

Spis treści

Wstęp	11
1. Terminologia, zakres prac badawczych i analizy danych literaturowych	15
1.1. Kryształy i nanokryształy	15
1.2. U granic krystalografii	22
1.2.1. Granica fizyczna	23
1.2.2. Podejście techniczne	26
1.3. Budowa „makroskopowa” nanokryształu	29
1.4. Parametry proszkowej próbki nanokrystalicznej	35
1.5. Ograniczenia stosowane w pracy	44
2. Podstawy fizyczne i aspekty metodologiczne dyfrakcyjnego badania nanokryształów	47
2.1. Wprowadzenie	47
2.2. Dyfraktogram proszkowy nanokryształu	53
2.2.1. Źródła poszerzenia linii dyfrakcyjnej	56
2.2.2. Poszerzenie linii dyfrakcyjnej pochodzące od aparatury (tzw. poszerzenie aparaturowe, b)	66
2.2.3. Poszerzenie linii dyfrakcyjnej pochodzące od próbki (tzw. poszerzenie fizyczne/strukturalne, β)	72
2.2.4. Granice stosowalności metod – graniczne wielkości ziaren i sens pomiarów	77
2.2.5. Analiza profilu dyfrakcyjnego	81
2.3. Metody wyznaczania wielkości kryształitów	93
3. Metody szacowania wielkości kryształitów	105
3.1. Metody szerokościowe (bazują na założonych kształtach profili, np. Gaussa i Cauchy’ego)	105
3.1.1. Wzór Scherrera z 1918/1920 r.	106
3.1.2. Metoda Stokesa i Wilsona z 1942 r.	119
3.1.3. Metoda Wooda-Guiniera z 1948 r.	120
3.1.4. Metoda Halla z 1949 r.	121

3.1.5. Metoda Williamsona-Halla z 1953 r.	122
3.1.6. Metoda Schoeninga z 1965 r.	133
3.1.7. Metoda Haldera-Wagnera z 1966 r. (size-strain plot, SSP)	134
3.1.8. Metody Voigta (Langforda) i podwójnego Voigta z 1980 r.	138
3.1.9. Metoda de Keijsera z 1982 r.	139
3.1.10. Metoda FW1/4/5M Pielaszka z 2002 r.	139
3.2. Metody wariancyjne	140
3.2.1. Metoda Tournariego z 1956 r.	143
3.2.2. Metoda Aqua z 1966 r.	144
3.2.3. Metoda Sánchez-Bajo z 1997 r.	145
3.2.4. Modyfikacja Gromy z 1998 r.	147
3.2.5. Metoda Stephensa z 1999 r.	147
3.2.6. Modyfikacja Borbely'ego-Gromy z 2001 r.	147
3.2.7. Modyfikacje Harbbiego z 2015 r.	148
3.3. Metody fourierowskie	149
3.3.1. Metoda Smitha z 1934 r.	154
3.3.2. Metoda Shulla z 1946 r.	155
3.3.3. Metoda Stokesa z 1948 r.	155
3.3.4. Metoda Warrena-Averbacha (Bertaut-Averbacha-Warrena) z 1949/50 r.	155
3.3.5. Metoda Maire-Méringa z 1958 r.	156
3.3.6. Metoda Wilkensa z 1970 r.	156
3.3.7. Metoda Smitha z 1976 r.	157
3.3.8. Metoda Enzo z 1988 r.	157
3.3.9. Metoda Selivanova-Smysłowa z 1991 r.	158
3.3.10. Metoda alternatywna van Berkuma z 1994 r.	158
3.3.11. Modyfikacja Ungara z 1996 r.	158
3.3.12. Metoda Krilla-Birringera z 1998 r.	159
3.3.13. Metoda Marinkovica z 2001 r.	159
3.3.14. Metoda Scardiego-Leoniego z 2001 r.	160
3.4. Metody dopasowania funkcji	160
3.4.1. Metoda Yorka z 1997 r.	160
3.4.2. Metoda WPFC z 2001 r.	161
3.4.3. Program „Fityk” z 2004 r.	161
3.4.4. Metoda Sánchez-Bajo z 2006 r.	161
3.4.5. Metoda Popy z 2010 r.	162
3.5. Metody mieszane	162
3.5.1. Program XRLINE z 1990 r.	162
3.5.2. Metoda Balzara z lat 1993–1996	163
3.5.3. Metoda Nattera z 1996 r.	163
3.5.4. Metoda Aldea'ego z 1999 r.	164
3.5.5. Metoda maksimum entropii, MaxEnt, (Armstronga) z 1999 r.	164

3.5.6. Metoda Ungara z 2000 r.	165
3.5.7. Metoda Sánchez-Bajo z 2006 r.	165
3.6. Metody pełnozakresowe	166
3.6.1. Metoda Rietvelda z lat 1966–1969	169
3.6.2. Metoda WPPF (Le Baila) z 1985 r.	171
3.6.3. Program RIETAN (RIETveld ANalysis) z 1985 r.	171
3.6.4. Metoda FullProf z programu WinPLOTR z 1989 r.	171
3.6.5. Program TOPAS z 1992 r.	172
3.6.6. Metoda z programu BREADTH z 1995 r.	173
3.6.7. Program MAUD (Material Analysis Using Diffraction) z 1997 r.	173
3.6.8. Metoda Idy i Kimury z 1999 r.	174
3.6.9. Program MarqX z 2000 r.	174
3.6.10. Symulacje Debye'a (metoda RDF, DFA) z 2000 r.	174
3.6.11. Metody MWP z 2001 r. i CMWP z 2004 r.	177
3.6.12. Inne metody komputerowe	178
3.6.13. IndexCub z 2019 r.	178
3.7. Mikroskopia elektronowa	178
3.8. Porównanie metod	179
3.9. Źródła niepewności wyników	190
3.10. Praktyczne rady dla użytkowników	197
3.11. Określanie struktury nanoziaren	199
4. Rozmiarowe przemiany fazowe – pojęcie i klasyfikacja	201
4.1. Krystalografia przemian fazowych	201
4.2. Przemiany fazowe indukowane wielkością kryształitów	207
4.3. Parametry „robocze”	210
4.3.1. Nowy parametr – temperatura wygrzewania	210
4.3.2. Nowy parametr – czas wygrzewania próbek	212
4.3.3. Nowy parametr – czas mielenia	213
4.4. Diagramy fazowe „wielkość ziarna – temperatura przemiany”	214
5. Baza danych	219
6. Diagram wyspowy	255
6.1. Konstrukcja diagramu	256
6.2. Wyspowy diagram fazowy	257
6.3. Diagram fazowy $Y_2Si_2O_7$	260
7. Przemiany pod ciśnieniem	263
7.1. Baza przemian	263
7.2. Anomalna ściśliwość objętościowa	282

8. Rozmiarowe przemiany fazowe – badania własne	291
Bibliografia	319
Podsumowanie	341
Summary	345