

9. FIZIČKA SVOJSTVA NANOMATERIJALA

9.0. Uvod

Od prve sinteze metalnih stakala 1960.g. (Au-Si) istraživače su zanimala fizička, pogotovo mehanička svojstva takvih materijala te su ih nastojali uspoređivati sa svojstvima kristalnih materijala istog kemijskog sastava. Također, Gleiterova vizija u 1980.g. o posebnim fizičkim svojstvima nanomaterijala pokazala se ispravna i ubrzo se uočilo da su mnoga svojstva primjerena za primjenu.

Razvoj nanomaterijala (kristalnih i amorfni) je iznimno brz zadnjih godina uslijed potencijalne tehnološke primjenljivosti u širokom području kao elektronika, katalizatori, keramike, magnetski mediji za pohranjivanje podataka, strukturne komponente, itd. Ne samo da se tom tehnologijom mogu primjerice smanjivati elektronički uređaji već nanomaterijali pokazuju interesantna mehanička i fizička svojstva, pogotovo poboljšanje mehaničkih svojstava, veći toplinski kapacitet i električnu otpornost usporedbi s klasičnim grubo zrnatim materijalima (GBZ). Već nekoliko puta spomenuto svojstvo, da nanokristalni materijali veličine ispod 10 nm mogu imati i do 50 % atoma u granicama, ima bitan utjecaj na svojstva materijala.

Amorfni materijali su posebno zanimljivi, jer u usporedbi s kristalinima ne posjeduju mikrostrukturne značajke kao što su kristaliti, međukristaljne granice, dislokacije i točkasti defekti. Amorfne slitine na bazi željeza pokazuju odlična svojstva mekih magneta (niska koercitivnost i velika permeabilnost) što ih svrstava u tehnološki primjenjive materijale (jezgre transformatora, magnetske glave za čitanje, itd). Također se odlikuju velikom otpornošću prema koroziji i malom promjenom električne otpornosti s temperaturom. Metalna stakla imaju neka bolja svojstva nego obični metali, odnosno odgovarajuće legure. Odlikuju se većom čvrstoćom i boljom plastičnošću. U odnosu na obične polikristalne metale otpornija su na koroziju i razne kemijske utjecaje. Naime, u metalnom staklu nema kristalnih zrna niti granica među njima, pa postoji veća otpornost metalnog stakla prema različitim kemijskim agensima. Bolja mehanička svojstva metalnog stakla također proizlaze zbog odsustva kristalnih zrna. Neka metalna stakla imaju tehnološki interesantna svojstva. Npr. kod izrade specijalnih transformatora, glava za magnetofone i videorekordere i dr. koriste se trake metalnog stakla od feromagnetskog materijala umjesto transformatorskog željeznog lima. Metalna stakla na bazi legura željeza i kobalta imaju malu koercitivnu silu pri magnetiziranju i demagnetiziranju, što omogućuje kvalitetniju reprodukciju magnetskog zapisa.

Prvi amorfni materijali su bili dobiveni utabrzm kaljenjem iz taljevine što je s obzirom na male dimenzije proizvedenih uzoraka prilično ograničavalo njihovu primjenu. No razvojem masivnih metalnih stakala ("Bulk metallic glasses"-BMGs) s dimenzijama većim od 1 cm, dimenzije uzoraka više nisu ograničavajući faktor za primjenu.

U slijedećim poglavljima ćemo detaljnije razmotriti neka fizička svojstva amorfni i nanomaterijala i eventualnu njihovu primjenu. Međutim, za razumijevanje svojstava nanomaterijala, pogotovo mehaničkih svojstava, neophodno jer prethodno poznavati ponašanje mikrozrnatih materijala.

9.1. Mehanička svojstva

9.1.1. Uvod

Mehanička svojstva materijala su oduvijek na neki način više nego ostala svojstva vezana za svakodnevni život, te nije čudno da su se proučavala više nego druga, te je i prvi fenomenološki zakon (Hookeov zakon; R. Hook, 1678.g.) pronađen upravo u području mehaničkih svojstava. Uslijed toga se o mehaničkim svojstvima znalo mnogo više nego o ostalim svojstvima, cijele knjige su se bavile tom problematikom, znalo se praktički sve o mehaničkom ponašanju nekog materijala, ali zašto su se tako materijali ponašali, kako su se ponašali, bilo je potpuno neobjašnjivo sve do sredine tridesetih godina prošlog stoljeća. Materijali s boljim mehaničkim svojstvima dobivali su se isključivo na temelju mnogobrojnih pokusa (posebno slitine; znalo se da se čeliku žarenjem ili kovanjem mijenjaju mehanička svojstva, no to se nije znalo objasniti). Stalna je bila potraga za sve čvršćim i lakšim materijalima. Primjerice, staklom se može ogrepsti mjed ali ne i obrnuto, dakle staklo je tvrđi materijal. Ali kad staklo padne na pod ono se razbije (dakle krto je i tvrdo ali nije čvrsto). No predmet od mjedi padom ostane čitav (mjed je plastična, relativno mekana i nije čvrsta slitina). Za praktičnu primjenu najčešće treba naći materijal koji je tvrd ("hard") ali nije krt ("brittle"), kaže se da treba biti žilav ili čvst ("tough"). Ali kako to postići, postavljalo se pitanje još početkom 20. stoljeća, jer se primjerice nije znalo zašto je željezo mekano/plastično, a dodavanjem ugljika postaje čvrsto. Sve se svodilo na početku spomenutu metodu "trial and error".

Koji je oduvijek osnovni problem proizvodnje čvrstih materijala? Za praktičnu primjenu nekog materijala, pogotovo slitine, se traži da pod utjecajem sile

- 1) ima što veću granicu elastičnosti,
- 2) da se može oblikovati (plastičnost, kovnost),
- 3) da prilikom deformacije ne pukne,
- 4) da je žilavo/čvrsto.

Ta svojstva su nekompatibilna u jednom materijalu. Recimo, svojstvo 1 ima opeka ili silicij; 2 i 3 bakar ili aluminij, a svojstvo 4 čelik. Obično se pokuša dobiti materijal koji ima prihvatljiva svojstva 2 i 3 i onda se posebnim postupcima pokuša dodatno poboljšati svojstvo 1, da bi se na kraju dobilo svojstvo 4. Također se često traži materijale koji podnose visoke temperature. Nažalost takvi materijali su jako kruti na sobnoj temperaturi (primjer je "Space Shuttle" gdje vanjska obloga mora biti otporna na visoke temperature, tvrda je ali i jako krta).

Već je kvantna teorija čvrstog stanja bila u velikom razvoju i primjenjivala se na objašnjenje fizičkih svojstava materijala, pogotovo električna, toplinska itd, ali mehanička svojstva su nisu uspijevala objasniti. Počeci objašnjenja/modela počinju tek 1934.g., kada su Polanyi, Orowan i Taylor napravili teorijski model jedne pogreške kristalne strukture koju su nazvali dislokacija i pomoću koje su mogli objasniti granicu elastičnosti materijala, koja se mogla vrlo lako odrediti/izmjeriti pokusom (detalje smo obradili u poglavljima 3.5. do 3.12.) No, taj model nije pobudio preveliku pažnju iz jednostavnog razloga što je taj defekt bio čisto hipotetičkog karaktera i nije se mogao eksperimentalno dokazati. Iako je bio u početku model dislokacije jako kritiziran, polako je bivao prihvaćan jer se jedino njime moglo objašnjavati mehanička svojstva materijala. Tek razvojem odnosno poboljšanjem moći razlučivanja elektronskog mikroskopa došao je trenutak direktnog eksperimentalnog dokaza postojanja dislokacije (1956.g. Hirsch, Horne, Whelan u Cavendish Laboratory u Cambridge-u). Ustvari, indirektni dokazi postojanja dislokacija bili su poznati već ranije, ali je tek pomoću elektronskog mikroskopa došla definitivna potvrda.

U principu svaki materijal se mora, prije nego što dobije uporabni oblik, prirediti od određenog sastava/komponentata da se postignu željena svojstva, te zatim rezati, prešati i slično, dakle oblikovati u željeni oblik za konačnu primjenu. Zato treba kao prvo poznavati "recept" pripreme, a onda moramo imati i alate koji moraju biti tvrdi nego materijal koji oblikujemo (recimo s olovom se ne može obrađivati željezo dok je obratno moguće). Sve do početka 19 stoljeća, gore navedeni procesi bili su "alkemijske" prirode, da bi se tek početkom 20. stoljeća počelo sistematsko istraživanje materijala, što je dovelo do razvoja fizike materijala, i tek nakon što se već duboko ušlo u 20. stoljeće dobilo se prve prave odgovore na pitanje "zašto se materijali ponašaju onako kako se ponašaju".

Možemo li biti zadovoljni s našim znanjem o materijalima; svakim danom znamo sve više, ali još uvijek ima puno misterija, odnosno još uvijek nemamo dovoljno modela odnosno teorija kako napraviti materijal s još boljim svojstvima, odnosno željenim svojstvima. Primjerice, još uvijek nismo sposobni napraviti zadovoljavajući materijal koji će biti istovremeno otporan na visoke temperature, a da pri tome neće biti jako lomljiv. Ako formuliramo samo jednu rečenicu kao zaključak, možemo reći da smo usprkos silnom napretku znanosti materijala i tehnologije materijala još uvijek previše vezani na nešto što su radili davno naši preci, te još uvijek dolazi u obzir metoda "probe i pogreške" ("**trial and error**").

Rolf E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer (1997).

9.1.2. Osnovne eksperimentalne činjenice

U poglavljima 3.10. o dislokacijama upoznali smo već neka osnovna mehanička svojstva materijala, koja ćemo ovdje samo ukratko ponoviti. Prema mehaničkim svojstvima materijale dijelimo na plastične ("ductile") kao primjerice aluminij, na lomljive/tvrde/krte ("brittle"), primjerice staklo i silicij, te čvrste/žilave ("tough") kao primjerice čelik. Iako mnogi materijali sadrže na neki način sva tri svojstva, ali u različitom omjeru, ovisno o tome koje ponašanje prevladava, svrstavamo ih u jednu od navedenih kategorija.

Kvantitativno se navedena tri svojstva najbolje mogu opisati analizirajući pokus istezanja preko krivulje deformacija kao funkcija naprezanja, koju smo već prikazali na **slICI 2-6**, ali ju pogledajmo ponovo ovdje (**slika 9-1**). Na krivulji uočavamo nekoliko područja:

a) Linearno područje krivulje-područje elastičnosti, kada nakon prestanka djelovanja naprezanja materijal poprima prvobitne dimenzije i koje završava s graničnim naprezanjem/granicom elastičnosti/ čvrstoćom popuštanja ("yield strenght", "yield point") σ_y . Ako se pređe ova granica, materijal nakon prestanka djelovanja naprezanja ostaje trajno deformiran (plastična deformacija).

b) Nakon graničnog naprezanja dolazi područje plastične deformacije gdje definiramo veličinu deformacijsko naprezanje/maksimalna čvrstoća ("tensile strenght") σ_T , koja se poklapa sa maksimumom te krivulje (to je vezano s pojavom koja se zove "necking" (**slika 3-7a**), nakon čega počinje ubrzano istezanje jer su potrebna manja naprezanja. Nakon te točke materijal se nastavlja plastično deformirati i teži puknuću u točki koju zovemo naprezanje kidanja σ_B ("breaking strenght", često i "tensile fracture strenght"). Uočimo da se u normalnim uvjetima standardne slitine ne rastežu jednoliko, već se pojavljuje vrat ("neck") i da deformacija $\epsilon = \Delta l/l_0$ praktički ne prelazi 100%.

Nagib linearnog pravca (ustvari Hookeov zakon) u području elastičnosti definira nam modul elastičnosti ili Youngov modul ("Young's modulus")

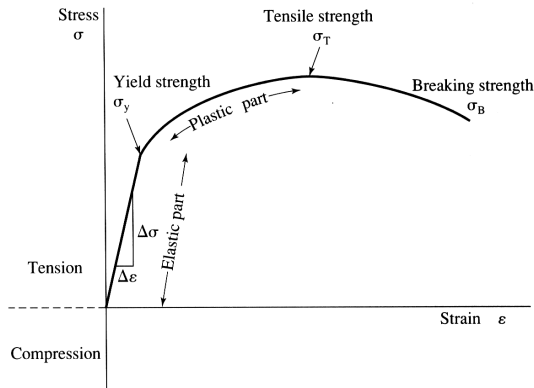
$$E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon$$

Modul elastičnosti daje nam procjenu koliko se neki materijal "protivi" elastičnoj deformaciji. Veliki nagib, dakle veliki Youngov modul, pokazuje da se materijal malo deformira i uz velika naprezanja.

U slučaju deformacije smicanja (**slika 3-7b**) definiramo modul smicanja ("shear modulus")

$$G = \Delta \tau / \Delta \gamma$$

Tipične vrijednosti spomenutih veličina za neke materijale prikazane su u **Tablici 9-2**.



Slika 9-1

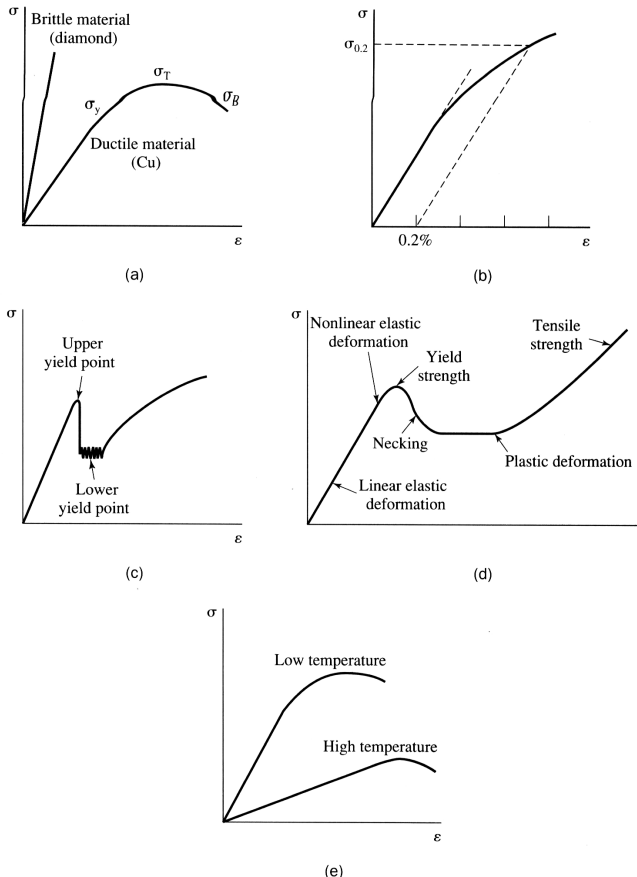
$\sigma = f(\epsilon)$, gdje je $\sigma = F/A_0$ naprezanje, a $\epsilon = ((l - l_0)/l_0 = \Delta l/l_0)$ deformacija

Tablica 9-2

Some Mechanical Properties of Materials

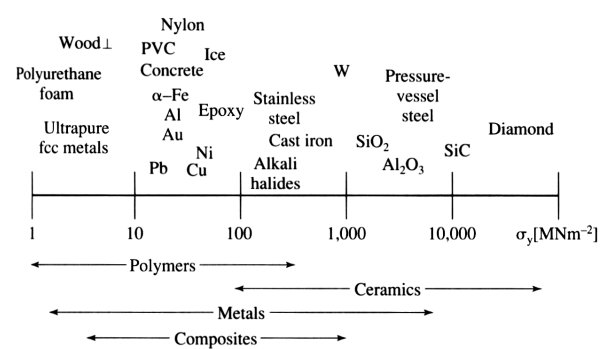
Material	Modulus of elasticity, E [GPa]	Yield strength, σ_y [MPa]	Tensile strength, σ_T [MPa]
Diamond	1,000	5,000	same
SiC	450	10,000	same
W	406	1000	1510
Cast irons	170-190	230-1030	400-1200
Low carbon steel, hot rolled	196	180-260	325-485
Carbon steels, water-quenched and tempered	~200	260-1300	500-1800
Fe	196	50	200
Cu	124	60	400
Si	107	—	—
10% Sn bronze	100	190	—
SiO ₂ (silica glass)	94	7200	about the same
Au	82	40	220
Al	69	40	200
Soda glass	69	3600	about the same
Concrete	50	25*	—
Wood to grain	9-16	—	33-50*; 73-121+
Pb	14	11	14
Spider drag line	2.8-4.7	—	870-1420
Nylon	3	49-87	60-100
Wood ⊥ to grain	0.6-1	5*	3-10*; 2-8+
Rubbers	0.01-0.1	—	30
PVC	0.003-0.01	45	—

Modul elastičnosti i granično naprezanje su važne veličine jer nam omogućuju odabir prikladnog materijala. Primjerice, za izvijač je važno da ima veliku vrijednost graničnog naprezanja i veliku vrijednost Youngovog modula i veliku čvrstoću. Različitost materijala se dobro uočava uspoređivanjem krivulja deformacija-naprezanje za različite materijale. Krti/tvrđi materijali ("brittle") kao što su dijamant, staklo, keramika, kamen,



Slika 9-3

Tablica 9-4



silicij, germanij praktički nemaju plastičnog područja već pucaju čim se dostigne granično naprezanje i karakteristika im je veliki iznos Youngovog modula (**slika 9-3**). Kaže se da takvi materijali posjeduju lomljivu tvrdoću ("fracture toughness"), tako da se iz takvih materijala ne mogu primjerice raditi čekići. No čekić se ne smije izraditi ni iz t.z. plastičnih materijala ("ductile materials") koji se za razliku od tvrdih i krtih mogu prilično deformirati prije nego što puknu. Primjerice, čekić treba izraditi iz t.z. žilavih materijala ("strenght/tough materials") koju imaju i veliki Youngov modul i donekle se plastično deformiraju, ali su za tu deformaciju potrebna velika naprezanja (**slika 9-3b**). To su npr. čelici koji imaju jako oštro definirano granično naprezanje σ_y , nazvano gornje granično naprezanje, nakon kojeg praktički nema plastične

deformacije i pojavljuje se tzv. donje granično naprezanje i deformacija se praktički događa pri konstantnom naprezanju (ustvari postoje male fluktuacije oko neke srednje vrijednosti naprezanja) (**slika 9-3c**).

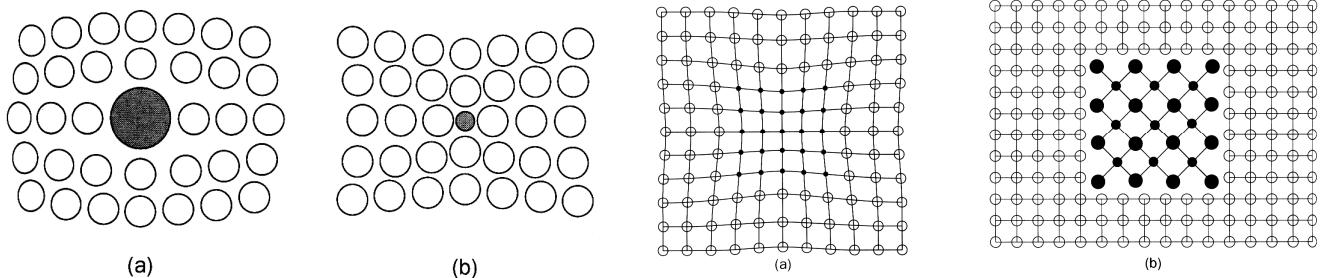
U usporedbi s metalima, slitinama i keramikama, polimeri imaju potpuno drugačiji oblik krivulje deformacija-naprezanje (**slika 9-3d**).

Temperatura također jako utječe na mehaničko ponašanje (**slika 9-3e**). U principu, smanjuje se vrijednost Youngovog modula i graničnog naprezanja, što je dobro poznato iz prakse da se na povišenim temperaturama materijali lakše deformiraju-obrađuju. U **Tablici 9-4** su prikazana područja granice elastičnosti za pojedine vrste materijala.

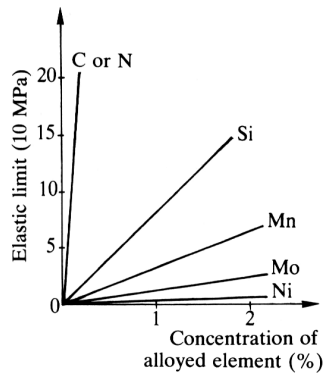
U poglavlju o dislokacijama vidjeli smo da je njihovo ponašanje odlučujuće za mehanička svojstva materijala ako želimo smanjiti, primjerice, plastičnost čistog bakra ili aluminija moramo spriječiti klizanje dislokacija. Kako se pomoću linijskog defekta dislokacije mogu objasniti osnovna mehanička svojstva materijala? Osnovni model priprave materijala, koji uslijed prevelike plastičnosti nisu tehnološki primjenljivi, jest spriječiti gibanje/klizanje dislokacija. To se može postići na više načina.

9.1.3. Očvršćavanje pomoću čvrste otopivosti ("solid solution strenghtening/hardening")

Stvaranjem supstitucijske ili intersticijske čvrste otopine unošenjem drugih atoma u kristalnu rešetku matrice dolazi do deformacije kristalne rešetke (**slika 9-5**) što uzrokuje prepreke za gibanje/klizanje dislokacija. Pojava se zove "solid solution strenghtening". Na **slici 9-7** vidi se promjena u graničnom naprezanju (ili granici elastičnosti) za bakar s dodavanjem atoma Be, Sn, Ni i Zn, a na **slici 9-8** za slučaj željeza dodavanjem ugljika. Općenito vrijedi da se granično naprezanje povećava parabolično s koncentracijom otopljenih atoma (kao $c^{1/2}$), veće je ako je razlika atoma matrice i otopljenog atoma veća, te je uočljivo veće u intersticijskim čvrstim otopinama (primjerice C i N u Fe). Navedimo da se dodavanjem 10% bakra u zlato tvrdoća poveća tri puta.

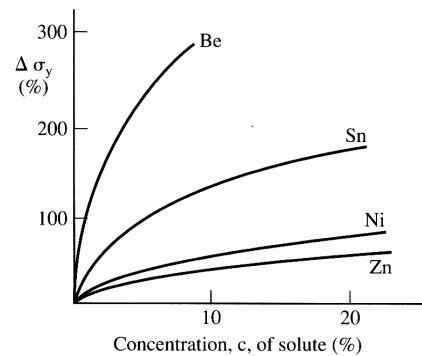


Slika 9-5



Slika 9-7

Slika 9-6



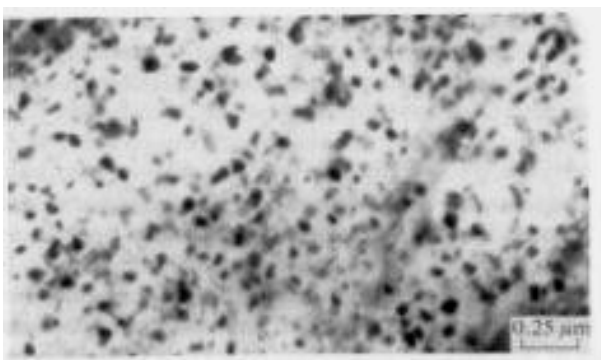
Slika 9-8

9.1.4. Očvršćavanje pomoću precipitata ("precipitation strenghtening/ hardening")

U poglavlju o raspadu prezasićenih čvrstih otopina smo pokazali da se u tom procesu pojavljuju male nakupine bilo GP zona (u početku raspada) bilo precipitati stabilne ravnotežne faze. Ti precipitati mogu biti koherentni ili nekoherentni s matricom (prisjetimo se tih pojmova pomoću **slike 9-6**). Na **slici 9-9** vidimo mikroprecipitate Fe₂Mo u slitini Fe-Mn-Co-Mo. Precipitati sprječavaju gibanje dislokacija na dva načina:

a) Uslijed primijenjenog vanjskog naprezanja dislokacija klizanjem nailazi na mikroprecipitate (**slika 9-11bI**), biva savinuta (**slika 9-11bII**), stvori dislokacijsku petlju (**slika 9-11bIII**) i nastavlja put (**slika 9-11bIV**). Slijedeća dislokacija još teže prolazi jer joj "smeta" stvorena dislokacijska petlja. Pojava se zove Orowanov mehanizam očvršćivanja.

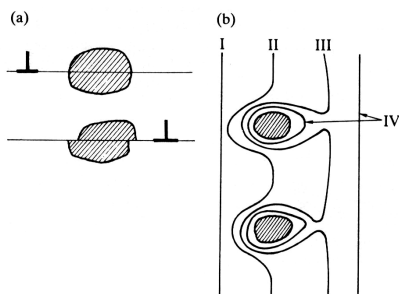
b) Alternativa tom procesu je pojava plastične deformacije precipitata. Dislokacija dolazi do precipitata, "prereže" ga i nastavlja put (**slika 9-11a**). U oba slučaja, a) i b), svakim prolazom dislokacije potrebno je povećano naprezanje za prolaz slijedeće dislokacije.



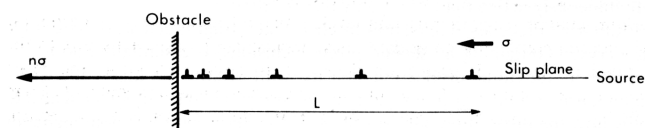
Slika 9-9



Slika 9-10



Slika 9-11



Slika 9-12

9.1.5. Očvršćavanje tvrdim česticama ("dispersion strengthening/hardening")

Ako se u inače plastični materijal, primjerice aluminij, unese tvrde čestice (npr. čestice korunda Al_2O_3) homogeno po čitavom volumenu aluminija, dobiva se očvršćavanje na sličan način kao kod "precipitation hardening". No ove dvije pojave razlikujemo uslijed toga što su za razliku od precipitiranih ili predprecipitiranih čestica, ovakve čestice temperaturno neovisne (ne mijenjaju primjerice ni veličinu ni strukturu s temperaturom).

9.1.6. Očvršćavanje deformacijom ("work hardening/strengthening")

Metali u kristalnom stanju praktički nikada nisu bez dislokacija. Ako njihov broj pokušavamo smanjiti dugotrajnim grijanjem (broj dislokacija se definira kao duljina po jedinici volumena dakle cm cm^{-3} , odnosno cm^{-2}) dobit ćemo ih oko 10^6 cm^{-2} , što znači da je prosječni razmak između dislokacija oko $10 \mu\text{m}$. Intenzivnom obradom (kovanjem, valjanjem) može ih se dobiti i do 10^{10} do 10^{12} cm^{-2} , što daje prosječni razmak oko 10 nm , jer su dislokacije uvijek dosta nejednoliko raspoređene (primjer **slika 9-10**: mehanički obrađen čelik). Treba uočiti da se dislokacije međusobno isprepliću, jedna drugu koče i sprječavaju gibanje. Pojava se zove očvršćavanje deformacijom/obradom ("work hardening").

9.1.7. Utjecaj veličine kristalita/zrna ("grain size strengthening")

Za dani metal, monokristal je vrlo "mekan" u usporedbi s polikristalnim uzorkom, koji se može, za razliku od monokristala, očvršćivati smanjivanjem veličine zrna. Primjerice, granica elastičnosti bakra se poveća dva puta ako se kristaliti smanje sa $100 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$. Objašnjenje je relativno jednostavno. Dislokacija dolazeći do granice zrna, biva zakočena, jer za njezino nesmetano gibanje potrebna je "kontinuiranost" kristalne strukture, a granica kristalita predstavlja prekid u toj kontinuiranosti kristalna zrna, a pogotovo ako su kristaliti međusobno različite orijentacije. Nailazi slijedeća dislokacija, s kojom s događa isto, tako da dolazi do nagomilavanja dislokacija uz granice zrna ("pile-up") (shematska slika **slika 9-12** i TEM **slika 9-13**).

Pokušajmo procijeniti koliko naprezanje se pojavljuje na granici prilikom nailaska dislokacije. Drugim riječima, koje naprezanje smicanja moramo primijeniti da se dislokacija može probiti kroz granicu gdje se gomilaju dislokacije.

Naveli smo u poglavlju o dislokacijama silu po jedinici duljine $F \approx \sigma b$, tako da je ukupni rad da se dislokacija pomakne za dx , ako je n broj dislokacija, $nFdx = n\sigma b dx$. To trebamo izjednačiti sa radom koji dolazi od povratne sile prepreke/granice na prvu dislokaciju σ^* . Dakle $n\sigma b dx = \sigma^* b dx$, odnosno $\sigma^* = n\sigma$.

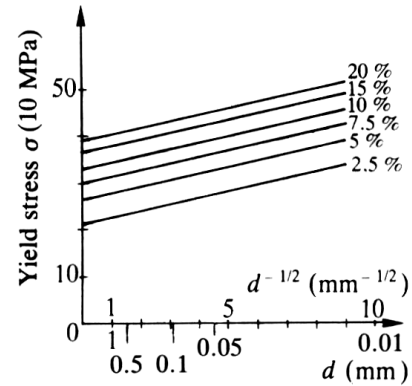
Procijenimo očvršćavanje koje dolazi uslijed granice. Neka je "otpor" granice jednak σ_{GB} što je potrebno da bi dislokacija probila granicu. Znači, dislokacije će se gomilati sve do $\sigma_{\text{GB}} = n\sigma$.

Prema Hirthu i Lotheu (1967) broj dislokacija, koje se gomilaju na duljini L (**slika 9-12**), proporcionalan ja s korijenom L ,

$$n \sim L^{1/2}$$



Slika 9-13



Slika 9-14

Može se pretpostaviti da je duljina nagomilavanja proporcionalna veličini zrna d tako da je naprezanje potrebno da se probije granica

$$\sigma = \sigma_{GB}/n \sim \sigma_{GB} L^{-1/2} \sim \sigma_{GB} d^{1/2}$$

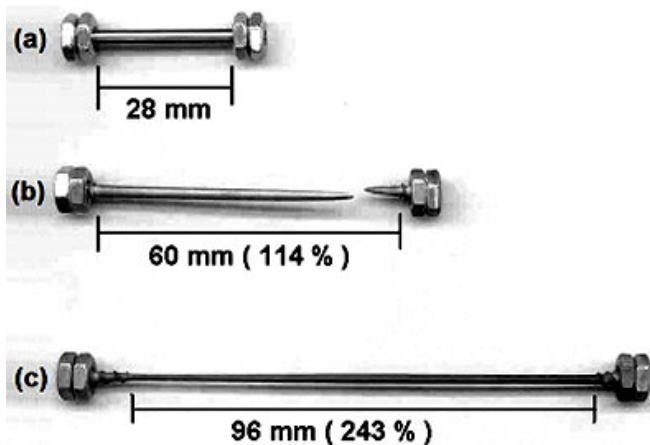
odnosno općenito $\sigma = \sigma_0 + k_y d^{1/2}$, gdje su σ_0 i k_y konstante za dani materijal.

Relacija pokazuje da će se sitnozrnati materijal teže deformirati nego grubo zrnati materijal. Relacija je poznata pod imenom Hall-Petchov zakon i koja je bezbroj puta potvrđena eksperimentalno. Crtanje eksperimentalnih podataka u mjerilu $d^{-1/2}$ na apcisi, a granično naprezanje na ordinati, moralo bi dati pravce, ako H-P relacija vrijedi (primjer eksperimentalne H-P relacije je prikazan na **slici 10-14**, za slučaj čelika za različite iznose (u %) deformacije). Uočljivo je da sitnozrnati materijali pokazuju veću granicu elastičnosti. Eksperimenti međutim pokazuju da dolazi do odstupanja od linearosti za kristalite manje od 20 nm. Objašnjenja su još uvijek u stanju debatiranja. Kao objašnjenje smatra se da procesi klizanja uzduž granica, difuzija u granicama, "triple-junctions" i drugi procesi igraju važnu ulogu za inverziju H-P relacije (više o tome u poglavlju **9.1.10.**).

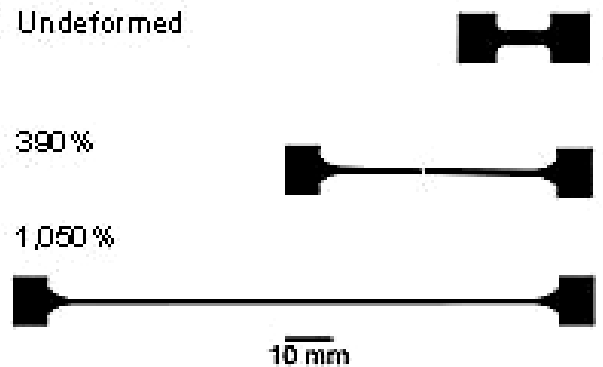
Analogna relacija, kao što je H-P relacija, vrijedi i za tvrdoću ("hardness"): $H = H_v + k_H d^{1/2}$

9.1.8. Superplastičnost

Već smo bili napomenuli da se u normalnim uvjetima standardne slitine ne rastežu jednoliko, već se pojavljuje sužavanje/vrat ("necking") (**slika 3-7**) i da deformacija $\epsilon = \Delta l/l_0$ praktički ne prelazi 100%. Međutim neki posebno priređeni materijali mogu se na povišenim temperaturama razvući i do preko 1000% prije nego puknu i praktički nema pojave "necking-a" (**slika 9-15**). Takve materijale zovemo superplastični materijali, a pojavu superplastičnost. Najveće superplastične deformacije izmjerene su za eutektičku slitinu Pb-Sn (4850 % do 7750 %), odnosno za aluminijsku broncu (5500 % do 8000 %).



Slika 9-15a



Slika 9-15b

Uzorak superplastične cirkonijeve slitine Zr-705 (**slika 9-15a**) i posebnog superplastičnog keramičkog materijala (**slika 9-15b**): (a) prije deformacije; (b) standardna deformacija; (c) superplastična deformacija

Pokusi su pokazali da su osnovni preduvjeti da bi se materijal ponašao superplastično taj da materijal mora biti sitnozrnati (zrna veličine nekoliko do desetak μm), da zrna moraju biti što više "kuglasta" ("equiaxed"). Deformacija se mora primjenjivati relativno sporo i na temperaturi ne nižoj od polovice temperature taljenja, što

za sobom povlači da kristalna zrna moraju biti volumno jako stabilna, ne smiju rasti s povećanjem temperature, jer u slučaju porasta veličine zrna superplastično ponašanje nestaje. To je i glavni razlog zašto sitnozrnati čisti metali ne pokazuju superplastičnost, jer se rast zrna ne može spriječiti. Primjerice, u mnoge slitine aluminija dodaje se zirkonij-ZrO₂ koji sprječava rast kristalita (rekristalizaciju). Binarne slitine oko eutektičkog sastava (primjerice Fe-C i Al-Ca) ili monotektoidnog (primjerice Zn-Al) vrlo često ispunjavaju spomenute uvjete i pokazuju superplastičnost.

Superplastičnost je tehnološki iznimno važna pojava, jer se mogu deformirati/oblikovati relativno veliki komadi uz primjenu malih napreznja i relativno jednostavnom opremom. Nema primjerice valjanja i protiskivanja već se to radi primjenom vakuuma ("vakuum-forming techniques"). Tehnika se vrlo često koristi za izradu dijelova automobilskih karoserija. Tu pojavu ne smijemo miješati s deformacijom amorfnih slitina, silikatnih stakala i polimera, koji također pokazuju velika produljenja, jer se originalni izraz superplastičnost koristi samo za kristalne materijale.

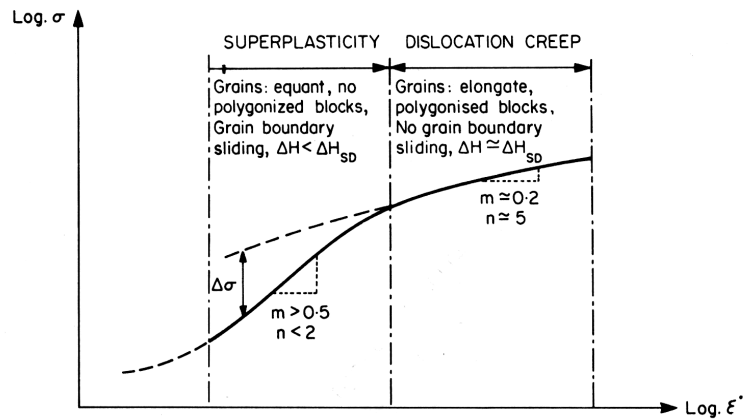
Kod proučavanja mehaničkih svojstava materijala važnu ulogu igra eksponent osjetljivosti brzine napreznja ("strain rate sensitivity exponent") koji se definira preko veze između brzine deformacije $\dot{\epsilon}$ i napreznja kao

$\sigma = K \dot{\epsilon}^{-m}$ gdje je K konstanta za neki materijal općenito ovisna o temperaturi i mikrostrukturi (defektima), a m je eksponent osjetljivosti brzine napreznja, koji na neki način pokazuje, kako se materijal ponaša prilikom promjene brzine deformacije,

$$m = \frac{\delta \ln \sigma}{\delta \ln \dot{\epsilon}}$$

Ako je $m > 0.3$ materijal se smatra da je superplastičan. Ako pišemo $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$

mora za superplastične materijale biti $n = (1/m) < 3$ (slika 9-16).



Slika 9-16

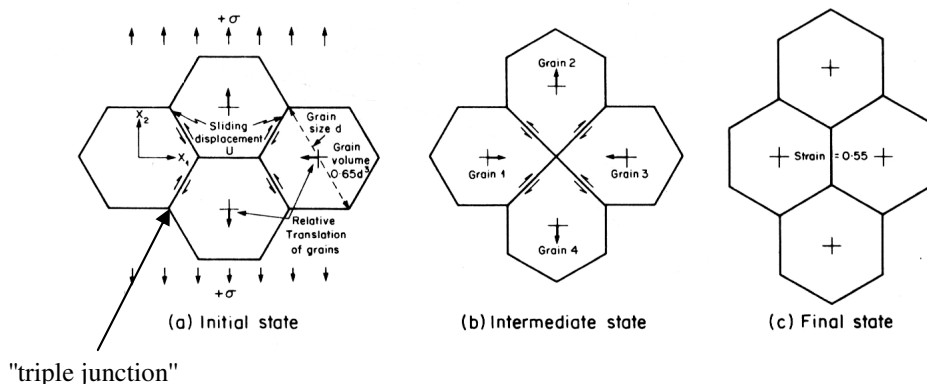
Uspoređivanjem superplastične deformacije s "klasičnom", uočava se :

1) iako se polikristalni materijal tokom superplastične deformacije poprilično deformira (rastegne), kristalna zrna ostaju "equiaxed", za razliku kod deformacije ne-superplastičnih materijala (plastična deformacija) gdje se izdužuju;

2) dislokacijski zidovi, koji su tipični za plastičnu deformaciju, ne primjećuju se kod superplastične deformacije, niti se uočavaju dislokacije koje su osnovni mehanizam plastične deformacije;

3) međusobno klizanje kristalnih zrna uzduž granica zrna praktički ne postoji kod obične plastične deformacije, dok kod superplastičnih materijala međusobno klizanje kristalita doprinosi oko 60 do 80% ukupnoj deformaciji.

Energija aktivacije za superplastičnu deformaciju iznosi otprilike polovicu energije aktivacije za masivnu difuziju (ali je usporediva s difuzijom u granicama kristalita), što znači da bi difuzija uzduž granica zrna trebala imati odlučujuću ulogu u superplastičnoj deformaciji.



Slika 9-17

9.1.8.1. Mehanizam superplastične deformacije

Gore navedene činjenice su u početku istraživanja superplastičnosti upućivale da je glavni mehanizam superplastične deformacije kombinacija međusobnog klizanja zrna i rotacije zrna. No uskoro je taj model napušten, jer se uočilo da postoji mala vjerojatnost da se zrna okreću, jer ih u tome sprječavaju susjedna, uz to zrno priljubljena, druga zrna (shematski prikaz **slika 9-17**). Kako se nisu primjećivale ni dislokacije, mehanizam klizanja dislokacija, što je od bitne važnosti kod plastičnih deformacija, moralo se izuzeti iz modela. Znalo se da osnovni razlog zašto se standardni materijali ne mogu previše plastično deformirati leži u problemu stvaranja unutarnjih rupa ("internal cavities") pogotovo na mjestima spajanja triju kristalnih zrna ("triple junctions"). No u slučaju postojanja kuglastih kristalnih zrna veličine manje od 20 μm u pogodnim slitinama, stvaranje unutarnjih rupa se nije uočavalo. Uslijed aktivacijske energije po iznosu jednake za difuziju uzduž granica zrna, to je upućivalo da se te rupe za vrijeme deformacije popunjavaju transportom/difuzijom materijala uzduž granica zrna što je nazvano "diffusion-accomodated grain-boundary sliding". Na osnovi takvih razmatranja još je 1973.g. predložen model po kojem zrna klizu jedno uzduž drugog, na neki način ih "izguravaju" u smjeru deformacije a da se zrna ne izdužuju (**slika 9-17b**), a difuzijom uzduž granica se popunjavaju mjesta "potencijalnih" unutarnjih rupa; taj model je nazvan međusobno kooperativno klizanje zrna ("cooperative grain boundary sliding"-CGBS). Na taj način se uzorak produljuje a da se zrna ne izdužuju (**slika 9-17c**).

Ipak treba napomenuti da mikrostrukturni mehanizam superplastičnosti nije do kraja razriješen. Rolf E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer (1997).

A. Guinier and R. Jullien, *The Solid State-From superconductors to Super Alloys*, IUC, Oxford (1989).

A. Nicolas, J. P. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, New York, 1976.

9.1.9. Metode proizvodnje nanomaterijala

S obzirom da su metode dobivanja metastabilnih faza (pog. 7.2.) praktički istovjetne s metodama proizvodnje nanomaterijala, samo ćemo ukratko ponoviti najvažnije detalje.

Iz do sada iznesenog gradiva može se zaključiti da se riječ nano pojavljuje u dvije vrste materijala, bilo da je cijeli uzorak sastavljen iz čestica/kristalita nano veličine, bilo da imamo neku amorfnu ili kristalnu matricu u kojoj se pojavljuju na neki način ugrađeni nanokristaliti.

Uz takvu definiciju, povijesno gledano, nanomaterijali se nesvjesno primjenjuju još od vremena početnih istraživanja njemačkog inženjera Wilma 1906.g. na popuštanju aluminijskih slitina i time povezanog poboljšanja mehaničkih svojstava (poglavlje 8.3.), što su A. Guinier i G.P. Preston, 1938.g. objasnili pomoću pojavljivanja pred-precipitata, kasnije nazvanih G-P zone, koje su ustvari bile u području nanometarskih veličina.

I u samom početku primjene UBK metode (1960.g.) P. Duwez je pokušao procijeniti veličinu kristalita i došao do zaključka da su kristaliti općenito veličine između 1 i 10 μm , ali da se ponekad nađu i veličine oko 50 nm. No tom podatku nije pridavao nikakvu važnost, najvjerojatnije uslijed toga što je to bilo potpuno zasjenjeno spektakularnim rezultatima UBK metode u povećanju čvrste topivosti i pojavljivanju metalnih stakala. P. Ramachandrarao i T. R. Anantharaman su 1969.g iz širine difrakcijskih linija zaključili da su veličine kristalita u UBK srebru oko 68 nm za razliku od UBK aluminija, gdje je srednja vrijednost bila 250 nm, ali se i tom podatku također nije obraćala neka pažnja.

Tako je bilo sve do 1981.g kada je H. Gleiter na "Second Riso International Symposium on Metallurgy and Material Science" u Roskilde-u u Danskoj prvi konkretno spomenuo pripremu i potencijalnu važnost "jedno ili više faznih polikristala s veličinom kristalita od 1 do 10 nm". On je također predložio metodu za dobivanje nanomaterijala ("Inert-gas condensation"), koja je opisana u poglavlju 7.2.3. Spomenimo ovdje također članak iz 1984.g. autora s Fizičkog odsjeka (A. M. Tonejc, A. Tonejc and D. Kunstelj, *Electron microscopic determination of structural defects in liquid quenched Ag-Sn alloys and their dependence on internal residual stresses*, *Metallography* 17 (1984) 165 -173), u kojem se između ostalog napominje da su prilikom elektronsko mikroskopskog ispitivanja

uzoraka vrlo brzo kaljenih slitina Ag-Sn uočena kristalna zrna veličine od 30 do 500 nm, nešto što će se tek kasnije u literaturi pojaviti pod imenom nanokristalni materijali. Spomenuti autori tada nisu znali za radove H. Gleitera, niti je u široj znanstvenoj zajednici rad H. Gleitera pobudio neku veću pažnju u samom početku (kasnije je postao jedan od najcitiranijih radova u tom području nanomaterijala). Tek nakon što su Schwarz i Koch 1983.g. metodom, koju danas zovemo mehaničko drobljenje ("mechanical grinding"-MG), uspjeli amorfizirati Ni-Ti i Ni-Nb, proizvodnja i ispitivanje nanomaterijala krenulo je "eksponecijalnim putem". Najbolji primjer je broj procjena objavljenih radova iz tog područja: oko 16 u 1984.; oko 25 u 1985.; oko 50 u 1986.; oko 500 u 1992., da bi se danas objavljivalo u prosjeku 5 radova dnevno.

Kakva je danas općenita situacija za proizvodnju nanomaterijala? Iako su odgovarajuće metode više manje spomenute u poglavlju o proizvodnji metastabilnih materijala, ukratko opišimo/ponovimo metode koje se posebne odnose samo na pripravu nanomaterijala. Metode možemo podijeliti u dvije grupe. Prva je proizvodnja nanomaterijala "atom po atom" ili "sloj po sloj" ("bottom-up approach"), a druga se sastoji od lomljenja mikrostrukture u nanostrukturu ("top-down approach").

U prvu grupu bi se ubrajale metode:

- 1) kondenzacija inertnim plinom ("inert gas condensation"-IGC),
 - 2) elektrodepozicija ("electro-deposition"-ED),
 - 3) magnetronsko rasprašenje ("magnetron sputtering"),
- a u drugu:
- 1) mehaničko mljevenje/legiranje ("mechanical milling/alloying"-MM/MA),
 - 2) kristalizacija iz amorfne faze,
 - 3) intenzivna plastična deformacija masivnih uzoraka ("severe plastic deformation"-SPD),
 - 4) posebne kemijske metode (primjerice "sol-gel"),

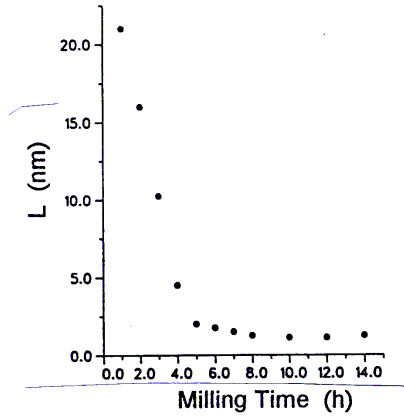
Najstarije i najviše korištene su IGC i MM/MA metode. No već na samim počecima primjene uočili su se nedostaci pojedinih metoda. Uzorci dobiveni IGC metodom su bili porozni i količine su bile prilično male ako se usporedi sa skupoćom uređaja. Uzorci proizvedeni MM/MA metodom su sadržavali prilične količine nečistoća uslijed habanja kuglica i posudica za mljevenje. Iako se te dvije metode najviše koriste za pripravu uzoraka za znanstvena istraživanja, uslijed spomenutih nedostataka, koji ni danas nisu otklonjeni, sve se više pokušavaju pronaći druge metode za pripravu uzoraka koje ne bi uključivale navedene nedostatke. Pažnja se pokušava u zadnje vrijeme usmjeravati u principu na dvije metode: elektrodepoziciju i intenzivnu plastičnu deformaciju (SDP). Jedina metoda gdje se dobivaju relativno veliki i nekontaminirani uzorci je SPD metoda. Na žalost tom metodom se teško mogu proizvesti kristaliti ispod 100 nm, a i raspodjela je prilično "razvučena" od 100 do 1000 nm u jednom te istom uzorku. Također SPD metoda za sada nema neku širu znanstvenu upotrebu najviše uslijed skupoće uređaja i već spomenute vrlo nehomogene raspodjele veličine kristalita. Možemo ustvrditi da je MM/MA još uvijek metoda broj 1 te opišimo malo detaljnije tu metodu.

9.1.9.1. Mehaničko legiranje/drobljenje

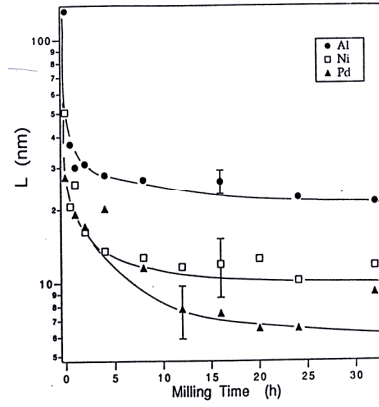
U poglavlju 7.2.4.1. opisali smo princip rada kugličnog mlina i napomenuli da je to osnovna metoda dobivanja nanomaterijala, jer uređaj nije velik, relativno je jeftin i jednostavan za primjenu. Sada dodajmo da ima još tu veliku praktičnost da se mljevenje u svakom trenutku može zaustaviti, izvaditi nešto materijala za strukturalna i druga ispitivanja, nastaviti mljevenje do slijedećeg zaustavljanje itd., sve dok se ne zaključi da mljevenje više nije potrebno. S obzirom da se radi o prahu, primjenjuje se Debye-Scherrerova metoda rentgenske difrakcije, a iz oblika profila, konkretno poluširine difrakcijskih maksimuma, jednostavno se izračuna veličina kristalita. Primjena klasične Scherrerove relacije (vidjeti pogl. 3.1a XRD: X-ray diffraction (rentgenska difrakcija), u skriptima A. Tonejc, Metode pripreme i karakterizacije materijala) $L=0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ je potpuno zadovoljavajuća za procjenu srednje veličine kristalita. Time su se već 1983.g. počeli baviti već spomenuti Schwarz i Koch, kao kasnije i drugi autori, te se dobiveni rezultati mogu rezimirati uz pomoć nekoliko slijedećih slika.

Na **slici 9-18** vidimo da se u slučaju mljevenja elementnih prahova smjese Ni-Nb, u početku kristaliti brzo smanjuju do "platoa" koji odgovara veličini oko 2 nm i koja se ne mijenja daljnjim mljevenjem. Odnosno, ako se materijal počinje amorfizirati, difrakcijske linije postaju preširoke za primjenu Scherrerove relacije. Ako se pogleda kako ovisi konačna veličina kristalita za elemente s različitom temperaturom taljenja T_m (**slika 9-19**), vidimo da je manja konačna veličina kristalita što je temperatura taljenja metala viša. S obzirom da su metali s višom temperaturom taljenja obično i tvrdi, lakše se lome (nisu plastični kao primjerice aluminij), moglo bi se također reći, da je to manja konačna veličina kristalita što tvrdi materijal. Uspoređujući istu smjesu ali za različite koncentracije, primjerice povećavanjem udjela željeza u smjesi Cu-Fe, uočava se smanjenje veličine kristalita s udjelom željeza (**slika 9-20**). No mogli bismo reći i da s većim udjelom željeza bakar postaje manje plastičan i konačna veličina zrna se uslijed toga smanjuje (to je u skladu sa zaključcima uz **sliku 9-19**).

Mnogi autori povezuju minimalnu veličinu kristalita s temperaturom taljenja elemenata, kao na **slici 9-21**, gdje je prikazana korelacija d_{min} s temperaturom taljenja T_m za FCC metale. Međutim postoje i grafovi gdje se povezuje d_{min}/b (b je Burgersov vektor) u korelaciji s T_m smatrajući da će se na taj način moći bolje povezati metale s različitim Bravaisovim rešetkama, a normalizacija na Burgersov vektor je učinjena uslijed toga što je

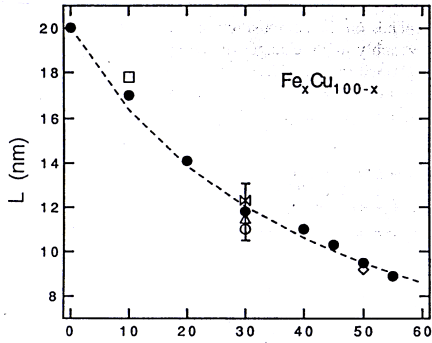


Slika 9-18

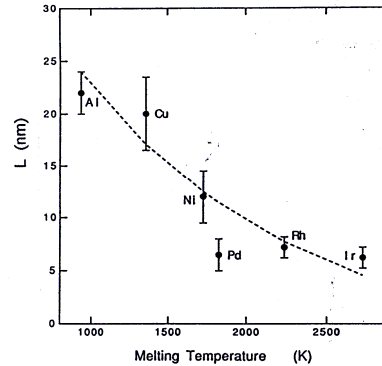


Slika 9-19

Burgersov vektor važan parametar u deformacijskim procesima. Primjer takvog grafa je na **slici 9-22** gdje se, bez obzira na određeno raspršenje točaka, može povući krivulja koja ima dva dijela: u prvom dijelu (označeno s rimskim brojem I) imamo brzi pad omjera d_{min}/b s povećanjem T_m metala do otprilike 2000 K. To područje uključuje FCC metale s niskim talištem (Al, Cu, Ag, Ni i Pd), HCP metale (Co i Zn) te BCC željezo. Područje II na grafu pokriva metale s visokim talištem kao FCC paladij i iridij, HCP hafnij i cirkonij te BCC metale krom, niobij i volfram, a omjer d_{min}/b jedva da se mijenja (sporo opada).

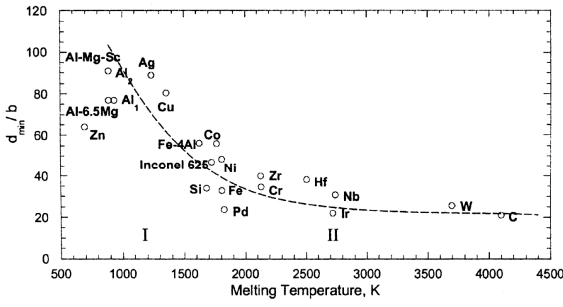


Slika 9-20

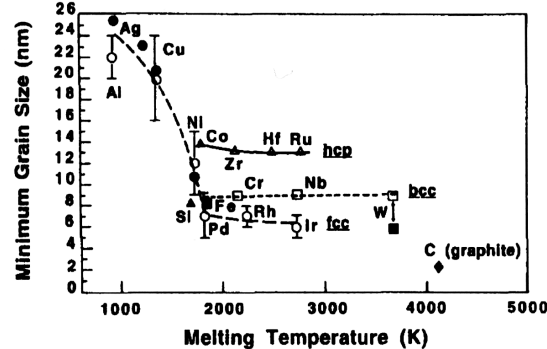


Slika 9-21

Ako pak prikazemo minimalnu veličinu kristalita s temperaturom taljenja elemenata kao što je prikazano na **slici 9-23**, vidimo da FCC metali s niskim talištem (kao Al, Ag, Cu i Ni) pokazuju smanjenje minimalne veličine kristalita s povećanjem tališta, dok HCP (Co, Hf, Ru), BCC (Cr, Nb) i FCC metali s visokim talištem (Pd, Fe Rh, Ir) pokazuju više-manje istu vrijednost minimalne veličine kristalita (**slika 9-23**).



Slika 9-22



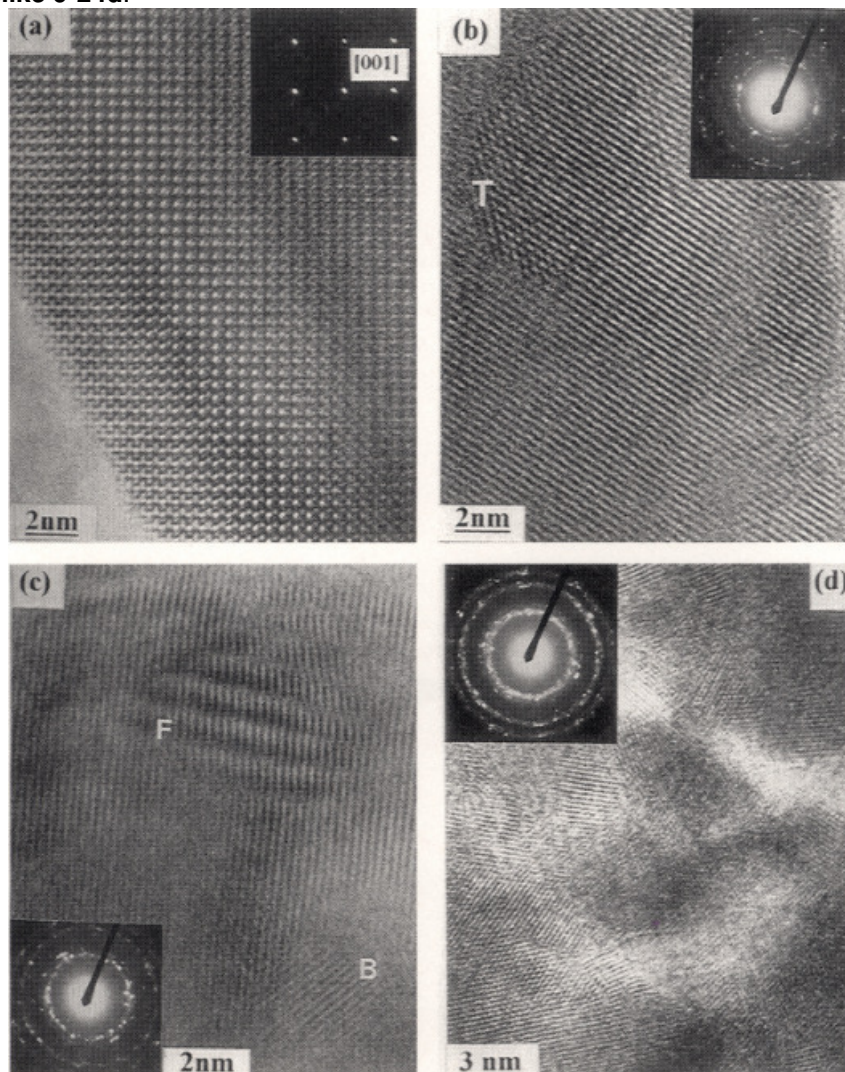
Slika 9-23

Za minimalne veličine kristalita očito vrijedi slijed

$$FCC \text{ (niska } T_m) > BCC > HCP > FCC \text{ (visoka } T_m > C \text{ (grafit))}$$

Smanjenje veličine kristalita može se pratiti i pomoću transmisijske elektronske mikroskopije visokog razlučivanja i selektivne elektronske difrakcije. Na **slici 9-24** je primjer mehaničkog legiranja smjese 2.5 g ZrO_2 i 0.5 g Y_2O_3 na kojoj se direktno vidi smanjenje kristalita od 200 nm do ispod 10 nm, što potvrđuje i elektronska

difrakcija uz svaku sliku, od tipične difrakcijske slike monokristala (insert na **slici 9-24a**) do Debye-Scherrerovih prstena na insertu **slike 9-24d**.



Slika 9-24: HRTEM lattice image of: (a) monoclinic ZrO_2 viewed along $[001]$ direction (crystallite size is 200 nm); (b) d_{111} lattice image of a sample of the 2.5 g ZrO_2 and 0.5 g Y_2O_3 powder mixture milled for 10 minutes. Tetragonal crystallite T is stuck on large monoclinic ZrO_2 oxide grain having layered structure, deformed and ruptured lattice planes; (c) a sample of the powder mixture milled for 1 h. Stacking faults or antiphase boundary f and crystallite b stuck on larger crystallite; (d) a sample of the 2.5 g ZrO_2 and 0.5 g Y_2O_3 powder mixture milled for 3 h. Crystallite sizes from 2 to 12 nm. Corresponding SAD patterns are shown as the inserts.

U literaturi se za takvu vrstu materijala koristi mnoštvo izraza kao "nanocrystals", "nanocrystalline materials", "nanophase materials", "ultrafine grain sized materials", "ultrafine microstructure", "nanostructured materials", "nanometer sized materials", "nanoamorphous materials", "nanoglasses", "submicron glasses". Mislim da izraz nanomaterijali ili nanostrukture ("nanomaterials"; "nanostructures") uključuje sve spomenute izraze.

F. A. Mohamed, Y. Xun, *Correlation between the minimum grain size produced by milling and material parameters*, Mater. Sci. Engng. A354 (2003) 133-139

A. M. Tonejc and A. Tonejc, *Zirconia solid solutions $ZrO_2 - Y_2O_3$ (CoO or Fe_2O_3)*, Materials Science Forum 225-227 (1996) 497-502.

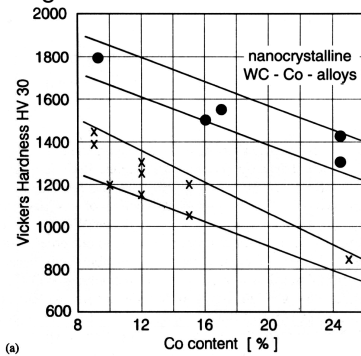
9.1.10. Mehanička svojstva nanomaterijala (kristalnih i amorfni)

Osnovne veličine koje karakteriziraju pojedini materijal u vezi mehaničkih svojstava su Youngov modul, granica elastičnosti, tvrdoća ("hardness"), otpornost na habanje ("wear resistance"), superplastično oblikovanje ("superplastic formability") i otpornost na kidanje ("fracture strength"). Usporedba s gruboznatim (GBZ) materijalima odmah pokazuje uočljive razlike. U poglavlju 9.1.7. spomenuta je Hall-Petch relacija koja pokazuje povećanu čvrstoću i tvrdoću ("strengthening" i "hardness") sa smanjenjem kristalita. Međutim ta relacija se do proizvodnje nanokristala mogla testirati praktički samo do veličina zrna oko 500 nm. Kako se H-P relacija bazira

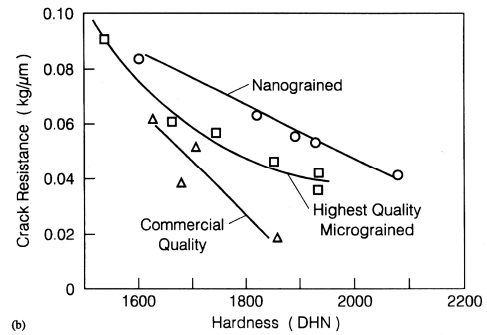
na mehanizmu gomilanja dislokacija ("pile up") na granicama kristalita, smatralo se da bi relacija morala vrijediti do veličine od 30 nm kada se mehanizam "pile-up" više ne opaža i utjecaj granica kristalita bi trebao preuzimati glavnu ulogu. Naravno da se proizvodnjom nanomaterijala pokušalo testirati valjanost H-P relacije do nanomaterskih dimenzija.

Navedimo na ovom mjestu da se posljednjih godina na neki način u literaturi uspostavila slijedeća terminologija: nanokristalni materijali (nc) s prosječnom veličinom kristalita ispod 100 nm; b) ultrafini kristalni materijali (ufc) s prosječnom veličinom kristalita između 100 nm i 1 μm ; c) mikrokristalni (mc) ili grubozrnati (GBZ) materijali s prosječnom veličinom kristalita većom od 1 μm . Često se proizvode materijali miješanog tipa, primjerice nc/ufc, gdje raspon veličina ide od primjerice 50 nm do 150 nm.

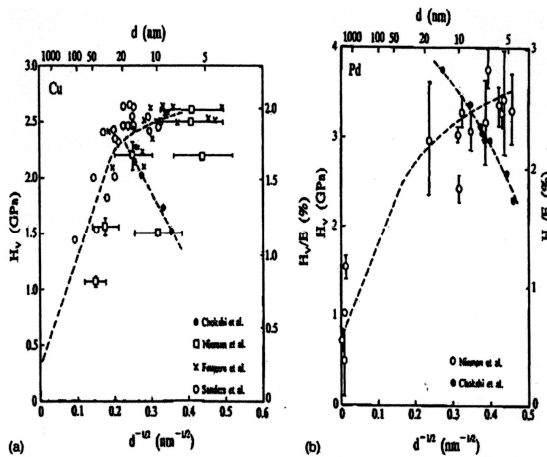
Na nekoliko slijedeći slika prikazano je ponašanje tvrdoće raznih materijala: **slika 9-25**: tvrdoća slitine WC-Co u ovisnost o postotku Co za GBZ materijal (x) i nanokristalni uzorak iste slitine (•); **slika 9-26**: lomna otpornost za WC-Co slitinu u ovisnosti veličini kristalita; **slika 9-27a**: H-P relacija za tvrdoću za nc bakar; **slika 9-27b**: H-P relacija za tvrdoću za nc paladij; **slika 9-28**: Vickersova tvrdoća za nc nikal. Uočava se odstupanje od očekivane linearnosti kako se kristaliti smanjuju ispod 30 nm što postaje sve više izraženo kako se veličine kristalita približavaju dimenziji 5 nm. To odstupanje se u literaturi pojavljuje pod imenom "breakdown of Hall-Petch scaling".



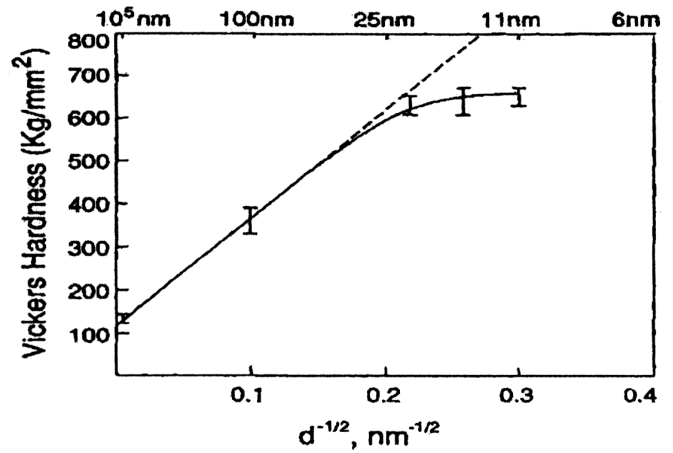
Slika 9-25



Slika 9-26



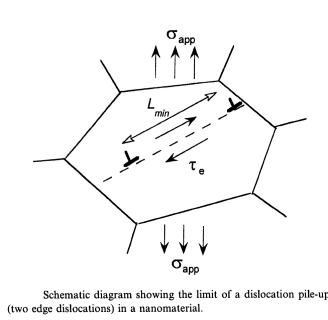
Slika 9-27



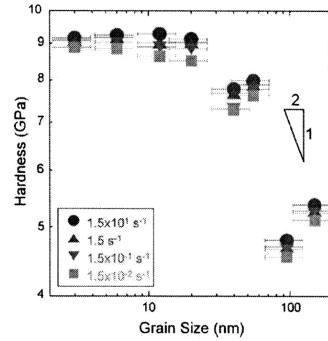
Slika 9-28

No kod nekih materijala linearnost vrijedi sve do oko 8 nm i trenutno ne postoji adekvatno objašnjenje jer "pile up" mehanizam ne bi smio vrijediti ispod 30 nm. Pojedini autori tvrde da je "pile-up" mehanizam operativan do oko 8 nm, što je međutim dosta problematično objašnjenje, jer ispod 20 nm praktički nema dislokacija u kristalitim. Pokušava se izračunati minimalnu veličinu kristalita kod koje je mehanizam gomilanja dislokacija još moguć (**slika 9-29**), odnosno koja je minimalna moguća udaljenost između dvije dislokacije, uzimajući u obzir odbojnu silu između dislokacija i vanjsko naprezanje (iako taj model izgleda dosta realan on je svejedno dosta kritiziran od mnogih autora). Minimalni razmak dislokacija bi na taj način definirao minimalnu veličinu kristalita kod koje dolazi od odstupanja H-P relacije od linearnosti. Međutim, dobiva se vrijednost dva puta manja od eksperimentalno izmjerene/uočene. Dosta autora smatra da se "break-down" H-P relacije (tvrdoća se smanjuje) pojavljuje uslijed toga što počinju djelovati mehanizmi slični kao kod superplastičnosti. Utjecaj "triple-junctions" mjesta postaje vrlo bitan a dolazi i do klizanja uzduž granica i prilagođavanje pomoću difuzije. No u nekim novijim publikacijama pojavljuju se objašnjenja da se odstupanje od linearnosti pojavljuje uslijed toga što bi se ispod 10 nm mehanička svojstva nanomaterijala trebala početi približavati svojstvima amorfne slitine.

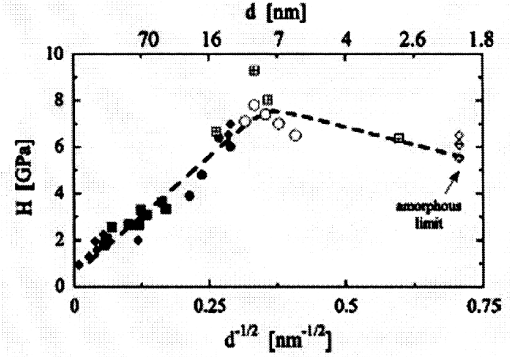
Tako je Trerlewicz 2007.g. mjerio tvrdoću nanokristaline slitine Ni-W sve do veličine 3 nm što je ekstremno blizu vrijednosti 1-2 nm kada se materijal počinje smatrati prije amornim nego nanokristalnim (slika 9-30). Uočljiv je "breakdown" linearnosti kod 20 nm te kao da nakon toga postoji lagani pad prema najmanjim veličinama. Pojava je još bolje uočljiva na slici 9-31 za čisti Ni (puni znakovi) i slitinu Ni-P (prazni znakovi) gdje



Slika 9-29



Slika 9-30



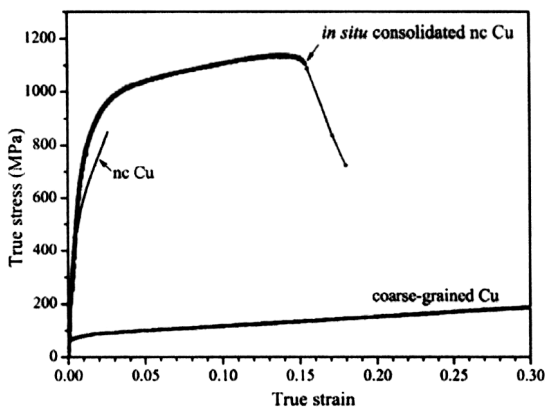
Slika 9-31

nakon odstupanja od linearnog porasta imamo čak smanjenje tvrdoće sve do pojave amornog materijala. Da mehaničko ponašanje nanokristalnog materijala kod ekstremno malih veličina kristalita postaje slično deformaciji amornih materijala potvrđuju na neki način konture smicanja ("shear bands"), koje se tipično pojavljuju kod deformacije amornih materijala, i koje se uočavaju oko identacijskih otisaka kod mjerenja mikrotvrdoće na uzorcima s veličinama kristalita ispod 5 nm.

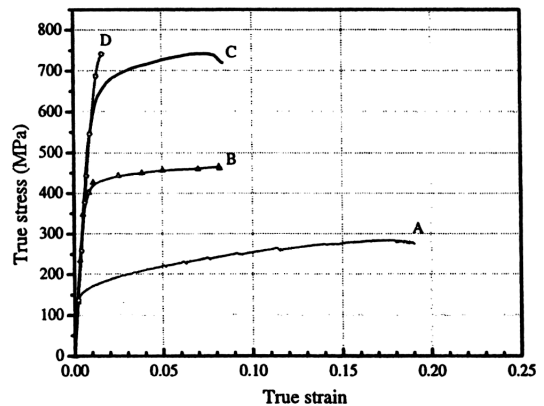
No bez obzira na veliki broj eksperimentalnih podataka i mogućih objašnjenja, još uvijek ne postoji konsenzus zašto se javlja "breakdown" u linearnosti H-P relacije za veličine kristalita ispod oko 20 nm.

Također uočljivu razliku između GBZ i nanomaterijala pokazuje slika 9-32 gdje se vidi da primjerice nc bakar ima mnogo veću granicu elastičnosti (materijal je tvrdi) nego GBZ bakar, ali je zato plastičnost nc bakra osjetno smanjena, što je nepovoljno za tehnološku primjenu (oblikovanje materijala). Posebnim tehnikama pripreme materijala tome se ipak može doskočiti. Primjerice bakru, koji se sastoji od 75% nanokristalita i 25% ravnomjerno raspoređenih mikrokristalita može se povećati 5 do 6 puta granica elastičnosti bez smanjenja plastičnosti. Na slici 9-33 možemo usporediti "strain-stress" krivulje za slitinu Al-5%Mg; A – grubozrnati materijal (55 μm); B – na povišenoj temperaturi visokotlačna deformacija uzorka A; C – nc uzorak (26 nm) i dodatno toplinski obrađen; D – nc uzorak (30 nm) visokotlačno deformiran.

Što se tiče amornih materijala, višegodišnjim ispitivanjima definitivno je ustanovljeno da amorfni materijali imaju veću granicu elastičnosti nego kristalni GZM ili čak nanokristalni istog sastava, a pogotovo pokazuju mnogo veću tvrdoću nego odgovarajući polikristalni materijali. No općenito su amorfni materijali vrlo kruti što je prilično nepovoljno za primjenu. Međutim taj problem se kasnije uspio riješiti uočavanjem da u početnim stadijima kristalizacije obično dolazi do izlučivanja (precipitacije) neke faze u obliku više-manje homogeno



Slika 9-32

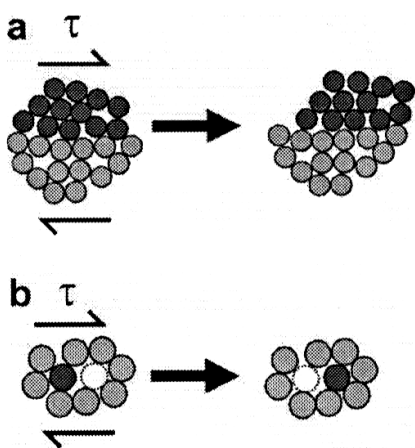


Slika 9-33

raspoređenih nanokristala. U tom primjeru osim veće vrijednosti granice elastičnosti, materijali postaju i plastičniji. Primjerice, amorfna slitina Al-Ni-Ln (Ln=Y, La ili Ce) ima granicu elastičnosti oko 1000 MPa, a kad se tokom kristalizacije počinju pojavljivati nanokristali FCC čvrste otopine α -Al, granica elastičnosti se povećava i materijal postaje plastičniji. Dodatni poticaj proučavanju mehaničkih svojstava amornih slitina dala je pojava/proizvodnja masivnih metalnih stakala ("bulk metallic glasses"-BMGs), koja se također odlikuju velikom vrijednošću granice elastičnosti ("yield strength"), a početkom deformacije uočavaju se konture smicanja

("shear bands") koje se šire u uzorku prividno kao bez otpora. Nema odgovarajućeg objašnjenja za tu pojavu jer u amorfim materijalima se ne mogu definirati ni dislokacije ni granice zrna, dakle ne bi se smjele pojavljivati ni konture smicanja. No kako se plastična deformacija ipak događa, atomi se moraju micati za vrijeme deformacije, na površini se uočavaju konture smicanja, pa su se pokušali naći odgovarajući modeli. Spomenimo samo dva modela koji se najviše koriste za objašnjenje, jer drugih boljih jednostavno nema.

Prvi model se zasniva na nekoj vrsti kolektivnog pomaka grupe/klastera atoma (od nekoliko do 100 atoma), kao neka vrsta smicanja. Takva nakupina/klaster je nazvana "shear transformation zone" (STZ) (**slika 9-34a**). Treba uočiti da STZ nije strukturni defekt u amorfnom materijalu. Bolje ga je promatrati/definirati kao neku "prijelaznu grupu atoma" koja se pomakne, jer u slijedećem trenutku to može biti neka druga grupa (s različitim brojem atoma) na tom mjestu koja se pomiče.



Slika 9-34

Drugi način je tzv. model slobodnog volumena ("free volume model") (**slika 9-34b**), gdje prazna mjesta nikako ne treba poistovjetiti s prazninama u kristalnoj strukturi.

Kod amornih slitina dodatnu komplikaciju stvara već nekoliko puta spomenuta pojava relaksacije, jer se tijekom tog procesa mijenjaju mnoga fizička svojstva. Ostala svojstva, koja se također mijenjaju popuštanjem oko temperature T_g (spomenuli smo već volumen), jesu između ostalog toplinski koeficijent rastezanja, Youngov modul, viskoznost, Curie-va temperatura, električna vodljivost, temperatura supravodljivog prijelaza i Debye-va temperatura. U svakom slučaju objašnjenja nisu jednostavna i često nema zadovoljavajućeg modela.

Uspoređivanje mehaničkih svojstava GBZ, nc i amornih materijala bit će najjednostavnije ako raspoložive podatke stavimo u zajedničku tablicu (**tablica 9-35**) i komentiramo.

Zanimljiv je Ta koji ima vrlo visoko talište ($T = 3000^\circ\text{C}$), veliku čvrstoću i kod visokih temperatura, te se koristi u raketnoj i avionskoj industriji. Masivni Ta ima BCC strukturu (α -Ta), no u tankim filmovima, pripremljenim magnetronskim rasprašenjem, tantal se pojavljuje kao metastabilna tetragonska β -Ta faza, koja ima 30 atoma u ćeliji. U usporedbi sa α -Ta, β -Ta je tvrdi i lomljiviji, što je nepovoljno za primjenu jer bi se inače mogao koristiti u električnim krugovima. Granica elastičnosti α -Ta je relativno niska (oko 250 MPa na sobnoj temperaturi), može se osjetno povećati smanjenjem veličine kristalita. Primjerice, tvrdoća nanokristalnog α -Ta (11.6 GPa) s kristalitima od ≈ 75 nm je oko 10 puta veća od tvrdoće grubo zrnatog α -Ta. No nanokristalni β -Ta s kristalitima ≈ 32.3 nm ima čak veću tvrdoću (15.02 GPa) od nanokristalnog α -Ta.

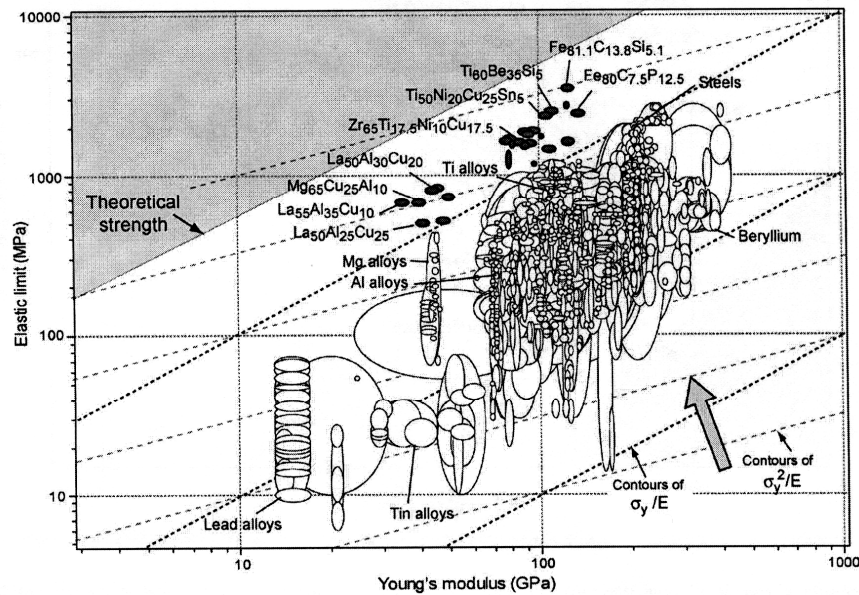
Zanimljivo je uspoređivanje Youngovog modula i tvrdoće, te slijedi da je β -Ta tvrdi od α -Ta, pa čak i od Ni, bez obzira na manje Ni kristalite. Poznato je da su nanokristalni BCC metali tvrdi od FCC metala. Iz tablice se vidi također da je tetragonski β -Ta tvrdi od BCC α -Ta što se može objasniti kompliciranom strukturom tetragonskog β -Ta koja otežava gibanje dislokacija. Logično je da β -Ta ima veću tvrdoću od α -Ta, jer ima i manje kristalite, što je u skladu s H-P relacijom za tvrdoću. Ustvari, može se reći da povećana tvrdoća u β -Ta dolazi uslijed dva faktora, komplicirane strukture koja sprječava klizanje dislokacija kao i uslijed manjih kristalita.

Tablica 9-35

Metal i slitina	Grubo zrnati uzorak (μm)	Youngov modul (GPa)	Tvrdoća (GPa)	Granica elastičnosti (MPa)	Veličina kristalita (nm)	Youngov modul (GPa)	Tvrdoća (GPa)	Granica elastičnosti (GPa)
FCC Cu				50	10			1
FCC Ni	100	0.1			690	1.1		
FCC Ni					14		6.4	
FCC Ni					10	2		
Ni-13%W					10		7.8	
BCC Ta (α -Ta)			1.1		76.5	178	11.6	
β -Ta					32	194	15.2	
Al-5%Mg					26		2.3	0.62
Al	55		0.57	0.145				

Usporedba mehaničkih svojstava za 1500 metala i slitina iz literature (granica elastičnosti i Youngov modul) za amorfne i standardne kristalne tehnološki važnije materijale prikazana je na **slici 9-36**. Amorfni materijali označeni su kemijskim sastavom. Uočljivo je da se amorfni materijali nalaze u gornjem dijelu grafa (najveća izmjerena granica elastičnosti iznosi 5 GPa) približavajući se teorijskog granici elastičnosti ($\sigma = E/20$), koja je

označena osjenčanim područjem. U principu metalna stakla su izuzetno tvrda i imaju veliku vrijednost/iznos maksimalne čvrstoće ("tensile strength"). Standardni polikristalni materijali nalaze se između dvije "bold" kose crtkane linije, a unutar pojedinih elipsa su grupirani spojevi s istim osnovnim elementima (primjerice olovni spojevi su na grafu na mjestu najlošijih mehaničkih svojstava; niska granica elastičnosti i niska vrijednost Youngovog modula).



Slika 9-36

Jedan od većih problema koji se javljaju za širu primjenu nanomaterijala, pogotovo na temperaturama višim od sobne, je problem rasta kristalita. Pokušava se pronaći načine da se spriječi rast kristalita (stabilizacija rasta), koji se uglavnom sastoje u sprječavanju micanja međukristalnih granica čime se najbolje stabiliziraju nanozrna C.C. Koch et al., *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions*, J. Mater. Sci. 43 (2008) 7264-7272).

9.1.11. Mehanička svojstva masivnih metalnih stakala

Osvrnimo se posebno na masivna metalna stakla koja se danas mogu dobivati u relativno velikim uzorcima. Na **slikama 9-37 i 9-38** vidimo nekoliko uzoraka primjene masivnih stakala (**slika 9-37**: amorfni cilindri $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ promjera 17 mm i duljine 60 odnosno 12 cm; **slika 9-38**: golf štapovi (to je bila prva stvarna praktična primjena masivnih metalnih stakala), dok je na **slikama 9-39 i 9-40** prikaza veza između deformacijskog naprezanja i tvrdoće (ordinata) i Youngovog modula (apcisa) za više masivnih amorfnih materijala. Radi usporedbe dani su na slikama i podaci za klasične kristalne slitine te je više nego uočljiva razlika u korist masivnih stakala.

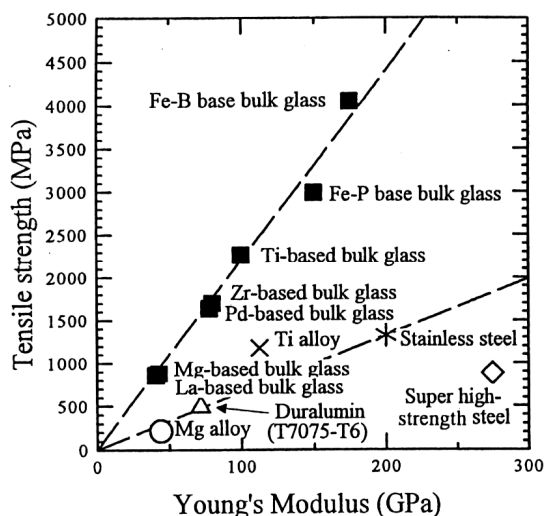
Usljed povoljnih mehaničkih svojstava masivna stakla se već koriste također i za proizvodnju, primjerice, oštrica za skalpele, opruge (visoka spremljena elastična energija po jedinici mase i volumenu i nisko prigušivanje), okvira teniskih reketa, i drugo. Usljed nepostojeće zrnate strukture, te velike tvrdoće, također su potencijalno zanimljivi za memorije velikih gustoća. Trenutno je možda najveća prepreka intenzivnoj primjeni metalnih stakala relativno visoka cijena proizvodnje.



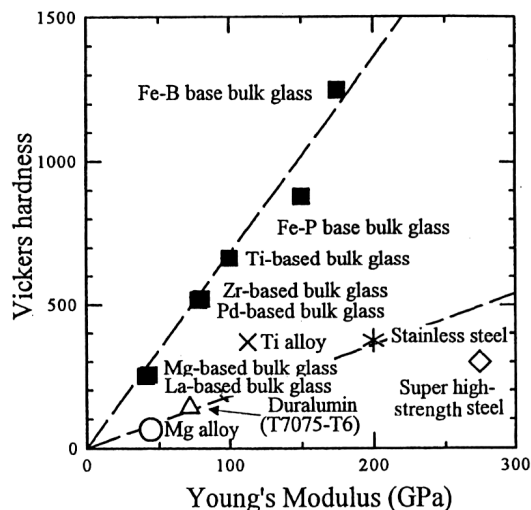
Slika 9-37



Slika 9-38



Slika 9-39



Slika 9-40

Napomenimo na kraju jednu činjenicu koja nipošto nije zanemariva da su metalna stakla vrlo otporna na koroziju najvjerojatnije uslijed toga što su strukturno vrlo homogena (nema mikrodefekata koji služe kao jezgre korozije).

M. Telford, *The case for bulk metallic glass*, *MaterialsToday* 3 (2004) 36-39.

9.1.12. Viskersi

U poglavlju o dislokacijama bili su spomenuti viskersi koji pokazuju granična naprezanja u skladu s teorijskim modelom bez dislokacija (pretpostavljalo se da ne sadrže dislokacije). Tada se zaključilo "što manje to jače" ali bez pravog objašnjenja. Nedavno je grupa istraživača u Materials Science Division u Lawrence Berkeley National Laboratory uspjela proizvesti štapiće nikla promjera 150 do 400 nm, koji pokazuju teorijsku vrijednost graničnog naprezanja. Uspjeli su "in-situ" u elektronskom mikroskopu promatrati što se događa prilikom mehaničke deformacije. Do sada smo naučili da je plastična deformacija uzrokovana gibanjem dislokacija i da se tokom deformacije broj dislokacija povećava i na taj način materijal očvršćuje. Na veliko iznenađenje spomenute grupe, početni uzorak nikla sadržavao je veliki broj dislokacija, koje su tokom deformacije jednostavno izašle iz uzorka i njihova gustoća se smanjila za otprilike 15 redova veličine, stvarajući na taj način praktički savršen kristal bez dislokacija, kojeg je onda jako teško plastično deformirati. Pojavu su nazvali mehaničko popuštanje ("mechanical annealing") prema analogiji s temperaturnim popuštanjem ("temperature annealing") masivnih uzoraka kada se smanjuje broj dislokacija. Bitno u čitavoj pojavi je činjenica da su dislokacije izašle iz uzorka prije nego što su počele međusobno djelovati i ispreplitati, a već znamo da je deformacija moguća samo uz pomoć dislokacija. Uočeno je također da u većim uzorcima (promjera iznad 250 nm) mehaničko popuštanje dislokacija nije potpuno i nešto dislokacija ipak ostaje, što smanjuje čvrstoću materijala većih nanometarskih dimenzija. Time je na neki način pokazano zašto su viskersi čvršći od masivnijih materijala, odnosno zašto vrijedi 50 godina stara poslovice "što manje to jače" ("smaller-stronger"), jer u uzorku bez dislokacija mora se primijeniti jače naprezanje za uzrokovanje deformacije, jer treba stvoriti dislokacije i to je ključni faktor čvrstoće viskersa.

11.1.13. Superplastičnost nanokristalinih materijala

S obzirom da se superplastično ponašanje mikrokristalinih materijala objašnjava međusobno kooperativnim klizanjem zrna (CGBS model) gdje je proces klizanja uzduž međukristalinih granica od primarne važnosti, smatralo se da bi se smanjivanjem veličine kristalita na nanometraske veličine moglo poboljšati superplastično ponašanje. Međutim primijećen je suprotan efekt, da se superplastičnost smanjuje sa smanjenjem kristalita. Očito da je kod nanometarskih kristalita vjerojatnost klizanja uzduž granica kao i proces akomodacije drugačiji nego kod mikrokristalinih materijala.

J. R. Trerlewitz, C. A. Schuh, *The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A Crossover to glass-like deformation*, *Acta Materialia* 55 (2007) 5948-5958.

S. C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Mater. Sci. and Engineering R* 45 (2004) 1-88.

K. M. Youssef et al., *Nanocrystalline Al-Mg alloy with ultrahigh strength and good ductility*, *Scripta Mater.* 54 (2006) 251-256

M. Zhang and al., *Nanocrystalline tetragonal tantalum thin films*, *Scripta Materialia* 57 (2007) 1032-1035.

M. F. Ashby, A. L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*, *Scripta materialia* 54 (2006) 321-326.

- F. Shimizu et al., *Yield point of metallic glass*, Acta Materialia 54 (2006) 4293-4298.
 C. A. Schuh et al., *Mechanical behaviour of amorphous alloys*, Acta Materialia 55 (2007) 4067-4109.
 W. Pfeiler, *Alloy Physics*, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
 M. Dao et al, *Toward a quantitative understanding of mechanical behaviour on nanocrystalline metals*, Acta Materialia 55 (2007) 4041-4065.
 K. L. Sahoo et al, *Crystallization behaviour and mechanical properties of rapidly solidified $Al_{87.5}Ni_7Mn_3Fe_{0.5}$* , J. Mater. Sci. 41 (2007) 6665-6671.
 Akihisa Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Materialia 48 (2000) 279-306.
 F. A. Mohamed, Y. Xun, *Correlation between the minimum grain size produced by milling and material parameters*, Mater. Sci. Engng. A354 (2003) 133-139.
 Z.W. Shan et al., *Mechanical annealing and source deformation in submicrometer-diameter Ni crystals*, Nature Materials, January 2008.

9.1.14. Supertvrđi materijali

Materijali tvrdoće veće od $H_{Vickers} = 40$ GPa klasificiraju se kao supertvrđi materijali. Neki materijal je tvrđi od drugoga ako se njime može napraviti ogrebotina na drugom, manje tvrdom materijalu. Supertvrđi materijali su tehnološki vrlo zanimljivi jer što posjeduju dobra mehanička svojstva (veliki iznosi modula smicanja i kompresije), imaju i visoku temperaturu taljenja, kemijski su inertni i imaju dobru toplinsku vodljivost. Najtvrđi materijal je dijamant ($H_V = 115$ GPa), a slijedeći, koji se koristi u praksi je spoj kubične strukture borov nitrid (BN; $H_V = 62$ GPa).

U novije vrijeme (poslije 2000.g.) se pokušalo sintetizirati supertvrde materijale na osnovi pretpostavke da je tvrdoća primarno određena modulom kompresibilnosti kao i vrlo kratkom duljinom veze, što je posebno izraženo u spojevima lakih elemenata B, C, O i N koji imaju i visoke energije veze. Na osnovi toga je zaključeno da bi kubični spoj C_3N_4 , uslijed velike vrijednosti modula kompresije ($K_{C_3N_4} = 496$ GPa $>$ $K_{dijamant} = 446$ GPa) i kratke kovalentne veze C-N, trebao imati tvrdoću usporedljivu s dijamantom. Godinama se uzaludno pokušavao napraviti taj spoj, tako da je spoj kubične strukture borov nitrid ostao i dalje, poslije dijamanta, najtvrđi materijal ($H_{VBN} = 62$ GPa; $K_{BN} = 377$ GPa). Uslijed toga se prešlo na pokušaje sinteze spojeva koji uključuju više elemenata, ne bi li se dobilo tvrde materijale s dobrim toplinskim svojstvima i stabilnim do što viših temperatura. Tako se uspjelo, primjenom visokih tlakova i temperature ($p > 18$ GPa, $T > 2200$ K), između ostalih sintetizirati i trokomponentni spoj kubične strukture BC_2N , koji se pokazao da je poslije dijamanta najtvrđi materijal ($H_{BC_2N} = 76$ GPa). AFM tehnikom je utvrđeno da je materijal sitnozrnate strukture (oko 200 nm) sa još manjem kristalinitima (20-30 nm; izmjereno pomoću HRTEM-a). S obzirom da je spoj BC_2N stabilan do 1800 K, smatra se kao vrlo potencijalno primjenjiv materijal za brusne alate.

V. L. Solozhenko, E. Gregoryanz, *Synthesis of superhard materials*, MaterialsToday 11 (2005) 44-51.

9.2. Električna svojstva

9.2.1. Nanomaterijali

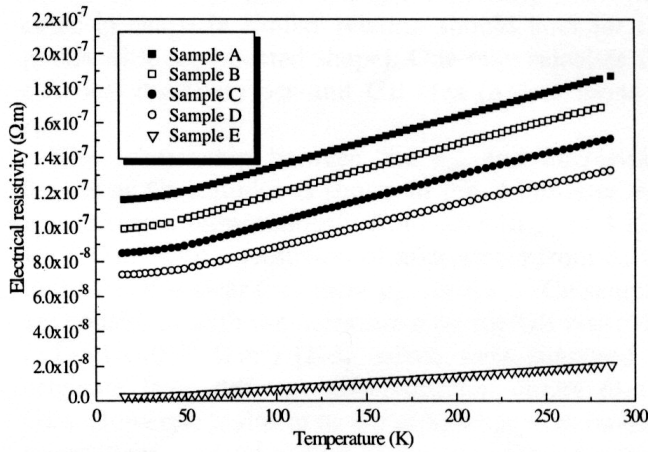
Još prije nego što se uspjelo proizvesti nanokristalne materijale, istraživače je zanimalo kako ovisi električna otpornost o veličini kristalita. Dobivali su se različite vrijednosti što se smatralo da to dolazi uslijed različite mikrostrukture uzoraka (različiti udjel nečistoća, broj dislokacija, dezorijentacije kristalita). S obzirom da se elektroni raspršuju na spomenutim defektima oni povećavaju električnu otpornost. Međutim mjereći otpornost, primjerice, nc bakra, dobivenog magnetronskim rasprašenjem, uočava se velika ovisnost otpornosti i o mikrodeformacijama. Smanjenjem mikrodeformacija otpornost se smanjuje (**Tablica 9-41** i **slika 9-42**). Na slici je otpornost uočljivo veća u nc bakru nego u grubo zrnatom (GBZ), čija vrijednost je blizu prihvaćene otpornosti GBZ bakra iz literature ($1.67 \times 10^{-9} \Omega m$).

Uočava se ovisnosti o temperaturi i primjećuje se linearni pad s temperaturom do oko 70 K gdje postoji odstupanje od linearnosti.

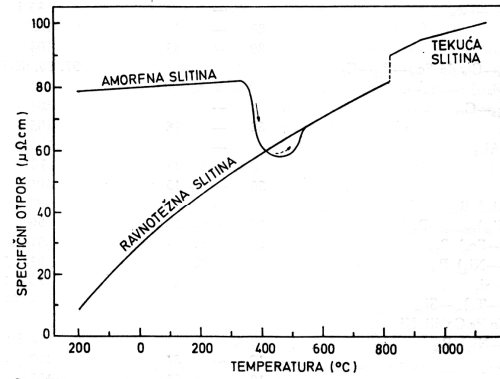
Tablica 9-41

Sample	D (nm)		$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	ρ_0 (Ωm)	k
	XRD	TEM			
A	10 ± 5	19	0.242 ± 0.006	1.15×10^{-7}	2.00
B	10 ± 4	21	0.206 ± 0.007	9.79×10^{-8}	1.99
C	10 ± 3	22	0.163 ± 0.005	8.41×10^{-8}	1.99
D	12 ± 4	22	0.141 ± 0.006	7.18×10^{-8}	1.99
E	–	350	0	2.49×10^{-9}	3.78
Ref.	–	1000	–	2.9×10^{-9}	–

Results from the literature for the coarse-grained Cu are also included.



Slika 9-42

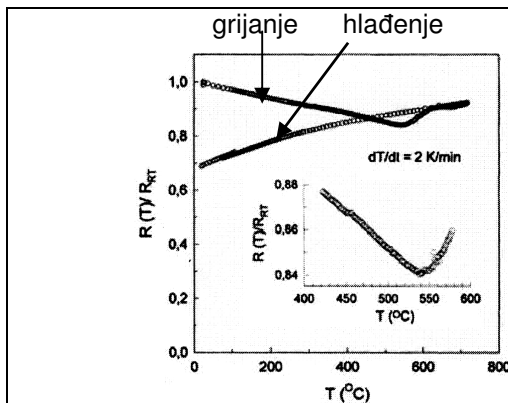


Specifični otpor amorfne, kristalne i tekuće slitine $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. Brzina zagrijavanja 1,5 K/min [Pol Duwez, Trans. Am. Soc. Metals 60, 607 (1967)].

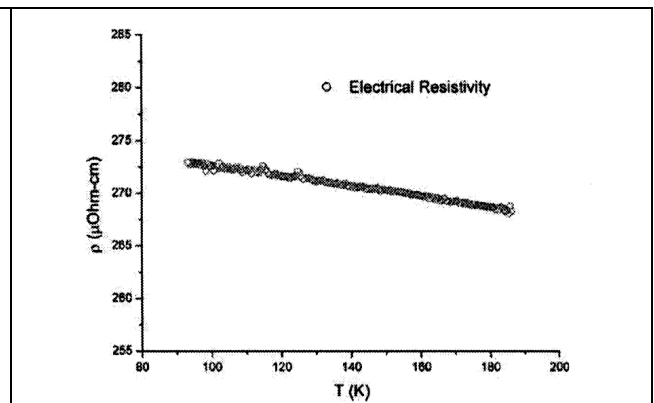
Slika 9-43

9.2.2. Amorfni materijali

Praktički odmah nakon što se uspjelo ultrabrzim kaljenjem dobiti amorfne slitine pokušalo se mjeriti različita fizička svojstva. Već prva mjerenja su pokazala da metalna stakla imaju mnogo veću otpornost, reda veličine 100 do $300 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, što je oko 2 do 3 puta više nego za kristalni materijal istog kemijskog sastava. Na **slici 9-43** je prikazan slučaj slitine $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (mjerenja objavljena 1967.g.), gdje ravnotežna faza pokazuje tipično ponašanje za kristalne materijale, kod kojih otpornost praktički linearno raste s temperaturom do tališta kada dolazi do skokovite promjene otpornosti. No u amorfnom stanju otpornost je veća, ali manja nego u tekućoj fazi, sporo raste s temperaturom i prilikom kristalizacije se "vraća" na kristalno ponašanje. Uočavaju se dvije zanimljivosti, da prilikom kristalizacije otpornost ima minimum s vrijednošću ispod vrijednosti otpornosti ravnotežne kristalne faze, te da se dijelovi krivulje, koji se odnose na amorfno i tekuće stanje, mogu spojiti zajedno glatkom krivuljom, što se u početku ispitivanja amorfnih slitina smatralo jednim od dokaza da je struktura amorfnih slitina zaista povezana s tekućim stanjem. Međutim kasnija mjerenja su pokazala da otpornost staklastih legura pada s temperaturom (što se danas smatra jedan od dokaza za postojanje staklastog stanje metalnih slitina) uz potvrđeni minimum (**slika 9-43A**; ponašanje otpornosti stakla $\text{Al}_{78}\text{W}_{22}$ grijanjem i hlađenjem nakon kristalizacije) s vrijednošću ispod vrijednosti otpornosti ravnotežne kristalne faze (nema odgovarajućeg objašnjenja za navedeni minimum u otpornosti staklastih metala).



Slika 9-43A



Slika 9-44

Možda ćemo dobiti najbolji uvid u razliku otpornosti polikristalnih, nanokristalnih i amorfni materijala ako podatke zajedno stavimo u tablicu (**tablica 9-45**). Zanimljiv je Ta koji ima vrlo visoko talište ($T = 3000^{\circ}\text{C}$) i veliku čvrstoću i kod visokih temperatura, te se koristi primjerice u raketnoj i avionskoj industriji. Masivni Ta ima BCC strukturu ($\alpha\text{-Ta}$), no u tankim filmovima, pripremljenima magnetronskom rasprašenjem, Ta se pojavljuje kao metastabilna tetragonalna $\beta\text{-Ta}$ faza koja ima 30 atoma u jediničnoj ćeliji.

Pogledom na tablicu uočavamo da $\beta\text{-Ta}$ ima veću otpornost nego $\alpha\text{-Ta}$, praktički kao amorfni Ta. Kako kristalni defekti kao praznine, dislokacije, granice kristalita, međufazne granice itd., djeluju kao centri raspršenja za vodljive elektrone i doprinose povećanju otpornosti metala, očekuje se da će veliki volumni udjel međugraničnih područja u nanokristalnim metalima značajno utjecati na raspršenje elektrona i povećavati otpornost.

Tablica 9-45

Metal i slitina	GBZ uzorak (nm)	Veličina kristalita (nm)	Otpornost ($10^{-8} \Omega m$) (slova označavaju uzorke na slici 9-42)	Srednja vrijednost mikrodeformacije $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)
FCC Cu	Prihvaćena vrijednost		0.167	
FCC Cu	1000		0.29	
FCC Cu	350		0.25 ^E	
FCC Cu		12	7.2 ^D	0.141
FCC Cu		10	8.4 ^C	0.163
FCC Cu		10	9.8 ^B	0.206
FCC Cu		10	11.5 ^A	0.242
FCC Cu		20	18	
FCC Au		10	16	
FCC Ni		15	20	
BCC Ta (α -Ta)		20	40	
β -Ta		32	265	
Amorfni Ta			275	
Amorfno $(N_{35}Zr_{75})_{88}W_{12}$			180	
Amorfno $Fe_{72}Y_6B_{22}$			235	
$Co_{63}Fe_9Zr_8B_{20}$			188	
$Co_{56}Fe_{16}Zr_8B_{20}$			170	

Smatrajući da je struktura međugraničnih područja kvazi slična amorfnoj strukturi, uspoređujući otpornost amornog Ta i β -Ta zaključujemo da je otpornost nanokristalnog β -Ta uzrokovana doprinosom međugraničnih područja. Međutim iznenađuje da temperaturna ovisnost otpornosti β -Ta o temperaturi ima negativni nagib (**slika 9-44**) i nema zadovoljavajućeg objašnjenja za takvo ponašanje.

Spomenimo na kraju samo vrlo kratko poluvodiče. Uočeno je da se energijski procjep proširuje sa smanjenjem veličine čestica. Uslijed toga se primjerice mijenja boja poluvodičkih pigmenata. Tako je grubo zrnati CdSe crvene boje a smanjenjem prema nanometarskim dimenzijama postaje žut. Više u tome u poglavlju 9.4.3. Kvantne točke

M. Zhang and al., *Nanocrystalline tetragonal tantalum thin films*, Scripta Materialia 57 (2007) 1032-1035

L. H. Qian et al, *Electrical resistivity of fully-relaxed grain boundaries in nanocrystalline Cu*, Scripta Materialia 50 (2004) 1407-1411.

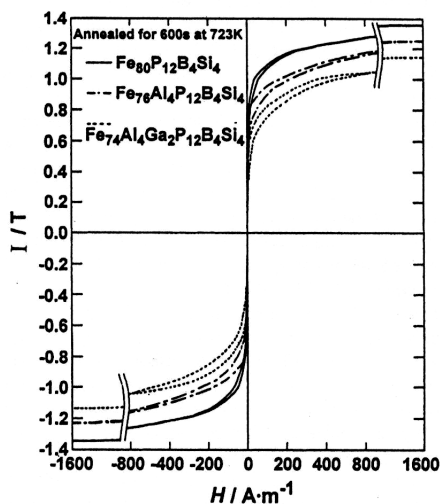
9.3. Magnetska svojstva metalnih stakala

Na **slici 9-46** prikazana je krivulja histereze za tri kombinacije amornih traka (dakle uzorci dobivenim UBK tehnikom). Uočljive se tipične krivulje histereze za mekane magnete, što je karakteristika amornih Fe stakala. U **tablici 9-47** su sumirana magnetska svojstva stakala sa **slike 9-46**: magnetizam zasićenja (I_s), zaostali magnetizam (I_r), omjer I_r/I_s ("squareness ratio"), koercivno pole (H_c), relativna permeabilnost (μ_e) kod 1 kHz i zasićena magnetostrikcija (λ_s) uz vrijednosti T_g , T_m i T_x . I_s , H_c i μ_e , koje su važne veličine kod mekih magneta i iznose redom oko 1.1 T, 5-10 A/m i 12000 do 19000, pokazujući da navedeni amorfni materijali pokazuju dobra mekana magnetska svojstva. Ako se te vrijednosti usporede s masivnim amornim magnetskim materijalima, dobivaju se otprilike iste vrijednosti (**slika 9-48**). Primjerice, za uzorak debljine 1 mm vrijednosti za I_s i H_c su 1.07 T odnosno 5.1 A/m.

Tablica 9-47

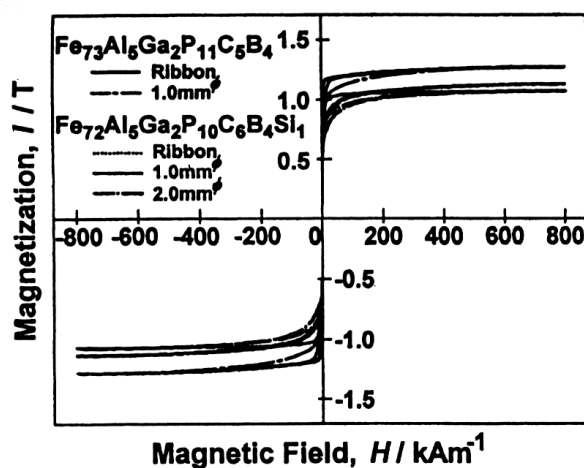
magnetic properties of the amorphous (a) $Fe_{80}P_{12}B_4Si_4$, (b) $Fe_{76}Al_4P_{12}B_4Si_4$ and (c) $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$ alloys

As-quenched									
Alloy	μ_e	H_c (A/m)	I_s (T)	I_r (T)	I_r/I_s	λ_s	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)
(a)	5800	1.3	1.10	0.32	0.29	31×10^{-6}	753	789	36
(b)	2600	12.7	0.96	0.30	0.31	30×10^{-6}	738	780	46
(c)	1900	19.1	0.91	0.27	0.30	21×10^{-6}	737	786	49
Annealed for 600 s at 723 K									
(a)	22 000	1.1	1.34	0.46	0.34				
(b)	21 000	2.6	1.24	0.43	0.35				
(c)	19 000	6.4	1.14	0.40	0.35				



Hysteresis $I-H$ curves of amorphous $\text{Fe}_{80}\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{76}\text{Al}_4\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$ and $\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$ alloys annealed for 600 s at 723 K.

Slika 9-46



Hysteresis $I-H$ curves of the cast amorphous $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ and $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ cylinder with diameters of 1 and 2 mm.

Slika 9-48

Već desetak godina se uočava da se prilikom kristalizacije određenih feromagnetskih metalnih stakala pojavljuju nanokristalne magnetske faze ugrađene u osnovnu amorfnu matricu; koegzistencija tih faza rezultira u pojavi sasvim novih mekih magnetskih materijala koji imaju veliku potencijalnu primjenu (takvi materijali se često nazivaju nanostrukturni amorfni materijali). Neki sastavi nose već posebna imena kao primjerice FINEMET (Fe-Cu-Nb-Si-B), po prvi puta sintetiziran 1988.g (već se koristi za senzore), također ispitivan na Fizičkom odsjeku u suradnji s Institutom Jožef Štefan u Ljubljani i Physics Department, University of Barcelona: A. M. Tonejc, N. Ramšak, A. Prodan, A. Tonejc, A. Khalladi, S. Surinach, M. D. Baro, *Correlation, between microstructure and soft-magnetic properties of FeCuNbSiB based alloys*, Nanostructured Materials 12 (1999) 667-680). Ispituju se različiti sastavi, primjerice $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{9.5}\text{B}_9$ ili $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{3.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}$. Uzorci se pripremaju ultrabrzim kaljenjem iz taljevine ili mehaničkim legiranjem elementnih prahova. Važno je dobro ustanoviti uvjete kristalizacije da se dobiju nanokristali poželjne veličine. Naime, početak kristalizacije se događa izlučivanjem α -Fe(Si) nanokristalita a kod veličine 10 nm ti materijali pokazuju nisku koercivnost ($H_c \approx 1 \text{ A/m}$ odnosno $\approx 0.01 \text{ Oe}$), visoku permeabilnost ($\mu \approx 10^5$), visoko polje zasićenja (do 1.7 T) i malu magnetostrikciju ($\approx 10^{-6}$). Ta svojstva su mnogo bolja u usporedbi s najboljim vrijednostima mnogo skupljih permanentnih magneta-slitina ("permalloys") ili amornih magnetskih slitina na bazi kobalta. Općenito, odlična mekana magnetska svojstva, posebno niska koercivnost, su jako ovisna o prosječnoj veličini nanokristalita, koja su uglavnom manja nego "exchange correlation length" ($L_{ex} \approx 40 \text{ nm}$). U osnovi su to FeSiB metalna stakla, a Cu i Nb se dodaju kao dopanti jer je uočeno da nakupine Cu ubrzavaju, a Nb usporavaju rast nanokristala te se pogodnim omjerima može utjecati na proces kristalizacije. Osim toga magnetostrikcija je praktički zanemariva jer α -Fe(Si) nanokristaliti imaju magnetostrikciju suprotnog predznaka od preostale amorfne faze.

Komercijalno dostupni je METGLAS 2605SA1 (od 1980.g.) sastava FeB (80%Fe i 20% B). B_s iznosi 1.56 T a koristi se primjerice za transformatore. Vrlo dobra svojstva ima također tzv. HB1 staklo sintetizirano 2005. g. (FeCoCuNbSiB) s B_s od 1.8 T. Nedostatak mu je što sadrži i vrlo skupi element kobalt. Zamjena kobalta s nekim drugim elementom daje međutim slabija magnetska svojstva ili pak vrlo loša mehanička, kao u slučaju Fe-B-C koji je toliko lomljiv da je praktički neupotrebljiv.

Akihisa Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Materialia 48 (2000) 279-306

W. Pon-On and P. Winotai, *Nanocrystallization in $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ amorphous magnetic ribbons*, J. Magn.Mag.Mater. 320 (2008) 81-90.

R. Hasegawwa, *Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials*, J. Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) 187-191.

9.4. Strukturna svojstva nanomaterijala

9.4.1. Poliamorfizam ("polyamorphism")

Polimorfizam je pojava da neki kristalni materijal može u istom kemijskom sastavu postojati u više kristalnih formi/faza ovisno o temperaturi ili primijenjenom tlaku. Takva pojava u amornim strukturama uočena je tek prije nekoliko godina, a da bi je razlikovali prema kristalnim materijalima, pojava je nazvana poliamorfizam ("polyamorphism"). Dakle poliamorfizam bi trebala biti sposobnost amornog materijala da postoji u različitim amornom oblicima/fazama uz nepromijenjen kemijski sastav. S obzirom da se kod amornih materijala poliamorfizam pojavljuje jedino pod ekstremno visokim tlakovima, to bi bilo značajno kad bi se visokotlačne

amorfne faze mogle zadržati i na standardnom tlaku jer se očekuje, da bi takve faze trebale imati različita optička, mehanička, električna i druga svojstva, što bi otvorilo nove perspektive u znanosti o materijalima. Prilikom primjene visokih tlakova uočava se da se gustoća povećava više nego što bi se trebala, a to se tumači promjenom strukture (od amorfne faze niske gustoće "low density amorphous phase"-LDA, u amorfnu fazu velike gustoće "high density amorphous phase-HDA). Primjerice, primjenom 3 GPa na LDA GeO₂ fazu koordinacijskog broja 4, pojavljuje se HDA GeO₂ faza koordinacijskog broja 6. Nakon spuštanja tlaka na standardne vrijednosti, ponovo se pojavljuje LDA faza.

Paul F. McMillan et al., *A density-driven phase transition between semiconducting and metallic polyamorphs of silicon*, Nature Materials 4 (2005) 680-684.

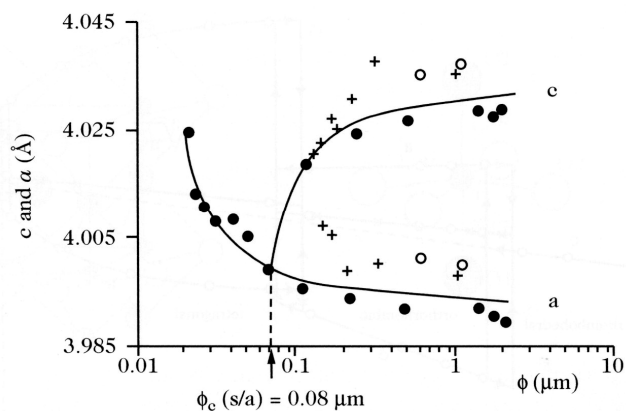
B. Champagnon et al., *Polyamorphism: Path to new high density glasses at ambient conditions*, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 4208-4211.

9.4.2. Parametri jedinične ćelije nanokristala i klastera

Početak 1990-tih godina uočeno je da se parametri jedinične ćelije nc materijala razlikuju od vrijednosti mikrokristalnih uzoraka. U **tablici 9-45** su prikazane promjene u % parametara jedinične ćelije nc uzoraka u usporedbi s mikrokristalnim uzorcima a₀ [$\Delta a = (a - a_0)/a_0$; $\Delta c = (c - c_0)/c_0$]. U tablici su također dane veličine kristalita *d* te metode pripreme uzoraka (Evidentno je povećanje parametra jedinične ćelije sa smanjenjem veličine kristalita, bez obzira na metodu pripreme uzoraka. To pak nije slučaj kod paladija gdje se parametar jedinične ćelije smanjuje. Kod trigonskih i tetragonskih materijala parametar *c* se smanjuje, međutim ako se izračuna volumen jedinične ćelije, dobiva se povećanje. Da smanjenje veličine kristalita stvarno povećava ukupni volumen jedinične ćelije pokazuje primjer Se, gdje je pojava uočena u nc selenu dobiveno dvjema potpuno različitim tehnikama, kristalizacijom amorfne faze odnosno intenzivnim mljevenjem. Međutim kod BaTiO₃, iako se pogledom na **sliku 9-46** čini kao da se parametar *c* mnogo jače smanjuje nego *a*, volumen elementarne ćelije ($V = a^2c$) ostaje konstantan.

Tablica 9-45

Sample	<i>d</i> (nm)	Synthesis	$\Delta a, \Delta c$
Cr (bcc)	11	UFP	$\Delta a = +0.04\%$
Fe (bcc)	8	BM	$\Delta a = +0.09\%$
Cu (fcc)	85	SPD	$\Delta a \approx 0$
Cu (fcc)	11	BM	$\Delta a = +0.06\%$
Cu (fcc)	27	ED	$\Delta a = +0.06\%$
Pd (fcc)	8	UFP	$\Delta a = -0.04\%$
Si (diamond)	8	BM	$\Delta a = +0.20\%$
Ge (diamond)	4	BM	$\Delta a = +0.20\%$
Se (trigonal)	13	XL	$\Delta a = +0.30\%$ $\Delta c = -0.12\%$
Se (trigonal)	14	BM	$\Delta a = +0.15\%$ $\Delta c = -0.01\%$
Ni ₃ P (bct)	7	XL	$\Delta a = +0.21\%$ $\Delta c = -0.13\%$
Fe ₂ B (bct)	23	XL	$\Delta a = +0.20\%$ $\Delta c = -0.23\%$



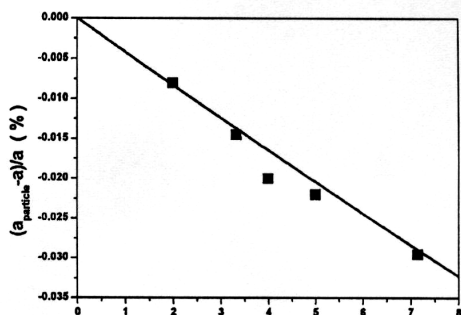
Slika 9-46

Za razliku od nanokristala, u klasterima se uočava suprotan efekt. Parametar jedinične ćelije se u klasterima smanjuje obrnuto proporcionalno s promjerom klastera. Pojava se objašnjava utjecajem površinske napetosti. Naime, samostalan klaster (kristalna nanočestica) može se promatrati kao kap tekućine koja ima površinsku napetost. Pretpostavimo da imamo veliko kristalno zrno koje se smanjuje. Kod nekog kritičnog promjera *d*₀ utjecaj napetosti površine se više ne može zanemarivati. Svaki atom na površini klastera polovicom svoje površine doprinosi ukupnoj površini klastera, odnosno ukupnoj površinskoj energiji, uslijed koje dolazi do kontrakcije čitavog klastera, dakle i volumena jedinične ćelije. U slučaju kubne rešetke i pretpostavke da imamo posla s kuglastim klasterima, može se relativno jednostavnim računom, izjednačavanjem elastične energije povezane s kontrakcijom klastera i površinske energije, dobiti relacija

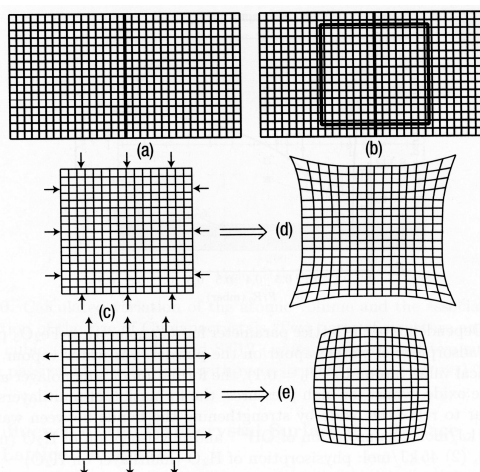
$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{1}{1 + Kd} ; K = \pi G / (2\gamma_0), G = \text{modul čvrstoće ("rigidity modulus")}, \gamma_0 = \text{površinska energija po jedinici površine}$$

Relacija je pravac s negativnim koeficijentom smjera. Na **slici 9-46A** je nacrtan pravac za slučaj paladija, zajedno s eksperimentalno izmjerenim vrijednostima (■), te je uočljivo slaganje mjerenih vrijednostima s gornjom relacijom.

Međutim, za sada postoji premalo eksperimentalnih rezultata da bi se moglo naći pravilo koje bi vrijedilo za sve materijale. Ponašanje kristalne rešetke nanaokristalita ili nanoklastera može se pokušati objasniti termodinamičkim pristupom pomoću t.z. Laplaceove jednadžbe $P_{int}=P_{ext}+4\gamma/\phi$ (P_{int} je tlak unutra zrna kristalita, P_{ext} izvan kristalita, γ površinska energija kristalita, a ϕ veličina kristalita) i slikovito pomoću **slike 9-46B**, gdje si zamišljamo da smo izdvojili/izrezali jedan nanokristalit iz kristalne rešetke **(a)** u kojem su vanjski (od rešetke) i unutarnji tlakovi (od kristalita) izjednačeni **(b)**. Kako je površinska energija pozitivnog predznaka, omjer $4\gamma/\phi$ se sa smanjenjem veličine kristalita povećava, povećava se i tlak unutar kristalita (u smjeru prema "unutra"), dakle parametar rešetke bi se morao smanjiti **(d)**. No eksperimenti pokazuju da može doći i do ekspanzije rešetke **(e)**, što ukazuje da je u Laplaceovoj jednadžbi bolje staviti faktor Γ , koji predstavlja površinsko naprezanje, umjesto površinske energije. Ovisno o predznaku tog člana (koji ima specifičnu vrijednost za svaki materijal), možemo imati širenje ili stezanje rešetke kristalita.



Slika 9-46A



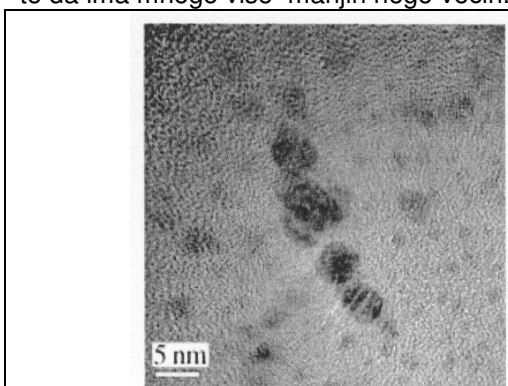
Slika 9-46B

K. Lu, Y.H Zhao, *Experimental evidence of lattice distorsion in nanocrystalline materials*, NanoStructured Materials 12 (1999) 559-562.

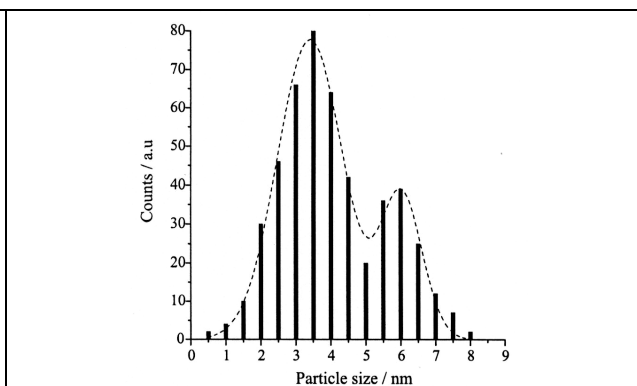
W.K. Qi et al., *Size effect on the lattice parameter of nanoparticles*, J. Mater. Sci. Letters 21 (2002) 877-878.

9.4.3. Kvantne točke

Metalne nanočestice (Au, Ag, Cu) ugrađene u dielektričnu matricu (primjerice u silikatno staklo) pokazuju se kao tehnološki zanimljiv materijal uslijed specifične optičke apsorpcije, te bi se mogli takvi materijali primijeniti za fotoničke uređaje. Nanočestice se ubacuju najčešće metodom ionske implantacije. Na **slici 9-47** prikazana je HRTEM slika Ag nanočestica implantiranih u silikatno staklo, dok je na **slici 9-48** prikazana raspodjela čestica po veličini (histogram), te je vidljivo da su implantirane čestice grupirane oko dviju srednjih dimenzija, 3,5 i 6 nm te da ima mnogo više manjih nego većih.



Slika 9-47



Slika 9-48

Današnja tehnologija omogućava proizvodnju nanočestica različitih materijala (nanočestice Pd₂Sn promjera oko 20 nm; nanočestice CdS promjera 200 do 450 nm; nanočestice Ag i Au promjera 10 do 30 nm; nanoklasteri Al s 45 do 47 atoma). Pripreme i istraživanja nanočestica te nanoklastera su sve učestalija uslijed potencijalno primjenjivih svojstava. Posebno su zanimljive kvantne točke.

Samo ime kvantna točka ("quantum dot") zvuči vrlo egzotično, međutim gledano samo strukturno, to su ustvari kristalne nanočestice ili nanoklasteri, tipično veličine 2 do 10 nm (od oko 50 atoma na više) ugrađeni u kristalnu ili amorfnu matricu nekog drugog materijala. Prisjetimo se ovdje osnovnog svojstva klasičnog

poluvodiča, da u principu imaju dobro definirani procjep te time i određenu minimalnu energiju potrebnu za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Nastala šupljina u valentnoj vrpici i pobuđeni elektron nazivaju se eksiton i prosječni međusobni razmak šupljine i elektrona eksitona (t.z Bohrov eksitonski radius) različit je za različite materijale. Podsjetimo se da se energijski nivoi elektrona u klasičnim poluvodičima tako bliski da se praktički mogu smatrati kontinuiranim. Također, prilikom vraćanja elektrona natrag u valentnu vrpcu, što se uglavnom zbiva preskokom elektrona s dna vodljive na vrh valentne, poluvodiči zrače relativno fiksne frekvencije, ovisne o širini procjeka. Sve navedeno naravno vrijedi i za kvantnu točku, ali s jednom velikom razlikom. Ako imamo nanokristal iz poluvodičkog materijala u matrici drugačijeg parametra rešetke, i ako je dimenzija poluvodičkog nanokristalita dovoljno mala i približava se eksitonskom radijusu, energijski nivoi se više ne mogu smatrati kontinuiranim već diskretnim. Pojava se zove kvantno ograničenje ("quantum confinement") i poluvodički kristalit se počinje nazivati kvantna točka. Uslijed diskretnih nivoa u kvantnoj točki, dodavanjem ili oduzimanjem nekoliko atoma mijenja se širina procjeka; u principu je procjep uvijek širi u kvantnoj točki nego u masivnom uzorku uslijed čega se emitirano zračenje pomiče prema manjim valnim duljinama tako da se za zračenje kvantne točke kaže da pokazuje pomak prema plavom ("blue shifted"). Ukratko rečeno, promjenom dimenzija kvantne točke može se vrlo precizno kontrolirati valna duljina emitiranog zračenja, znači proizvesti poluvodički materijal koji zrači željenu "boju". Ustvari što je kvantna točka veća, zrači "crvenije", a što je manja zrači "plavije" (**slika 9-51A**). Primjerice, grupa istraživača sa University of Illinois (Urbana, USA) je objavila podatak da su napravili poluvodički materijal koji sadrži kvantne točke promjera 2 do 10 nm, koji zračen ultraljubičastom svjetlošću fluorescira u području vidljive svjetlosti (<http://www.news.uiuc.edu/news/07/0925quantumdots.html>). U posljednje vrijeme se pojavljuju spekulacije da bi i oblik kvantne točke mogao utjecati na "boju" ali za sada nema eksperimentalnog dokaza.

Povijesno gledano, kvantne točke imaju zapravo početak u t.z. kvantnim jamama ("quantum wells") jer su to bile ustvari dvodimenzijske strukture (tanki poluvodički sloj između dva poluvodiča) u kojem se elektroni praktički nisu mogli gibati okomito na sendvič. No danas se u tehnologiji išlo dalje. Zamislmo da smo iz takvog sendviča izrezali tanku žicu i time gibanje elektrona praktički sveli na jednu dimenziju; dobili smo kvantnu žicu ("quantum wire") iz koji se mogu izrađivati laseri.

Na **sl. 9-49** dana je TEM slika jedne PbTe kvantne točke deponirane na podlozi SiO₂ pomoću PLD ("pulsed laser deposition") tehnike, dok je na **slici 9-50a** prikazana TEM slika više kvantnih točaka deponiranih PLD tehnikom na ugljikovu podlogu/substrat zajedno s histogramom koji prikazuje raspodjelu veličine kvantnih točaka (**slika 9-50b**) odnosno raspodjelu međusobnih udaljenosti kvantnih točaka (**slika 9-50c**). **Slika 9-50D** pak prikazuje SEM sliku InAs kvantnih točaka na površini kristala GaAs.

Intenzivno se istražuje primjena kvantnih točaka za kemijske plinske detektore, u nelinearnoj optici, u optoelektronici, telekomunikacijama i računalnoj tehnologiji. Posebno velika očekivanja primjene kvantnih točaka je u optoelektronici; infracrveni detektori i kamere, laseri, diode i solarne ćelije. Na primjeru solarnih ćelija može su uočiti sve prednosti kvantnih točaka pred klasičnim poluvodičima. Naime, u klasičnim poluvodičima postoji samo jedan energijski procjep, te je iskoristivost pretvaranje fotonske energije u toplinsku maksimalno 30%. S obzirom da se u istom materijalu mogu proizvesti kvantne točke različitih veličina čime se dobiva više energijskih procjeka te bi se iskoristivost mogla povećati preko 50%. Na **slici 9-51** prikazama je grafička metoda određivanja iskoristivosti pomoću krivulja ovisnosti broja solarnih fotona o njihovoj energiji u sunčevom spektru za jedan procjep (**slika 9-51a**), odnosno za tri procjeka (**slika 9-51b**)

E. Rodriguez, et al., *Fabrication and characterization of a PbTe quntum dots multilayer structure*, Physica E 26 (2005) 361-365.

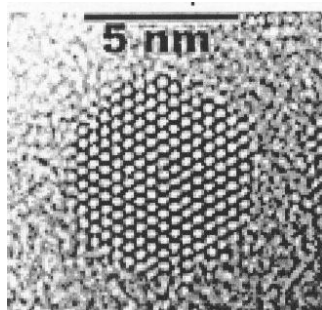
www.evidenttech.com/qdot-definition/quantum-dot-introduction.php

C. Bréchingnac, P.Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer, Berlin, 2007, st. 35-54.

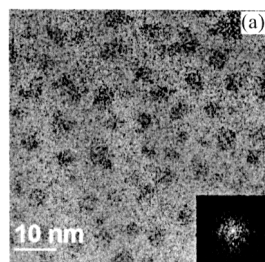
X. Yang, *Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass*, Applied Physics A 90 (2008) 465-467.

K. Page et al., *Preparation and characterization of Pd₂Sn nanoparticles*, Materials Research Bulletin 42 (2007) 1969-1975.

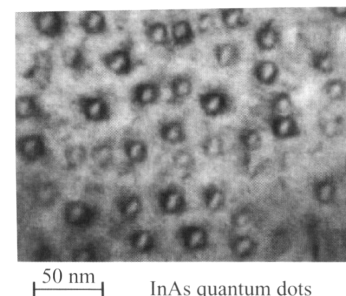
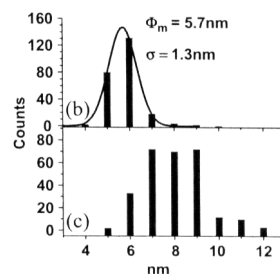
Z. W. Shan et al., *Ultrahigh stress and strain in hierarchically structured hollow nanoparticles*, NatureMaterials 19th Oct. (2008) 2295-2299.



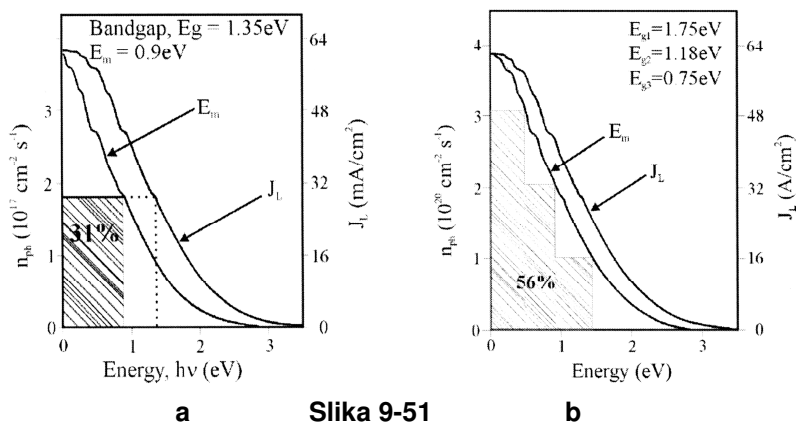
Slika 9-49



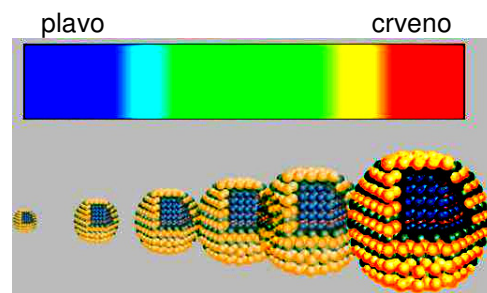
Slika 9-50



Slika 9-50D



Slika 9-51



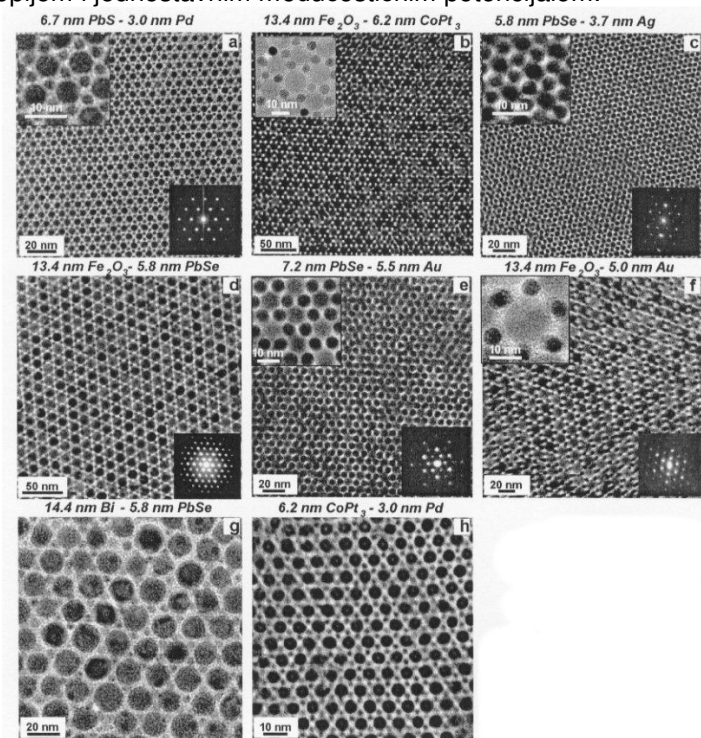
Slika 9-51A

9.4.4. Nanočestične superrešetke

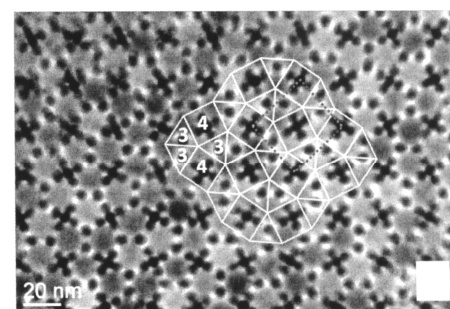
U poglavlju 2.4.2.2. "Nano(čestice) i nano(klasteri)" se već moglo primijetiti da se nanočestice mogu urediti u pravilne strukture, u neku vrstu superrešetke. U osnovi se struktura nanočestične superstrukture može definirati kao pravilno kristalno uređenje u kojem svaka individualna nanočestična komponenta sadrži od nekoliko stotina do deset tisuća atoma. Osnovni princip pripreme binarne nanočestične superrešetke ("binary nanoparticle superlattice"-BNSL) sastoji se u uranjanju podloge u koloidnu otopinu (primjerice toluen-kloroform) u koju se umiješaju prethodno određenim postupkom pripremljene nanočestice. Volumni udjel nanočestica u otopini mora iznositi barem 55%. Tokom isparavanja otapala na niskom temperaturama (oko 45°C) i tlaku od oko 3,2 kPa, formira se raspored nanočestica u obliku koji slični superstrukturama. Dimenzije BNSL materijala za sada iznose do 1 μm. Zanimljivo je da se pojedine nanočestične komponente ponašaju kao čvorovi kristalne rešetke. Pojavljuju se motivi izostrukturi s NaCl, AlB₂, NaZn₁₃ itd. na slici se vidi nekoliko primjera binarnih nanočestičnih superrešetki (slika 9-52).

Mogu se međusobno kombinirati poluvodiči, metali, magnetski materijali, feroelektrični, dielektrični, itd. Očekuje se da bi BNSL materijali mogli poslužiti za magnetske memorije, sunčane ćelije i termoelektrične uređaje.

Nedavno su dobivene i kvazikristalne binarne nanočestične superrešetke (9 nm PbS i 3 nm Pd; 12.6 nm Fe₂O₃ i 5 nm Au- slika 9-52A). Pojava ukazuje da za stvaranje/skupljanje nanočestica u kvazikristalne tvorevine nisu potrebna međučestična djelovanja, već to spada u općeniti problem slaganja malih sfernih objekata vođeno entropijom i jednostavnim međučestičnim potencijalom.



Slika 9-52



Slika 9-52A

F.X. Redl, K.S. Chao, C.B. Murray, S. O'Brien, *Three-dimensional binary superlattice of magnetic nanocrystals and semiconductors quantum dots*, Nature 423 (2003) 968-971.

E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Structure diversity in binary nanoparticle superlattice*, Nature 439 (2006) 55-59.

E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Supplementary information to the article*, <http://www.nature.com/nature/journal/v439/n7072/supinfo/nature04414.html>

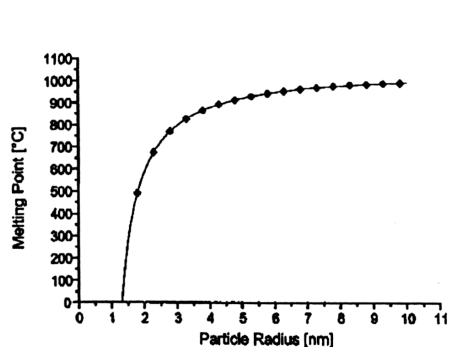
J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan, C.B. Murray, *Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films*, Nature materials 6 (2007) 114-121.

D.V.Talapin, et al., *Quasycrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices*, Nature 461 (2009) 964-967

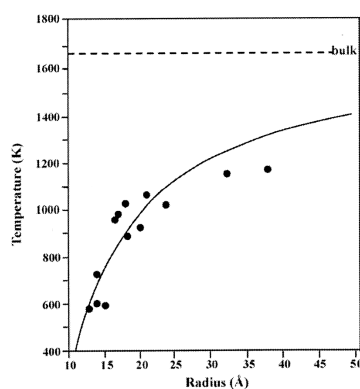
9.4.5. Temperatura taljenja nanokristalnih čestica

Temperatura taljenja nanokristalnih čestica je jedno svojstvo gdje se uočava, moglo bi se reći, spektakularna razlika između masivnih materijala i nanomaterijala. Naime, uočeno je da temperatura taljenja nanokristala jako ovisi o veličini čestica, bez obzira o vrsti materijala (metal ili poluvodič). Pokažimo to na tri primjera, na zlatu (**slika 9-53**), kadmijevom sulfidu CdS (**slika 9-54**) i bakru (**slika 9-55**)

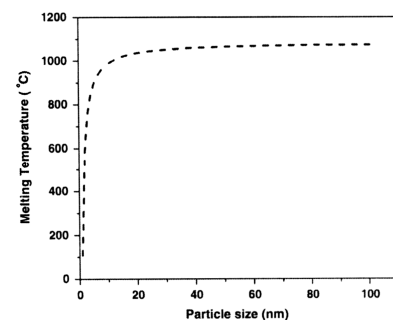
A.K.Chawla, R. Chandra, *Synthesis and structural characterization of nanostructured copper*, J. Nanoparticles Research 11 (2009) 297-302.



Slika 9-53



Slika 9-54



Slika 9-55