



2. M. Gelfi, E. Bontempi, R. Roberti, L.E. Depero, *Acta Mat.*, **52**, (2004), 583.
3. N. V. Y. Scarlett, M. R. Rowles, K. S. Wallwork, I. C. Madsen, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, (2011), 60-64.
4. J. Šmilauerová, J. Pospíšil, *J. Cryst. Growth*, (2013), submitted.
5. V. Holý, J. Šmilauerová, J. Stráský, J. Pospíšil, M. Janeček, *Mat. Struct. Chem. Bio. Phys. Tech.*, **20**, (2013), a contribution in these proceedings.

*This work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project no. P108/11/1539) and within the Charles University Research Center "Physics of Condensed Matter and Functional Materials" (no. UNCE 204023/2012).*

**L15**

## SAXS PORTFOLIO @ RIGAKU

Peter Oberta

*Rigaku Innovative Technologies Europe, Novodvorská 994, Praha 4, CZ – 142 21, Czech Republic*

Rigaku Corporation is the world largest X-ray instrument dedicated company. With more the 1400 employees worldwide, it is the world leading innovation company specified on X-ray scientific and industrial instrumentation. Covering a broad range of instrumentation from XRD, XRF, SAXS, X-ray sources (micro sources and rotating anodes) to small molecule instrumentation.

The SAXS portfolio from Rigaku contains XRD instrumentation which can be extended to SAXS experiments like the Ultima IV and the SmartLab system to specialized SAXS instrumentation like the NanoMax, NanoMax IQ and the S – MAX 3000.

In collaboration with the user community, Rigaku introduced several instrumental options unique in the SAXS market. The S – Max 3000 is the only SAXS instrument offering two sample chambers (WAXS and SAXS simultaneously), an 80 mm sample chamber offset for  $q$  – value extension ( $0.00464 \text{ \AA}^{-1} - 4.85 \text{ \AA}^{-1}$ ) and a patented 2D Kratky block for beam divergence reduction and flux adjustment. In combination with the Rigaku strongest laboratory source (FR-E rotating anode), delivering almost a bending magnet flux, the user can investigate all of sample types.

## Session IV-a, Wednesday - afternoon, September 11

**L16**

### Particle size and microstress estimation from the profiles of diffraction lines

#### URČOVÁNÍ VELIKOSTI KRYSTALITŮ A MIKRONAPĚTÍ Z PROFILŮ DIFRAKČNÍCH LINIÍ

M. Čerňanský

*Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika  
cernan@fzu.cz*

Většina materiálů, zejména strojírenských a stavebních, má polykrystalickou strukturu. To znamená, že se jedná o více nebo méně dokonalé malé krystaly - krystalické částice, které tvoří kompaktní těleso. Velikost a míra dokonalosti těchto částic má velký vliv na mechanické, magnetické a jiné fyzikální i technologické vlastnosti polykrystalických materiálů, které jsou důležité pro jejich výrobu a využití.

Velikost krystalických částic lze určit z profilu difrakčních linií, zejména z jejich šířky. Profil je tím užší, čím více je difraktujících rovin podobně, jako ve fyzikální optice viditelného světla je šířka spektrální linie tím užší, čím více je vrypů na mřížce, resp. čím více vrypů tvoří mřížku. Přesněji řečeno, z šířky difrakčních profilů určujeme velikost oblasti koherentního rozptylu ve směru

kolmém na difraktující roviny. Obvykle je menší než velikost zrna určena metalograficky.

K naměřené šířce difrakčního profilu přispívají experimentální efekty od nenulových rozměrů zdroje primárního záření a od nenulové hloubky vnikání primárního záření do vzorku, který je rovinný a neleží tedy celý na fokusační kružnici, dále od nenulové axiální divergence, od nenulové šířky clony detektoru a od nenulové šířky spektrálního intervalu primárního záření, jakož i od nedokonalého seřízení difraktometru. Vliv těchto faktorů popisuje přístrojová funkce  $g$ , která zkresluje skutečný fyzikální profil  $f$ , který je způsoben jenom velikostí částic, mikrodeformacemi a případně dalšími fyzikálními vlivy. Měřený profil  $h$  je pak konvolucí profilů  $g$  a  $f$ . Přístrojová funkce  $g$  se obvykle zjišťuje měřením na vhodném vzorku,



standardu, nebo výpočtem. Některou z dekonvolučních metod pak lze určit fyzikální profil  $f$ .

Navíc jsou difrakční profily rozšířeny přítomností poruch krystalické mřížky, zejména mikro- deformacemi, vrstevnatými chybami, nehomogenitou chemického složení apod. Zejména mikrodeformace jsou důsledkem samotné polykrystalické struktury, ale mohou být způsobeny řadou dalších faktorů. Velmi důležitá je proto separace příčin rozšíření difrakčních profilů, resp. kvantitativní stanovení, jak velkou část fyzikálního rozšíření způsobuje velikost krystalických částic a jaký podíl mají mikrodeformace, případně další poruchy krystalické mřížky. Obecně je postup separace příčin rozšíření difrakčních linií založen na skutečnosti, že efekt velikosti částic na rozšíření linií nezáleží na řádu reflexe, zatímco efekt mikrodeformací ano. Je tedy nutné zjistit šířky několika difrakčních linií, v principu nejméně dvou.

Williamsonův-Hallův graf je přímka proložena body o pravoúhlých souřadnicích  $x = \sin \theta$ ,  $y = (\cos \theta) / a$ , kde  $\theta$  je difrakční úhel,  $a$  je vlnová délka a  $\Delta 2\theta$  je pološířka nebo integrální šířka difrakční linie. Průsečík této přímky s osou  $y$  udává hodnotu velikosti částic a její směrnice velikost mikrodeformací. V tomto konkrétním tvaru souřadnic  $x$ ,  $y$  se předpokládá, že difrakční profily mají Cauchyův tvar. Pokud šířku difrakčních profilů vyjadřujeme pomocí variance  $W = W(2\theta)$  v konečných mezích  $2\theta = (2\theta_1, 2\theta_2)$ , je grafem závislosti na  $2\theta$  opět přímka, jejíž průsečík s osou  $y$  určuje velikost krystalických částic a směrnice velikost mikrodeformací. Zde není nutný předpoklad o tvaru difrakčních profilů.

Warrenova-Averbachova metoda využívá Fourierovy koeficienty, které popisují celý průběh difrakčních profilů. Nejsou tedy nutné předpoklady o jejich matematickém tvaru. Navíc jedna z dekonvolučních metod – metoda inverzní filtrace (Stokesova) – udává přímo Fourierovy koeficienty fyzikálního profilu  $f$  jako podíl Fourierových koeficientů profilu měřeného  $h$  a přístrojové funkce  $g$ , t. j. Warrenova-Averbachova metoda dále předpokládá, že jak velikost částic, tak mikrodeformace mají své vlastní difrakční profily  $f^p$  a  $f^d$  a že fyzikální profil  $f$  je jejich konvolucí. V důsledku toho, je každý Fourierův koeficient  $A(n)$  fyzikálního profilu  $f$  součinem příslušných Fourierových koeficientů profilů od velikosti částic a od mikrodeformací. Z hodnot logaritmů  $A(n)$ , odpovídajících různým řádům reflexe  $l$ , získáme extrapolaci pro  $l$  jdoucí k nule, hodnoty logaritmů velikostních koeficientů  $A(n)$ . Ze známého součinu hned máme hodnoty deformačních koeficientů a tím také velikost mikrodeformací.

Někdy je nutné provést separaci příčin rozšíření jen z jedné difrakční linie, např. proto, že další linie nejsou

měřitelné. V těchto případech je nutné použít některou z tzv. metod jedné linie. Z nich se často používá metoda tvarového faktoru (metoda Voigtovy funkce), která předpokládá, že malá velikost částic vede ke Cauchyho profilu a mikrodeformace k profilu Gaussovu. Konvoluce těchto profilů je Voigtova funkce a její integrální šířku lze rozložit na části odpovídající Cauchyho a Gaussově složce pomocí tvarového faktoru linie. Ten je definován jako podíl pološířky a integrální šířky.

Další skupina metod jedné linie je založena na různých aproximacích posloupnosti Fourierových koeficientů fyzikálního profilu difrakční linie. Často se zmíněná posloupnost aproximuje parabolou, nebo se parabolou aproximuje posloupnost logaritmů Fourierových koeficientů fyzikálního profilu  $f$ . Metody momentové využívají varianci, tj. druhý centrální moment, nebo současně s ním i pojem čtvrtého centrálního momentu.

Z novějších metod je nutné zmínit modifikovaný Williamsonův-Hallův graf a modifikovanou Warrenovu-Averbachovu metodu. Jejich výchozím předpokladem je, že hlavní příčinou deformačního rozšíření difrakčních profilů jsou dislokace. Viditelnost dislokací v difrakčních experimentech charakterizuje faktor kontrastu dislokací, jehož hodnoty lze vypočítat a změnit škálování osy nezávislé proměnné ve Williamsonově-Hallově grafu, resp. v základním grafu Warrenovy-Averbachovy metody. V důsledku toho šířky difrakčních linií, resp. jejich Fourierovy koeficienty se stanou monotónními funkcemi velikosti difrakčního vektoru, nebo její druhé mocniny, jak očekáváme.

V alternativní metodě van Berkuma a spolupracovníků se na rozdíl od klasické Warrenovy-Averbachovy metody předpokládá, že pro malé hodnoty Fourierovy délky  $L$  ( $L$  udává vzdálenost ve směru kolmém na difrakující roviny) jsou gradienty deformací v krystalitech malé, takže statistická rozložení velikosti deformací,  $p(L)$ , jsou nezávislá na  $L$ . V metodě středního deformačního pole se fyzikální profil nerozkládá na komponenty od velikosti částic a od mikrodeformací, ale parametrický popis deformačního pole od defektů krystalické mřížky (dislokace, inkluze, atd) umožňuje vypočítat odpovídající difrakční profil a porovnat jej s experimentálním profilem. Toto porovnání umožňuje stanovit parametry modelu – vzdálenost mezi defekty, rozlohu defektů a střední kvadratickou deformaci. Tím se tato poslední metoda podobá fitovacím postupům, jako je Rietveldova metoda, nebo WPPF-Whole Powder Pattern Fitting apod.

L17

**STUDY OF MORPHOLOGY AND CRYSTALLINE SIZE OF POWDER MATERIALS****P. Roupcová<sup>1,2</sup>, Schneeweiss<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Technická 10,  
616 00 Brno, Czech Republic*<sup>2</sup>*Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of Czech Republic v.v.i., Žitkova 22,  
616 62 Brno, Czech Republic.  
roupcova@ipm.cz*

The superparamagnetism is one of material properties strongly depended on crystalline size [1]. The grains of magnetic material are occupied of several magnetic domains, regions with uniform magnetization. The structure of magnetic domains is responsible for the magnetic behavior of ferromagnetic materials. Magnetic domains are separated by domain walls. Grain boundaries as well as particle surface become the domain walls in magnetic material. The grains in materials with the extremely small crystals or particles (nanomaterials) are occupied by single domain and lost its ferromagnetic properties and become superparamagnetic. Even thermal fluctuation cause random magnetization of this material.

Common techniques of characterization nanomaterials (nanoparticles) are electron microscopy (TEM), atomic force microscopy, and X-ray diffraction etc. Each of this method determined the particle size, shape, morphology by different way. The information about the shape and size of macromolecules, characteristic distances of partially ordered materials, pore sizes are possibly obtained from small angle X-ray scattering method (SAXS) and ultra small angle X-ray scattering (USAXS).

The SAXS analysis was used in comparison with common technique as well as magnetic measurement from determination of crystalline size (particle size) of various nanocrystalline materials: 1. Commercial ferrihydrite without nanosized particles. 2. Commercial nanocrystalline magnetite with particle size 50 nm, which is guaranteed by producer. 3. Ferrihydrite and iron (II-III) oxide self prepared.

The both commercial samples are magnetic and by mean TEM study are described like big well rounded particles. The synthesized samples are determined like non-magnetic and TEM shows the cluster of smaller objects like nanosized particles and particles embedded in amorphous matrix. The commercial ferrihydrite was out of range of SAXS measurement and magnetite contains 100 nm particles. The size of synthesized samples 5 nm (ferrihydrite) and 2 nm (iron (II-III) oxide) determined by SAXS. Those results are different from the results obtained from TEM and XRD.

1. Wikipedia source, in *Superparamagnetism: Introduction, Effect of a Magnetic Field, Applications, and More*, edited by Alez Gaby (USA), 2013, pp. 33-50.

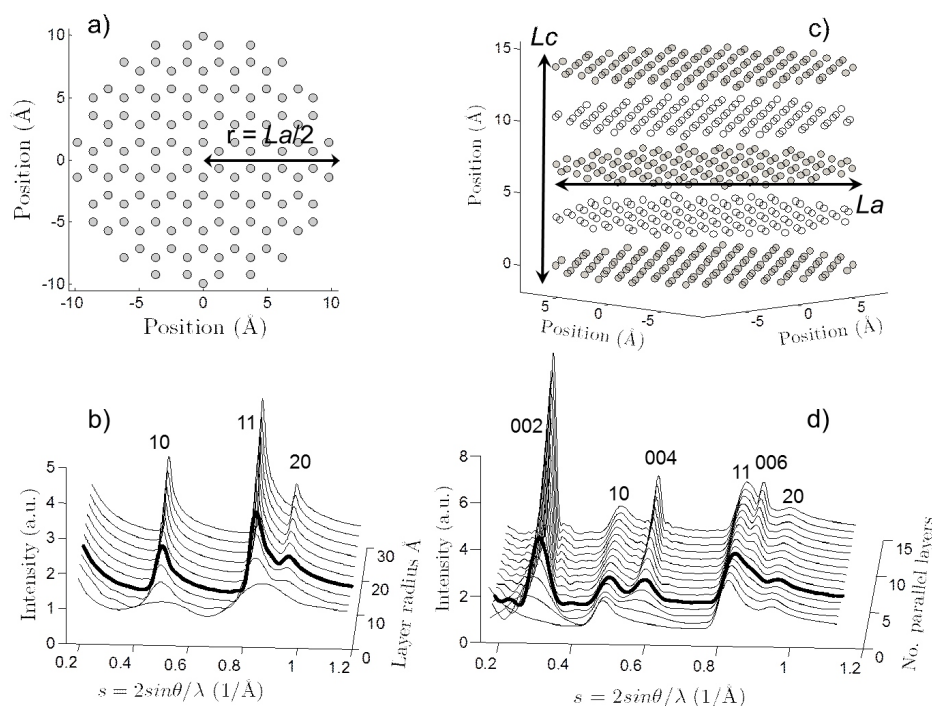
L18

**MICROSTRUCTURE OF TURBOSTRATIC CARBON STUDIED BY X-RAY SCATTERING****M. Dopita<sup>1</sup>, A. Salomon<sup>1</sup>, M. Emmel<sup>2</sup>, Ch. G. Aneziris<sup>2</sup> and D. Rafaja<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Institute of Materials Science, Technical University of Freiberg, Gustav-Zeuner-Straße 5,  
Freiberg, D09599, Germany*<sup>2</sup>*Institute of Ceramics, Glass and Construction Materials, Technical University of Freiberg, Agricolastraße 17,  
Freiberg, D09599, Germany  
dopita@gmail.com*

The carbon phases, high melting coal-tar resins or pitches and carbon blacks are an important components of the carbon bonded refractories. Since other constituents of these refractories, i.e. refractory oxides and graphite, exhibit exceptional thermal stability, the microstructure of the carbon binder phases changes at elevated temperatures. This is one of the main reasons for the degradation of the materials properties, because they depend strongly on the microstructure of carbon binder phases.

From the structural point of view, the high melting coal-tar resins or pitches and carbon blacks are turbostratic structures, where the graphite layers are arranged parallel to each other however with random orientations around the

normal to the layers. Such structural disorder leads to the formation of pronounced  $00l$  peaks coming from the scattering on mutually disoriented parallel layer groups and asymmetrical  $hk$  bands originating from the scattering on individual layers, in the diffraction pattern. Mutually random orientations of individual graphitic layers, as well as other defects creating turbostratic structure as are random fluctuations in the parallel layer spacings, random lateral translations of graphitic layers and curvatures of individual graphite layers, prevent the formation of distinct diffraction lines with the general indices  $hkl$ . From measured diffraction  $00l$  and  $hk$  profiles one can estimate the mean cluster dimensions  $L_c$  and  $L_a$  (average number of disori-



**Figure 1.** Single carbon layer of radius 10 Å (a). Calculated X-ray scattering patterns from the 2-dim carbon layers of different radius (b); thick curve corresponds to the scattering from layer shown in Fig 1a. Parallel layers cluster of dimensions  $L_a$  and  $L_c$  (c). Calculated X-ray scattering patterns from parallel layers groups with  $L_a = 10$  Å; number of parallel layers varied between 1 and 15 (d). Thick curve corresponds to the scattering from parallel layers group shown in Fig 1c.

ented graphite layers and its mean distance and average lateral size of individual layers) as well as the disorientation degree of individual parallel layers.

Simulations of scattered intensity distributions from two and three dimensional carbon structures of different shapes and sizes were done using the general Debye scattering equation [1]. The influence of the lattice defects typical for the turbostratic structure, i.e. random fluctuations in the parallel layer spacings, random lateral translations of graphitic layers and mutual disorientations of individual parallel layers around the layers normal direction, on the resulting simulated scattered intensities were studied and discussed. The microstructure-induced changes in the line broadening, in the shape parameter in the Scherrer formula [2] and in the lattice parameters determined from the positions of the X-ray diffraction lines are discussed in particular. The set of presented Scherrer parameters allows the calculation of the cluster sizes along and normal to the basal planes from the measured X-ray scattering. The reliability of the Warren-Bodenstein approach [3] for scattering on turbostratic carbon structures was proven. Intensity distributions simulated using the Warren-Bodenstein approach were compared to those obtained using the general Debye scattering equation. It was confirmed that both approaches yield, for particular cluster size, similar results.

A series of high melting coal-tar resin specimens annealed at different temperatures up to 1400°C was prepared. Measured X-ray scattering patterns were fitted using the Warren-Bodenstein approach to describe the thermal evolution of main microstructural parameters. Necessary corrections, influencing strongly the X-ray scattering in-

tensity distributions from low absorbing carbon material, i.e. absorption and polarization corrections, incoherent part of scattered intensity corrected for the influence of radiation pressure (Breit-Dirac correction) and to the finite width of spectral window of monochromator, cutting out some part of incoherently scattered intensity (Ruland correction), as well as the multiple scattering were taken into consideration. The thermal evolution of mean lateral cluster size  $L_a$ , number of parallel layers and consequently the cluster size in  $c$ -direction  $L_c$ , its distributions, mean lattice parameters  $a_0$  and  $c_0$ , and graphitization degree of the parallel layers group, were determined.

1. P. Debye, *Ann. Phys.*, 351, 6, (1915), 809.
2. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2, (1918), 98.
3. B. E. Warren and P. Bodenstern, *Acta. Cryst.*, 18, (1965), 282.

*The authors would like to thank the German Research Foundation (DFG) for supporting the subproject A05, which is a part of the Collaborative Research Centre 920 (CRC 920) "Multi-Functional Filters for Metal Melt Filtration - A Contribution towards Zero Defect Materials".*



L19

## VYUŽITÍ VYSOKOTEPLTNÍ RTG DIFRAKCE PRO PŘÍPRAVU A CHARAKTERIZACI KOMPOZITNÍCH (NANO)MATERIÁLŮ OBSAHUJÍCÍCH NANOČÁSTICE ELEMENTÁRNÍHO ŽELEZA

J. Filip<sup>1</sup>, V. Blechta<sup>1</sup>, K. Šafářová<sup>1</sup>, J. Kašík<sup>1</sup>, J. Toman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacky University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

<sup>2</sup>Department of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic  
jan.filip@upol.cz

Významná část nanomateriálového výzkumu je v současné době zaměřena na zjištění optimálních podmínek přípravy kompozitních (nano)materiálů s nejrůznějšími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jejich komplexní charakterizaci a testování jejich využitelnosti v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. Význam kompozitních (nano)materiálů spočívá zejména v možnosti efektivně kombinovat specifické vlastnosti dvou a více odlišných (nano)materiálů v jednom celku. Výsledný kompozitní (nano)materiál vykazuje vlastnosti, které by nebylo možné získat za použití jednotlivých (nano)materiálů.

Vysokoteplotní RTG prášková difrakce představuje jednu ze stěžejních metod používaných při studiu a laboratorní přípravě kompozitních (nano)materiálů reakcemi v pevné fázi a reakcemi typu pevná fáze - plyn, a to zvláště díky jedinečné možnosti in-situ monitorovat průběhy daných reakcí a zároveň sledovat další kritické parametry kompozitních (nano)materiálů (především střední velikosti koherentních domén a kvantitativní zastoupení jednotlivých fází). V prezentované práci byla použita vysokoteplotní reakční komůrka XRK900 (Anton Paar, GmbH) s pracovním rozsahem teplot RT až 900 °C a tlakem plynů 1 mbar až 10 barů (inertní, oxidační, redukční a nejrůznější

reakční plyny a různé relativní vlhkosti vzduchu) nainstalovaná na práškovém difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical).

Charakter a využití kompozitních (nano)materiálů obsahujících nanočástice elementárního železa (nanoparticles of zero-valent iron - nZVI) připravovaných v laboratořích Regionálního centra pokročilých technologií a materiálu (PřF UP Olomouc) je v principu dvojitý: nanočástice elementárního železa (<20 nm až ~100 nm) jsou využity jako magnetický nosič pro jinak nemagnetické materiály s výbornými sorpčními vlastnostmi, nebo je v rámci kompozitního (nano)materiálu využito jejich reduktivního účinku, popř. může být využito obou těchto vlastností. Aplikacně jsou velmi důležité kompozitní (nano)materiály typu zeolit-nZVI, jílový minerál-nZVI a uhlík-nZVI. Zabudováním nZVI do silikátové (zeolity, jílové minerály) či uhlíkové matrice vznikne magnetický kompozitní (nano)materiál vhodně aplikovatelný například pro sorpční odstraňování těžkých kovů či organických látek z vodných prostředí s možností jejich následné magnetické separace. V případě kompozitního (nano)materiálu typu uhlík-nZVI se zároveň může uplatňovat i reduktivní účinek nZVI.

L20

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED PBS NANOCRYSTALS

A. Zorkovská, P. Baláž, M. Baláž

Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, Košice, Slovakia  
zorkovska@saske.sk

### Introduction

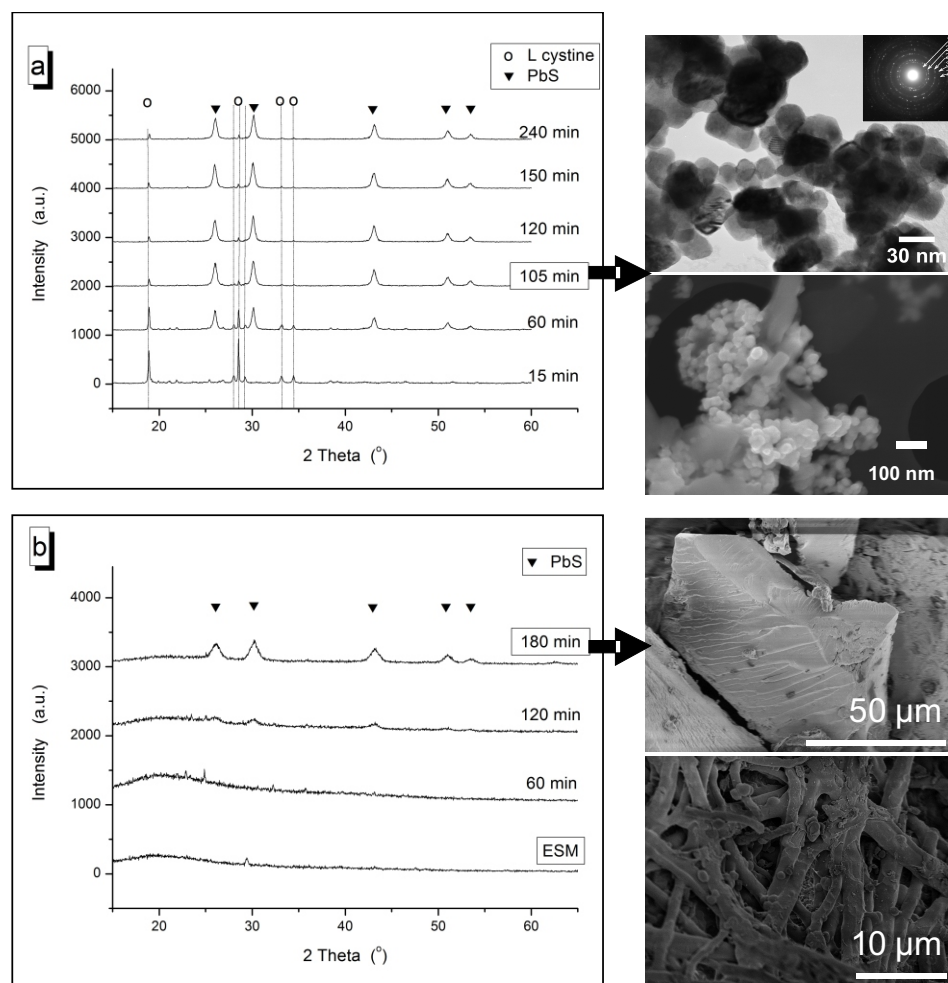
Lead sulfide PbS is a IV-VI semiconductor with a narrow band gap (0.41 eV), which can be tuned to the visible range by nanostructure formation. Nanocrystalline PbS exhibits unique optical, electronic, and photovoltaic properties [1-3] desirable for potential applications in electroluminescent devices, such as light-emitting diodes (LED).

In this study we report the direct solid state mechano-synthesis of nanocrystalline PbS from lead acetate ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb.3H<sub>2</sub>O) and two different sulfur containing precursors, and we compare the structural properties of the products. In the first process lead acetate with L-cystine

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) amino acid has been co-milled, in the second process eggshell membrane (ESM) was used as sulfur source. L-cystine has a characteristic disulfide linkage (-S-S-) and it occurs in many natural proteins, also in the constituents of the ESM.

### Experimental

The mechanochemical synthesis of PbS nanocrystals was performed in a planetary mill Pulverisette 6 (Fritsch, Germany). The following milling conditions were used - loading of the mill: 50 balls of 10 mm diameter; ball charge in the mill: 360 g; material of milling chamber and balls: tungsten carbide; rotation speed of the planet carrier: 500 rpm;



**Figure 1.** XRD patterns (left) and microphotographs (right) documenting the mechanochemical synthesis of PbS from lead acetate and either L-cystine (a) or eggshell membrane (b) precursors. The microphotographs corresponding to the selected stages of milling are tagged by arrows. The topmost picture is a TEM image, below the corresponding SEM pictures are shown.

argon atmosphere as protective medium in the mill; laboratory temperature; milling time  $t_M$  15–240 minutes. In the first process, the lead acetate to L-cystine ratio was 2:1, because of the presence of two sulfur atoms in the structure of L-cystine and only one lead atom in the structure of lead acetate (stoichiometric ratio). In the second process 15 g of ESM and 2.39 g of lead acetate were co-milled. The amounts were calculated according to the assumption, that the ESM contains 4% of cystine and that two atoms of Pb are needed for the interaction with one molecule of cystine. The products were washed with 0.003M HCl and dried.

X-ray diffraction measurements were carried out using a D8 Advanced diffractometer (Bruker, Germany) equipped with a goniometer, CuK radiation (40 kV, 40 mA), secondary graphite monochromator and scintillation detector. For the data treatment and analysis the commercial Bruker processing tools have been used. Concretely, for the phase identification the Diffrac plus Eva and for the Rietveld analysis and microstructure characterization the Diffrac plus Topas software have been utilized. The crystalline size was estimated by „double-Voigt“ method, using the integral breadth, since this characteristic is the most comparable to values observed by TEM.

The electron microscope study was performed on Field Emission Scanning Electron Microscope – FE SEM (JEOL JSM-7600F and Hitachi S-4800) at accelerating voltage 5kV. Transmission Electron Microscope (TEM) images were recorded by JEOL JEM 2000FX microscope at 160 kV.

## Results

The progress of the synthesis in case of both mechanochemical routes is demonstrated by XRD patterns in Figure 1. From Figure 1a (left) it can be seen, that PbS (face-centered cubic structure, space group  $Fm\bar{3}m$ ) was obtained after 60 min of milling of lead acetate and L-cystine, however, the reaction was not completed and the precursors are also present in the product. After 105 min of milling the patterns do not change considerably, the mechanochemical conversion reaches equilibrium at around 80 % of PbS obtained. The diffraction peaks show that PbS is well-crystallized, nevertheless, L-cystine is still present, despite the acidic post-treatment of the product. This fact suggests that L-cystine is somehow bound to the PbS particles.

The dependence of crystallite size,  $D$ , and of the refined lattice parameter,  $a$ , on milling time is summarized in Table 1. After  $t_M = 105$  min the size of the PbS nanocrystals gets

**Table 1.** Microstructural characteristics of the mechanothesized PbS. The values are obtained from Rietveld analysis of XRD data

	L-cystine	ESM					
Milling time (min)	60	105	120	150	180	240	180
Lattice parameter $a$ (nm)	0.5938	0.5939	0.5938	0.5939	0.5939	0.5940	0.595
Crystallite size $D$ (nm)	25	18.5	20	21	19	19	9

stabilized at around 20 nm. From the corresponding TEM picture (Figure 1, right top) as well as from the SEM image below, it can be seen, that the sample consists of aggregates of rather uniform, well-faceted cubic nanocrystals.

In the second process the PbS formation on the of considerable amorphous organic background becomes visible after 120 min of milling, as it is documented by XRD patterns in Figure 1 b (left). The morphology of the product is noticeably different from the one obtained in the previous process. From the fine fibrous structure with the diameter of fibers around 1-2  $\mu\text{m}$  new particles with sharp and angular edges develop, with relatively wide size distribution, but on rather large, micrometer scale (from 5-150  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless, the crystallite size, i.e. the structurally coherent size is even finer than in the first process. The estimated average crystallite size after milling for 180 min is approximately 9 nm [4].

### Summary

Nanocrystalline semiconductor PbS has been mechanothesized from organic precursors using a simple, solvent-free technique. Lead acetate was co-milled with either (i) L-cystine or (ii) eggshell membrane in a planetary mill. The nanocrystals are formed in both cases on the background of organic residuum (serving as sulfur

source), which may play the role of potential surface-functionalizing agent in future studies. The morphology of particles prepared by the two different routes is different: well-shaped, rather uniform particles with crystalline size around 20 nm can be obtained when using L-cystine, particles with sharp and angular edges on micrometer scale with crystalline size of about 9 nm are formed in the synthesis with the eggshell membrane.

### Acknowledgements

*The SEM and TEM microphotographs have been kindly provided by M. J. Sayagués, M. Čaplovičová and L. Čaplovič.*

### References

1. M. Mukherjee, A. Datta, D. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, (1994), 1159.
2. V. Subramanian, K.R. Murali, N. Rangarajan, A.S. Lakshmanan, *Proc. SPIE- Int. Soc. Opt. Eng.*, **2274**, (1994), 219.
3. W.P. Lim, H.Y. Low, W.S. Chin, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 13093.
4. M. Baláž, P. Baláž, M. J. Sayagués, A. Zorkovská, *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, (2013) DOI:10.1016/j.mssp.2013.06.024