

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Andris Anspoks

**LOKĀLĀS STRUKTŪRAS RELAKSĀCIJAS PĒTĪJUMI
NANOMATERIĀLOS**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2014

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2013. gadam.

2009. gada līdz



Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr.2009/0138/ 1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004.

Darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta, 4 pielikumiem.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs : Dr. phys., vadošais pētnieks **Aleksejs Kuzmins**

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. Manfred Dubiel*, Privatdozent (PD), Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany
- 2) *Dr. phys. Vjačeslavs Kaščejevs*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultāte
- 3) *Dr. habil. phys. Donāts Millers*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2014. gada 25. aprīlī

Latvijas Universitātes Fizikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē pulksten 16.30 LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas

padomes priekšsēdētājs
promocijas padomes sekretāre

Dr. habil. phys. Linards Skuja
Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2014
© Andris Anspoks, 2014

ISBN 978-9984-45-824-3

Anotācija

Rentgenabsorbcijas spektroskopija ir unikāla tieša metode materiālu lokālās struktūras noteikšanai, kas ir pielietojama jebkādiem materiāliem, sākot no lieliem kristāliem līdz nanomateriāliem, šķīdriem un gāzēm.

Šajā darbā mēs pielietojām rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūru (RASS), lai pētītu niķeļa oksīda (NiO), kobalta volframāta (CoWO_4), vara volframāta (CuWO_4) un svina sulfīda (PbS) nanodaļiņu atomāro struktūru. Mēs šo nanomateriālu atomāro struktūru salīdzinām ar atbilstošu savienojumu makro materiālu struktūru ar mērķi identificēt atomārās struktūras relaksāciju (izmaiņas atomārā struktūrā), kuru izraisījusi daļiņu izmēru samazināšanās līdz nanomērogam.

Mēs esam pielāgojuši nanomateriāliem nesen izstrādāto kompleksās modelēšanas pieeju, turpmāk apzīmētu kā MD-RASS, kas apvieno *ab initio* (no pirmajiem principiem) daudzkārtējās izkliedes RASS aprēķinus ar klasisko molekulāro dinamiku (MD). MD-RASS metodes priekšrocība ir būtiski samazināts brīvo parametru skaits. Nepieciešami tikai tādi parametri, kas apraksta nanoobjekta ģeometriju un MD izmantoto spēka lauku. Jaunā metode tika pielietota NiO nanodaļiņu un plāno kārtiņu atomārās struktūras analizē un deva lielisku sakritību ar eksperimentālajiem datiem. Iegūtie rezultāti mums ļāva identificēt Ni vakancu daudzumu un to lomu NiO struktūras relaksācijā.

Saturs

1. Ievads.....	4
1.1. Motivācija.....	4
1.2. Darba mērķis.....	4
1.3. Darba zinātniskā novitāte.....	5
1.4. Autora ieguldījums.....	5
2. Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras datu analīze un modelēšana.....	7
3. Eksperiments.....	9
3.1. Paraugu sagatavošana un raksturošana.....	9
3.2. Rentgenabsorbcijas spektroskopija.....	9
4. Rezultāti un to apspriešana.....	10
4.1. Mikrokrīstālisks un nanokrīstālisks NiO.....	10
4.2. Mikrokrīstālisks un nanokrīstālisks MeWO ₄	12
4.3. Mikrokrīstālisks un nanoizmēra PbS.....	15
Secinājumi.....	17
Galvenās tēzes.....	18
Literatūra.....	19
Autora publikāciju saraksts.....	21
Piedalīšanās konferencēs.....	22
Piedalīšanās zinātnieku skolās ar stenda referātiem.....	23
Pateicības.....	24

1. Ievads

1.1. Motivācija

Nanomateriāliem ir ļoti plaši pielietojumi, tos izmanto, piemēram, sensoros, katalizatoros, degvielas šūnās, enerģijas iegūšanā, nano-elektronikā, opto-elektronikā un fotonikā. Ir novērots, ka nanomateriālu fizikālās īpašības atšķiras no atbilstošo makromateriālu īpašībām. Tā kā ir labi zināms, ka vairumu īpašību nosaka atomārā struktūra, tad ir ļoti svarīgi zināt precīzu nanomateriālu struktūru, kas ir izaicinošs uzdevums [1].

Zinātnieki pēta nanomateriālus jau ilgāk nekā 40 gadus. Ir novērots, ka metāliskās daļiņās, samazinoties daļiņu izmēram, starpatomu attālumi samazinās [2, 3]. Šāda uzvedība ir saskaņā ar klasiskās fizikas paredzējumiem [4], kas apgalvo, ka, samazinoties daļiņu izmēram, virsmas spraigumam ir jāpieaug. Tādējādi pieaugošais virsmas spraigums rada papildu spiedienu uz daļiņas tilpumu, kas izraisa starpatomu attālumu samazināšanos. Tanī pašā laikā nanoizmēra metālu oksīdiem un citiem metālu savienojumiem ir novērota pretēja uzvedība: to starpatomu attālumi pieaug, samazinoties nanodaļiņu izmēram [5, 6, 7, 8]. Lai izskaidrotu šo parādību, ir piedāvāti dažādi mehānismi [9, 10, 11], taču joprojām jautājums, kāpēc metāli un metālu savienojumi uzrāda atšķirīgu uzvedību, paliek atklāts. Tādēļ precīza atomārās struktūras izmaiņu noteikšana nanomateriālos ir ļoti nozīmīga. Informācija par atomāro struktūru ļauj pārbaudīt teorētiskos modeļus esošiem nanomateriāliem un prognozēt jaunus nanomateriālus ar vēlamajām īpašībām.

Lai pētītu nanomateriālus, ir izstrādātās dažādas eksperimentālās metodes [1, 12, 13], taču tikai divas no tām, proti, rentgenstaru vai daļiņu (piemēram, neitronu) pilnā izkliede [14] un rentgenabsorbcijas spektroskopija [15, 16], dod tiešu pieeju informācijai par struktūru visā paraugā. Rentgenabsorbcijas spektroskopijas (RAS) priekšrocība ir tās ķīmisko elementu selektivitātē, jutībā pret zemām elementu koncentrācijām un mērogojamībā līdz nanodaļiņām un pat molekulām [17, 18, 19]. Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra (RASS, angļu valodā apzīmējums – EXAFS (cēlies no *extended x-ray absorption fine structure*)) ļauj noteikt lokālo atomāro struktūru ap absorbējošo atomu, tai skaitā attālumus un vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN).

1.2. Darba mērķis

Šī darba mērķis ir pētīt atomārās struktūras izmaiņas (struktūras relaksāciju), kas rodas, samazinoties daļiņu izmēram līdz nanomērogam. Proti, mēs pētījām struktūras relaksāciju tādos nanokristāliskos savienojumos kā niķeļa oksīds (NiO), kobalta volframāts (CoWO₄), vara volframāts (CuWO₄) un svina sulfīds (PbS), izmantojot rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras (RASS) eksperimentālos datus.

Šajā darbā mēs nesam izstrādāto kompleksās modelēšanas pieeju [20], kas apvieno *ab initio* (no pirmajiem principiem) daudzkārtējās izkliedes RASS aprēķinus [19, 21] ar klasisko molekulāro dinamiku (MD), turpmāk dēvētu par MD-RASS, esam pielāgojuši nanomateriāliem [22, 23]. MD-RASS pieejas priekšrocības ir būtiska modeļa brīvo parametru, kas nepieciešami nanoobjektu struktūras un tās dinamikas aprakstīšanai, skaita samazināšana. Vienīgie parametri, kas ir nepieciešami, ir saistīti ar nanoobjekta ģeometrijas aprakstu un MD simulācijā izmantotie spēka lauka parametri. Visus starpatomu attālumus, leņķus starp saitēm, termiskās un statistiskās nesakārtotības efektus iegūst no MD simulācijām, aprēķinot vidējo pa daudzām momentānajām atomāro pozīciju konfigurācijām.

Mēs pielietojām MD-RASS nanoizmēra NiO paraugiem, un rekonstruējām to strukturālo un dinamisko informāciju līdz pat astotajai niķeļa koordinācijas sfērai, izmantojot Ni K-malas RASS

eksperimentālos spektrus, ņemot vērā defektus, termisko nesakārtotību un nanodaļiņu struktūras relaksāciju [22, 23].

1.3. Darba zinātniskā novitāte

Tradicionālo RASS analīzi ierobežo fotoelektronu vienkārtējās izkliedes tuvinājums [24], kas ļauj noteikt struktūru tikai pirmajai, dažos gadījumos arī otrajai absorbējošā atoma koordinācijas sfērai. Tanī pašā laikā standarta aproksimācijas procedūra, kas ietver daudzkārtējās izkliedes procesus [25, 26], izmanto trīs modeļa parametrus (deģenerācija, garums un VKRN) katram izkliedes ceļam, kas rezultējas milzīgā korelētu parametru skaitā, ātri pārsniedzot maksimāli pieļaujamo neatkarīgo parametru skaitu. Nesen izstrādātā MD-RASS metode [20] pārvar šos ierobežojumus un ļauj izmantot visu informāciju, kas ir apslēpta RASS spektrā, ieskaitot visus fotoelektrona daudzkārtējās izkliedes ieguldījumus. Tāpat jāatzīmē, ka šai metodei ir nepieciešams tikai neliels skaits starpatomu spēka-lauku aprakstošu parametru.

Mēs paplašinājām MD-RASS metodi, lai to varētu pielietot nanomateriāliem. Tas ļauj mums ņemt vērā atomārās struktūras relaksācijas, termiskās nesakārtotības, nanoobjektu izmēra un defektu klātbūtnes efektus. Šī metode ļauj tieši salīdzināt eksperimentālo un modeļa RASS spektrus, ietverot visas absorbējošā atoma koordinācijas sfēras un daudzkārtējās izkliedes efektus. Saskaņa starp eksperimentālo un teorētisko RASS spektru ir izmantojama kā kritērijs spēka lauka modeļa ticamības novērtēšanai.

Šajā darbā ir veikts lokālās atomārās struktūras ap niķeļa atomiem pētījums niķeļa oksīda (NiO) nanokristāliskiem pulveriem un plānajām kārtiņām, izmantojot Ni K-malas RASS, un veikta šo spektru interpretācija, izmantojot MD-RASS metodi [22, 27, 28]. Ir atrasts, ka nanokristāliskā NiO notiek ievērojama struktūras relaksācija, kas izraisa Ni-Ni saišu izplešanos un tuvāko kaimiņu Ni-O saišu saraušanos, kā arī statiskās nesakārtotības pieaugumu, ko parāda vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) dati. Tanī pašā laikā režģa dinamika, kuru arī parāda VKRN, ir tuva gan mikrokristāliskam, gan nanokristāliskam NiO temperatūras diapazonā no 10 līdz 300 K. Ar MD-RASS metodes palīdzību ir parādīts, ka Ni vakances ir atbildīgas par struktūras relaksāciju NiO nanodaļiņu tilpumā [22, 23].

Tika veikta lokālās atomārās struktūras izpēte ap volframa un pārejas metālu atomiem nanokristāliskos volframātos MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$), izmantojot Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes un W L_3 -malas un Me K-malas RASS spektroskopiju. Tika noteikta atomārās struktūras relaksācija nanokristāliskos MeWO_4 salīdzinājumā ar to mikrokristālisko fāzi, kas izpaužas izteiktos un specifiskos WO_6 oktaedru kropļojumos. Nanodaļinās volframa atomi veido stiprākas un īsākas saites ar tuvākajiem četriem skābekļa atomiem, kamēr saites ar diviem pārējiem skābekļa atomiem kļūst vājākas. Ir parādīts, ka relaksāciju ietekmē Me^{2+} atoma tips.

Svina L_3 -malas RASS rezultāti indicē stipru struktūras relaksāciju nanokristāliskā svina sulfīdā (PbS), salīdzinot ar tā mikrokristālisko fāzi. Radiālās sadalījuma funkcijas (RSF) analīze Pb-S un Pb-Pb atomu pāriem atklāja, ka tām nav Gausa forma, kas ir izteikti anharmoniskas Pb-S mijiedarbes indikators. Vidējais Pb-S attālums pirmajā svina koordinācijas sfērā samazinās, bet vidējais Pb-Pb attālums otrajā koordinācijas sfērā pieaug. Šis efekts ir līdzīgs NiO novērotajam.

1.4. Autora ieguldījums

Lielākā darba daļa tika veikta LU Cietvielu fizikas institūtā. Rentgenabsorbcijas spektroskopijas mērījumi tika veikti HASYLAB/DESY (Hamburgā, Vācijā), izmantojot DORIS III sinhrotrona starojumu.

Autors ir piedalījies nanopulveru sagatavošanā, to raksturošanā ar Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektroskopiju un rentgenstaru difrakciju.

Autors ir veicis MD-RASS adaptāciju nanoobjektiem un tās realizāciju datorprogrammas kodā.

Molekulārās dinamikas simulācijas, RASS datu analīzi un RASS spektra modelēšanu (ieskaitot MD-RASS) autors ir veicis, izmantojot Latvijas superklasteru LASC.

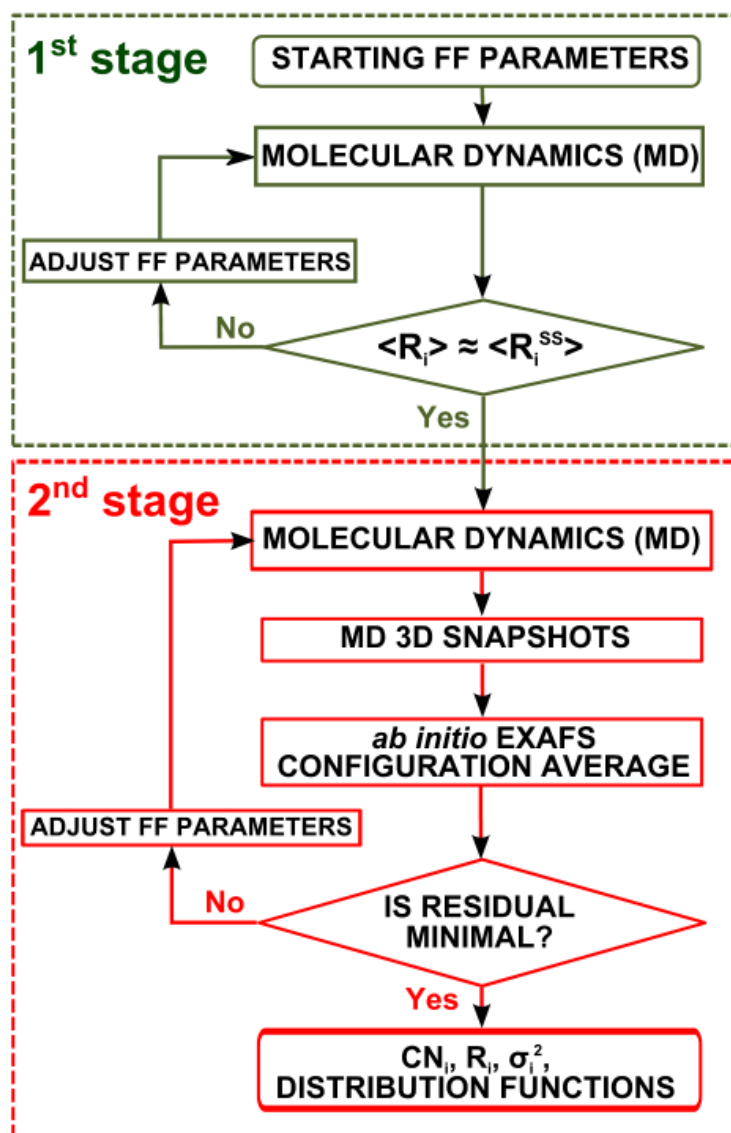
Šī darba rezultāti laika posmā no 2009. līdz 2013.gadam ir prezentēti 8 starptautiskās konferencēs, 4 starptautiskās zinātnieku skolās un apspriesti LU Cietvielu fizikas institūta priekšsaizstāvēšanās seminārā 2013.gada 20.aprīlī. Galvenie rezultāti publicēti 6 SCI publikācijās un 2 SCI publikācijas ir pieņemtas publicēšanai.

2. Rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras datu analīze un modelēšana

Lai izmantotu visu RASS daudzkārtējās izkliedes teorijas spēku, nesen izstrādāta simulācijas metode [20], kurā apvienota klasiskā molekulārā dinamika (MD) ar *ab initio* daudzkārtējās izkliedes RASS aprēķiniem (turpmāk sauktu par MD-RASS). Šī pieeja ļauj rekonstruēt absorbējošā atoma koordinācijas sfēras, kuras satur ne tikai vienkārtējās izkliedes, bet arī daudzkārtējās izkliedes ieguldījumus, tanī pašā laikā ņemot vērā termisko nesakārtotību, struktūras relaksāciju un defektu klātbūtni.

MD-RASS shēma dota attēlā 2.1. Pirmā posma uzdevums ir atrast spēka-lauka (SL) parametrus, kas dod vidējos starpatomu attālumus, saskanīgus ar RASS tradicionālās analīzes rezultātiem. Otrajā posmā nonāk tikai tie nanodaļiņu modeļi, kas saskan ar šiem datiem ar vēlamo precizitāti. Otrā posma mērķis ir, mainot SL parametrus, minimizēt vidējo kvadrātisko novirzi starp modeļa un eksperimenta RASS spektriem.

MD-RASS galvenā priekšrocība ir būtisks modeļa brīvo parametru skaita samazinājums. Vienīgie parametri, kas ir nepieciešami ir tie, kuri ir saistīti ar objekta ģeometriju (izmēru un formu), un spēka-lauka (SL) parametri, kas nepieciešami MD. Visi starpatomu attālumumi, leņķi starp atomu saitēm, termiskās un statistiskās nesakārtotības efekti tiek iegūti no MD, aprēķinot konfigurāciju vidējos lielumus no iegūtajām atomu momentālo koordināšu sērijām (konfigurācijām).



2.1. attēls. MD-RASS aprēķinu shēma [22, 23].

3. Eksperiments

3.1. Paraugu sagatavošana un raksturošana

Nestehiometriskus nanokristāliskus $Ni_{1-x}O$ (nano-NiO) pulverus izgatavojām ar izgulsnēšanas metodi [32], kuras pamatā ir $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ un NaOH ūdens šķīdumu reakcija ar sekojošu nogulšņu izkarsēšanu gaisā pie 250°C.

Nestehiometriskās $Ni_{1-x}O$ nanokristāliskās plānās kārtiņas tika pagatavotas, izmantojot līdzstrāvas magnetronu, izputinot metālisku Ni mērķi uz trīs dažādām pamatnēm (silīcija, stikla un poliimīda). Izputināšanu veica trīs dažādās Ar/O₂ proporcijās: 0/100 (TF1), 50/50 (TF2) un 90/10 (TF3). Šādi iegūtām plānām kārtiņām ir tumši brūna krāsa, kas liecina par niķeļa vakanču klātbūtni [33–36].

Salīdzināšanai izmantojām komerciālu (Aldrich, 99%) mikrokristālisku NiO pulveri (c-NiO), kas bija zaļā krāsā.

Pētījumā izmantojām divus svina sulfīda paraugus: mikrokristālisku (c-PbS) komerciālu pulveri (Aldrich, 99.9%) un nanokristālisku (nano-PbS). Nano-PbS paraugu mums laipni iedeva Dr. Boriss Poļakovs, tas tika sintezēts, izmantojot [37] aprakstīto metodi.

$MeWO_4$ (Me = Co, Cu) nanodaļiņas tika sintezētas, izmantojot izgulsnēšanas metodi [38, 39], reaģējot $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ vai $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ šķīdumam ar $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ šķīdumu istabas temperatūrā (20°C) pie pH=8. Iegūtās nogulsnes, kas bija rentgenstaru difrakcijā redzamas kā amorfas, izmantojām kā nanopulverus. Mikrokristāliskos paraugus ieguvām, nogulsnes izkarsējot gaisā 4-8 stundas pie 800°C.

Paragu kristāliskās struktūras analīzei tika izmantota rentgenstaru difrakcija ar PANalytical, Model XPert ProMPD difraktometru. Tam ir augstas izšķirtspējas vertikāls goniometrs, aprīkots ar gara fokusa avotu PW3373/00 ar Cu anodu, 0.154 nm viļņa garumu un PIXcel plaša dinamiskā diapazona detektoru.

Plāno kārtiņu morfoloģijas noteikšanai izmantoja skenējošais elektronu mikroskopu Carl Zeiss, Model EVO 50 XVP.

Mikro-Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektrus mērījām atpakaļizkliedes ģeometrijā 20°C, izmantojot konfokālo mikroskopu ar spektrometru Nanofinder-S (SOLAR TII, Ltd.). Mērījumus veicām ar Nikon Plan Apo 20× (NA = 0.75) optisko objektīvu, kā ierosmes avotu izmantojot DSSP lāzeru (532 nm, 150 mW). Tika izmantots monohromators ar fokusa garumu 520 mm un ar 1800 līnijām/mm difrakcijas režģi, kura izšķirtspēja ir ap 2.5 cm⁻¹. Gaismas elastīgās izkliedes komponenti filtrēja ar malas filtru (Semrock LP03-532RE). Kā detektoru izmantojām ar Peltjē elementiem dzesējamu CCD kameru (ProScan HS-101H, 1024x58 pikseļi).

3.2. Rentgenabsorbcijas spektroskopija

Rentgenabsorbcijas spektri tika mērīti caurstarošanas režīmā HASYLAB/DESY sinhrotrona C1 līnijā temperatūru diapazonā 6-300 K. Glabāšanas riņķis DORIS III darbojās ar $E = 4.44$ GeV un $I_{\max} = 140$ mA. Rentgenstarojumu monohromatizēja ar Si(111) dubulto kristālu monohromatoru, kas tika izskaņots par 40%. Starojuma intensitāti mērija ar jonizācijas kamerām, kurās tika iepildīts argona un kriptonu gāzu maisījums.

Lai sasniegtu absorbcijas malas lēcieni $\Delta\mu \approx 1$, nepieciešamo vielas daudzumu izgulsnēja uz nitrocelulozes membrānas Millipore filtra, kuru piestiprināja, izmantojot Scotch līmlentu, savukārt plānām kārtiņām izmantoja vienlaikus izputinātu kārtiņu paketi. Atbilstošā metāla etalona foliju izmantojām kā etalonu monohromatora stabilitātes kontrolei.

Lai uzturētu nepieciešamo temperatūru (parasti 10-300 K), tika izmantots Oxford Instruments šķidrā hēlija plūsmas kriostats. Temperatūra tika stabilizēta ar precizitāti ± 0.5 grādi.

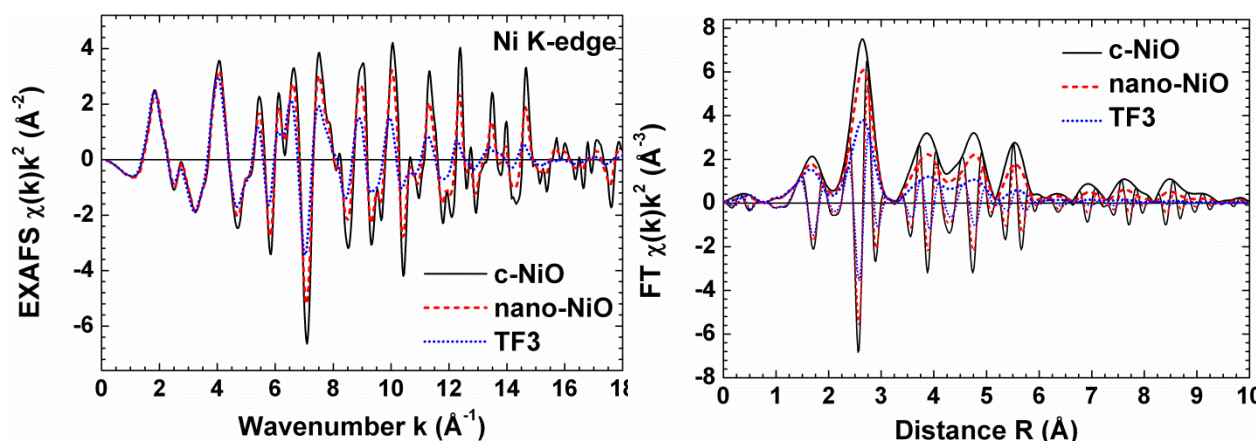
4. Rezultāti un to apspriešana

4.1. Mikrokrīstālisks un nanokrīstālisks NiO

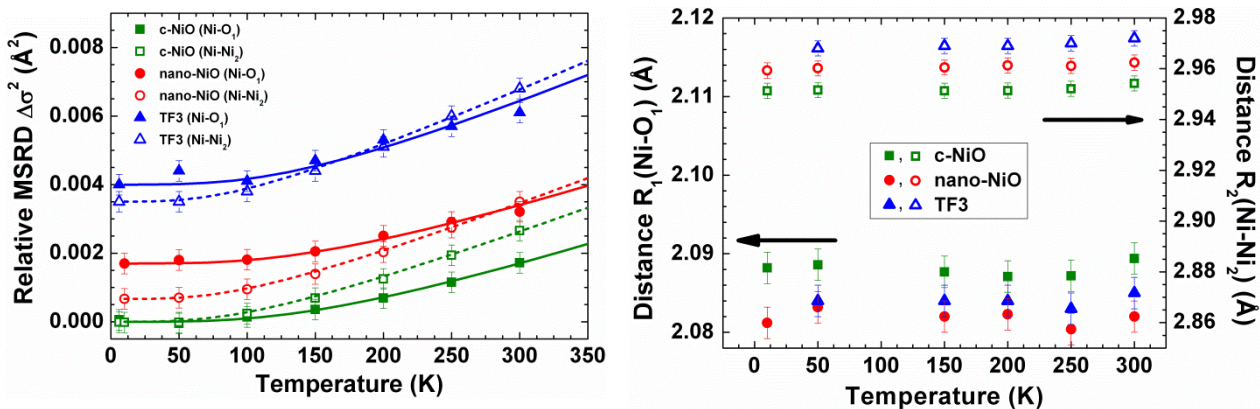
Niķeļa oksīds (NiO) ir antiferromagnētisks materiāls [40] ar fāzu pārejas temperatūru $T_N = 523$ K. NiO ir kubiska NaCl tipa atomārā struktūra (Fm-3m) virs T_N , kura zem T_N magnetostrīcijas dēļ pāriet nedaudz rombohedralā struktūrā (R-3m). NiO ir pazīstams kā p-tipa pusvadītājs ar niķeļa vakancēm [33, 36]. Niķeļa vakances ir noteiktas, izmantojot Rezenforda atpakaļizkliedes [34], mikrogravitometrijas [42], lādiņnesēju Holla mobilitātes [33] pētījumus un *ab initio* aprēķinus [36].

Ar rentgenstaru difrakcijas palīdzību NiO ir atklāta krīstālisks režģa tilpuma palielināšanās, samazinoties daļiņu izmēram [43–46], kas ir saskaņā ar metālu oksīdu kopējo uzvedību [5, 9, 10]. Šo parādību darbos [43, 46] skaidro ar paralēlu virsmas dipolu mijiedarbi, kas kļūst būtiska maziem daļiņu izmēriem un rada negatīvu spiedienu uz šo daļiņu. Nanodaļiņām ar izmēru virs 20-30 nm elementāršūnas tilpums mērījumu kļūdas robežās kļūst vienāds ar tā vērtību makroskopiskam krīstālam [43–46].

Paraugu krīstālisks un fāze tika pārbaudīti ar rentgenstaru difrakciju. Visiem paraugiem ir NiO struktūra (Fm-3m) un citu fāžu klātbūtne netika konstatēta. Izmantojot Šēra metodi un pieņemot, ka nanodaļiņām ir kubiska forma, mēs noteicām nanodaļiņu izmēru: 6.2 ± 1.8 nm (nano-NiO), 6 ± 1 nm (TF3), 12 ± 1 nm (TF2), 17 ± 1 nm (TF1). Šie dati liecina, ka plāno kārtiņu krīstālitu izmērs ir atkarīgs no izputināšanas atmosfēras, t.i., Ar/O₂ attiecības.



4.1. attēls. Zemas temperatūras ($T = 10$ K) Ni K-malas RASS spektri $\chi(k)k^2$ un to Furjē transformācijas (FT) c-NiO, nano-NiO un TF3. Ir redzama signāla amplitūdas samazināšanās, samazinoties daļiņu izmēram, kā arī FT pīķu nelielas nobīdes uz lielākiem attālumiem.

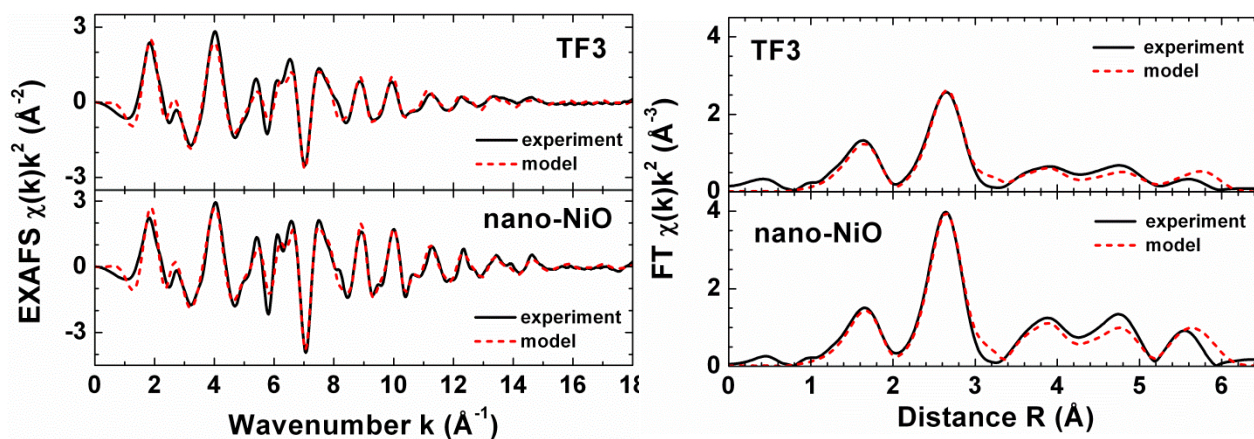


4.2. attēls Kreisajā pusē attēlotas c-NiO, nano-NiO un TF3 vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) niķeļa pirmajai (Ni-O₁) un otrajai (Ni-Ni₂) koordinācijas sfērai ($\Delta\sigma^2(T) = \sigma^2(T) - \sigma^2(c - \text{NiO}, T = 6\text{K})$). Debaja modelis ir iezīmēts ar līniju. Labajā pusē redzamas vidējo starpatomu attālumu temperatūras atkarības niķeļa pirmajā (Ni-O₁, apzīmēti ar aizpildītiem marķieriem) un otrajā (Ni-Ni₂, apzīmēti ar neaizpildītiem marķieriem) koordinācijas sfērā c-NiO (četrstūri), nano-NiO (aplīši) un TF3 (trijstūri).

NiO paraugu zemās temperatūras ($T = 10\text{ K}$) RASS spektri $\chi(k)k^2$ un to Furjē transformācijas (FT) ir atainoti attēlā 4.1. Salīdzinot spektrus ar rentgenstaru difrakcijas (RSD) datiem, redzams, ka, samazinoties daļiņu izmēram, notiek signāla vājināšanās, īpaši pie lielām k vērtībām, un novērojama FT pīķu, sākot ar otro, nobīde uz lielākām attālumu vērtībām, kas liecina par kristāliskā režģa izplešanos.

Iegūtās vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) vērtības atainotas attēlā 4.2. Ir redzams, ka atšķirības abām koordinācijas sfērām starp VKRN nanokristāliskajiem paraugiem un VKRN etalonparaugam c-NiO ir praktiski vienādas visā temperatūras diapazonā. Šī atšķirība ir skaidrs apliecinājums statistiskai struktūras nesakārtotībai nanokristāliskā NiO, kas ir sekas tā atomārās struktūras relaksācijai. Tanī pašā laikā termiskās nesakārtotības ieguldījums visu paraugu attiecīgo koordinācijas sfēru VKRN ir tuvs, kas liecina par to, ka režģa dinamika nanokristāliskā NiO ir tuva c-NiO, un to var labi aprakstīt ar Debaja modeli [47].

Vidējais attālums starp niķeļa atomiem otrajā koordinācijas sfērā $R_2(\text{Ni-Ni}_2)$ nanokristāliskajos paraugos ir lielāks, salīdzinot ar attālumu mikrokristāliskā c-NiO ($\sim 0.008\text{ \AA}$ nanodaļiņām nano-NiO un $\sim 0.015\text{-}0.018\text{ \AA}$ plānajām kārtiņām TF1-TF3) (attēls 4.2). Pretstatā niķeļa atoma otrās koordinācijas sfēras uzvedībai, vidējais pirmās koordinācijas sfēras attālums $R_1(\text{Ni-O}_1)$ visos nanokristāliskajos paraugos ir mazāks, salīdzinot ar atbilstošo attālumu mikrokristāliskā etalonparaugā c-NiO (attēls 4.2). Mēs šo interesanto rezultātu sākotnēji ieguvām NiO nanopulverim istabas temperatūrā [27, 28] un vēlāk to apstiprinājām mērījumos plašā temperatūras diapazonā dažādi pagatavotiem NiO paraugiem [22, 23]. Tas varētu būt rezultāts nevienmērīgai starpatomu relaksācijai, piemēram, uz daļiņas virsmas. Lai to noskaidrotu, veicām RASS spektru analīzi, izmantojot attīstītākas metodes.



4.3. attēls. Nano-NiO un TF3 eksperimentālo (nepārtrauktās līnijas) un ar MD-RASS modelēto Ni K-malas spektru (pārtrauktās līnijas) $\chi(k)k^2$ un to Furjē transformāciju (FT) salīdzinājums. Attēlā parādīts modeļa nanodaļiņas, kas dod labāko sakritību ar eksperimentu, spektrs (nano-NiO: $N = 9$, kas atbilst $L \approx 3.6$ nm, $C_{vac} = 0.4\%$, kas atbilst 12 vakancēm, $Z_{Ni} = +1.976$, $Z_O = -1.968$; TF3: $N = 4$, kas atbilst $L \approx 1.5$ nm, $C_{vac} = 1.6\%$, kas atbilst 4 vakancēm, $Z_{Ni} = +1.925$, $Z_O = -1.895$).

Lai atklātu niķeļa oksīda nanodaļiņu struktūras relaksācijas detaļas, mēs izmantojām nesēn izstrādāto stingrāku pieeju RASS datu analīzei MD-RASS [20, 22, 23, 27, 28].

Kristālisko niķeļa oksīdu modelējām izotermiski-izobāriskā ansamblī (NPT) ar nemainīgu spiedienu un temperatūru, izmantojot superšūnu $6 \times 6 \times 6$ un periodiskus 3D robežnosacījumus [22]. Nanoizmēra niķeļa oksīda daļiņas simulējām [22] kā brīvu daļiņu vakuumā ar $L \times L \times L$ izmēra kubiskiem klasteriem, ievietotiem lielā tukšā kastē, izmantojot kanonisko ansamblī (NVT). Klasterus veidojām no NaCl tipa elementārās šūnas ar 4 niķeļa un 4 skābekļa atomiem (225 telpiskā grupa). Lielākais klasteru izmērs bija $L = 40a_0$, kur a_0 ir c-NiO režģa parametrs.

Mūsu spēka lauka (SL) potenciālā atomu pāru mijiedarbe starp atomiem i un j tika aprakstīta ar Bakingema un Kulona potenciāliem. Bakingema potenciāla parametri A , ρ , C ir ņemti no c-NiO simulācijām [28, 48], izmantojot formālos jonu lādiņus ($Z_{Ni} = +2.0$ un $Z_O = -2.0$); tie labi reproducē kristāla struktūras parametrus un tādas tā īpašības kā elastiskās konstantes un statisko dielektrisko konstanti. Šajā pētījumā mēs izvēlējāmies kā optimizācijas parametru Ni jonu lādiņu Z_{Ni} , bet pārējos Bakingema parametrus atstājām nemainītus. Niķeļa vakances ģenerējām gadījuma veidā, izņemot no modeļa daļiņas ārā Ni atomus, pārļiecinoties par to pēc iespējas viendabīgāku sadalījumu [22]. Tādējādi katru modeļa daļiņu raksturo tās izmērs L un niķeļa vakancu skaits N_{vac} . Skābekļa jonu lādiņu Z_O aprēķinājām no Z_{Ni} tādā veidā, lai saglabātu kopējās sistēmas elektroneitralitāti (lai kopējais lādiņš būtu nulle).

Kā rezultātu ieguvām skaidru kvadrātiskās novirzes minimumu atkarībā no daļiņas izmēra un vakancu koncentrācijas, kas noteica meklēto modeļa nanodaļiņu. Kā redzams attēlā 4.3, modeļa daļiņu spektri dod labu sakritību ar eksperimentālo RASS spektru gan k - gan R -telpā. Niķeļa oksīda nanodaļiņu pulverim (nano-NiO) labāko sakritību deva nanodaļiņas modelis ar izmēru $L = 3.6$ nm un vakancu koncentrāciju $C_{vac} = 0.4\%$. Šī pati procedūra tika atkārtota NiO plānām kārtiņām.

4.2. Mikrokristāliski un nanokristāliski $MeWO_4$

Kristāliskiem $CoWO_4$, $NiWO_4$ un $ZnWO_4$ ir monoklīniska (P2/c) volframīta struktūra, kuru veido izkropļoti WO_6 un MeO_6 oktaedri. Viena tipa oktaedri ir savienoti ar šķautnēm un veido bezgalīgas paralēlas c-asij zig-zag ķēdes [49]. Kristāliskam $CuWO_4$ ir līdzīga struktūra, bet ar zemāku triklīnisku

simetriju (P-1), spēcīga pirmās kārtas Jana-Tellera (PKJT) efekta dēļ, kuru izraisījusi $\text{Cu}^{2+} 3d^9$ elektronu konfigurācija [51].

Šajā darbā ar rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras (RASS), pulveru rentgenstaru difrakcijas (RSD) un mikro-Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektrometrijas palīdzību pētījām ar daļiņu izmēru saistīto struktūras relaksāciju divos volframītos ar atšķirīgu struktūru - CoWO_4 un CuWO_4 -, paplašinot mūsu laboratorijas nesenos NiWO_4 [52] un ZnWO_4 [39, 53, 54] pētījumus un tādējādi ļaujot sīkāk izskaidrot efektus, saistītus ar izmēru, temperatūru un pārejas metāla tipu.

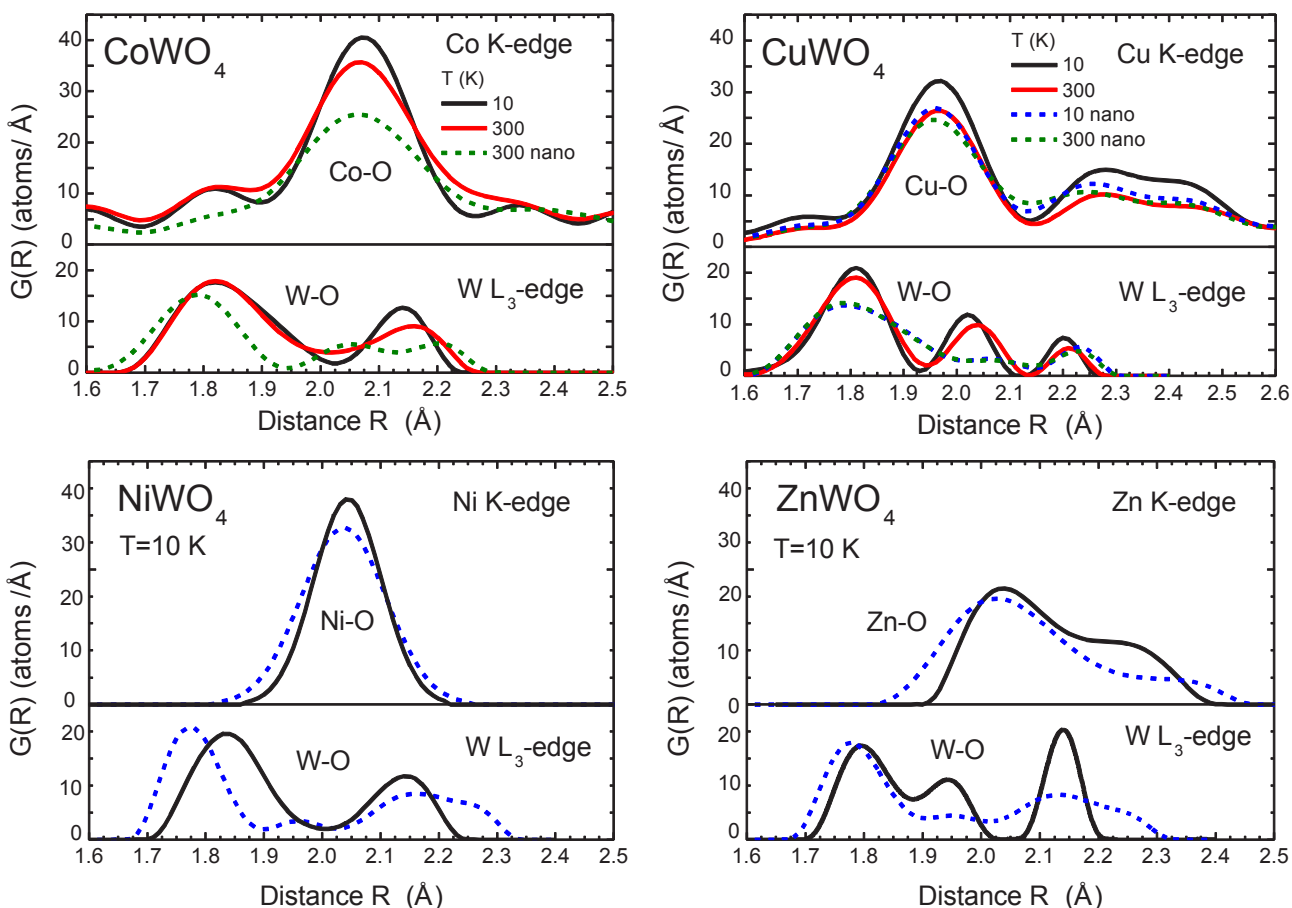
Rentgenstaru difrakcijas (RSD) ainā bez izkarsēšanas pagatavotajiem paraugiem Brega pīķi ir stipri paplašināti, kas ir nanokristāliskas struktūras indikators. Šos pulverus karsējot gaisā 800°C temperatūrā, tie kļūst mikrokristāliski ar volframīta struktūru [53].

Mēs izmantojām rentgenabsorbcijas spektroskopiju, lai analizētu pirmo koordinācijas sfēru, kas satur tikai vienkārtējās izkliedes ieguldījumus; to izfiltrējām no FT, pielietojot apgriezto FT R telpas apgabalam $\approx 0.8\text{-}2.2 \text{ \AA}$. Lai iegūtu strukturālo informāciju, pirmās koordināciju sfēras ieguldījumu RASS spektrā $\chi(k)k^2$ analizējām, izmantojot radiālās sadalījuma funkcijas (RSF) rekonstrukcijas metodi [30, 31]. RSF šajā gadījumā atbilst skābekļa atomu un metāla atomu attālumu sadalījumam metāls-skābeklis oktaedros.

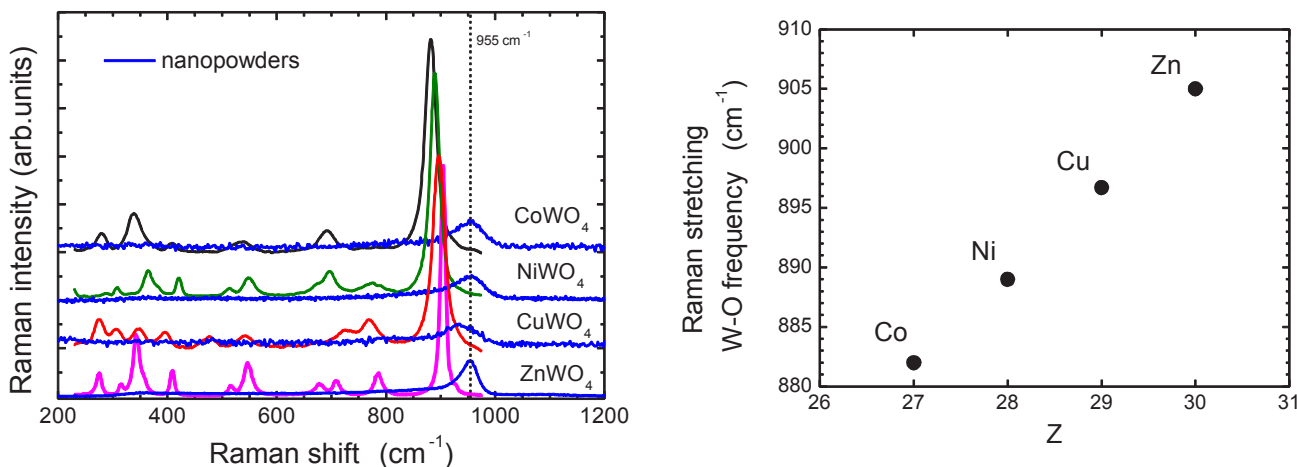
Iegūtās RSF atainotas attēlā 4.4. To salīdzinājums 300K un 10 K temperatūrām CuWO_4 parāda, ka termiskās nesakārtotības efekti izraisa dažu pīķu paplašināšanos un ka tie ir relatīvi mazi, it īpaši nanopulveriem, kuros dominē statiskā nesakārtotība. Abas RSF $G_{W-O}(R)$ un $G_{Me-O}(R)$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) mikrokristāliskajiem volframātiem labi saskan ar datiem no atbilstošās kristalogrāfiskās struktūras. MeO_6 oktaedru seši skābekļa atomi CoWO_4 un NiWO_4 dod vienu plašu RSF pīķi ar centru $\sim 2.08 \text{ \AA}$ ($G_{Co-O}(R)$) un $\sim 2.05 \text{ \AA}$ ($G_{Ni-O}(R)$), bet seši skābekļi WO_6 oktaedrā sadalīti divās grupās ar attiecīgi četriem ($\sim 1.83 \text{ \AA}$) un diviem ($\sim 2.15 \text{ \AA}$) atomiem [55].

Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektroskopija ir laba metode mikrokristālisko volframātu ķīmiskās saites pētījumiem, jo sniedz informāciju par pusi no svārstību modām (attēls 4.5). W-O saites stiepšanās svārstību frekvences pieaugums no 882 cm^{-1} CoWO_4 līdz 905 cm^{-1} ZnWO_4 liecina par volframa-skābekļa saites, kas konkurē ar Me-O saiti, nostiprināšanos [57]. Atzīmēsim, ka W-O īsās saites garums visos četros volframātos ir aptuveni vienāds ($\sim 1.79 \text{ \AA}$) [55, 56].

Nanokristālisko volframātu Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes signāls ir būtiski vājāks (attēls 4.5), vienīgā redzamā josla $\sim 955 \text{ cm}^{-1}$ iepriekš tika attiecināta uz dubulto volframa-skābekļa saiti $\text{W}=\text{O}$ atomiem uz nanodaļiņas virsmas [53]. Šai joslai ir viens pīķis CoWO_4 , NiWO_4 un ZnWO_4 gadījumā, bet CuWO_4 gadījumā tai ir sarežģītāka struktūra, kas liecina par neekvivalentu $\text{W}=\text{O}$ saišu esamību. Labi zināmā sakarība starp W-O saites spēka konstanti (frekvenci) un saites garumu [57] liecina, ka $\text{W}=\text{O}$ saites garums ir $\sim 1.7 \text{ \AA}$.



4.4. attēls. Mikrokristālisku (nepārtrauktās līnijas) un nanokristālisku (pārtrauktās līnijas) MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) rekonstruētās RSF $G(R)$ volframa un pārejas metālu atomu pirmajai koordinācijas sfērai. NiWO_4 un ZnWO_4 dati ir ņemti no [39].



4.5. attēls. Kreisajā pusē redzams Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektrs ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$) mikrokristāliskiem un nanokristāliskiem MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) pulveriem. Galvenās joslas ap 955 cm^{-1} pozīcija nanoizmēra volframātiem atzīmēta ar pārtrauktu vertikālu līniju. Labajā pusē redzama mikrokristālisko MeWO_4 galvenās Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes spektra joslas atkarība no Me atoma tipa (Z ir atoma numurs elementu tabulā).

Īso volframs-skābeklis saišu esamību skaidri parāda $G_{\text{W-O}}(R)$ RSF (attēls 4.4). Vispārīgā gadījumā WO_6 oktaedru kroplējuma cēlonis ir otrās kārtas Jana-Tellera (OKJT) efekts, kura cēlonis ir tukšo W^{6+} 5d orbitāļu mijiedarbe ar O^{2-} aizpildītajām 2p orbitālēm [58]. Papildus WO_6 kroplējumus rada konkurējošā

mijiedarbe starp skābekļiem un pārejas metālu 3d orbitālēm. Tā visvairāk izpaužas CuWO_4 , kurā aksiālo CuO_6 kropļojumu stabilizē pirmās kārtas Jana-Tellera (PKJT) efekts, kura cēlonis ir Cu^{2+} jonu $3d^9$ elektronu konfigurācija [51]. Rezultātā $G_{\text{Cu-O}}(R)$ RSF forma gan mikrokristāliskam, gan nanokristāliskam CuWO_4 ir ļoti tuva, vienīgā starpība ir pīķu paplašināšanās.

CoWO_4 , NiWO_4 un ZnWO_4 saite starp pārejas metālu 3d orbitālēm un skābekļa joniem nav tik stingra, tādēļ to struktūra vieglāk relaksē, dodot vairāk brīvības volframa joniem izveidot sev nepieciešamo kārtību. Tādēļ nanodaļiņās šajā gadījumā volframa joni spēj ciešāk piesaistīt tuvākos četrus skābekļa atomus, pastiprinot WO_6 oktaedra kropļojumus.

4.3. Mikrokristālisks un nanoizmēra PbS

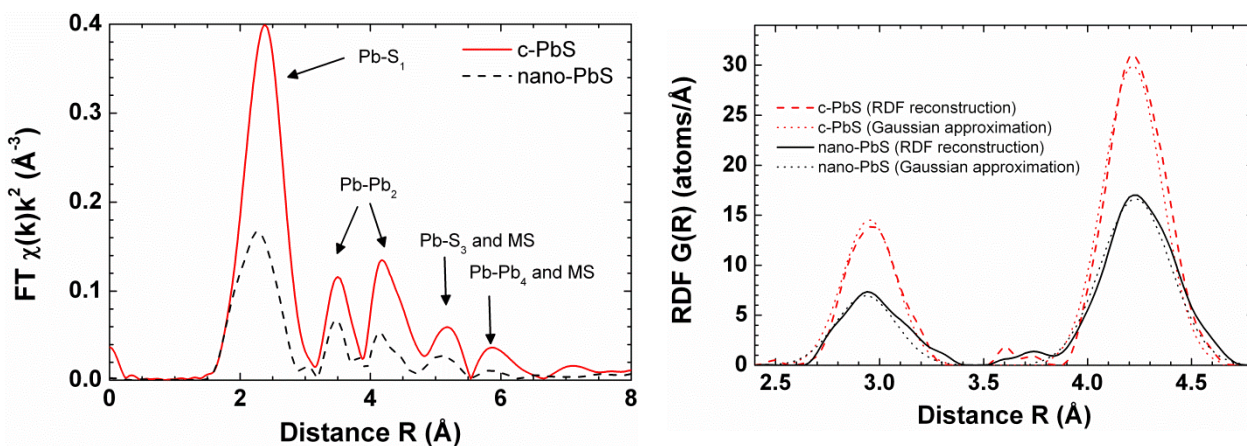
Svina sulfīds (PbS) ir IV-VI pusvadītājs ar kubisku nātrija hlorīda tipa struktūru (Fm-3m telpiskā grupa un režģa parametrs $a_0 = 5.936 \text{ \AA}$ [59]) un samērā šauru aizliegtu zonu ($E_g = 0.42 \text{ eV}$ pie $T = 300 \text{ K}$ [60]), kas ir ļoti piemērota infrasarkanā starojuma detektēšanas pielietojumiem. PbS nanokristālu optiskās īpašības ir stipri atkarīgas no to izmēra un formas, kvantu ierobežojuma efekts izraisa aizliegtās zonas E_g platuma pieaugumu virs 1 eV . Tādējādi nanoizmēra PbS ir daudzsološs materiāls redzamā un infrasarkanā starojuma savākšanai un citiem opto-elektronikas pielietojumiem [61].

Cik zināms, ir veikts salīdzinoši neliels skaits rentgenabsorbcijas spektroskopijas (RAS) svina sulfīda lokālās struktūras pētījumu [62, 63, 64], un nav neviena darba par nanoizmēra PbS pētījumiem. Tādēļ mēs ar Pb L_3 -malas RAS palīdzību veicām mikrokristāliska (c-PbS) un nanokristāliska (nano-PbS) paraugu lokālās struktūras pētījumus ar mērķi novērtēt daļiņu izmēru samazināšanās izraisīto struktūras relaksāciju ap svina atomiem.

Nanokristāliskā PbS optiskās absorbcijas spektrā ir labi novērojams eksitonu pīķis, kas centrēts ap 1.63 eV (760 nm). Ir labi zināma sakarība, kas aizliegtās zonas platumu E_g [65] un eksitonu pīķa pozīciju [66] saista ar daļiņas izmēru. Izmantojot šo sakarību novērtējam, ka PbS nanodaļiņas izmērs ir ap 3 nm .

Eksperimentālajos c-PbS un nano-PbS Pb L_3 -malas RASS spektros pie $T = 300 \text{ K}$ un to Furjē transformācijās ir novērojama struktūras relaksācija nanoizmēra PbS, kas izpaužas kā neliela RASS signālu fāzes nobīde un FT pīķu atrašanās vietas un amplitūdas izmaiņas (attēls 4.6). RASS signāla fāzu nobīde ir labi redzama pie $k > 5 \text{ \AA}^{-1}$ un norāda uz starpatomu attālumu izmaiņām nano-PbS salīdzinājumā ar c-PbS. RASS spektru FT ir skaidri redzami izteikti pīķi (attēls 4.6). Pirmais pīķis ap 2.4 \AA ir visizteiktākais un tā avots ir vienkārtējā izkliede no svina pirmajā koordinācijas sfērā esošajiem sēra atomiem (Pb- S_1). Nākamās koordinācijas sfēras (Pb- Pb_2) signāls ir sašķēlies divos pīķos ar maksimumiem pie 3.5 \AA un 4.2 \AA . Tālākajos FT pīķos ir būtisks daudzkārtējās izkliedes efektu ieguldījums, kas ir sajaukts ar nākamo koordinācijas sfēru (Pb- S_3 , Pb- Pb_4) vienkārtējās izkliedes ieguldījumu. Tādēļ datu analīzi vienkārtējās izkliedes tuvinājumā veicām pirmajām divām svina atoma koordinācijas sfērām.

Rezultāti parāda jūtamu struktūras relaksāciju nano-PbS salīdzinājumā ar c-PbS: attālums starp tuvākajiem kaimiņiem (Pb- S_1) kļūst mazāks par 0.02 \AA , bet attālums starp nākamajiem kaimiņiem (Pb- Pb_2) palielinās par 0.01 \AA (kļūda $\pm 0.001 \text{ \AA}$). Tanī pašā laikā ir novērojams liels vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) pieaugums abām koordinācijas sfērām nano-PbS ($\sigma_{\text{Pb-S}_1}^2 = 0.021 \text{ \AA}^2$ un $\sigma_{\text{Pb-Pb}_2}^2 = 0.028 \text{ \AA}^2$) salīdzinājumā ar c-PbS ($\sigma_{\text{Pb-S}_1}^2 = 0.017 \text{ \AA}^2$ un $\sigma_{\text{Pb-Pb}_2}^2 = 0.020 \text{ \AA}^2$) (kļūda $\pm 0.001 \text{ \AA}^2$).



4.6. attēls. Kreisajā pusē attēlots eksperimentālā Pb L_3 -malas RASS spektra Furjē transformācija (FT) c-PbS (nepārtraukta līnija) un nano-PbS (pārtraukta līnija) pie $T=300\text{K}$. Labajā pusē redzama rekonstruētā c-PbS un nano-PbS radiālā sadalījuma funkcija (RSF), kas iegūta, izmantojot teorētiski aprēķinātās amplitūdas un fāzes. Ar punktēto līniju parādīts rezultāts, iegūts no analīzes Gausa tuvinājumā.

Mēs veicām radiālās sadalījuma funkcijas (RSF) rekonstrukciju, izmantojot tās pašas ar FEFF8 [29] aprēķinātās amplitūdas un fāzes funkcijas, kuras izmantojām standarta procedūrā. Rezultātā, kas atainots attēlā 4.6, ir redzams, ka abām svina koordinācijas sfērām gan c-PbS, gan nano-PbS gadījumos ir izteikti ne-Gausa forma. RSF asimetrijas cēlonis ir svina $6s^2$ elektronu pāris, kas ir atbildīgs par svina jonu lielo polarizējamību un anharmonisko Pb-S starpatomu potenciālu. RSF rekonstrukcijas metode apstiprina struktūras relaksāciju nano-PbS salīdzinājumā ar c-PbS: vidējais Pb-S₁ attālums samazinās, bet vidējais Pb-Pb₂ attālums pieaug. Šis efekts ir līdzīgs efektam metālu oksīdos.

Secinājumi

Šajā disertācijā mēs pielietojām rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras (RASS) metodi un izmantojām kompleksās modelēšanas pieeju, lai pētītu atomu struktūras relaksāciju niķeļa oksīdā (NiO), volframātos (CoWO_4 un CuWO_4) un svina sulfīdā (PbS), kas saistīta ar daļiņu izmēru samazināšanos līdz nanoizmēram.

Mēs esam pielāgojuši nanomateriāliem [22, 23] nesen izstrādāto kompleksās modelēšanas pieeju [20], kas apvieno *ab initio* (no pirmajiem principiem) daudzkārtējās izkliedes RASS aprēķinus [19, 21] ar klasisko molekulāro dinamiku (MD), turpmāk dēvētu par MD-RASS. MD-RASS galvenā priekšrocība ir būtisks modeļa brīvo parametru skaita samazinājums. Vienīgie parametri, kas ir nepieciešami, ir tie, kas ir saistīti ar objekta ģeometriju (izmēru un formu), kā arī spēka-lauka (SL) parametri, kas nepieciešami MD. Visi starpatomu attālumi, leņķi starp atomu saitēm, termiskās un statistiskās nesakārtotības efekti tiek iegūti no MD, aprēķinot atbilstošos vidējos lielumus iegūtajām momentāno atomu koordināšu (atomu konfigurāciju) sērijām.

Šajā darbā mēs pielietojām MD-RASS metodi, lai no eksperimentālā RASS Ni K-malas spektra rekonstruētu nanokristāliskā NiO struktūru, ņemot vērā defektu klātbūtni, termisko nesakārtotību un struktūras relaksāciju [22, 23]. Atradām, ka nanokristāliskā NiO notiek ievērojama struktūras relaksācija, kas izraisa Ni-Ni saišu izplešanos niķeļa atomu otrajā koordinācijas sfērā un tuvāko kaimiņu Ni-O saišu saraušanos, kā arī statistiskās nesakārtotības pieaugumu, ko apliecina vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) dati. Tanī pašā laikā režģa dinamika, kuru arī parāda VKRN, ir tuva gan mikrokristāliskam, gan nanokristāliskam NiO temperatūras diapazonā no 10 līdz 300 K. Ar MD-RASS metodes palīdzību ir parādīts, ka Ni vakances ir atbildīgas par struktūras relaksāciju NiO nanodaļiņu tilpumā [22, 23].

MD-RASS metode, kas ir balstīta uz klasisko MD un diezgan vienkāršiem pāru mijiedarbes potenciāliem, nav pielietojama materiāliem, kuru struktūru stipri ietekmē elektroniskie vai kvantu efekti. Tādēļ nanokristālisko volframātu un svina sulfīdu izpētē mēs pielietojām tradicionālo analīzes metodi.

Tikai veikta lokālās atomārās struktūras ap volframa un pārejas metālu atomiem izpēte nanokristāliskos volframātos MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$) izmantojot Ramana (jeb kombinatīvās) izkliedes un W L_3 -malas un Me K-malas RASS spektroskopiju. Tika noteikta atomārās struktūras relaksācija nanokristāliskos MeWO_4 salīdzinājumā ar to mikrokristālisko fāzi, kas izpaužas izteiktos un specifiskos WO_6 oktaedru kropļojumos. Nanodaļinās volframa atomi veido stiprākas un īsākas saites ar tuvākajiem četriem skābekļa atomiem, kamēr saites ar diviem pārējiem skābekļa atomiem kļūst vājākas. Šie rezultāti ir pretrunā ar vispārīgo sakarību [8], ka nanodaļiņu režģī notiekošās izmaiņas palielina režģa simetriju (izmēru samazināšanās izraisa asimetrijas parametra samazināšanos). Volframātos ir redzams, ka, samazinoties daļiņu izmēram, asimetrijas parametrs (oktaedru kropļojums) pieaug. Ir arī parādīts, ka relaksāciju ietekmē Me^{2+} atoma tips.

Svina L_3 -malas RASS rezultāti indicē stipru struktūras relaksāciju nanokristāliskā svina sulfīdā (PbS) salīdzinājumā ar tā mikrokristālisko fāzi. Radiālās sadalījuma funkcijas (RSF) analīze Pb-S un Pb-Pb atomu pāriem atklāja, ka tām nav Gausa forma, kas ir izteikti anharmoniskas Pb-S mijiedarbes indikators. Vidējais Pb-S attālums pirmajā svina koordinācijas sfērā samazinās, bet vidējais Pb-Pb attālums otrajā koordinācijas sfērā pieaug. Šis efekts ir līdzīgs NiO novērotajam.

Nobeigumā varam teikt, ka esam demonstrējuši to, ka rentgenabsorbcijas spektroskopija ir piemērots rīks nanomateriālu struktūras relaksācijas pētījumiem. Turklāt, apvienojumā ar attīstām modelēšanas metodēm, šī tehnika ļauj noteikt papildu oriģinālu informāciju (piemēram, vakancu koncentrāciju), kas nav pieejama ar tradicionālām datu analīzes metodēm.

Galvenās tēzes

- Mēs esam pielāgojuši nanomateriāliem MD-RASS metodi, kas apvieno klasiskās molekulārās dinamikas simulācijas ar daudzkārtējās izkliedes rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras (RASS) *ab initio* aprēķiniem. Tas ļauj mums ņemt vērā efektus, saistītus ar nanodaļiņu izmēru, atomārās struktūras relaksāciju, termisko nesakārtotību un defektu klātbūtni, izmantojot relatīvi vienkāršu spēka lauka modeli ar nelielu parametru skaitu. Šāda metode ļauj tiešā veidā daudzkārtējās izkliedes formālismā iekļaut nesakārtotības efektus un veikt RASS datu analīzi tālākām koordinācijas sfērām.
- Nanoizmēra NiO (pulveros un plānajās kārtiņās) ir novērota būtiska struktūras relaksācija, kas izpaužas kā Ni-Ni₂ saišu izplešanās un Ni-O₁ saišu saraušanās, kā arī vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (VKRN) pieaugums. Tanī pašā laikā konstatēts, ka režģa dinamika, kuru arī raksturo VKRN, nanoizmēra un mikrokristāliskā NiO ir līdzīga visā temperatūras diapazonā no 10 K līdz 300 K. Izmantojot MD-RASS metodi, tika parādīts, ka galvenais struktūras relaksācijas avots NiO nanodaļiņās ir Ni vakancu klātbūtne.
- Nanoizmēra MeWO₄ (Me = Co, Cu) struktūra relaksē salīdzinājumā ar to mikrokristālisko fāzi, izsaucot lielu un specifisku WO₆ oktaedru kropļojumu. Volframa atomi izveido ciešākas saites ar četriem tuvākajiem skābekļa atomiem, kamēr tālākie divi skābekļa atomi kļūst vājāk saistīti ar volframu. Tāpat ir parādīts, ka struktūras relaksāciju ietekmē Me²⁺ jona tips.

Literatūra

- [1] S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science* **316**, 516 (2007).
- [2] H. J. Wasserman, J. S. Vermaak, *Surf. Sci.* **32**, 168 (1972).
- [3] C. W. Mays, J. S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wisdorf, *Surf. Sci.* **12** 134 (1968).
- [4] J. S. Vermaak, C. W. Mays, D. Kuhlmann-Wisdorf, *Surf. Sci.* **12**, 128 (1968).
- [5] A. Cimino, P. Porta, M. Valigi, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 152 (1966).
- [6] H. Mitani, H. Nagai, M. Fukuhara, *J. Metal. Soc. Jpn.* **41**, 27 (1977).
- [7] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1555 (1989).
- [8] P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, *Phys. Rev. B* **51**, 6135 (1995),
- [9] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3440 (2000).
- [10] M. Fukuhara, *Phys. Lett. A* **313**, 427 (2003).
- [11] G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, *L. Li Appl. Phys. Lett.* **85**, 2059 (2004).
- [12] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.* **104**, 4063 (2004).
- [13] S. C. Ray, J. W. Chiou, W. F. Pong, M.-H. Tsai, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **31**, 91 (2006).
- [14] S. J. L. Billinge, *J. Solid State Chem.* **181**, 1695 (2008).
- [15] A. I. Frenkel, A. Yevick, C. Cooper, R. Vasic, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4**, 23 (2011).
- [16] H. Modrow, *Appl. Spectroscopy Rev.* **39**, 183 (2004).
- [17] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- [18] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, D. Comedi, I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 281 (1999).
- [19] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [20] A. Kuzmin, R. A. Evarestov, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 055401 (2009).
- [21] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).
- [22] A. Anspoks, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, *Phys. Rev. B* **86**, 174114 (2012).
- [23] A. Anspoks, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, *J. Phys.: Conf. Series* **430**, 012027 (2013).
- [24] V. L. Aksenov, M. V. Kovalchuk, A. Yu. Kuzmin, Yu. Purans, S. I. Tyutyunnikov, *Crystallogr. Rep.* **51**, 908 (2006).
- [25] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, Y. Yacoby, *Physica B* **208-209**, 154 (1995).
- [26] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [27] A. Anspoks, A. Kuzmin, A. Kalinko, J. Timoshenko, *Solid State Commun.* **150**, 2270 (2010).
- [28] A. Anspoks, A. Kuzmin, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2604 (2011).
- [29] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [30] A. Kuzmin, *J. Phys. IV (France)* **7**, C2-213 (1997).
- [31] A. Kuzmin, J. Purans, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1959 (2000).
- [32] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [33] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **236**, 27 (1993).
- [34] O. Kohmoto, H. Nakagawa, Y. Isagawa, A. Chayahara, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1629 (2001).
- [35] S. Mrowec, Z. Grzesik, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1651 (2004).
- [36] J. Yu, K. M. Rosso, S. M. Bruemmer, *J. Phys. Chem. C* **116**, 1948 (2012).
- [37] J. Tang, L. Brzozowski, D. A. R. Barkhouse, X. Wang, R. Debnath, R. Wolowiec, E. Palmiano, L. Levina, A. G. Pattantyus-Abraham, D. Jamakosmanovic, E. H. Sargent, *ACS Nano* **4**, 869 (2010).
- [38] G. Huang, Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng. B* **139**, 201 (2007).
- [39] A. Kalinko, A. Kuzmin, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2595 (2011).
- [40] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [41] L. C. Bartel, B. Morosin, *Phys. Rev. B* **3**, 1039 (1971).
- [42] Z. Grzesik, S. Mrowec, *Pol. J. Chem.* **79**, 907 (2005).

- [43] L. Li, L. Chen, R. Qihe, G. Li, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 134102 (2006).
- [44] M. Ghosh, K. Biswas, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **16**, 106 (2006).
- [45] X. G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, C. N. Xu, *Nature Nanotech.* **3**, 724 (2008).
- [46] S. A. Makhlof, M. A. Kassem, M. A. Abdel-Rahim, *J. Mater. Sci.* **44**, 3438 (2009).
- [47] M. Vaccari, P. Fornasini, *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 321 (2006).
- [48] C. A. J. Fisher, *Scr. Mater.* **50**, 1045 (2004).
- [49] A. W. Sleight, *Acta Cryst. B* **28**, 2899 (1972).
- [50] A. D. Walkingshaw, N. A. Spaldin, E. Artacho, *Phys. Rev. B* **70**, 165110 (2004).
- [51] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, A. Segura, J. Gonzalez, F. Rodriguez, F. J. Manjon, S. Ray, P. Rodriguez-Hernández, A. Munoz, Z. Zhu, C. Y. Tu, *Phys. Rev. B* **81**, 224115 (2010).
- [52] A. Kuzmin, J. Purans, R. Kalendarev, D. Pailharey, Y. Mathey, *Electrochim. Acta* **46**, 2233 (2001).
- [53] A. Kalinko, A. Kuzmin, *J. Lumin.* **129**, 1144 (2009).
- [54] A. Kalinko, A. Kotlov, A. Kuzmin, V. Pankratov, A. I. Popov, L. Shirmane, *Centr. Eur. J. Phys.* **9**, 432 (2011).
- [55] J. B. Forsyth, C. Wilkinson, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 3073 (1994).
- [56] D. M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylechko, R. Niewa, T. Vad, V. B. Mikhailik, H. Kraus, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325402 (2009).
- [57] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **67**, 235 (1987).
- [58] M. Kunz, I. Brown, *J. Solid State Chem.* **115**, 395 (1995).
- [59] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. R. C. Kent, *Phys. Rev. B* **80**, 024304 (2009).
- [60] R. B. Schoolar, J. R. Dixon, *Phys. Rev.* **137**, A667 (1965).
- [61] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature Materials* **4**, 138 (2005).
- [62] Z. Wang, B. A. Bunker, *Phys. Rev. B* **46**, 11277 (1992).
- [63] A. Lebedev, I. Sluchinskaya, I. Munro, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 800 (2001).
- [64] Y. Hashimoto, N. Yamaguchi, M. Takaoka, K. Shiota, *Sci. Total Environ.* **409**, 1001 (2011).
- [65] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muyenck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* **3**, 3023 (2009).
- [66] I. Kang, F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1632 (1997).

Autora publikāciju saraksts

Galvenās publikācijas:

1. **A. Anspoks**, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Atomic structure relaxation in nanocrystalline NiO studied by EXAFS spectroscopy: Role of nickel vacancies.** *Physical Review B* **86** (2012) 174114:1-11.
2. **A. Anspoks**, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Local structure relaxation in nanocrystalline Ni_{1-x}O thin films.** *Thin Solid Films* **553** (2014) 58-62.
3. **A. Anspoks**, A. Kuzmin, **Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations.** *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 2604-2610.
4. **A. Anspoks**, A. Kuzmin, A. Kalinko, J. Timoshenko, **Probing NiO nanocrystals by EXAFS spectroscopy.** *Solid State Communications* **150** (2010) 2270-2274.
5. **A. Anspoks**, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Probing vacancies in NiO nanoparticles by EXAFS and molecular dynamics simulations.** *Journal of Physics: Conference Series* **430** (2013) 012027:1-4.
6. A. Kuzmin, **A. Anspoks**, A. Kalinko, J. Timoshenko, **Effect of cobalt doping on the local structure and dynamics of multiferroic MnWO₄ and Mn_{0.7}Co_{0.3}WO₄.** *Journal of Physics: Conference Series* **430** (2013) 012109:1-4.
7. **A. Anspoks**, A. Kalinko, P. Kulis, A. Kuzmin, B. Polyakov, J. Timoshenko, **X-ray absorption spectroscopy study of the local atomic structure in PbS nanocrystals.** *Journal of Physics: Conference Series* (2013), accepted.
8. A. Kuzmin, **A. Anspoks**, A. Kalinko, J. Timoshenko, **Influence of thermal and static disorder on the local atomic structure in CuWO₄.** *Journal of Physics: Conference Series* (2013), accepted.
9. **A. Anspoks**, A. Kalinko, J. Timoshenko, A. Kuzmin, **Local structure relaxation in nanosized tungstates,** *Solid State Communications* **183** (2014) 22-26.

Saistītās publikācijas:

1. A. Kalinko, A. Kuzmin, **A. Anspoks**, J. Timoshenko, R. Kalendarev, **EXAFS study of antiperovskite-type copper nitride.** *Journal of Physics: Conference Series* (2013), accepted.
2. **A. Anspoks**, D. Bocharov, J. Purans, F. Rocca, A. Sarakovskis, V. Trepakov, A. Dejneka, M. Itoh, **Local structure studies of SrTi¹⁶O₃ and SrTi¹⁸O₃.** *Physica Scripta* **89** (2014) 044002.
3. J. Timoshenko, **A. Anspoks**, A. Kalinko, A. Kuzmin, **Analysis of EXAFS data from copper tungstate by reverse Monte Carlo method,** *Physica Scripta* **89** (2014) 044006.
4. A. Kuzmin, **A. Anspoks**, A. Kalinko, J. Timoshenko, R. Kalendarev, **EXAFS spectroscopy and first-principles study of SnWO₄,** *Physica Scripta* **89** (2014) 044005.

Piedalīšanās konferencēs

1. **A. Anspoks**, A. Kuzmin, A. Kalinko, J. Timoshenko, **Probing NiO nanocrystals by EXAFS spectroscopy**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2010, Riga, Latvia.
2. **A. Anspoks**, A. Kuzmins, A. Kalinko, **NiO nanokristālu struktūras relaksācijas pētījumi ar EXAFS**, ISSP 27th Scientific Conference, 2011, Riga, Latvia.
3. **A. Anspoks**, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Structure, morphology and dynamics of Ni_{1-x}O thin films**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2011, Riga, Latvia.
4. **A. Anspoks**, A. Kuzmins, A. Kalinko, **Local structure relaxation and lattice dynamics in polycrystalline and nanocrystalline NiO**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2011, Riga, Latvia.
5. **A. Anspoks**, A. Kuzmins, A. Kalinko, **Nanokristālu struktūras pētījumi ar EXAFS**, ISSP 28th Scientific Conference, 2012, Riga, Latvia.
6. **A. Anspoks**, A. Kalinko, P. Kulis, A. Kuzmin, B. Polakov, J. Timoshenko, **X-ray absorption spectroscopy of the local atomic structure in PbS quantum dots**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2012, Riga, Latvia.
7. **A. Anspoks**, A. Kalinko, A. Kuzmin, J. Timoshenko, **X-ray absorption spectroscopy of local structure and lattice dynamics in multiferroic MnWO₄ and Mn_{1-c}Co_cWO₄**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2012, Riga, Latvia.
8. **A. Anspoks**, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Probing vacancies in NiO nanoparticles by EXAFS and molecular dynamics simulations**, The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15), 2012, Beijing, China.
9. **A. Anspoks**, D. Bocarovs, J. Purans, F. Rocca, V. Trepakov, **Local structure analysis of SrTiO₃ and SrTi¹⁸O₃ by x-ray absorption spectroscopy**, ISSP 29th Scientific Conference, 2012, Riga, Latvia.
10. **A. Anspoks**, D. Bocarovs, J. Purans, F. Rocca, A. Sarakovskis, V. Trepakov, **Xray absorption spectroscopy and second harmonic generation analysis of SrTi¹⁸O₃**, ISSP 29th Scientific Conference, 2012, Riga, Latvia.
11. **A. Anspoks**, A. Kalinko, A. Kuzmin, J. Timoshenko, **Local structure studies of SrTiO₃ and SrTi¹⁸O₃**, International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2013, Tartu, Estonia.
12. **A. Anspoks**, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Local structure relaxation in nanocrystalline NiO thin films**, European Materials Research Society (E-MRS) 2013 Spring Meeting, Strasbourg, France.

Piedalīšanās zinātnieku skolās ar stenda referātiem

1. **A. Anspoks**, R. Kalendarev, A. Kuzmin, **Structure, morphology and dynamics of Ni_{1-x}O thin films**, X. Research Course on New X-ray Sciences "Ultrafast X-ray science", March 28-31, 2011, Hamburg, Germany.
2. **A. Anspoks**, A. Kuzmins, A. Kalinko, **Local structure relaxation and lattice dynamics in polycrystalline and nanocrystalline NiO**, PSI Summer School 2011 - Phase Transitions, August 14-22, 2011, Zug, Switzerland.
3. **A. Anspoks**, A. Kalinko, A. Kuzmin, J. Timoshenko, **Local structure and lattice dynamics in multiferroic MnWO₄ and Mn_{1-c}Co_cWO₄**, 5th European School on Multiferroics (ESMF 5), January 29 - February 3, 2012, Monte Verita, Switzerland.
4. **A. Anspoks**, A. Kalinko, P. Kulis, A. Kuzmin, B. Polakov, J. Timoshenko, **EXAFS spectroscopy of the local environment in PbS quantum dots**, First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science (BSANS-2012), October 1-4, 2012, Riga, Latvia.

Pateicības

Esmu pateicīgs savam darba vadītājam Dr. Aleksejam Kuzminam, kurš man palīdzēja visā manas doktorantūras laikā un radīja lielisku atmosfēru mūsu zinātniskajam darbam. Es gribu pateikties Dr. Jurim Purānam par vērtīgām diskusijām un padomiem visā pētniecības gaitā un īpaši par radošo un optimisma pilno atmosfēru kāda ir EXAFS spektroskopijas laboratorijā.

Gribu pateikties visai savai ģimenei, īpaši manai sievai Ilzei par atbalstu laikā, kad atgriezos pie zinātnes.

Izsaku savu pateicību Dr. Andrim Šternbergam par to, ka atkal uzaicināja mani uz LU Cietvielu fizikas institūtu.