assumes that the layer is composed of mosaic blocks in the shape of a rotational ellipsoid. These blocks are mutually slightly rotated, i.e., there is a small random tilt of the (001) planes. The layer is thus described by the following parameters: thickness, lateral and vertical average size of blocks, distribution width of block size, root mean square misorientation, vertical and lateral microstrain.

The reciprocal space maps of h-LuFeO₃ layer deposited directly on the sapphire substrate show two overlapping peaks. The more intense maxima correspond to almost

spherical blocks with horizontal semi axis $R_L = (170 \pm 10)$ Å and vertical semi axis $R_V = (170 \pm 10)$ Å with misorientation $= (1.5 \pm 0.1)^\circ$ and the less intense maxima correspond to blocks with $R_L = (100 \pm 20)$ Å and $R_V = (170 \pm 15)$ Å with misorientation $= (1.7 \pm 0.1)$ and slightly smaller out of plane lattice parameter.

The platinum interlayer helps to improve the crystalline quality of the h-LuFeO₃ layer. The size of the mosaic blocks in the layer deposited on the platinum interlayer is $R_L = (125 \pm 7)$ Å and $R_V = (115.8 \pm 0.1)$ Å and misorientation of mosaic blocks is $= (0.10 \pm 0.02)$. The platinum interlayer is composed of a wetting layer with low mosaicity and hills with mosaic blocks of size $R_L = (200 \pm 15)$ Å and $R_V = (200 \pm 15)$ Å and misorientation $= (0.25 \pm 0.03)$ growing from this wetting layer.

In the last sample deposited on yttria-stabilized zirconia, we detected medium sized mosaic blocks $R_L = (183.6 \pm 6.6)$ Å and $R_V = (182.6 \pm 1.8)$ Å with medium misorientation $= (0.31 \pm 0.02)$. The microstrain was highest in the sample deposited directly on a sapphire substrate and lowest in the sample deposited on an yttria-stabilized zirconia substrate.

1. Disseler, S.M.; Borchers, J.A.; Brooks, C.M.; Mundy, J.A.; Moyer, J.A.; Hillsberry, D.A.; Thies, E.L.; Tenne, D.A.; Heron, J.; Holtz, M.E.; et al. Magnetic Structure and Ordering of Multiferroic Hexagonal LuFeO₃. *Physical Review Letters* 2015, **114**.
2. Wang, W.; Zhao, J.; Wang, W.; Gai, Z.; Balke, N.; Chi, M.; Lee, H.N.; Tian, W.; Zhu, L.; Cheng, X.; et al. Room-Temperature Multiferroic Hexagonal LuFeO₃ Films. *Physical Review Letters* 2013, **110**.
3. Pietsch, U; Holý, V; Baumbach, T.; B. *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films to Lateral Nanostructures - Second Edition*; 2004.



SL8

STUDIUM PŘEDNOSTNÍ ORIENTACE LASEREM NAVAŘENÉ NÁSTROJOVÉ OCELE

K. Trojan¹, J. Čapek¹, V. Ocelík², N. Ganev¹

¹Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické, Trojanova 13, 120 00 Praha 2, Česká Republika

²Department 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@fffi.cvut.cz

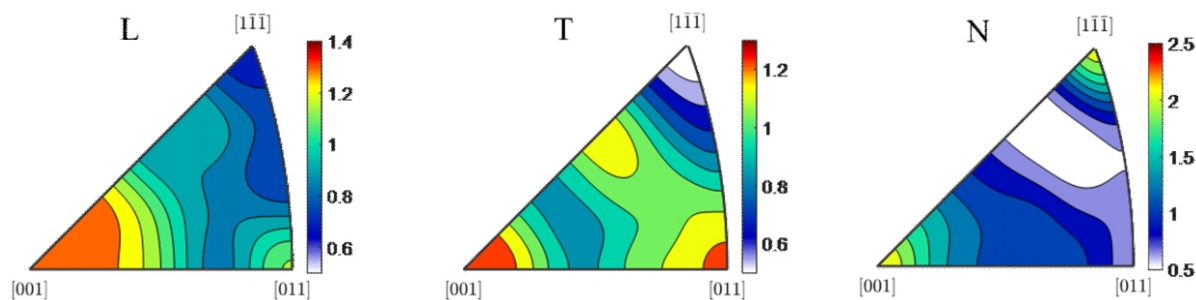
Cílem tohoto příspěvku je popsat přednostní orientaci laserem navařené nástrojové ocele AISI H13. Byl vytvořen návar z pěti vrstev, na jeho původním povrchu byla následně charakterizována přednostní orientace a ta byla porovnána s výsledky konvenčně zpracované ocele.

Nástrojová ocel AISI H13 pro práci za tepla je jedním z běžných materiálů používaných v průmyslu pro výrobu forem, zápusťek nebo ozubených kol. Formy během své životnosti trpí silným poškozením v důsledku termodynamického namáhání [1]. Proto byly vyvinuty různé způsoby jejich oprav, které jsou levnější než výroba nových forem. Velkou výhodou laserového navařování je vysoká produktivita s minimálním ovlivněním základního materiálu díky nízkému vnesenému teplu. Vnesené teplo způsobuje deformace nebo zhoršení vlastností materiálu v důsledku popouštění. Laserové navařování proto umožňuje opravy forem bez dalšího tepelného zpracování [2]. Při navařování dochází k rychlému směrovému tuhnutí, které má za následek výraznou přednostní orientaci, což může významně ovlivnit mechanické vlastnosti nově vytvořeného materiálu. Proto je důležité sledovat a porozumět těmto změnám, následně lze tyto znalosti použít k návrhu postupu pro depozici větších objemů.

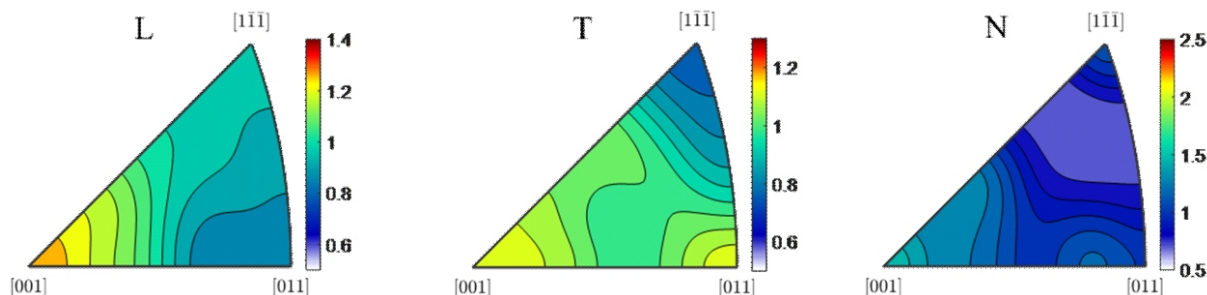
Laserové navařování bylo prováděno pomocí vláknového laseru *IPG 3kW Yt:YAG*. Laserovým svazkem o hustotě energie 90 J/mm^2 byl zhotoven návar s pěti vrstvami. Každá vrstva byla vytvořena ze šesti, nebo sedmi překrývajících se housenek na substrátu z nástrojové oceli AISI H11. Byl použit prášek s průměrnou velikostí částic $94 \pm 24 \text{ nm}$.

Za účelem popsání přednostní orientace byly získány pólové obrazce linií $\{200\}$, $\{211\}$ a $\{220\}$ fáze $\gamma\text{-Fe}$ na přístroji *X'Pert PRO MPD* v klasické Braggově-Brentanově konfiguraci s kobaltovým zářením a křížovými clonami $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$. Program *MATLAB™ toolbox MTEX* [3] byl použit pro výpočet orientačně distribuční funkce a vykreslení inverzních pólových obrazců (IPO). Efektivní hloubka vnikání odpovídající tloušťce povrchové vrstvy, která poskytuje přibližně 63 % difraktované intenzity, je v případě použité vlnové délky ca 5 nm .

Na základě IPO, viz obrázek 1 a 2, je možné konstatovat, že obrazce jak navařené, tak konvenčně zpracované oceli se pro jednotlivé směry od sebe kvalitativně neliší. Ve směru L, tedy ve směru navařování, převládá krystalografický směr $[100]$. Ve směru T, kolmo na navařování, lze pozorovat dvě maxima a to ve směru $[100]$ a $[110]$. Naopak



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



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

ve směru normály k povrchu jsou maxima ve směru [100] a [111]. Pro laserově navařenou ocel lze ve všech směrech pozorovat vyšší hodnoty násobku náhodné distribuce. Tato závislost je velice zajímavá, jelikož texturní data konvenčně zpracované ocele byla získána na ploše, kde následně proběhlo laserové navařování. Na základě těchto výsledků by tedy bylo možné vyslovit hypotézu, že přednostní orientace substrátu ovlivňuje přednostní orientaci navařené vrstvy tím, že dochází k nukleaci nových zrn na hranici natavené zóny substrátu a jejich dalšímu směrovému růstu. Tuto problematiku je potřeba detailněji prozkoumat a zhodnotit, zda se nejedná pouze o náhodu.

Laserové navařování nástrojové oceli H13 vykazuje velký aplikační potenciál. Ukázalo se, že přednostní orientace navařené oceli vykazuje podobný typ jako konvenčně zpracovaná ocel. Zkoumaná problematika, a především interpretace podobných získaných výsledků

však dosud nebyly přesně popsány. K doplnění poznání v této oblasti bude nezbytný další výzkum.

1. R. G. Telasang, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Laser Clad and Post-cladding Tempered AISI H13 Tool Steel. *Metall. Mater. Trans. A*. **46A**: 2309–2321, 2015.
2. M. Vedani, et al. Problems in laser repair-welding a surface-treated tool steel, *Surf. Coat. Tech.* **201**: 4518–4525, 2007.
3. F. Bachmann, et al. Texture Analysis with MTEX — Free and Open Source Software Toolbox, *Solid State Phenomen.* **60**: 63–88, 2010.

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

SL9

CHALLENGING MARTENSITES IN Ni-Mn-Ga-BASED ALLOYS: CAN MINOR CHANGES IN STRUCTURAL MODULATION AFFECT PHYSICAL PROPERTIES?

P. Veřtát^{1,2}, L. Straka², M. Klicpera³, O. Sozinov⁴, O. Heczko²

¹Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, 120 00 Praha 2, Czech Republic

²FZU - Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, 182 21 Praha 8, Czech Republic

³Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, 121 16 Praha 2, Czech Republic

⁴Material Physics Laboratory, LUT University, 538 50 Lappeenranta, Finland

vertat@fzu.cz

The structure of martensites of Ni-Mn-Ga-based magnetic shape memory (MSM) alloys represents a unique crystallography challenge. Not only do these alloys possess complex and practically inevitable *twined microstructure* (for some compositions even close to merohedral twins), but they also feature a structural *modulation* that evolves with temperature. Some of our new single-crystal studies even indicate that we might be dealing with twinned *composite crystals*, i.e., there is more than one ordering. To make things even more complicated, SEM and HRTEM indicate the presence of *nanotwinning* (at least close to the *a/c* twin boundaries) [1-3]. Despite the challenging nature of our martensites, all the said phenomena seem to be precursors for the extremely high mobility of the twin boundaries (very unusual property itself) which are essential for the magnetically induced reorientation of the martensite (MIR).

Aiming to solve one of the most difficult topics in the field – the *commensurate* or *incommensurate* question, we focused on the evolution of the 10M modulated martensite with temperature. We used a simple modulation approach to describe the detected changes in modulation satellites. We found a universal rule that seems to be valid for a wider range of Ni-Mn-Ga-based alloys. Our studies indicate a *commensurate* 10M modulated structure in the vicinity of the austenite phase. Upon cooling, the modulation evolves into *incommensurate* and continues to evolve until it at-

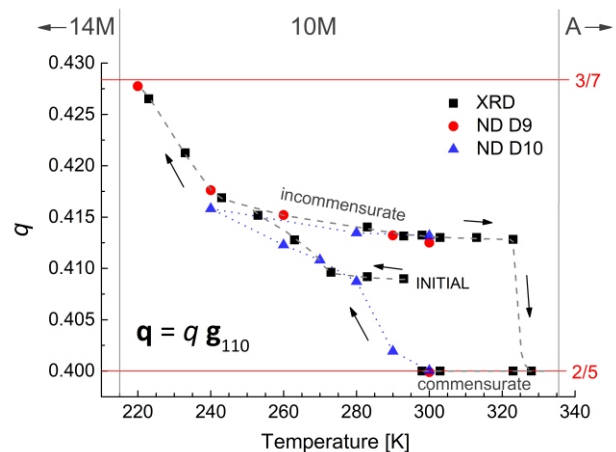


Figure 1. Evolution of the magnitude q of the modulation vector q with temperature within 10M modulated martensite of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ alloy. Data from the conventional XRD and two ND experiments in ILL Grenoble (D9 and D10 instruments). Transformation temperatures are represented by vertical lines and phases are marked: A – austenite, 10M – five-layered modulated martensite, 14M – seven-layered modulated martensite. The commensurate metastable states are schematically marked by red vertical lines. Adapted from [4].

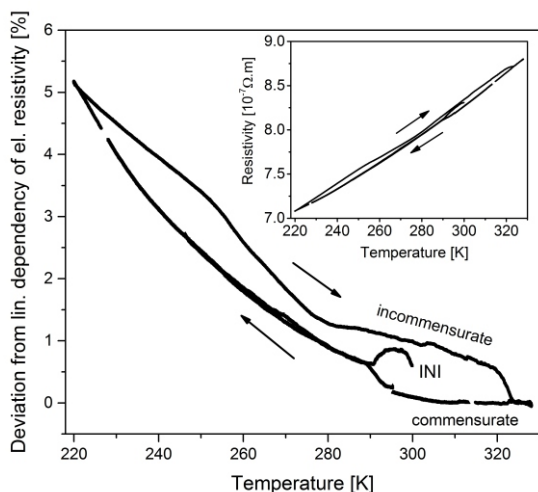


Figure 2. Deviation from linear dependency of electrical resistivity with temperature within 10M modulated martensite of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_1$ alloy. Measured resistivity curve within the studied region of the 10M martensite phase is presented in the inset [4].

tains yet another *commensurate* metastable state followed by the intermartensitic transformation to 14M modulated martensite [4]. Observed changes in modulation exhibit a thermal hysteresis, Fig. 1. Interestingly, these minor

changes in modulation can be correlated with the changes of physical properties, such as electrical resistivity, Fig. 2, and elastic moduli.

1. L. Straka, J. Drahokoupil, P. Veřtát, J. Kopeček, M. Zelený, H. Seiner, O. Heczko, *Acta Mater.*, **132**, (2017), 335-344.
2. P. Veřtát, L. Straka, J. Drahokoupil, O. Heczko, *Acta Physica Polonica A*, **134**, (2018), 859-862.
3. L. Straka, J. Drahokoupil, P. Veřtát, M. Zelený, J. Kopeček, A. Sozinov, O. Heczko, *Scientific Reports*, **8**, (2018), 11943.
4. P. Veřtát, H. Seiner, L. Straka, M. Klicpera, A. Sozinov, O. Fabelo, O. Heczko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **33**, (2021), 265404.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS22/183/OHK4/3T/14, and by Czech OP VVV project MATFUN—CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000487. We acknowledge the Institut Laue-Langevin and the project LTT20014 financed by the Ministry of Education, Youth and Sports, Czech Republic, for the provision of neutron radiation facilities and kindly thank O. Fabelo for assistance with the ND measurements.

Session III

SL10

PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF SELECTED PHARMACEUTICALS UNDER LIGHT CONDITIONS RELEVANT TO NATURAL WATERS AND STUDY OF TOXICITY OF PHOTOPRODUCTS

M. Poncarová¹, Š. Klementová¹, M. Šorf²

¹Faculty of Science, University of South Bohemia, Branišovská 1760, 370 05 České Budějovice

²Department of Agronomy, MENDEL University, ÚZRHV AF, Zemědělská 1, 613 00 Brno
poncam00@prf.jcu.cz

Xenobiotics in the environment include a wide variety of compounds, e.g. pesticides, drugs, textile dyes, personal care products, stabilisers, and many others. Among xenobiotics, pharmaceuticals have recently acquired increasing attention [1, 2]. Pharmacological products enter natural waters mainly via wastewater either from manufacturing facilities or from municipal wastewater (excretion of unmetabolised drugs, disposal of unused drugs). The contamination of natural aquatic systems results in adverse negative effects on aquatic organisms.

In surface waters, physical, chemical, and biological processes contribute to the transformations of polluting substances. Photoinitiated processes may represent important degradation pathways in surface waters for compounds resistant to both biological degradation and chemical reactions such as hydrolysis [3]. Photochemical degradation may lead to a decrease in contaminant concentration, and, in some cases, generate photoproducts with even higher harmful effects than that of the parent compound [4].

Ecotoxicology represents a framework enabling to test a given compound and to reveal or at least estimate its potential harmful effect. This study is focused on aquatic organisms. In autotrophs, algae *Chlorella sp.* and *Desmodesmus sp.* are often used due to their simple laboratory maintenance [5, 6]. The flagship of heterotrophs toxicity testing in surface water is the planktonic microcrustacean *Daphnia magna* [7]. It has several characteristics that in toxicological tests, especially those targeted at acute toxicity estimation – it can be relatively easily maintained in the laboratory and, when under suitable conditions, *D. magna* reproduces parthenogenetically. A common model of vertebrates in ecotoxicology is the zebrafish *Danio rerio*. Although the extrapolation of the obtained results to higher vertebrates is not straightforward and should be done with care, the response of fish to xenobiotics is a significant indicator of how a particular compound (or products of its photodegradation) affect fish assemblages in surface waters.