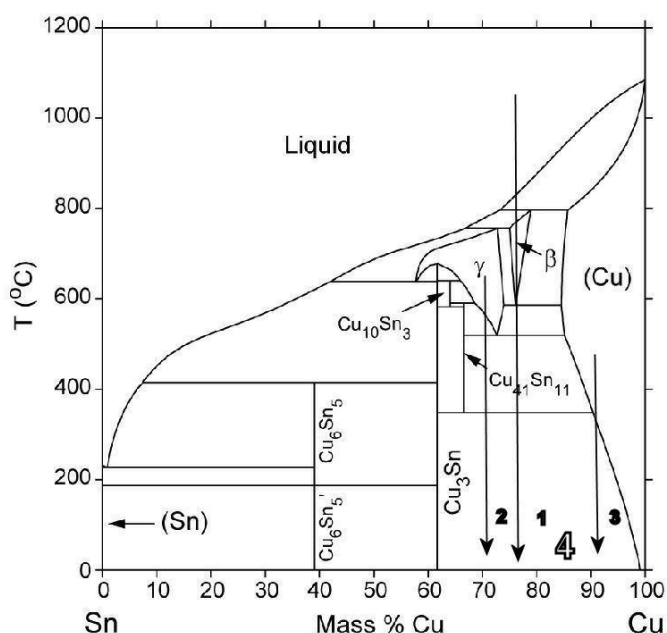


1. METODE PRIPREME MATERIJALA/UZORAKA

Proučavanje raznih materijala koji se u strukturnom smislu sastoje od jedne ili više ravnotežnih faza te načini kako se te faze pretvaraju (mijenjaju sastav i strukturu) ovisno o temperaturi i tlaku, zauzima centralno mjesto praktički u svim granama znanosti o materijalima. Iako su u realnim sistemima odstupanja od ravnotežnog stanja stalna pojava, poznavanje ravnotežnog stanja, ravnotežne faze, pod danim uvjetima je osnovni preduvjet za razumijevanje većine procesa. Ravnotežna stanja se najlakše uočavaju pomoću grafičkog prikaza u obliku tzv. faznih dijagrama. Najopćenitiji i najviše korišteni su fazni dijagrami kod kojih se na ordinatu nanosi temperatura, a na apcisu sastav (obično istovremeno: težinski % s gornje strane grafa ("weight percent"-wt.%), a atomski, odnosno maseni/atomski/molarni % s donje strane grafa ("mass %"; "atomic percent- at.%"; "mole %"). Praktična strana faznih dijagrama je u njihovoj jednostavnosti i vrlo praktičnoj primjeni. Pogledajmo primjer faznog dijagrama binarne kombinacije Sn-Cu, gdje primjerice uslijed nekog razloga želimo izmjeriti električnu vodljivost uzorka Sn+76at.%Cu. Naravno, u krajnjoj liniji trebamo znati želimo li mjeriti vodljivost monokristala, mikrokristala, nanokristala ili amornog uzorka. Ali u ovom času to nije bitno, već jedino kako postupiti jer očito u startu raspoložemo samo s određenim količinama kositra i bakra.



Slika 1-1



The top illustration is of Ming Dynasty Chinese silversmiths smelting silver ore in a furnace, while the bottom illustration is of Chinese silversmiths carrying out the process of separating lead from the silver. Both illustrations were published in the Tiangong Kaiwu encyclopedia of 1637, written by the Ming Dynasty encyclopedist Song Yingxing (1587-1666).

Slika 1-2

1.1. Metode na bazi grijanja koje uključuju taljenje

A) Električne peći ("resistively heated furnaces", "electric resistance furnaces")

Prvo što nam pada na pamet je stavljanje prethodno izvaganih potrebnih količina kositra i bakra u odgovarajući lončić i zagrijavanje preko temperature taljenja komponenata. Nakon što smatramo da je dobivena taljevina/talina homogena, smjesu izlijemo ("casting") u odgovarajući kalup ("mold"), koji može biti otvoren (primjerice u obliku tave) ili zatvoren s rupicom za ulijevanje. Kalup sa kasnije rastvori ili razbije, ovisno o vrsti kalupa. Proces se zove lijevanje u kalupe ("mold casting"). Ako nam oblik nakon skrućivanja nije bitan, može se talina izliti u vodu (kaljenje, "quenching"). Taj način priređivanja dobivanja uzorka Sn+76at.%Cu prikazan je shematski na **slici 1-1**, pomoću strelice "1". Odmah napomenimo da spomenuti način skrućivanja taline općenito neće dovesti do ravnotežnog stanja (ravnotežnih faza prema faznom dijagramu), osim u iznimnim slučajevima. Da bi se dobila faza/faze prema ravnotežnom dijagramu, hlađenje mora biti iznimno sporo, praktički beskonačno sporo. Svako povećanje brzine ima za posljedicu dobivanje metastabilne odnosno metastabilnih faza, koje mogu biti kristalne ili amorfne strukture. Ako je proces iznimno spor i ima za cilj postizanje ravnotežnog stanja onda obično govorimo o hlađenju ("cooling"). Svaka brzina hlađenja koja ne dovodi do ravnotežnog stanja zove se kaljenje ili vrlo brzo hlađenje odnosno na engleskom

"quenching" ("quenching process"). Lijevanje u kalupe ili tekućinu stoga jednostavno nazivamo kaljenje iz tekućeg stanja ("melt-quenched technique").

Možemo reći da je proces grijanja i lijevanja najstariji proces (primjerice dokument iz 1637.g.; **slika 1-2.**) i prvi podaci o tom procesu su stari oko 6000 godina. Naravno u moderno doba ne koriste se više peći na drvo ili ugljen, već električne peći.

Na **slici 1-1** faznog dijagrama Sn-Cu vidi se postojanje γ -faze, kao i čvrste otopine (Cu), ali samo na visokim temperaturama. U tom slučaju također postupamo prema procesu "1", nakon čega dobiveni uzorak grijemo na temperaturi postojanja γ -faze, odnosno čvrste otopine (Cu), te zatim brzo ohladimo, primjerice bacanjem u vodu, nadajući se da ćemo zakaliti γ -fazu, odnosno čvrstu otopinu, dovoljno brzo do sobne temperature da spriječimo prijelaz/pretvorbu γ -faze ili čvrste otopine (koje su sada metastabilne) u ravnotežnu fazu na sobnoj temperaturi (proces strelica "2" i strelica "3" na **slici 1-1**).

Naravno, ovisno o tome kakve kombinacije elemenata koristimo, trebamo odgovarajuće modificirati tehniku. Primjerice elemente Al-Cu mogli bismo taliti u čeličnim posudama ali bi moglo doći do zagađenja/kontaminacije slitine Al-Cu s atomima željeza. Zato se obično koriste posude/lončići od korunda (Al_2O_3 ; "corundum/alumina"). Ako radimo s elementima koji imaju nisko talište ili su otrovni ili rado oksidiraju tehnika se mora modificirati upotrebom vakuumu ili inertnog plina.

Tehnika kaljenja iz tekućeg stanja ("melt quenched technique" ili "melt quenching technique") i grijanje električnim pećima i danas koristi. Pogledajmo samo citat iz dviju publikacija u 2008.g. U prvoj navedena metoda koristi se za pripremanje legure Al-0.06Sc-0.06Ti (at.%), uz napomenu da je u tom članku početni materijal kupljen kod odgovarajućih proizvođača legura Al-1.2% Sc i Al-2.26% Ti i čisti aluminij:

"The Al-0.06Sc-0.06Ti (at.%) alloy was produced by diluting small quantities of Al-1.2% Sc (Ashurst) and Al-2.26% Ti (Alcoa) master alloys with 99.99% pure Al in an alumina crucible in a resistively heated furnace at 750 °C in air. After thorough stirring, the melt was cast into a graphite mold resting on a large copper plate. Homogenization was performed at 640 °C for 72 h in air and terminated by water-quenching to room temperature, resulting in large grain sizes of the order of ≈ 1 mm".

U drugoj publikaciji za pripremu amorfnih spojeva $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{As}_{25}$, $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{Bi}_{25}$ i $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{Sn}_{25}$ uslijed "neznodnih" elemenata mora se primijeniti vakuum kao i osciliranje pećice radi bolje homogenizacije uzorka:

" $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{As}_{25}$, $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{Bi}_{25}$ and $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}\text{Sn}_{25}$ glasses were synthesized by melt-quenched technique as follows: the elementary constituents of each composition of purity 99.999% were weighed in accordance with their atomic percentage and loaded in a silica tube (length 15 cm, internal diameter 12 mm and weight 7 g), which was then sealed under vacuum (10^{-5} Torr). The content of each tube was heated gradually in an oscillatory furnace to 500 K (melting point (m.p.) of Se or Sn) and kept constant for 1 h, then it was raised to 550 K (m.p. of Bi) and kept constant for 1 h besides it was raised to 880 K (m.p. of As) and kept constant for 1 h and finally it was raised to 1273 K ($>$ m.p. of Ge) and kept constant for 24 h. Long time of synthesis and oscillation of the tube are necessary for the homogeneity of the synthesized samples. The tube is then quenched in icy water to obtain the samples in the glassy state".

B) Indukcijsko taljenje (indukcijske peći; "induction furnaces")

U tom tipu peći materijal se tali pomoću induciranih struja, što odmah ograničava primjenu, jer posudica mora biti izolator, a materijal koji se tali dobar vodič. Koriste se frekvencije od 50 Hz do 400 kHz uz napomenu da vrijedi "što manji volumen materijala to veća frekvencija" (uslijed skin efekta). Uz gornje uvjete, indukcijsko taljenje je brže i čišće u usporedbi s klasičnim pećima. Pogledajmo tri citata u literaturi iz 2008.g.

Prvi primjer je priprava uzorka za mjerenje površinske napetosti kapljice slitine 60%Bi-24%Cu-16%Sn alloy:

"In the present experiments, metals of high purity (Bi: 99.999%, Sn: 99.999%, Cu: 99.999%) were used for the alloy preparation. The sample alloys of approximately 2.7 g were prepared by melting them with an induction furnace under a purified Ar gas atmosphere. In order to suppress the evaporation of component metals during the preparation of the alloys, an alumina crucible containing metals was covered by a graphite cap. During the sample preparation, sponge titanium granules were placed on the top surface of the graphite cap to protect the oxidation of the sample metals by the trace of oxygen in the gas".

Drugi primjer se odnosi na pripravu spoja $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$:

"An alloy sample of about 20 g with the nominal composition $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$ was prepared from the pure metals Ag (99.99%), In (99.99%) and Yb (99.9%) in a carbon crucible using a high-frequency induction furnace under an Ar atmosphere. The sample was first melted at 1100 °C and then re-melted at 800 °C followed by air-cooling".

Treći primjer odnosi se na intermetalni spoj NiAl:

"Three NiAl intermetallic alloys with Cu additions (Cu as macroalloying element) were prepared by melting mixtures of Al (99.98%), electrolytic Cu (99.98%) and Ni (99.98%), in a Leybold-Heraeus Mod. HV-264 vacuum induction furnace and graphite crucibles".

Levitacijsko taljenje

To je posebna tehnika taljenja kod koje prilikom taljenja ne dolazi do dodira između posudice i materijala koji se tali (mora biti metal) jer se u njemu uslijed induciranih struja stvara magnetsko polje koje je suprotno magnetskom polju indukcijskog grijača posebnog oblika tako da taljevina lebdi ne dodirujući grijač.

C) Peći s lučnim izbojem ("electric arc furnaces"; "the arc-melt method")

Legiranje lučnim izbojem je vrlo popularna metoda pripremanja uzoraka u znanstvenim istraživanjima. Postižu se temperature do 1800°C, i metoda je pogodna za visoko temperaturne spojeve, pogotovo reaktivne i praktički nema zagađenja uzoraka. Struja prolazi direktno kroz uzorak, proces se može dobro kontrolirati, u svakom trenutku se može prekinuti. Postoje peći s izmjeničnom kao i istosmjernom strujom. Smatra se da je prva komercijalna lučna peć napravljena 1907.g. u SAD.

Pogledajmo nekoliko citata iz publikacija u 2008. godini.

"NiTiHf shape memory alloys containing 5–20 at% Hf were prepared in 25 g batches by combining high purity (MaTeck, 99.97%) Ti, Ni, and (MaTeck, 99.9%) Hf pellets in stoichiometric amounts, and arc melting under argon atmosphere in an Emund Buhler miniarc melting system"

"The TiSiAlNb alloys in amounts of about 200 g were prepared from pure elements (Ti 99.9%, Si 99.99%, Al 99.99% and Nb 99.8%) in an arc furnace under helium atmosphere. The alloys were remelted seven times to ensure homogeneous composition. Mass reduction after melting due to evaporation of more volatile elements was less than 0.05%".

"The alloy with nominal composition of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ was prepared by arc melting the mixture of pure metals (>99.9 mass%) in an argon atmosphere"

"The master $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ alloy was prepared by the arc-melt method in a copper crucible using 99.94 wt% Gd and high purity Si and Ge (both >99.99 wt.%) under the protection of an argon atmosphere".

D) Ultrabrzo kaljenje iz tekuće faze (UBK); "ultra rapid quenching from the liquid state - URQ"

Pogledajmo ponovo sliku faznog dijagrama Sn-Cu na **slici 1-1** i postavimo pitanje možemo li zamisliti postojanje ili stvaranje neke faze koja nije ucrtana na faznom dijagramu. Ono što nam jedino pada na pamet je situacija vezana uz strelicu "1" gdje hipotetski možemo zamisliti da bi se možda dovoljno brzim kaljenjem (hlađenjem) tekuće faze moglo spriječiti kristalizaciju i dobiti nešto što bismo mogli nazvati zamrznuta taljevina (drugim riječima amorfnu spoj) ili prezasićenu metastabilnu čvrstu otopinu. Možda se u znanstvenim krugovima o tome raspravljalo i prije 1960.g., ali se nije imalo ideju kako to ostvariti. Očito je bilo primarno pitanje, kako postići dovoljno velike brzine kaljenja da bi se zamrznula struktura tekućine/taljevine.

Prvi koji je praktično riješio to pitanje, bio je P. Duwez iz CALTECH-a, koji je uoči šezdesetih godina prošlog stoljeća shvatio da za velike brzine kaljenja moraju istovremeno biti ispunjena tri uvjeta:

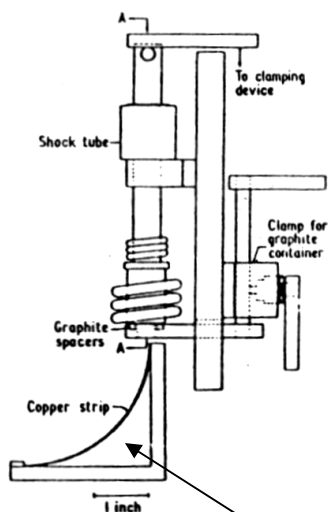
- 1) podloga na koju se kali taljevina mora biti vrlo dobar vodič topline i mora postojati vrlo dobar toplinski kontakt između taljevine i podloge,
- 2) sloj taljevine mora biti vrlo tanak,
- 3) vremenski interval između uspostavljanja kontakta između taljevine i podloge i završetka skrućivanja mora biti što kraći.

Prvi uvjet je sam po sebi razumljiv. Drugi uvjet proizlazi iz pretpostavke da jedino tanak sloj osigurava praktički trenutačno skrućivanje, dok treći uvjet dolazi uslijed činjenice da čim taljevina dođe u kontakt s podlogom, započinje proces stvaranja nukleacijskih jezgri za skrućivanje i što je duže vrijeme do potpunog skrućivanja, postoji veća vjerojatnost rasta ravnotežnih faza.

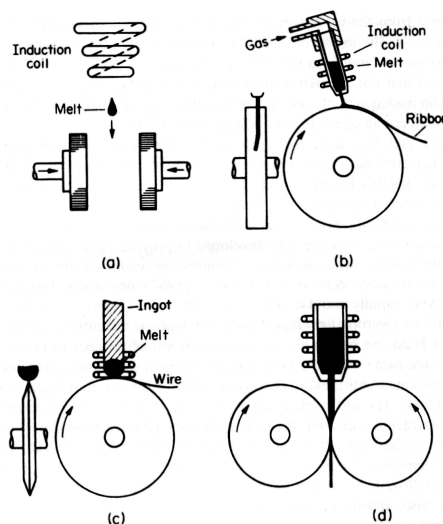
Njegov prvi uređaj se sastojao od zakrivljene bakrene površine (**slika 1-3**), na koju se ubrizgavala taljevina pomoću inertnog plina pod tlakom. Duwez je uređaj zvao "gun quenching device". Rupica kroz koju je izlazila taljevina bila je dovoljno mala da površinska napetost taljevine spriječi da taljevina sama od sebe ne počne curiti kroz rupicu za ubrizgavanja. Prilikom špricanja taljevina se rasprši u kapljice, koje se uslijed centrifugalne sile prilikom tangentnog udaranja u podlogu uz nju jako dobro priljube i istovremeno razvuku u tanki sloj debljine između 10 do 100 μm, koji puta i oko 1 μm.

Iako su se kasnije modifikacije te metode pokazale efikasnije, rijetko koja je nudila mogućnost da se površina mogla odozdo hladiti tekućim dušikom, što je omogućavalo dobivanje faza koje su nestabilne na sobnoj temperaturi, a hlađenjem podloge na temperaturu tekućeg dušika moglo se spriječiti pretvorbu takvih faza u stabilne. Procijenjene brzine kaljenja-hlađenja iznosile su preko 10⁶ °C/s i metoda je nazvana ultrabrzo kaljenje (u literaturi se kasnije počelo koristiti niz izraza kao "ultra rapid quenching", "very rapid quenching", "extreme rapid quenching/cooling", "liquisolid quenching"), i tom tehnikom je Duwez sa suradnicima uspio odmah postići spektakularne rezultate koje je objavio 1960.g. (primjerice potpuna međusobna topivost Ag-Cu, staklasto stanje slitina Au-Si i Au-Ge, kao i slitine s primitivnom rešetkom u Bi-Au, Sb-Cr, Te-Ag).

Kasnije se razvilo nekoliko uređaja prema osnovnoj Duwezovoj metodi/ideji. Najvažnije su prikazane na **slici 1-4: (a)** metoda s dva pomična klipova ("two-piston splat quenching apparatus/device"); metoda je imala i modifikaciju sa samo jednim pomičnim klipom i zvala se metoda čekića i nakovanja ("piston and anvil apparatus apparatus"); **(b)** i **(c)** "melt spinning apparatus"; **(d)** "two spinning device". Metode na slikama **(b)** i **(c)** se u literaturi često zovu "melt-spun" tehnike.

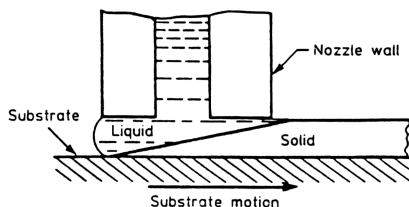


Slika 1-3 tekući dušik



Slika 1-4

Na **slici 1-5** shematski je prikazano kako dolazi do skrućivanja metodom "melt-spun". Najtanji uzorci mogu se dobiti metodom **(a)** tako da su ti uzorci pogodni za istraživanja elektronskim mikroskopom, jer ih se ne mora više stanjivati. Za taljenje materijala koristi se bilo klasični grijač bilo indukcijско taljenje.



Slika 1-5

Metoda vrlo brzog kaljenja je među prvima prihvaćena na Fizičkom odsjeku Fakulteta prirodnih znanosti u Orsayu kraj Pariza (1964.g.), te na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu 1966. g. Prvo je ostvarena metoda **(a)** dvaju pomičnih klipova da bi se nakon toga koristila i "splat-quenching" metoda, kao na **slici 1-3**, a kasnije su se razvile i metode prikazane na slikama **(b)** i **(d)**. Za metodu **(a)** postojala su dva uređaja, jedan sa indukcijским taljenjem, a drugi s običnim grijačem (do 1300⁰ C).

Metoda **(b)** je i danas u upotrebi na Odsjeku. Fizički odsjek je bio i organizator prve međunarodne konferencije "1st Conference of Rapidly Quenched Materials" 1970 g. u Brelima. Te konferencije se od tada redovito održavaju svake treće godine u različitim zemljama svijeta.

Nakon početnih fundamentalnih istraživanja, uskoro se u svijetu prešlo i na tehnološku uporabu UBK materijala.

Jedna modifikacija Duwezove metode je brzo zagrijavanje do taljenja tankog površinskog sloja kratkim laserskim pulsom (u trajanju nano ili pikosekundi), a sam uzorak služi onda kao medij za hlađenje. Ako se laserom skenira površina, mogu se obraditi velike površine i dobiti tanki amorfní sloj, primjerice na površini parnih turbina ili brodskih propelera jer se pokazuje da je amorfná faza otpornija za kemijsko djelovanje pare ili morske vode. Brzine kaljenja su spektakularne (do 10¹⁴ K/s).

1.2. Metode na bazi grijanja koje ne uključuju taljenje ("Solid state reaction methods")

Istraživanja su pokazala da za pripremu nekih spojeva nisu potrebne temperature kod koji dolazi do taljenja, već je uslijed povećane difuzije na višim temperaturama moguće prirediti spojeve na taj način da se pojedine komponente dobro usitne, pomiješaju u odgovarajućim omjerima, dobro kompaktiraju i griju na povišenim temperaturama (proces sinteriranja) pod tlakom ili bez, najčešće u zraku, jer se taj način pripreme uglavnom koristi za okside.

Nekoliko citata u 2008.g.:

"Five kinds of bulk polycrystalline samples with the composition of $(La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ with $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7$ were prepared by conventional solid-state reaction method. Appropriate amounts of high-purity La_2O_3 , Sm_2O_3 , $SrCO_3$ and Mn_3O_4 powders were weighed according to the nominal formula and mixed and ground carefully, then pressed into large discs of 30 mm in diameter under 250 MPa and presintered at 1000^oC for 10 h. After that, the discs were crushed, ground again and pressed into pellets with a diameter 15 mm and a thickness of 2 mm at 300 MPa, and finally sintered for 10 h at 1280^oC".

"In the present study, $Gd_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) were synthesized by a solid state reaction process. The starting materials were gadolinia (Griem Advanced Materials Co., Ltd., China; purity $\geq 99.9\%$), zirconia and titania (Shenzhen Nanbo Structure Ceramics Co. Ltd, China; purity $\geq 99.9\%$). Zirconia, titania and gadolinia powders in appropriate ratios were mechanically mixed in analytically pure alcohol. The dried powder mixtures were compacted by the cold isostatic pressing method at 280 MPa for 5 min. The compacts were then pressureless-sintered at 1650^o C for 10 h in air".

"The $CaO_{1-x}-Li_2O_x-WO_3 \cdot 0.06Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) were prepared by solid-state reaction method. The starting materials WO_3 (A.R.), $CaCO_3$ (A.R.), Eu_2O_3

(99.99%), Li_2CO_3 (A.R.) were blended in appropriate stoichiometric ratio. These powders were ground thoroughly in an agate mortar, and then the mixtures were put into an alumina crucible. They were calcined in a muffle furnace at a suitable temperature in the region of 1000–830 °C for 3 h in air. The final samples were white powders".

1.3. Kemijske metode

A) Sol-gel metoda

To je tipična kemijska metoda koja se u posljednje vrijeme mnogo koristi za pripravu nanokristalnih materijala, pogotovo oksida. Uglavnom za svaki materijal je potrebno odgonetnuti pravi recept. Najbolje je pogledati nekoliko izvadaka iz ovogodišnjih publikacija:

"Layer-structured cathode material $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x < 0.1$) has been synthesized by a sol-gel method using citric acid as a chelating agent. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as the starting materials. A stoichiometric amount of metal nitrates and LiF were dissolved in distilled water, and then added drop-wise to a continuously stirred aqueous solution of citric acid. The temperature of solution was raised to 80–90 °C and continued stirring till the clear viscous gel was formed. The gel was vacuum dried at 120 °C for 24 h to obtain the precursor powders. The precursor powders were decomposed at 500 °C in air for 4 h and then calcined at 900 °C for 18 h, followed by quenching to room temperature".

"The FeAlO_3 sol-gel powder was precipitated from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) using a NaOH (Vetec) water solution. Solutions of 0.5 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were prepared by dissolving the precursors in distilled water. To precipitate the sol-gel FeAlO_3 precursors, the NaOH solution was peptized from individual separator funnels into a 1:1 molar ratio Al:Fe mixture with continuous magnetic stirring to homogenize the system. After precipitation, the precursor was filtered and the cake-like precipitate was washed with distilled water. After processing, the mixture was oven-dried at 80°C overnight. The gel was heat-treated in air at 800°C for 2 h to form the oxide. During the annealing procedure, the heating rate of the furnace was kept at 10 K/min and the cooling rate was 20 K/min (accuracy of ± 1 K)".

"In typical synthesis of nano-crystalline GdFeO_3 for magnetic studies, solutions of 2 mmol each of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were prepared in 25 ml of methanol, followed by mixing them with 1 g of pluronic (P 123) co-polymer dissolved in 25 ml of methanol, under stirring. This solution was slowly added drop wise to 8 mmol of KOH solution, prepared in 25 ml of methanol, under stirring, till the pH was ≈ 8 . The gel type product formed was heated at 60 °C for 40 min and divided into two equal parts. One part of this gel was centrifuged and washed using distilled water and ethanol and subsequently oven dried overnight at 125 °C. The second part of the gel was given a hydrothermal treatment i.e. it was filled up to 80% volume in a Teflon lined stainless steel autoclave, heated at 160 °C for 5 h and subsequently cooled to room temperature. The product was washed using distilled water and ethanol followed by oven drying overnight at 125 °C. Both the products were further heated at 700 °C in air for 2 h. In the combustion synthesis, AR grade Ferric nitrate [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as the oxidants. Glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) was used as a fuel in the ratio 1:1.25. The oxidants and fuel were mixed in the required molar ratio to obtain a transparent aqueous solution, which on thermal dehydration resulted in a highly viscous liquid. On further heating at high temperature, the viscous liquid swelled and auto-ignited, to produce voluminous powder".

B) Metoda ko-precipitacije ("co-precipitation method")

Za opis metode najbolje je pogledati jedan citat:

"The Ni-Co ferrite sample having composition $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was prepared using chemical co-precipitation method. In this reaction stoichiometric amounts of iron (III) nitrate, cobalt (II) acetate and nickel (II) nitrate were dissolved in distilled water. The solution was heated to 100 °C with continuous stirring and 2 M NaOH solution was added ml by ml till the pH of the solution become 12. Addition of NaOH resulted into brown coloured precipitate. This precipitate was washed several times with distilled water till the pH of the filtrate became 7. The wet brown coloured slurry was subjected to heat treatment in oven at 100 °C for 12 h to remove water content from the slurry. This has resulted in to fine powder and named 'as prepared powder'. The as-prepared powder was then subjected to heat treatment of 600 °C for 8 h. After confirmation of phase formation the fine powder was shaped into pellets of diameter 10 mm and thickness 2 mm. The pellets were then subjected at 600 °C for 8 h for densification purpose".

1.4. Metode za pripravu tankih filmova ("thin films") ili vlakana ("fibers")

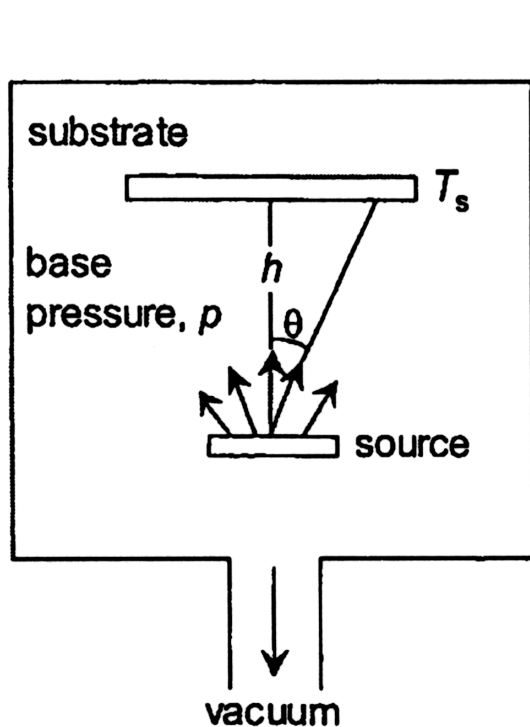
A) Depozicija/taloženje iz plinovite faze ("vapour deposition method")

Do pojave metode magnetronskog rasprašenja, depozicija/taloženje iz plinovite faze je bila najpopularnija metoda za dobivanje tankih filmova materijala. Proces se sastoji u prenosu atoma početnog materijala (izvor), u obliku pare do podloge na kojoj se želi stvoriti tanki sloj/film. Ako se para stvara fizikalnim metodama (primjerice grijanjem) bez neke kemijske reakcije, proces se naziva PVD ("Physical vapour deposition"). Ako se za taloženja koristi neka kemijska reakcija, proces se naziva CVD ("Chemical vapour deposition").

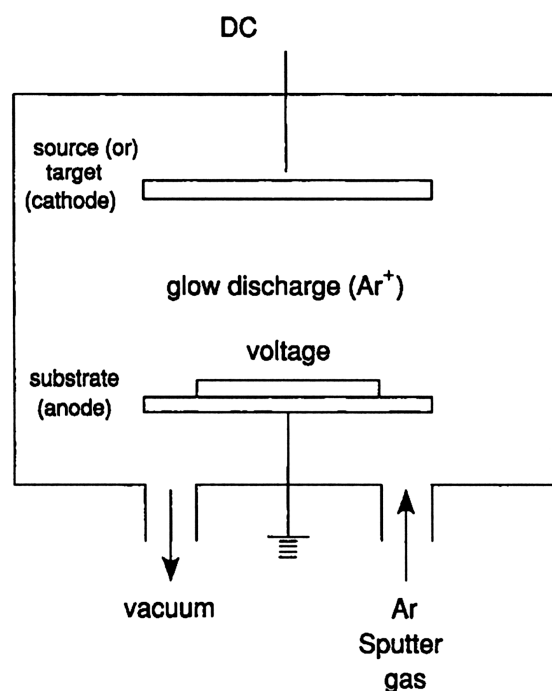
A1) PVD-"Physical vapour deposition"

PVD je metoda u kojoj se fizikalnim postupcima (isparavanje, sublimacija, ionsko izbacivanje) omogućuje prijenos atoma od čvrstog ili rastaljenog "izvora" do podloge gdje se kondenziraju (**slika 1-6a**). Najčešće se metoda bazira na zagrijavanju ("thermal evaporation technique"), pomoću običnog grijača ili pomoću lasera, pojedinih komponenti u lađicama preko temperature tališta u evakuiranom staklenom zvonu. Iznad lađica nalazila se hladna podloga (koja se može između ostalog hladiti i tekućim dušikom ili helijem) na koju su se kondenzirali atomi stvarajući tanke filmove, bilo čistih metala, bilo spojeva, ovisno o punjenju lađica. Ako se želi napraviti film slitine u kojoj pojedine komponente imaju različite temperature tališta, lađice se zagrijavaju na odgovarajuću temperaturu. PVD metoda se ustvari već koristila 1930 g., međutim nije nikada pobudila veliki interes, najviše uslijed činjenice što se nije moglo uočiti kako bi se tanki filmovi mogli potencijalno koristiti u praksi, tako da su takva istraživanja dugo ostala čisto akademskog značaja, štoviše praktički na marginama zanimanja. Tek početkom 60.-tih godina prošlog stoljeća, kada se uočilo da se tom metodom mogu dobiti "egzotične" strukture kao pomoću ultrabrzog kaljenja (metastabilne faze koje se nisu mogle ni predvidjeti na osnovi proučavanja faznih dijagrama), metoda je postala prilično korištena. Čak se pokazalo da je depozicija iz plinovite faze ponekad uspješnija u dobivanju metastabilnih struktura. Prema dobivenim rezultatima se procjenjuje da je depozicija iz plinovite faze ekvivalentna "Duwezovim" metodama s brzinama kaljenja reda veličine 10^{12} K/s. Najveći nedostatak je nereproducibilnost u sastavu (u principu se vrlo teško moglo dobiti željenu koncentraciju nekog spoja). Povremeno se koristi i u sadašnje vrijeme (citat iz jednog članka):

"Amorphous $Ge_{15}Se_{60}M_{25}$ tin films where ($M = As$ or Sn or Bi) were obtained from bulk samples by thermal evaporation technique under vacuum and subsequent deposition on highly cleaned glass substrates".



Slika 1-6a



Slika 1-6b

A2) CVD-"Chemical vapour deposition"

Osnovni princip metode sastoji se u kemijskoj reakciji u reaktoru "leteće" komponente koja kao rezultat daje stvaranje tankog filma na podlozi. Primjerice na temperaturi od 650°C plin SiH_4 raspada se na Si, koji se taloži na podlogu, i na H_2 koji kao plin izlazi iz reaktora ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$). Odnosno na temperaturi 1200°C plin SiCl_4 reagira s vodikom, Si se taloži na podlozi, a iz reaktora izlazi plin HCl ($\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$).

B) MBE- Molecular beam epitaxy

Ako elementi isparavaju jako sporo, praktički sublimiraju (primjerice Ga ili As), ne dolazi do njihove interakcije u plinovitom stanju, već se interakcija/sinteza događa tek dolaskom na podlogu, koja se prema potrebi i hladi. Tom metodom se mogu dobivati tanki monokristalni slojevi. No, u komori mora biti vrlo dobar vakuum (barem 10^{-8} Pa).

C) Kondenzacija pomoću inertnog plina ("inert-gas condensation").

Jedno proširenje metode depozicije iz plinovite faze je tzv. kondenzacija pomoću inertnog plina ("inert-gas condensation"). U komoru, prethodno evakuiranu na ultra niski tlak ubaci se inertni plin (He ili Ar) vrlo niskog tlaka, te plinovitu fazu materijala koji se želi kondenzirati. Atomi materijala se sudaraju s atomima inertnog plina, pri tome gube kinetičku energiju uslijed čega se počinju kondenzirati u nanokristale. Pomoću mijenjanja količine ubačenog plinovitog materijala i tlaka inertnog plina može se utjecati na veličinu kondenziranih nanoklastera (moguće je dobiti veličine od 3 do 4 nm) koji se strujanjem inertnog plina skupljaju na odgovarajućoj hladnoj podlozi. Nanoklasteri se mogu nakon toga skinuti/ostrugati s te površine i po potrebi kompaktirati/sinterirati u masivnije uzorke. Praktički nema ograničenja na vrstu materijala koji se može na taj način dobiti u nano veličini. Zamjenom inertnog plina s reaktivnim plinovima kao što su kisik i dušik, mogu se proizvesti i keramički materijali (oksidi, nitridi).

D) Depozicija rasprašenjem ("sputter deposition")

Magnetron je uređaj u kojem se pomoću intenzivnih čestica uspješno formiraju tanki slojevi. Fizička osnova procesa u magnetronu je diodni izboj između dvije elektrode u cijevi ispunjene plinom pri tlaku reda veličine 10^2 Pa. Elektroni emitirani s katode ioniziraju atome radnog plina (primjerice argona) koji se, podvrgnuti razlici potencijala, ubrzavaju i udaraju u površinu katode (koja je iz materijala kojeg želimo dobiti u obliku tankog filma), gdje izbijaju njene atome (rasprašeni atomi) (slikovito kao da bacimo kamenčić velikom brzinom u vodu i raspršene kapljice vode su rasprašeni atomi). Rasprašeni atomi se onda skupljaju na odgovarajuće površine formirajući tanke slojeve različitih struktura od mikrokristalnih do amorfni (slika 1-6b). Ako se diodnom rasprašnom uređaju uz električno polje dodaje i magnetsko polje dobivamo **magnetronsko rasprašenje ("magnetron sputtering")**. Magnetska polja u magnetronima su takvog iznosa da značajnije djeluju jedino na elektron, dok su ioni praktički neometani. Pogodnim odabirom magnetskog polja putanje elektrona se podešava tako da je efikasnost ionizacije što veća, sa više iona koji udaraju u katodu i povećavaju rasprašenje.

Primjer iz jednog članka:

"Pure Co and Co₄N phase thin films were prepared by sputtering high purity Co (99.99%) target in 0% and 10% N₂ discharge (N₂/N₂ + Ar), respectively. Si (111) substrates were heated up to 250 °C during the deposition. The distance between the target and substrate was approximately 6.5 cm. The base pressure was 8×10^{-5} Pa. The dc power was kept constant at 200 W (I = 0.4 A, U = 500 V), and the total deposition pressure was fixed at 0.5 Pa. The thickness of Co₄N thin film was about 1 μm measured by scanning electron microscopy, and the deposition rate was about 0.72 nm/s".

Primjerice, metalom dopirani ZnO tanki filmovi mogu se proizvesti raznim metodama, ali se magnetronsko rasprašenje smatra najpreporučljivijim postupkom, što se vidi iz sažetka revijalnog članka:

[Materials Science and Engineering: R: Reports](#)

[Volume 62, Issue 1](#), 30 June 2008, Pages 1-35

Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films

F. Pan^a, C. Song^a, X.J. Liu^a, Y.C. Yang^a and F. Zeng^a

^aLaboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China

Available online 12 June 2008.

"Transition-metal doped ZnO films are commonly deposited by pulsed laser deposition (PLD), magnetron co-sputtering, including direct current (dc), reactive and radio-frequency (rf), combinatorial laser molecular-beam epitaxy, chemical vapor deposition (metal-organic), ultrasonic-assisted solution and plasma-enhanced, ion-beam implantation, ion-beam sputtering, and sol-gel methods. Although the magnetic behavior of TM-doped ZnO films is sensitive to the deposition conditions, there is no conclusion on which deposition method is best for FM ordering of the films. For example, Co-doped ZnO films deposited by PLD or magnetron sputtering, two widely used deposition methods, could alternatively exhibit RTFM and RT paramagnetism. Therefore, magnetron sputtering is increasingly popular for growing TM-doped ZnO films owing to its low cost, high efficiency, and easy control, and its production of uniform films of large size".

E) Elektroforeza ("electroplating") i Elektrodepozicija ("Electrodeposition")

Elektroforeza se bazira na procesu poznatom pod imenom elektrodepozicija. Dio koji se želi pokriti nekim slojem, stavlja se kao katoda u elektrolit, u kojem su otopljene odgovarajuće metalne soli, i metalni ioni vode struju. Dolaskom na katodu ioni se neutraliziraju i slažu na katodu. Elektroforeza se razlikuje prema elektrodepoziciji u tome što imamo inverznu pojavu depozicije; ioni se deponiraju na anodi.

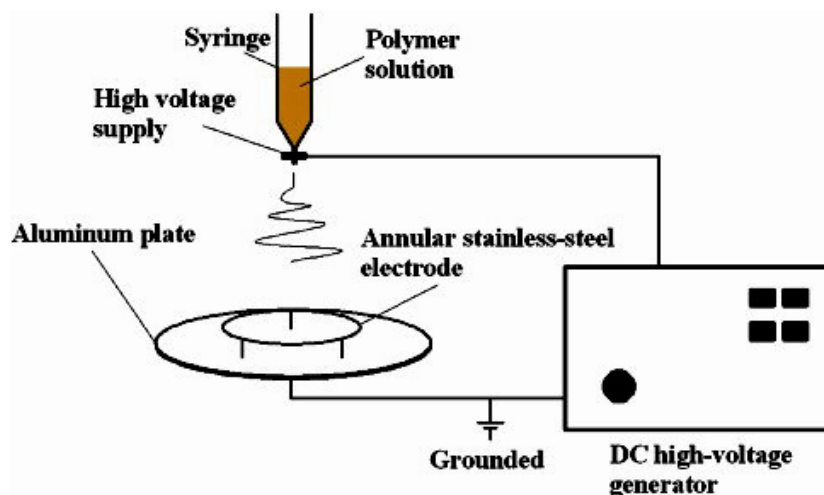
Korištenje elektroforeze za pripremu uzoraka može se vidjeti iz opisa u jednom članku iz 2008. godine:

"A Cu-Sn alloy thin film with a thickness of 50 μm was processed by electroplating. The electrolyte composition was CuSO₄·5H₂O (0.225 mol/l), SnSO₄ (0.275 mol/l) and H₂SO₄ (1.0 mol/l). Cresolsulfonic acid (0.25 mol/l) was used as additive. The current density was 30 mA/cm² with direct current. The film was electroplated on an amorphous Fe substrate plate. The bath temperature was maintained at 293 K. For comparison, a pure Cu film was processed by electroplating. The electrolyte composition for the pure Cu film was CuSO₄·5H₂O (220 g/l) and H₂SO₄ (60 g/l). Gelatin (0.05 g/l) was used as additive. The current density was 100 mA/cm² with direct current. The pure Cu film was electroplated on an amorphous Fe substrate plate. The bath temperature was maintained at 300 K".

1.5. Posebne metode

A) "Electrospinning" metoda

"Elektrospinning" metoda koristi se za izvlačenje vrlo finih vlakana (mikro ili nano promjera) iz tekućine.



Slika 1-6c

Uređaj (slika 1-6c) se sastoji od konusne posudice u kojoj je smještena tekućina i koja je spojena na visoki napon od 10 do 50 kV. Posebnom pumpicom se tekućina istiskuje kroz otvor i uslijed primijenjenog napona tekućina čini tanki mlaz u obliku rotirajućeg konusa. Tanki mlaz se skrućuje i taloži u obliku tanke niti na podlogu. Naravno, moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti kao primjerice kohezija molekula u mlazu da ne dolazi do prekida u istjecanju. Proces je patentiran 1902.g. u SAD, za proizvodnju tekstilnih vlakana, a pobudio je zanimanje znanstvenika nakon što je 1990.g. pokazano da se mnogi organski polimeri mogu na taj način proizvesti u obliku nanovlakana, tako da danas praktički nema ograničenja na materijal, što primjerice pokazuje dio teksta iz eksperimentalnog postupka u jednom članku u 2008. g.:

"TiO₂ nanofibers with a diameter of 54–78 nm have been successfully prepared by electrospinning method. Solution was drained out of the needle with its self-gravity. The applied voltage (+) was provided by a DC high-voltage generator produced by Chengdu Chuangao Electric Technology Co., Ltd. The 16-gauge needle (inner diameter is 1.65 mm) was used as the spinneret. The annular stainless-steel collector with the diameter of 140 mm was placed just below the metallic needle".

1.6. Posebni procesi sa čvrstim materijalima ("solid-state processing methods")

A) Intenzivno mljevenje i drobljenje kugličnim mlinom ("Intensive ball milling or grinding")

Ponovo pogledajmo sliku faznog dijagrama Sn-Cu na slici 1-1 i postavimo pitanje "je li moguće zamisliti neki proces/metodu **na sobnoj temperaturi**, pomoću koje bi, uzimajući kao početne komponente čisti prah bakra i kositra odgovarajućim omjerima, mogli sintetizirati/legirati neku fazu iz faznog dijagrama" (proces "4").

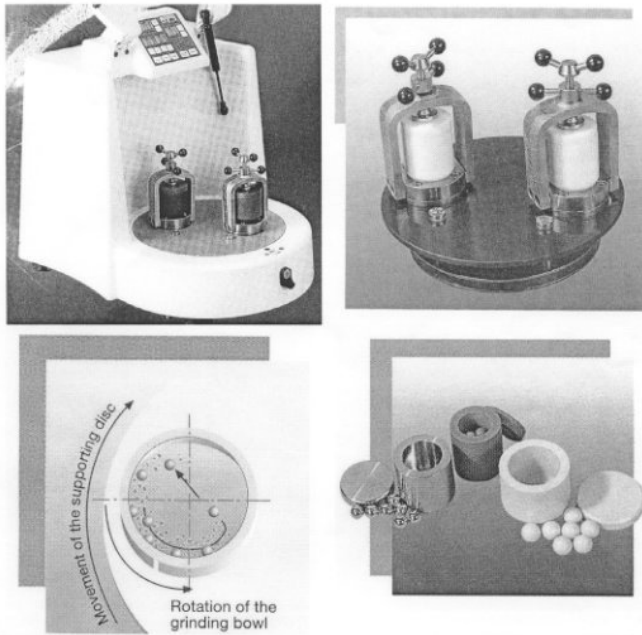
Takva se razmišljanja do sedamdesetih godina prošlog stoljeća nisu pojavljivala u pismenom obliku. Prve pisane ideje su se pojavile 1970.g. J.S. Benjamin iz SAD je primjenjivao metodu drobljenja kugličnim mlinom za usitnjavanje kristalnih zrna u raznim slitinama i u jednom od svojih radova je napomenuo da bi se tom metodom mogle proizvesti metastabilne slitine. Međutim, na njegove ideje nitko nije obraćao pažnju sve do 1981.g. kada je Yermakov u Rusiji uspio mehaničkim drobljenjem amorfizirati prethodno sintetiziranu slitinu Y-Co. Međutim, prošle su još dvije godine prije nego su Schwarz i Koch uočili Benjaminove ideje i uspjeli 1983.g. amorfizirati Ni-Ti i Ni-Nb načinom koji danas zovemo mehaničko drobljenje ("mechanical grinding"-MG).

Nakon 1983. taj način priređivanja metastabilnih slitina brzo se proširio po laboratorijima širom svijeta, te danas razlikujemo mehaničko drobljenje (MG) i mehaničko legiranje ("mechanical alloying"-MA), gdje se u kuglični mlin stavljaju elementne komponente, za razliku od MG, gdje se u kuglični mlin stavljaju unaprijed nekom drugom metodom/sintezom pripremljeni materijali. Zajednički se obje metode zovu mehaničko mljevenje ("mechanical milling"-MM). Danas je to ustvari najpopularnija metoda dobivanja metastabilnih materijala, i koja se u nekim slučajevima pokazuje čak uspješnijom od Duwezove metode ultra brzog kaljenja. Osim toga, čitav proces se odvija **na sobnoj temperaturi**. Metoda se koristi od 1988.g. i u Fizičkom zavodu te je objavljeno preko 70 radova na metastabilnim materijalima dobivenim tom metodom.

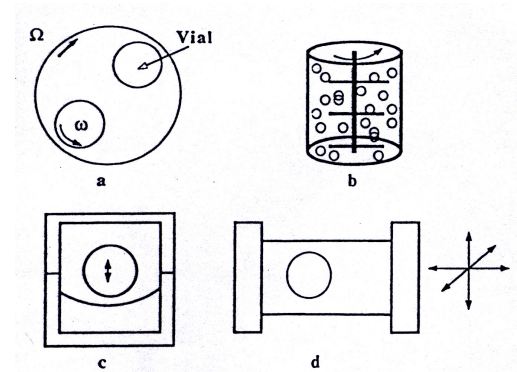
Jedan komercijalni uređaj za mljevenje prikazan je na slici 1-7. Često se taj uređaj zove planetarni mlin ("planetary mill") i najviše se koristi u praksi. Kuglice i posuda mogu biti od različitih materijala, najčešće se uzimaju posebne kombinacije posude i kuglica ovisno o materijalu koji se melje. Najveći nedostatak te metode je dosta veliko zagađivanje materijala, koji se melje, s materijalom posudica i kuglica, jer se ne može spriječiti habanje posudica i kuglica.

Postoji nekoliko verzija uređaja te metode. Shematski su prikazani na **slici 1-8**: **a**- "planetary mill"; **b**: "attrition mill"; **c i d**: "vibratory mill".

Intenzivnim mljevenjem kugličnim mlinom moguće je povećati metastabilnu topivost/topljivost, dobiti kristalne faze koje su stabilne samo na visokim temperaturama (dakle izbjegavaju se skupi toplinski postupci za sintezu) ili amorfizirati materijal.

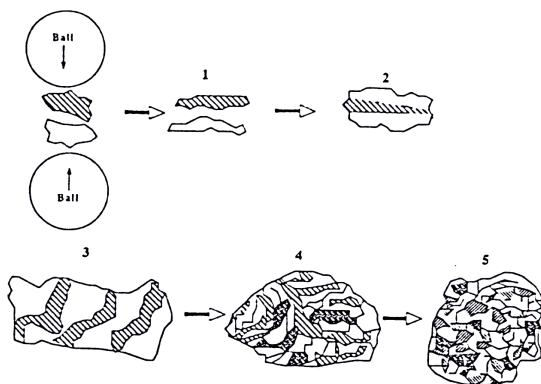


Slika 1-7

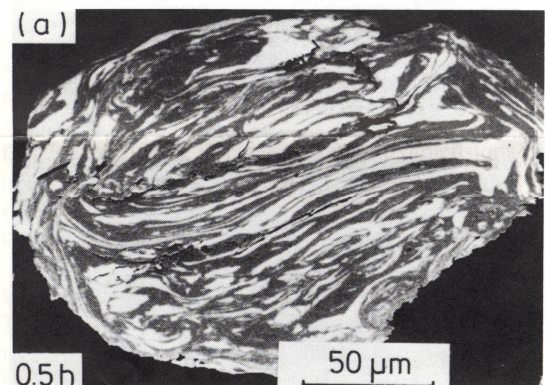


Slika 1-8

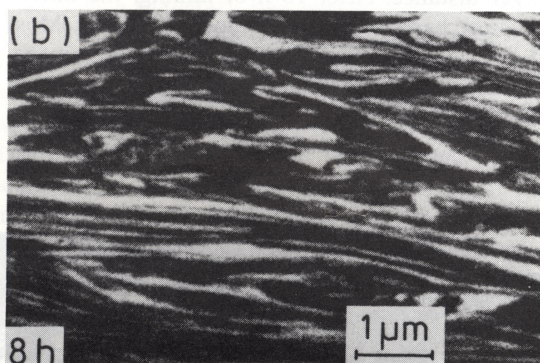
No nije jednostavno naći zadovoljavajuće modele objašnjenja legiranja mlinom na sobnoj temperaturi. No bez obzira na puno otvorenih pitanja, postoji više-manje koncenzus o tome kako se "tehnički" stvaraju čvrste otopine ili amorfni materijali mehaničkim legiranjem iz elementnih komponenti ili unaprijed priređenog spoja. Smatra se da je osnovni proces princip drobljenje-lijepljenje ("fracturing and welding"). Naime kugličnim mlinom materijal se, kako biva uhvaćen između kuglica, drobi i ponovo spaja i kao rezultat tog procesa pojavljuju se sve tanji slojevi/lamele pojedinog elementa. Taj postupak se ponavlja bezbroj puta tako da na kraju imamo nešto što u krajnjoj liniji slični na "atomsko lijepljenje" sloja po sloj, a veliki broj defekata pogoduje procesu difuzije te se na taj način sinteza-legiranje odvija vrlo uspješno. No treba napomenuti da se nakon izvjesnog vremena mljevenja postiže prosječna veličina čestica koja se daljnjim mljevenjem ne mijenja (prosječna veličina oko 1 μm), međutim veličine kristalita u česticama se mogu i dalje smanjivati sve do nanometarskih veličina; **slika 1-9**. Kako se spomenuti postupak može pratiti površinskim mikroskopijama, prikazano je na **slikama 1-10a-c** (**a**: optička mikrografija jedne čestice praha $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ nakon mljevenja od 0.5 sati; **b**: SEM mikrografija $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ nakon mljevenja od 8 sati; **c**: SEM mikrografija $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ nakon mljevenja od 16 sati).



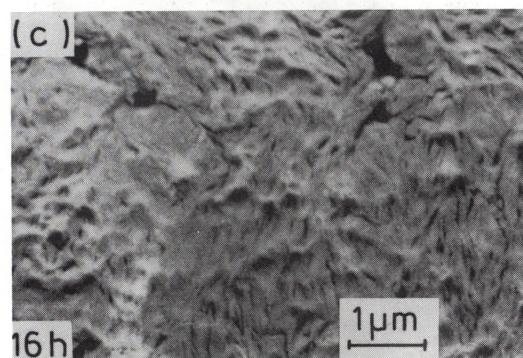
Slika 1-9



Slika 1-10a

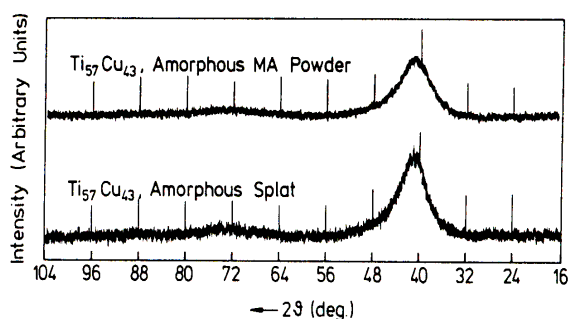


Slika 1-10b



Slika 1-10c

Spomenimo da praktički nema razlike u rentgenskoj difrakcijskoj slici amornog materijala istog sastava ($\text{Ti}_{57}\text{Cu}_{43}$) dobivenog 6-satnim mehaničkim legiranjem elementnih praškova Ti i Cu, odnosno dobivenog ultrabrzim kaljenjem (slika 1-11). U svakom slučaju MM metoda, bez obzira radi li se o varijanti MG ili MA, ima tu veliku prednost pred vrlo brzim kaljenjem iz tekućeg stanja, da uređaj nije velik, relativno je jeftin, jednostavan je za primjenu i čitav postupak se odvija na sobnoj temperaturi.



Slika 1-11

Prednosti mehaničkog mljevenja kao metode pripreme materijala za znanstvena istraživanja navedene su u nekoliko odabranih citata:

"MA is a process that has some advantages compared to the alloying by conventional techniques, or even by URQ. For example, alloying metals with high and low melting points by melting have drawbacks. In contrast, by using MA the problem of the different melting temperatures is overcome and so are the problems of other complicated procedures".

" PbTiO_3 perovskite phase was synthesized within 20 hrs of mechanical alloying of commercial PbO and TiO_2 Anatase or Rutile powders. The authors claim that this is a simple, low-cost, room temperature processing technique which is free of volatile of lead".

"Most of the hard intermetallics which are used as abrasive and cutting tools, like TiB_2 , Ti_3Si_3 or TiSi_2 , are all of the high melting point materials and are difficult to prepare. They are usually made in the form of thin layers using vacuum deposition techniques or in the form of powders using chemical methods. In contrast to these methods the MA technology seems to be cheaper, cleaner and more versatile than the above methods".

"It is very difficult to obtain an amorphous alloy in Al-Ta system by the URQ method due to the great difference of the melting points (933 K for Al and 3293 K for Ta). However, by MA of elemental powders it was possible to produce amorphous structure in the range from 10 to 90 at.%".

"The conventional synthesis of the stoichiometric MnAs involves complicated melting due to the high vapor pressure of both components and the toxicity of arsen. These problems can be avoided using MA. After 24 hours of milling the orthorhombic MnAs phase was synthesized".

"Nanocrystalline magnetic materials based on FeBSi, so called FINEMET ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{9.5}\text{B}_9$ or $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{3.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$), present excellent soft magnetic properties mainly due to their two-phase nature with small grains embedded in a residual amorphous phase. The conventional method for preparation originates from melt spinning technology. However, by using Fe, Co, Cu, Nb, B, Si elemental powders as starting material the MA procedure was completed after 250 h of milling and the crystallite sizes were 8.6 nm. The authors of the paper compared MA samples with those obtained by melt spinning and concluded that MA is more simple and less time consuming than conventional URQ method and that the material satisfies the criteria for advance soft magnetic materials".

"Yttria doped nanocrystalline zirconia powders could be prepared by rather complicated method including coprecipitation, hydrolize and annealing at various temperatures (200 to 1400 °C). However by using the appropriate ratio of ZrO_2 and Y_2O_3 oxides (or ZrO_2 with CoO, Fe_2O_3 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) the alloying in a high-energy ball mill is completed within 3 hours."

"It was found that MA of CuO and ZnO with Ca resulted in the formation of Cu and Zn respectively ($\text{CuO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Cu} + \text{CaO}$; $\text{ZnO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Zn} + \text{CaO}$). Also the MA of CuO and ZnO together with Ca resulted in the formation β 'brass ($\text{CuO} + \text{ZnO} + \text{Ca} \rightarrow \beta\text{'brass} + \text{CaO}$). The process may find application in the production of reactive elements and alloys, such as the rare earth, which are difficult to produce using conventional metallurgical processing (temperatures over 1400 K are needed)".

"Copper indium diselenide (CuInSe_2)-based photovoltaic solar cells have received considerable attention in recent years because of their high conversion efficiency. They are usually obtained by either multisource thermal evaporation and co-deposition or reactive annealing of precursor films. These processes are very involved, contain a number of deposition and annealing steps, and can be expensive. But on milling for only 20 minutes of the mixture of elemental powders of copper and selenium and fine chips/granules of gallium and indium in corresponding weights a homogeneous 8 nanometer-sized nanocrystalline $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ alloy was synthesized".

B) IBM: Ion beam mixing

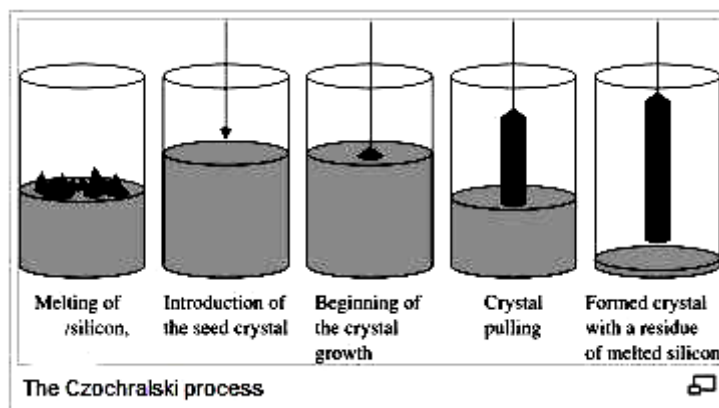
Metoda se prvi puta spominje u literaturi 1974.g. i sastoji se u bombardiranju tankih slojeva (debljine do stotinjak nanometara) s ionima plemenitih plinova (Ar, Kr, Xe), energije do 1000 keV, koji sudarom sa atomima uzorka "premještaju" atome nekoliko atomskih razmaka te se na taj način mogu formirati nove faze u uzorku (metastabilne faze, pa čak i amorfne). Dobivana prodiranje iona može dostići stotinjak nm. U novije vrijeme koriste se i ioni drugih elemenata, primjerice Si i Ge. Primjerice bombardiranjem silicija germanijem (implantacija) dobivaju se nanoklasteri čvrste otopine Si-Ge.

1.7. Rast monokristala

Tijekom hlađenja tekućeg čistog elementa ili tekuće slitine doći će na nekoj temperaturi do skrućivanja i dobit ćemo polikristalni materijal koji sadrži kristalite različitih veličina. Razlog zašto ne dobivamo jedan veliki monokristal leži u tome što nukleacija kristalne faze započinje primarno na defektima (primjese/nečistoće, rubovi posudica). Međutim, u praksi je vrlo često potrebnom koristiti monokristalne materijale. Ako se želi proučavati bilo koja "čista" fizikalna svojstva (optička, mehanička, itd.), koja ne ovise o defektima kristalne rešetke, kao što su primjerice dislokacije i granice kristalita, onda se mora raspolagati sa monokristalima. Tehnike dobivanja monokristala baziraju se na principu nastojanja da kristalizacija počinje samo na jednom mjestu i da se samo na tom mjestu i nastavlja.

A) Metoda Czochralskog

Nazvana je po Poljaku Janu Czochralskom koju je je otkrio 1916.g. proučavajući brzinu kristalizacije metala. Princip je jednostavan, no izvedba zahtijeva kontrolu puno parametara. U nekom prethodnom procesu kristalizacije, gdje nastaje puno malih kristalita, nastoji se izdvojiti jedan mali kristal pogodne orijentacije, koji će poslužiti kao jezgra za rast monokristala. U taljevinu se polako uroni kristalić (sl. 1.12), i ako je taljevina na temperaturi samo koji stupanj viša od skrućivanja, na kristalić se talože atomi prema orijentaciji jezgre. Jezgra se polako pogodnom brzinom izvlači (primjerice 1 do 2 mm/h) da bi na kraju dobili jedan relativno veliki monokristal. Na taj način se primjerice uspješno dobili monokristale silicija promjera do 40 cm i duljine do 2 metra. Prednost metode Czochralskog je velika strukturna pravilnost kristala jer tokom rasta praktički ne postoje nikakva naprezanja, a orijentacija kristala se može kontrolirati, odnosno unaprijed zadati preko pogodne orijentacije kristalita jezgre/nukleusa.



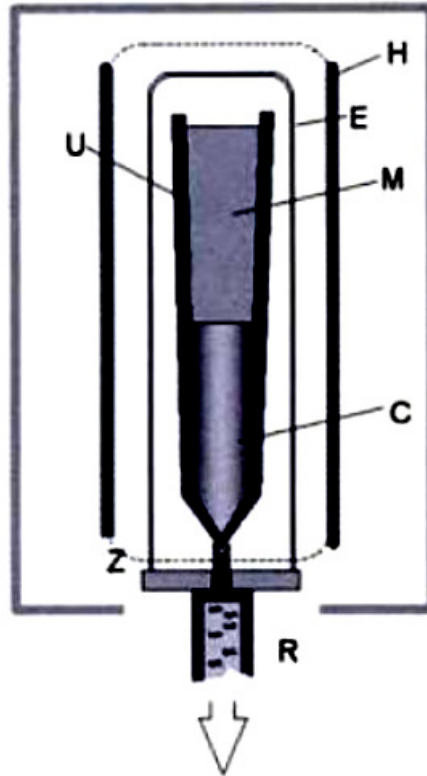
Slika 1-12

B) Bridgmanova metoda

To je klasična tehnika za pripremu monokristala. U posudicu/epruvetu/ampulu od prikladnog materijala (primjerice od kvarcnog stakla) stavi se materijal odgovarajućeg kemijskog sastava od kojeg se želi napraviti monokristal. Epruveta je na jednom kraju sužena u šiljak (Slika 1-13). Rastali se materijal M u epruveti U (koja se nalazi u posudici E radi sprječavanja zagađenja) pomoću grijača H i onda počinje polako hladiti (pogodnim gradijentom temperature) od kraja šiljka nadajući se da će se stvoriti samo jedna jezgra kristalizacije koja će prerasti u veliki monokristal skrućujući taljevinu od šiljka prema drugom kraju epruvete.

U praksi je epruveta u toplinskom kontaktu s vodom hladenom šipkom R čije lagano povlačenje prema dolje izvlači epruvetu iz tople zone. Kristal počinje rasti na najhladnijem dijelu (na dnu ampule). Brzine izvlačenja su reda veličine 1-10 mm/h.

Prednost Bridgmanove metode je u tome da veličina kristala ovisi o promjeru ampule, a nedostatak što se monokristal najčešće zalijepi za epruvetu, koju treba razbiti pri čemu može doći do oštećenja uzorka. U principu kod ove metode nema početnog kristala koji služi kao jezgra, no uz male modifikacije i to je eksperimentalno moguće postići.



Slika 1-13

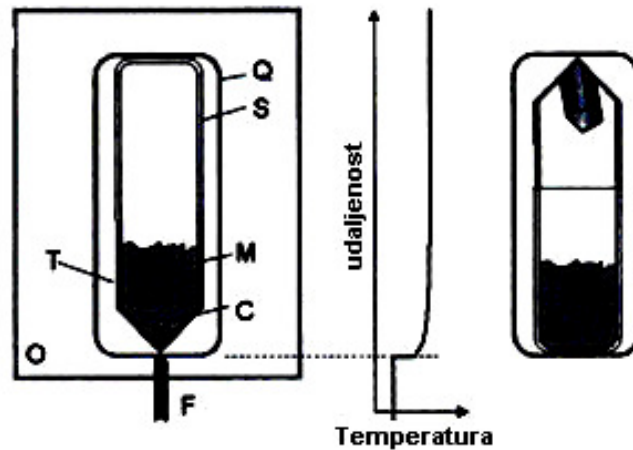
C) "Floating zone" metoda

U principu je to modificirana Bridgmanova metoda s time da se rastali samo mali dio (početak šiljka) i onda se uska pećica (klasična ili indukcijska) polako pomiče od šiljatog dijela ampule prema drugom kraju ampule "vukući" sa sobom rastaljeno područje prikladnom brzinom tako da se u smjeru gibanja materijal tali, a iza raste monokristal.

Metoda se inače koristi za dobivanje vrlo čistih elemenata jer prilikom skrućivanja nečistoće ostaju u rastaljenom dijelu te se tako miču prema kraju. Višestrukim prolazom rastaljene zone/prstena u istom smjeru materijal postaje sve čišći i čišći. Po završetku postupka se kraj, u kojem su se skupljale nečistoće, jednostavno odreže.

D) "Flux growth" metoda

Ova metoda se zasniva na polaganom hlađenju taljevine odgovarajuće kompozicije prema dobro definiranom temperaturnom programu unutar ampule (Slika 1-14). Prvo slijedi zagrijavanje taljevine M u epruveti T na temperaturu višu od temperature taljenja, te se sustav neko vrijeme zadrži na toj temperaturi kako bi se postigla što bolja homogenost. Epruveta T je dodatno zatvorena u drugoj epruveti S. Obje su hermetički zatvorene unutar kvarcne komore Q punjene argonom kako bi se spriječila oksidacija i isparavanje taljevine. Nakon toga se temperatura spusti blizu temperature taljenja te slijedi polagano hlađenje. Kvarcna komora se stavlja u peć (O) odmah iznad vodom hladnog štapa od platine koji služi za pospješivanje nukleacije samo na jednom mjestu. U tu svrhu je i ampula u kojoj se nalazi taljevina konusnog oblika. Dodatna smanjenje nepotrebnih nukleacijskih jezgri postiže se laganim zagrijavanjem cijelog sistema tek što je počela nukleacija te ponovnim hlađenjem. Na kraju procesa rasta kristala (to je obično trenutak kada se zaključi da bi se počeo mijenjati kemijski sastav, odnosno da bi počeo rast nove faze), ampula se preokrene kako bi se spriječila kristalizacija slijedeće faze te se ostatak tekuće faze prelije u sekundarnu ampulu S.



Slika 1-14

P Popčević: *Kvazikristali*, Seminarski rad iz kolegija Fizika metala i slitina, 2009.

1.8. Metode pripreme nanomaterijala

Metode pripreme nanomaterijala uključuju u principu metode spomenute u pogl. 1.1. do 1.6. ali se uslijed tehnoloških specifičnosti svrstavaju u dvije velike grupe, u "bottom-up" (od malog prema većem) i "top-down" (od većeg prema manjem) tehnologiju. U prvom slučaju se kreće od atoma ili molekula i određenim procesima slaganja formiraju se materijali nanoveličina (primjerice metoda MBE- "Molecular beam epitaxy"). U drugom slučaju se kreće od masivnih uzoraka (veličina od 1 μm naviše) koji se posebnim mehaničkim ili kemijskim procesima smanjuju na nanometarske veličine (primjerice metoda mehaničkog drobljenja kugličnim mlinom).

NAPOMENA

Nakon što se pripremi/sintetizira odgovarajući materijal, ovisno o tome kojim metodama se nastavlja ispitivati/mjeriti/karakterizirati materijal, potrebno je pripremiti uzorak materijala u prikladnom obliku za odgovarajuću metodu. Postupci su ponekad jednostavni, no često je potrebno veliko iskustvo i strpljenje. Primjerice za pripremu uzoraka za elektronsku mikroskopiju postoje cijele knjige "recepta".

Dva primjera:

Paul E. Fischione: "Materials Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy" (2008) www.fischione.com/product_support/PDF/Matpreplo.pdf

K.C.Edington and J.W. Edington: "Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science", The McMillan Press LTD, London (1977).