

NANOKRYSTALOGRAFIA IN SITU

Zbigniew Kaszkur

Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Dyfrakcja proszkowa rozwija się od stulecia jako nauka fenomenologiczna oparta na teorii krystalografii ale uzupełniona o szereg przybliżonych formuł opisujących efekty temperaturowe, mikronaprężeń, rozmiaru krystalitów itp. Jej podstawy teoretyczne można oprzeć na fundamentalnej dla dyfrakcji proszkowej formule sumacyjnej Debye'a. Obecne możliwości obliczeniowe komputerów umożliwiają sprawdzenie części stosowanych przybliżonych formuł przez obliczenie dyfraktogramu wprost ze złożonego modelu atomowego, w którym można symulować naprężenia i defekty sieci. Takie testy [1,2,3] prowadzą do wniosku, że podstawowe prawa dyfrakcji (np. prawo Bragga, opis efektu Debye-Wallera D-W) są coraz mniej dokładnie spełniane przy zmniejszaniu rozmiarów krystalitów i np. metoda Rietvelda, choć często zbieżna, nie nadaje się do wiarygodnego opisu struktury małych nanokryształów. Dla nanokryształów o małych rozmiarach ($D < 10-20\text{nm}$) obserwowana stała sieci zależy zwykle od rozmiaru, położenie refleksu nie wyznacza rzeczywistej odległości międzypłaszczyznowej a różne refleksy wskazują na inne stałe sieci. Mikronaprężenia mają inny charakter niż w fazie litej i związane są głównie z powierzchnią krystalitów, występuje indukowany rozmiarem polimorfizm a drgania termiczne na powierzchni mogą zmieniać postać efektu D-W. Obserwowane są efekty rekonstrukcji powierzchni, gradientów koncentracji pierwiastków np. w segregacji powierzchniowej, częściowej amorfizacji itp.

Dlatego też dyfrakcja proszkowa małych nanokryształów wymaga opracowania nowych różnych od klasycznych podejść metodycznych a symulacje atomistyczne wraz z formułą Debye'a stanowią ich fundamentalny test.

Testy takie sugerują, że badane efekty są wielowymiarowe i ich efektywne badanie możliwe jest w trakcie ewolucji szeregu parametrów doświadczalnych jak temperatura czy skład gazowej atmosfery. Jest to tym bardziej istotne, że nanokryształy, mając znacznie większy stosunek powierzchni do objętości mają strukturę silnie zależną od składu atmosfery i sugerowanymi metodami badawczymi są metody in situ. O ile analiza pojedynczych dyfraktogramów musi uwzględniać czasem znaczące błędy dyfraktometryczne i ma małą dokładność o tyle badanie ewolucji dyfraktogramów może się oprzeć na analizie różnic, które mierzone są z wysoką precyzją (zależną głównie od statystyki pomiarowej) gdyż błędy dyfraktometryczne odejmują się.

Proponowana przez mój zespół metoda badawcza umożliwia interpretację w/w zjawisk i umożliwiła np. analizę rekonstrukcji powierzchni nanokryształów Pt przy desorpcji wodoru [4] oraz chemisorpcji NO [5] wyjaśniając nowo odkryte zjawisko niskotemperaturowej koalescencji Pt. Zaproponowaliśmy ogólną metodę detekcji rekonstrukcji powierzchni nanokryształów [6]. W badaniach nanokryształowych stopów udało się uzyskać kontrolę nad stopniem segregacji składników (stop PdAg) umożliwiającą powtarzalną i odwracalną segregację oraz jej interpretację modelową. Umożliwiły one wgląd w elementarne zjawiska dyfuzji biegnące w nanokryształach stopu i w ich mechanizm- różniący się od mechanizmu wakancyjnego [7].

Proponowane, nowe narzędzia nanokrytalografii in situ można stosować w obszarze tzw. przerwy ciśnieniowej i materiałowej- rzadko dostępnej do badań innymi technikami.

Literatura

- [1]. Kaszkur Z., *J.Appl.Crystall.*, **33** (2000) 87.
- [2]. Kaszkur Z., Mierzwa B., Pielaszek J., *J.Appl.Crystall.*, **38** (2005) 266 .
- [3]. Kaszkur Z., *Zeitschrift für Kristallographie*, **23** (2006) 147.
- [4]. Rzeszotarski P., Kaszkur Z., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **11** (2009) 5416.
- [5]. Kaszkur Z., Rzeszotarski P., Juszczak W., *J.Appl.Crystallogr.*, **47** (2014) 2069.
- [6]. Kaszkur Z., Mierzwa B., Juszczak W., Rzeszotarski P., Łomot D., *RSC Adv.*, **4** (2014) 14758.
- [7]. Kaszkur Z., Juszczak W., Łomot D., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, (2015), DOI: 10.1039/C5CP00312A