

# Ispitivanje termodinamičkih svojstava binarnih NiZr i ternarnih CuHfTi metalnih stakala

---

Salčinović Fetić, Amra

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:219:660634>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Amra Salčinović Fetić

**ISPITIVANJE TERMODINAMIČKIH  
SVOJSTAVA BINARNIH NiZr I  
TERNARNIH CuHfTi METALNIH  
STAKALA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020. godina



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Amra Salčinović Fetić

**ISPITIVANJE TERMODINAMIČKIH  
SVOJSTAVA BINARNIH NiZr I  
TERNARNIH CuHfTi METALNIH  
STAKALA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Katica Biljaković

Zagreb, 2020. godina



University of Zagreb

Faculty of Science  
Department of Physics

Amra Salčinović Fetić

**INVESTIGATION OF THE  
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF  
BINARY NiZr AND TERNARY CuHfTi  
METALLIC GLASSES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Katica Biljaković

Zagreb, 2020





## Informacije o mentoru

Dr. sc. Katica Biljaković (djevojačko prezime Franulović-Trenta) rođena je 12. studenog 1950. u Zagrebu gdje je završila osnovnu eksperimentalnu školu „Jordanovac“ i XIV gimnaziju „25. Maj“. 1974. godine diplomirala je eksperimentalnu fiziku na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Magistrirala je 1978. i doktorirala 1987. na Sveučilištu u Zagrebu.

Znanstvenu karijeru započela je 1974. na Institutu za fiziku te je s Instituta kao znanstvena savjetnica u trajnom zvanju otišla u mirovinu početkom 2016. godine. Glavna područja istraživanja su joj bila u domeni kompleksnih i jako koreliranih sistema, posebno sistema smanjene dimenzionalnosti te stakala i nereda općenito.

Karijeru je započela istraživanjem tekućih kristala, nakon čega je dugi niz godina radila u području nisko-dimenzionalnih sistema, (organskih i neorganskih) i nanotuba. Zadnju deceniju je inicirala proizvodnju i istraživanje tankih filmova plave bronce. Još uvijek je aktivna u istraživanju metalnih stakala nakon što je obnovila s prof. Babićem suradnju s PMF-om u Sarajevu iz čega proizlazi i ovaj doktorat. Od 1996. do odlaska u mirovinu je bila voditeljica Laboratorija za kompleksne sisteme na Institutu za fiziku.

Vodila je dvadesetak domaćih i međunarodnih znanstvenih projekata (bilateralnih: Francuska ECO Net i Cogito, Slovenija, Njemačka, Rumunjska i NSF-SAD) i programa (federalni u SFRJ i "Resau de l'education et de recherche, Francuskog ministarstva obrazovanja i istraživanja). Bavila se interdisciplinarno problemom šumskih požara kao primjerom samorganiziranog sustava. Bila je koordinatorica interdisciplinarnog znanstvenog programa "Korelacije u kompleksnim sistemima: od fizike do biotehnologije" i koordinatorica Modula „Predikcija širenja požara“ u sklopu tehnološkog projekta MZOŠa. Vodila je kolegij „Fizika šumskih požara“ na studiju Fizike okoliša (PMF u Splitu: od 2008. do 2013.).

Objavila je preko 150 znanstvenih radova koji su citirani više od 2300 puta (prema Google Scholar, početkom 2020., Biljakovic K i Franulovic K: 2333 citata, h indeks 26), a od toga je 15 tiskano u najrenomiranijem svjetskom časopisu iz fizike - Physical Review Letters. Recenzent je najuglednijih svjetskih časopisa kao i nacionalnih agencija za znanost u SAD, EU i u Hrvatskoj. U svojoj bogatoj karijeri otvorila je mnogobrojne međunarodne suradnje i vodila međunarodne projekte s Francuskom, Njemačkom, SAD, Japanom, Rusijom, Rumunjskom i Slovenijom. Bila je organizator

ili učestvovala u organiziranju nekoliko velikih međunarodnih konferencija (ECRYS od 1999. do 2011.), od čega tri u Hrvatskoj ( Dubrovnik 1989., Skradin 2006. i Vukovar 2014.) i jednu u BiH (Sarajevo 2014.). Vodila je 7 diplomskih radova (6 - PMF Zagreb i 1 - PMF Split) i 3 doktorata (2 - PMF Zagreb i 1 – PMF Sarajevo).

Bila je su-urednica Fizike A, članica Upravnog odbora Hrvatskog fizikalnog društva, članica Upravnog vijeća Instituta za fiziku, kao i predsjednica Znanstvenog vijeća Instituta za fiziku. Organizirala je prva dva Otvorena dana Instituta za fiziku. Bila je predstavnik Ministarstva znanosti i obrazovanja RH u Stručnom odboru Hrvatske platforme za smanjenje rizika od katastrofa te u organizaciji prve dvije konferencije Hrvatske platforme.

Članica je natječajne komisije Nacionalnog programa stipendiranja "Za žene u znanosti" L'Oreal i Unesco od 2008. godine.

Dobitnica je Državne nagrade za znanost RH za 2007. godinu.

## Zahvalnica

Ovaj doktorski rad je urađen na Institutu za fiziku u Zagrebu i Institutu NÉEL u Grenoblu, pod mentorstvom dr. sc. Katice Biljaković, znanstvene savjetnice u trajnom zvanju, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija Fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Bilo mi je zadovoljstvo, ali i velika obaveza tijekom studija polagati kolegije pred profesorima Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu: dr. sc. Emil Babić, dr. sc. Aleksa Bjeliš, dr. sc. Amir Hamzić, dr. sc. Damir Pajić, dr. sc. Anđelka Tonejc i dr. sc. Krešo Zadro. Rado ću se sjećati i gospođe Marine Kavur i gospodina Marka Huma iz Ureda za poslijediplomski studij koji su uvijek, ali baš uvijek, bili spremni pomoći i odgovoriti na svaki zahtjev ili molbu.

Troškove mojih putovanja iz Sarajeva u Zagreb, kojih je bilo sigurno 50-ak, kao i putovanje u Grenoble, sufinanciralo je Federalno ministarstvo za obrazovanje i nauku Federacije Bosne i Hercegovine. Tijekom boravka u Zagrebu imala sam besplatan pristup apartmanima na Institutu za fiziku što je uveliko olakšalo cijeli studij, za što zahvaljujem ravnateljima Instituta dr. sc. Petru Pervanu, dr. sc. Slobodanu Miloševiću i dr. sc. Marku Kralju.

Zahvaljujem i dr. sc. Damiru Starešiniću s Instituta za fiziku u Zagrebu na zajedničkoj suradnji i velikoj pomoći tijekom obrade i interpretacije rezultata.

Zahvaljujem i prof. dr. Emilu Babiću, profesoru emeritusu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, čije mi je iskustvo i znanje o metalnim staklima bilo na raspolaganju u svakome trenutku. Također, zahvalna sam i na ustupljenim uzorcima sustava CuHfTi koji je bio dio istraživanja te na pomoći oko interpretacije rezultata.

Zahvaljujem i prof. dr. Suadi Sulejmanović s Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu i pokojnom Andriji Franjkoviću na pomoći tijekom proizvodnje uzorka NiZr koji je bio dio ovog istraživanja.

Zahvaljujem i dr. sc. Gerogyu Remenyiju koji je bio moj domaćin na Institutu NÉEL u Grenoblu i bez kojeg ne bi bilo moguće izvršiti neophodna mjerenja toplinskog kapaciteta.

Najtoplije zahvaljujem i gospođi Benedicte Souletie, koja me velikodušno primila u svoj dom u Grenoblu i učinila sve da se osjećam kao kod kuće. Također, dr. sc.

Pierre Monceau i gospođa Martha Remenyi su bili odlični domaćini i uljepšali moj boravak u Grenoblu.

Zahvaljujem i dr. sc. Dominiku Cinčiću, dr. sc. Željki Skoki i Teodoru Klaseru s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, dr. sc. Irini Pucić, dr. sc. Miletu Ivandi, dr. sc. Davoru Ristiću s Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, dr. sc. Ljerki Slokar s Metalurškog fakulteta u Sisku Sveučilišta u Zagrebu, dr. sc. Ahmedu Kuršumoviću sa Sveučilišta u Cambridgeu, dr. sc. Mirku Stubičaru s Instituta za fiziku u Zagrebu, Philipu Plaindoux s Instituta NÉEL u Grenoblu koji su mi pomagali u nekim fazama istraživanja i izvršili određena mjerenja u svojim laboratorijima.

Članovima povjerenstva za ocjenu doktorskog rada prof. dr. Kreši Zadri, prof. dr. Ivanu Kokanoviću i dr. sc. Viti Despoji zahvaljujem jer su pažljivo pročitali rukopis i uputili konstruktivne primjedbe za poboljšanje istog.

Teško mi je vjerno opisati šta je mentorica dr. sc. Katica Biljaković učinila i čini za mene. Za popis bi mi trebalo mnogo prostora, a i tad bih sigurno nešto ispuštala. Ukratko, činila je da problemi postanu izazovi, prepreke korisna iskustva, a nemoguće stvari moguće. Najtoplije joj zahvaljujem na vođenju tijekom cijelog studija, osmišljavanju teme rada i istraživanja, te prijateljskom odnosu, kontinuiranoj podršci, razumijevanju i strpljenju.

Za ljubav prema fizici zahvaljujem i Elvedini Salkić, nastavnici fizike i metemetike u osnovnoj školi. Njen entuzijizam, ozbiljnost i predanost u prenošenju znanja, ali i visoki ciljevi koje je postavljala pred učenike su me odveli na studij fizike.

Na kraju dugujem zahvalnost i porodici koja je uvijek i bez dodatnog propitivanja prihvatila i podržala sve moje izbore i odluke. Suprugu Benjaminu zahvaljujem posebno za pomoć oko pisanja u L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-u.

*Posvećeno Maliku.* ♡

## Sažetak

U ovom radu su termodinamički istražena dva sustava metalnih stakala, binarni NiZr i ternarni CuHfTi. Binarnom Ni<sub>23</sub>Zr<sub>77</sub> prethodno proizvedenom na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu, provjerena je homogenost, kemijski sastav, struktura, termička stabilnost i mikrotvrdoća. Sustav Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 5, \dots, 45$ ) je već bio prethodno karakteriziran na ovaj način. Na uzorcima oba sustava je izmjeren toplinski kapacitet ( $C_p$ ) od 2 K do sobne temperature. Iz mjerenja toplinskog kapaciteta su određeni odgovarajući niskotemperaturni termodinamički parametri i ispitana je njihova korelacija sa sposobnošću stakljenja metalnih stakala (GFA - *Glass Forming Ability*). Bozonski vršak (BP - *Boson Peak*), koji se inače definira kao višak vibracijskih stanja na niskim frekvencijama u odnosu na fononski spektar kristala i kod mjerenja  $C_p$ -a se registrira kao široko ispupčenje u ovisnosti  $C_p/T^3$  vs.  $T$  na temperaturama oko 10 K, kod uzorka Ni<sub>23</sub>Zr<sub>77</sub> nije detektiran. Zagrijavanjem uzorka različitim brzinama određivana su staklišta iz kojih je određen njegov indeks fragilnosti. Dobijeni rezultati su neuobičajni i znatno se razlikuju od očekivanih, za što je u radu ponuđeno i odgovarajuće mikroskopsko objašnjenje. Za sustav CuHfTi je uočeno skaliranje amplitude BP-a s Debyevim doprinosom, dok su niskotemperaturni parametri  $C_p$ -a i intenzitet BP-a pokazali linearnu ovisnost s udjelom titana, bez korelacije s GFA.

Ključne riječi: metalna stakla, toplinski kapacitet, sposobnost stakljenja, fragilnost, bozonski vršak

## Abstract

In this thesis we investigated two systems of metallic glasses, binary NiZr and ternary CuHfTi.

The binary NiZr system had been produced at the Faculty of Science in Sarajevo and it was investigated for its homogeneity, chemical composition, structure, thermal stability and microhardness, while  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 5, \dots, 45$ ) system had already been examined by the same methods.

Samples of both systems were examined by measurement of the heat capacity ( $C_p$ ) in temperature range from 2 K to room temperature. Low temperature  $C_p$  parameters were determined and their relation with glass forming ability (GFA) was checked.

$C_p$  of amorphous materials at sufficiently low temperature deviates from the Debye  $T^3$  law with two major anomalies: almost linear contribution to the  $C_p$  below 1 K and a wide peak approximately at 10 K called boson peak (BP). Boson peak (BP) can be defined as an excess of low energy vibrational density of states compared to phonon contribution. A BP has been attributed to the localized vibrations, vibrations of medium range structures, localized defects, hybridization with localized vibrations. . . . On the other hand, BP has been attributed to Van Hove singularities in low-lying transverse acoustic phonon branch which produce similar excess contribution in crystalline materials.

A BP was not observed in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . The sample  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  was heated at different heating rates in order to detect the glass transition temperature and determine the fragility parameter. The obtained results are unusual but we offer an appropriate microscopic explanation. The free volume can be reduced and therefore eliminate BP what can be achieved by slow cooling during the production process. In  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  the estimated cooling rate ( $h$ ) is quite high, barely lower than typical  $h$  for melt spinning. We can tentatively suggest that the cooling rate close to  $h_c \sim 10^4$  K/s is responsible for lack of BP.

The results of our analysis show that in CuHfTi metallic glasses  $C_p$  parameters, position and amplitude of the BP exhibit monotonous dependence on the Ti content while the amplitude of BP scales with the amplitude of Debye contribution what may indicate that BP in this system is related to Van Hove singularity equivalent in glasses.



Finally, it may be concluded that BP in metallic glasses of early and late transition metals does not reflect the glass forming ability of the alloys.

Key words: metallic glasses, heat capacity, glass forming ability, fragility, boson peak

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
1.1	Kraći osvrt na istraživanje metalnih stakala na ovim prostorima . . . . .	3
<b>2</b>	<b>METALNA STAKLA</b>	<b>5</b>
2.1	Stakljenje, staklište i fragilnost metalnih stakala . . . . .	8
2.2	GFA . . . . .	12
2.3	Toplinski kapacitet . . . . .	15
2.3.1	Toplinski kapacitet stakala . . . . .	19
2.4	U potrazi za novim GFA kriterijima . . . . .	26
2.5	Motivacija za istraživanje i prethodni rezultati . . . . .	28
2.5.1	NiZr sustav . . . . .	28
2.5.2	CuHfTi sustav . . . . .	29
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNE TEHNIKE</b>	<b>33</b>
3.1	Proizvodnja metalnih stakala . . . . .	33
3.1.1	Kaljenje iz tekuće ili čvrste faze . . . . .	33
3.2	Tehnike korištene za karakterizaciju i ispitivanje . . . . .	36
3.2.1	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i energijska disperzivna rendgenska analiza (EDX) . . . . .	36
3.2.2	Analiza rendgenskom difrakcijom (XRD) . . . . .	37
3.2.3	DSC analiza . . . . .	38
3.2.4	Mjerenja toplinskog kapaciteta . . . . .	39
3.2.5	Dilucijski kriostat . . . . .	41
3.2.6	PPMS uređaj . . . . .	43
3.2.6.1	Obrada PPMS rezultata mjerenja toplinskog kapaciteta . . . . .	44
<b>4</b>	<b>REZULTATI</b>	<b>48</b>
4.1	Sustav NiZr . . . . .	48
4.1.1	Metalografska mikroskopija . . . . .	49
4.1.2	SEM i EDX analiza . . . . .	49
4.1.3	XRD analiza . . . . .	50
4.1.4	Mikrotvrdoća . . . . .	52

4.1.5	DSC analiza . . . . .	53
4.1.6	Rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta . . . . .	55
4.1.6.1	BP u mjerenjima toplinskog kapaciteta? . . . . .	59
4.1.7	Određivanje indeksa fragilnosti . . . . .	61
4.2	Sustav CuHfTi . . . . .	63
4.2.1	Rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta . . . . .	63
4.2.1.1	BP u mjerenjima toplinskog kapaciteta . . . . .	67
<b>5</b>	<b>DISKUSIJA</b>	<b>72</b>
5.1	NiZr . . . . .	72
5.2	CuHfTi . . . . .	76
<b>6</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>78</b>
	<b>Bibliografija</b>	<b>80</b>

# Poglavlje 1

## UVOD

Materijali su oduvijek bili jedan od glavnih pokazatelja stupnja razvoja čovječanstva. Otkrivanje novih materijala kroz povijest omogućavalo je pravljenje novih oruđa i oružja. Bez razvoja novih materijala danas bi ubrzani tehnološki razvoj bio nezamisliv. Novi materijali ubrzo pronalaze svoje primjene, ali se i namjenski razvijaju materijali za specifične svrhe s unaprijed točno definiranim svojstvima. Znanost o materijalima je kompleksno i multidisciplinarno područje koje u svojoj osnovi ima fiziku kondenzirane materije, što ovu granu fizike, osim fundamentalnih istraživanja koja imaju za cilj opisivanje zakonitosti prirode, čini vrlo privlačnom za angažman velikog broj znanstvenika u cijelom svijetu.

Stakla su velika grupa materijala i mogu se proizvesti iz različitih vrsta taljevina te postoje klasična, ionska, kovalentna, molekularna, metalna stakla... Posebna grupa materijala koja je istražena u ovom radu su metalna stakla, koja su tehnološki vrlo interesantna, ali za njihovu proizvodnju su potrebne velike brzine hlađenja. Minimalna brzina hlađenja koja je neophodna za formiranje stakla je veličina koja određuje GFA koja je posebno važna u primjeni. Ova brzina se razlikuje i za nekoliko redova veličine za različite vrste stakala. Tako je naprimjer minimalna brzina hlađenja relativno mala za klasična, kovalentna i polimerna stakla, dok je relativno velika za molekularna stakla. Još jedan od parametara za ocjenu GFA je kritični radijus, odnosno maksimalna dimenzija stakla datog sustava koju je moguće proizvesti. Veći kritični radijus i niža minimalna brzina hlađenja, znače i bolji GFA.

Neovisno o sastavu, sva stakla se prema temperaturnoj ovisnosti viskoznosti u području staklastog prijelaza mogu klasificirati kao jaka (aktivacijsko ponašanje - strong) ili slaba (hiperaktivacijsko ponašanje - fragile). Kvantitativna mjera ove ovisnosti je kinetički indeks fragilnosti ( $m$ ) koji je povezan s različitim dinamičkim, termodinamičkim i strukturnim parametrima i koji mogu predstavljati alternativnu mjeru fragilnosti. Općenito, jaka stakla imaju bolji GFA od slabih stakala.

Dobro poznata karakteristika stakala je i univerzalno ponašanje  $C_p$ -a na niskim temperaturama. Uz doprinos nikoenergetskih pobuđenja  $\sim T^n$  ( $n \sim 1$  na  $T < 1$  K), oko  $\sim 10$  K postoji i BP, kao višak vibracijskih stanja obzirom na Debyeov doprinos, čiji je intenzitet veći kod jakih nego kod slabih stakala. Uz još nerazjašnjenu prirodu samog staklastog prijelaza, priroda BP je još jedna velika zagonetka područja stakala. Kako stakla, osim konceptualne zanimljivosti/važnosti imaju niz poželjnih mehaničkih i električnih svojstava važnih za primjenu, istraživanje moguće veze između intenziteta BP i GFA moglo bi utrti novi put ka otkrivanju metalnih stakala poželjnih svojstava. Osim niskotemperaturnim mjerenjem  $C_p$ -a, BP se može registrirati i Ramanovim i neeleastičnim neutronske raspršenjem.

Iz prethodno navedenih svojstava stakala, moguće je uspostaviti jednostavno, ali vrlo uopćeno pravilo: *Sustavi s velikim GFA su jaka stakla i imaju izražen BP*. Osim ovog pravila, mnogi modeli i parametri se koriste za procjenu GFA, međutim nijedan od njih nije univerzalan - ne može se s velikom točnošću primijeniti na bilo koji sustav.

U ovom radu je ispitivana veza između termodinamičkih parametara i GFA za dva različita sustava metalnih stakala. Prvi ispitivani sustav je  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . Za istraživanje je izabran radi niskog GFA, što je općenito govoreći svojstvo i cijelog NiZr sustava, ali i zbog činjenice da je moguća njegova proizvodnja na Prirodno-matematičkom fakultetu u Sarajevu. Izmjeren je  $C_p$  u temperaturnom opsegu od 2 do 300 K u različitim magnetskim poljima, najprije na sirovim, a zatim i opuštenim uzorcima. Kako postoji više znanstvenih radova koji problematiziraju fragilnost NiZr sustava i ne daju jednoznačan odgovor o tome, kao alternativna metoda određivanje viskoznosti izvršena su i mjerenja tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) za različite brzine grijanja i utvrđena su pripadajuća staklišta pomoću kojih je procijenjena njegova fragilnost. Dobiveni rezultati indirektno daju odgovor zašto još uvijek nije proizvedeno masivno metalno staklo sustava NiZr, odnosno zašto je GFA ovog sustava općenito nizak.

Drugi sustav izabran za istraživanje je  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  čiji GFA nehomogeno ovisi o koncentraciji titana. Veći broj uzoraka različitih koncentracija ovog sustava, proizvedenih pod istim uvjetima, omogućio je istraživanje korelacije BP-a i GFA. Za uzorke  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$  i  $45$ ) izmjeren je  $C_p$ . Rezultati su potvrdili da niskotemperaturni  $C_p$  parametri (koeficijenti elektronskog i Debyeovog doprinosa) ovise monotono o koncentraciji titana, dok je utvrđeno skaliranje BP-a s Debyeovim doprinosom.

## 1.1 Kraći osvrt na istraživanje metalnih stakala na ovim prostorima

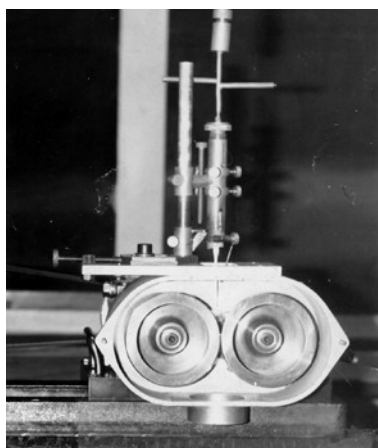
Na ovim prostorima postoji veoma duga tradicija proizvodnje i istraživanja metalnih stakala. Već 1966. godine, samo šest godina nakon što je proizvedeno prvo metalno staklo, u Zagrebu su već postojale sve tehnike za proizvodnju koje su bile poznate u to vrijeme. Pod vodstvom prof. dr. Borana Leontića, prof. dr. Emila Babića i prof. dr. Egvina Girta ostvarena je veoma uspješna saradnja između Sarajeva i Zagreba na polju proizvodnje i istraživanja metalnih stakala. Na slici 1.1 je dan prikaz razvoja metoda za proizvodnju metalnih stakala od kojih su neke pionirske, odnosno prvi put osmišljene i korištene baš na ovim prostorima [1].

Year	Technique	City
1965/6	Gun, Piston and anvil, Two pistons	Zagreb
1969	Twin roll (mill)*, Quench condensation (evap.)	Zagreb
1970	• Twin roll	Sarajevo
1977/8	• Single roll, Endless belt*	Zagreb
1983/4	Single roll, Atomisation	Sarajevo
1987	Evaporation sputtering	Zagreb

\* Novel techniques

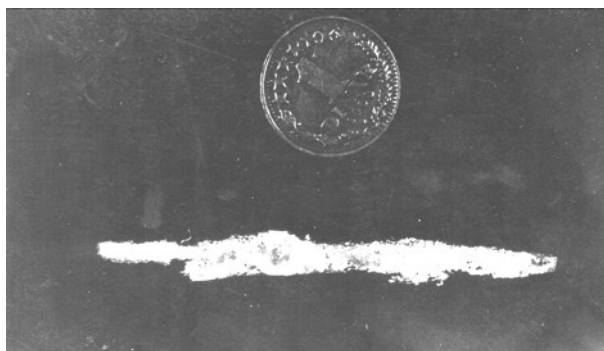
Slika 1.1: Pregled razvoja proizvodnje metalnih stakala na prostoru Jugoslavije [1].

Prva tehnika u svijetu za proizvodnju traka metalnih stakala, kojom je bilo moguće kontrolirati dimenzije uzoraka i brzine hlađenja, je mlin s dva kotača prikazan na slici 1.2 zajedno s prvom dobivenom trakom (slika 1.3) [2].



Slika 1.2: Uređaj za proizvodnju metalnih stakala s dva kotača osmišljen i proizveden na Institutu za fiziku u Zagrebu 1969. godine [2].

Ta tehnika razvijena u Zagrebu 1969. godine je već naredne godine „prenesena“ i u Sarajevo.



Slika 1.3: Prva proizvedena traka metalnog stakla na uređaju s dva kotača [2].

Efikasnija i jednostavnija tehnika mlina s jednim kotačem je 1977. godine instalirana u Zagrebu [3], a nekoliko godina poslije i u Sarajevu, gdje je i modificirana nekoliko puta. Trenutno se koristi, unaprijeđena je i automatizirana. Uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  je i proizveden na tom mlinu. 1980.-ih godina u Sarajevu je osmišljena i potpuno nova tehnika za amorfizaciju s atomizacijom plinova, koja trenutno nije u uporabi.

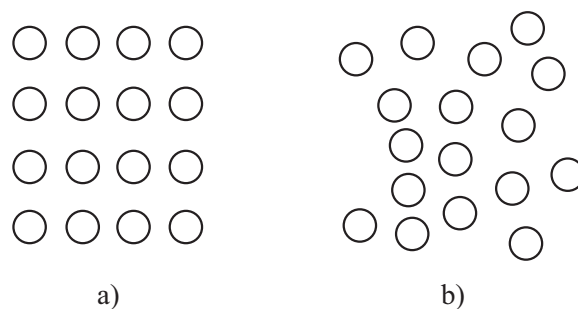
Značaj znanstvenika s ovih prostora u istraživanju metalnih stakala ogleda se i u organiziranju prvog međunarodnog znanstvenog skupa o metalnim staklima "The First International Conference on Rapidly Quenched Metals" u Brelima, 1970. godine [4]. Ovaj skup se održava svake treće godine i posljednji, pod nešto izmijenjenim nazivom "The 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials" (RQ16), je održan 2017. godine u Leobenu u Austriji [5].

Suradnja između Zagreba i Sarajeva je odnedavno obnovljena i rezultirala je organizacijom znanstvenog skupa METGLASS posvećenog metalnim staklima u rujnu 2014. godine u Sarajevu [6].

## Poglavlje 2

# METALNA STAKLA

Kristal predstavlja stanje najniže energije materije na niskim temperaturama. Da bi tijekom hlađenja nastala kristalna struktura potrebno je neko konačno vrijeme za prostornu reorganizaciju konstituenata i „postavljanje“ u čvorove kristalne rešetke, što znači da dovoljno brzim hlađenjem taljevine može nastati amorfni/neuređeni materijal, odnosno staklo. Amorfni i kristalni materijali se razlikuju u stupnju prostornog uređenja. Kristalne materijale karakterizira pravilan raspored atoma ili uređenje dugog doseg (slika 2.1a). Za razliku od kristalnih, amorfni/staklasti materijali ne posjeduju translacijsku periodičnost van nekoliko atomskih udaljenosti te ih karakterizira uređenje kratkog doseg (slika 2.1b).



Slika 2.1: a) kristalni i b) amorfni materijal.

Za utvrđivanje da li je neki materijal amorfan ili kristalan neophodno je izvršiti strukturnu analizu i/ili mjeriti neku od mnogobrojnih fizikalnih veličina kao što su gustoća, električna i toplinska vodljivost te različita mehanička svojstva.

*Metalna stakla* su samo jedna grupa novih materijala proizvedenih u posljednjih 50-ak godina. To su metastabilne amorfne strukture koje se dobivaju brzim očvršćivanjem slitine iz tekuće ili plinovite faze. Metastabilni materijali općenito nemaju najnižu moguću slobodnu energiju i potrebna je određena energija aktivacije da bi prešli u stabilno stanje.

Iako su se metalna stakla proizvodila već u ranim 1930-im naparavanjem i elektrodepozicijom,



njihova intenzivna proizvodnja i istraživanje počinje 1960. godine kada je proizvedeno prvo metalno staklo AuSi vrlo brzim hlađenjem taljevine [7]. Za to su bile potrebne brzine hlađenja reda  $10^5$ - $10^6$  K/s. Velike brzine hlađenja su ograničile proizvodnju na trake, žice i listiće malih dimenzija što je dugo onemogućavalo širu uporabu. Prvo metalno staklo sastava PdCuSi debljine veće od jednog milimetra proizvedeno je 1974. godine [8], čime je nastala nova klasa materijala - masivna metalna stakla (BMG). Korištena je vrlo jednostavna metoda lijevanja u bakreni kalup uz značajno niže brzine hlađenja reda  $10^3$  K/s. Masivno metalno staklo sastava PdNiP je proizvedeno 1982. godine pomoću borovog oksida koji pročišćava taljevinu i uklanja heterogenu nukleaciju [9, 10]. Međutim, paladij je veoma skup metal te ovi materijali unatoč prihvatljivim dimenzijama i svojstvima nisu našli širu tehnološku primjenu.

U međuvremenu su razvijene mnoge tehnike za proizvodnju masivnih metalnih stakala, potpuno drukčije od metode vrlo brzog hlađenja [11]. Krajem 1980-ih objavljeni su radovi o proizvodnji novih višekomponentnih masivnih metalnih stakala s pristupačnim elementima, brzinama hlađenja reda 100 K/s i debljinom od nekoliko centimetara [12, 13]. Ne tako davno, proizvedena su dvokomponentna masivna metalna stakla sustava: CaAl [14], PdSi [15], CuZr [16], i CuHf [16] s promjerom oko 2 mm.

Danas se masivna metalna stakla proizvode u različitim oblicima pri veoma malim brzinama hlađenja. Veliki broj radova o proizvodnji i svojstvima (masivnih) metalnih stakala i danas se objavljuje s ciljem proizvodnje jeftinih, ali kvalitetnih sustava što je moguće većih dimenzija, koji bi imali širu primjenu.

Za razliku od konvencionalnih materijala koji su jaki, ali vrlo zahtjevni za obradu i plastika, koje je lako obrađivati, ali su bez čvrstoće, masivna metalna stakla su jaka i moguće ih je relativno jednostavno obrađivati, što ih čini vrlo pogodnim za primjene. U usporedbi s kristalnim materijalima, metalna stakla ne posjeduju mikrostrukturna svojstva, kao što su kristaliti, međukristalitne granice i točkasti defekti, iz čega proizlaze bolja mehanička svojstva. Odlikuju se velikom čvrstoćom i malim Youngovim modulom elastičnosti. Ove veličine se kod kristalnih i amorfnih materijale razlikuju za oko 60 %. Međutim, isteživost, odnosno sposobnost plastične deformacije, karakteristična je za uzorke debljine jednog milimetra ili manje [17]. Ovisno o sastavu slitine, otpornost na lom može varirati od izuzetno velike do veoma male. Postoji mogućnost velike preciznosti lijevanja. Velika viskoznost i neosjetljivost pothlađene tekućine na deformaciju omogućava termoplastično oblikovanje. Odsustvo zrnaste strukture omogućava poliranje do vrlo visokog sjaja. Masivna metalna stakla mogu imati veliku tvrdoću.

Metalna stakla općenito imaju veliku električnu otpornost i negativni koeficijent električne otpornosti ispod temperature kristalizacije. Ovo smanjenje električne otpornosti je vrlo malo te

se može reći da je električna otpornost skoro neovisna o temperaturi.

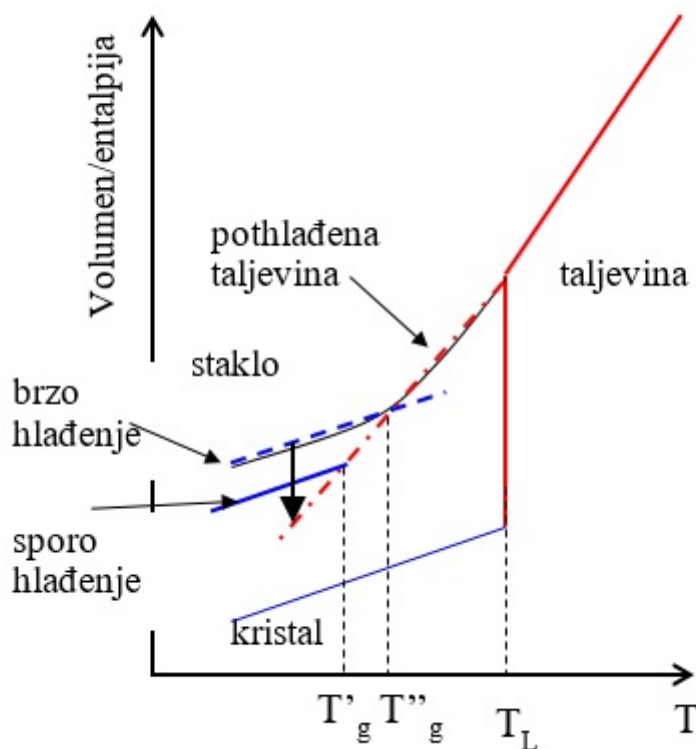
Magnetska svojstva se isto tako mogu mijenjati sa sastavom. Prva feromagnetična masivna metalna stakla na sobnoj temperaturi su proizvedena 1993. godine. Dvije godine kasnije proizvedena su prva višekomponentna masivna metalna stakla na bazi željeza koje je odlikovalo svojstvo mekog magnetizma [18]. Slitine sastava  $RE_{60}Fe_{30}Al_{10}$  (RE - rijetke zemlje) s velikom koercitivnošću na sobnoj temperaturi, odnosno tvrdim magnetizmom, proizvedene su 1996. godine [19]. Masivna metalna stakla imaju veliku otpornost spram korozije zbog odsustva defekata i kemijske homogenosti. Sustavi na bazi niobija i tantala su vrlo otporni na koroziju u rastvorima NaCl i HCl [20]. Uočeno je također da se masivnim metalnim staklima na bazi željeza znatno povećava otpornost spram korozije dodavanjem kroma, molibdena ili fosfora [21].

Unatoč mnoštvu odličnih, neobičnih i jedinstvenih svojstava, postoji nekoliko ograničavajućih faktora zbog kojih metalna stakla još uvijek nemaju širu primjenu. Iako se mogu proizvoditi i u nano i makro dimenzijama, mogućnost istezanja posjeduju samo uzorci malih dimenzija, osim nekih slitina koje su ili štetne za ljudsko zdravlje ili skupe ili teške za obrađivanje. Danas se očekuje da će računalne metode pomoći u razumijevanju ovog svojstva i omogućiti stvaranje slitine koje će se moći istezati i istodobno biti većih dimenzija. Također, ovi materijali nisu jeftini. Cijena jednog kilograma ekonomičnog masivnog metalnog stakla je oko 100 dolara, dok jedan kilogram čelika košta oko 1 dolar [22].

Masivna metalna stakla se koriste u različite svrhe, od medicine do glazbe. Velika tvrdoća i otpornost spram korozije i trošenja čine ih vrlo pogodnim materijalima za oftalmološke kirurške noževe. Koriste se i u stomatologiji, zbog već prethodno spomenutih svojstava i mogućnosti površinske obrade. Također, koštani implantati na bazi titana i cirkonija su se pokazali superiornima u odnosu na klasične metalne [23]. Kućište iPhonea 5, plasiranog na tržište u listopadu 2012. godine napravljeno je od BMG sastava ZrCuNiNb što je imalo za cilj umanjiti mogućnost lomljenja, oštećenja i grebanja. Palice za golf, ivice sportskih rekvizita, kao što su skije i klizaljke, su također napravljeni od masivnih metalnih stakala. Masivna metalna stakla na bazi platine i paladija se koriste u proizvodnji skupocjenog nakita zbog velike tvrdoće, otpornosti prema grebanju i koroziji te mogućnosti poliranja do visokog sjaja. Žice nekih glazbenih instrumenata prave se od masivnih metalnih stakala zbog velike čvrstoće i mogućnosti obrade. Kolektor solarnog vjetra ugrađen u NASA-inu letjelicu Genesis napravljen je od posebne, nedavno razvijene vrste metalnih stakala. Glavne prednosti magnetičnih masivnih stakala su mogućnost proizvodnje u jednom koraku materijala željenih magnetnih svojstava, potrebnog oblika i dimenzija. U budućnosti se očekuje da će ovi materijali zamijeniti konvencionalne kristalne materijale Fe-Si u jezgrama transformatora, trajnim magnetima, različitim elektroničkim dijelovima itd.

## 2.1 Stakljenje, staklišta i fragilnost metalnih stakala

Ohlađena taljevina ispod temperature taljenja će kristalizirati ukoliko je kinetika procesa takva da se formiraju jezgre kristalizacije. Pri ovom procesu, volumen se mijenja do vrijednosti karakteristične za kristalne materijale nakon čega dolazi do temperaturne volumne kontrakcije. Ukoliko se taljevina hladi tako brzo da se ne formiraju jezgre kristalizacije, viskoznost taljevine raste, ona je u metastabilnoj ravnoteži i volumen se smanjuje. U trenutku kada viskoznost postane toliko velika da je onemogućeno pregrupiranje konstituenata taljevine, stvara se staklo i nagib krivulje ovisnosti volumena/entalpije o temperaturi se smanjuje što je prikazano na slici 2.2.

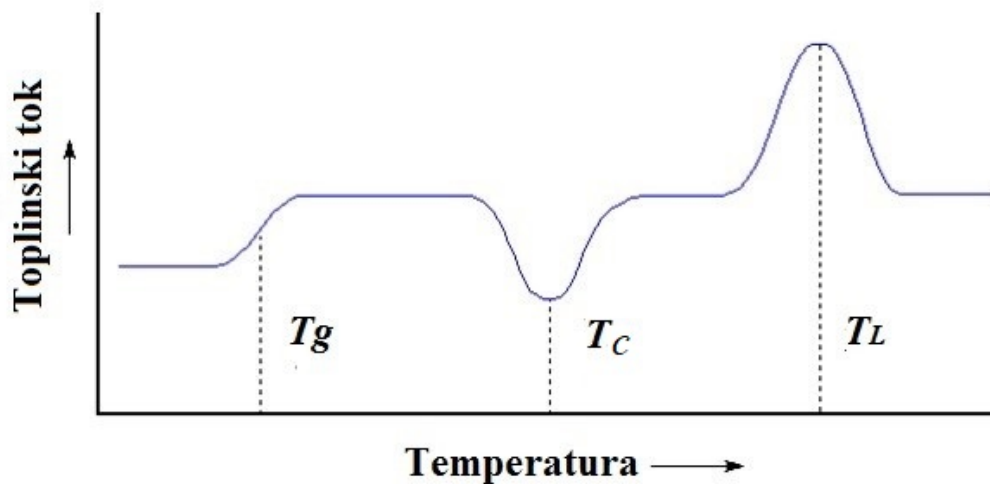


Slika 2.2: Ovisnost volumena/entalpije o temperaturi prilikom očvršćivanja/stakljenja.  $T_g'$  i  $T_g''$  su staklišta za različite brzine grijanja.  $T_L$  je temperatura taljenja.

Prijelaz taljevine u staklo se odvija u uskom temperaturnom intervalu oko temperature stakljenja, odnosno staklišta ( $T_g$  - *Glass transition temperature*). Staklišta  $T_g$  ovisi o uvjetima hlađenja/eksperimenta [24] i može se definirati kao temperatura na kojoj viskoznost taljevine dostiže vrijednost od  $10^{12}$  Pas ( $10^{13}$  poisa), odnosno temperatura na kojoj je vrijeme relaksacije  $\tau=1000$  s. Na slici 2.2 se vidi da je staklišta ( $T_g''$ ) kod bržeg hlađenja veće od staklišta ( $T_g'$ ) kod sporijeg hlađenja.

Prilikom zagrijavanja do dovoljno visokih temperatura, metalna stakla prolaze kroz tri fazna

prijelaza: stakljenje, kristalizaciju i taljenje. Tipični termogram metalnog stakla dobiven DSC analizom, prikazan na slici 2.3, pokazuje ova tri prijelaza i odgovarajuće značajne temperature: staklišta ( $T_g$ ), temperaturu kristalizacije ( $T_c$ ) i temperaturu taljenja ( $T_L$ ). Iz ovisnosti toplinskog



Slika 2.3: Karakteristične temperature stakala: staklišta  $T_g$ , kristalizacije  $T_c$  i taljenja  $T_L$ .

toka o temperaturi jasno je da je kristalizacija egzotermni, a taljenje endotermni proces. Za razliku od kristalizacije i taljenja, staklasti prijelaz je fazni prijelaz drugog reda i registrira se kao promjena u prvoj derivaciji ovisnosti toplinskog toka o temperaturi. Na  $T_L$ , prve derivacije Gibbsove slobodne energije, kao što su volumen, entropija i entalpija, su diskontinuirane. Na  $T_g$  ove termodinamičke veličine su kontinuirane, ali pokazuju promjenu nagiba i zbog toga se javlja prekid u njihovim prvim derivacijama.

Temperaturna ovisnost viskoznosti ( $\eta$ ) u intervalu između  $T_L$  i  $T_g$  može se opisati Vogel-Fulcher-Tammann jednadžbom:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}, \quad (2.1)$$

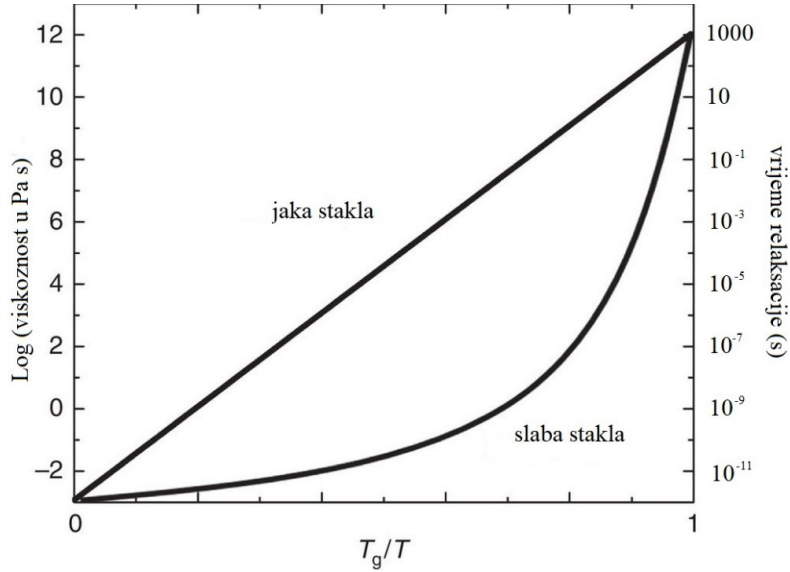
gdje su  $\eta_0$ ,  $B$  i  $T_0$  parametri prilagodbe.

U uskom temperaturnom opsegu u blizini  $T_g$ -ova ovisnost se može vrlo dobro opisati Arrheniusovom jednadžbom:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.2)$$

gdje je  $E_a$  energija aktivacije i  $R$  plinska konstanta.

S obzirom da je viskoznost proporcionalna vremenu relaksacije, u prethodno napisanim jednadžbama moguće je koristiti temperaturnu ovisnost bilo koje od te dvije veličine.



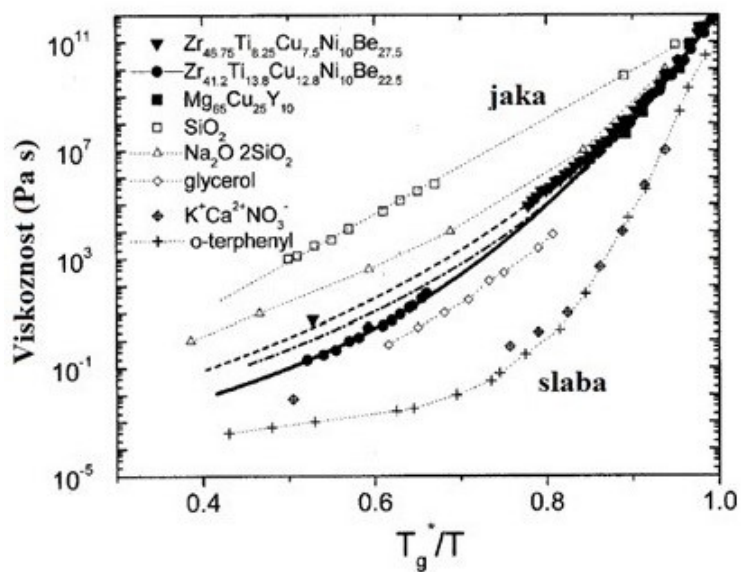
Slika 2.4: Ovisnost viskoznosti i vremena relaksacije za jaka i slaba stakla.

O brzini hlađenja u blizini staklišta ovise struktura i ostala svojstva stakla te se radi opisivanja ovog procesa uvodi pojam fragilnosti. Prema načinu prolaska kroz to područje razlikuju se slaba (fragile) i jaka (strong) stakla [25]. Prikazano na slici 2.4, podhlađene tekućine, odnosno stakla kod kojih se viskoznost ili vrijeme relaksacije  $\tau$  mijenja prema Arrheniusovom zakonu nazvana su „jaka“, dok su „slabim“ staklima nazvana ona kod kojih je promjena viskoznosti brža od Arrheniusove [26]. Jaka stakla (sporije hlađenje) imaju širi interval oko  $T_g$ -a u usporedbi sa slabim staklima (brže hlađenje). Kao kvantitativna mjera fragilnosti uvodi se parametar fragilnosti ( $m$ ) koji se određuje kao:

$$m = \left( \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} = \frac{1}{\ln 10} \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} = \frac{T_g}{\ln 10} \left( \frac{-\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_{T=T_g}. \quad (2.3)$$

Stakla s velikim  $m$ , odnosno velikim odstupanjem od Arrheniusove ovisnosti se nazivaju „slaba - fragilna - krhka“, dok su ona s manjim  $m$  „jaka“ stakla. Viskoznost je veoma teško eksperimentalno mjeriti, tako da se vrlo često za procjenu fragilnosti materijala koristi ovisnost inverzne brzine zagrijavanja o temperaturi  $T_g$  koja je normalizirana na samom staklištu  $T_g$  za najnižu brzinu grijanja te se iz aktivacijske energije računa parametar  $m$ . Bez obzira na sastav, sva stakla se mogu „smjestiti“ u normalizirani Angellov prikaz i jedan takav primjer s različitim staklima je prikazan na slici 2.5.

Parametar fragilnosti  $m$  se također može koristiti za ocjenu termičke stabilnosti kao i za ocjenu sposobnosti stakljenja metalnih stakala. Stakla koja se mogu formirati iz taljevine, prema veličini  $m$ , se dijele u tri velike grupe: jaka, srednje jaka i slaba - krhka. Za jaka stakla  $m$  je u intervalu



Slika 2.5: Angellov prikaz za različite vrste stakala.

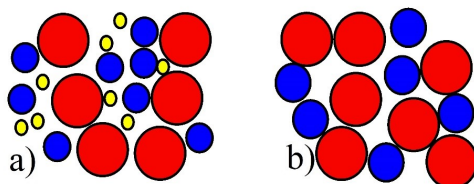
između 16 i 30, srednje jaka između 30 i 70, a za slaba preko 70. Naprimjer,  $m$  za staklo  $SiO_2$  je oko 20, dok je za polimere preko 100. Masivna metalna stakla su srednje jaka te je njihov  $m$  između 30 i 70. Npr. za masivna metalna stakla bazirana na Zr,  $m$  je između 34 i 39.

## 2.2 GFA

GFA neke slitine određuje mogućnost formiranja metalnog stakla datog sastava. Općenito, manja brzina hlađenja neophodna za proizvodnju uzoraka većih dimenzija znači i veći/bolji GFA. Iako ne postoji standardna definicija ovog parametra, mnogo je različitih kriterija za ocjenu GFA koji mogu biti bazirani na karakterističnim temperaturama, faznim dijagramima, strukturnom faktoru itd.

Izbor sastava prvih metalnih stakala je bio potpuno empirijski. Ipak veoma brzo je utvrđeno da je pogodno koristiti elemente koji se međusobno jako razlikuju po veličini što uvjetuje stvaranje kompleksne strukture koja teže kristalizira. Paralelno s razvojem novih tehnika za proizvodnju masivnih metalnih stakala postupno se shvaćala i priroda njegovog formiranja. Proizvodnja masivnih metalnih stakala kompleksnog kemijskog sastava od tri ili više kemijskih elemenata dovela je do zaključka da se sposobnost stakljenja neke slitine povećava s brojem elemenata od kojih se masivno metalno staklo pravi, što je poznato kao "princip zabune" [28]. Danas su kod izbora sastava masivnih metalnih stakala općeprihvaćena tri pravila [29]: sustav se treba sastojati od minimalno tri kemijska elementa, različita veličina atoma tri glavna elementa; njihov omjer se treba razlikovati barem 12 % i negativna toplina miješanja među tri glavna elementa.

Radi vizualizacije moguće neuređenosti strukture, na slici 2.6 su prikazana dva sustava s različitim brojem kemijskih elemenata te različitim veličinama atoma.



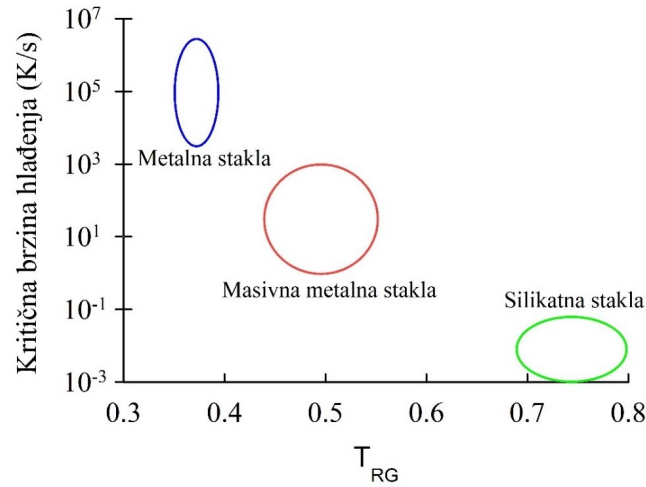
Slika 2.6: a) tri elementa različitih veličina atoma, b) dva elementa sličnih veličina atoma.

Prethodna pravila mogu se primijeniti na većinu do sada proizvedenih sustava masivnih metalnih stakala, osim dvokomponentnih masivnih metalnih stakala čija proizvodnja još uvijek nije potpuno objašnjena. Navest ćemo tri najčešće korištena kriterija za ocjenu lakoće stakljenja: Turnbullov kriterij, Liu-ov parametar i TTT dijagram.

### Turnbullov kriterij

Odgovor na pitanje "Pod kojim uvjetima se može formirati staklo?" je dao Turnbull 1969. godine [30] preko tzv. reducirane temperature stakljenja  $T_{RG} = \frac{T_g}{T_L}$ . Ukoliko je  $T_{RG} \leq \frac{2}{3}$  dolazi lakše do stakljenja, odnosno i pri malim brzinama hlađenja sustav može prijeći u staklasto stanje. Turnbullov rad je važan jer ukazuje na sličnost između nemetalnih i metalnih stakala. Na slici 2.7

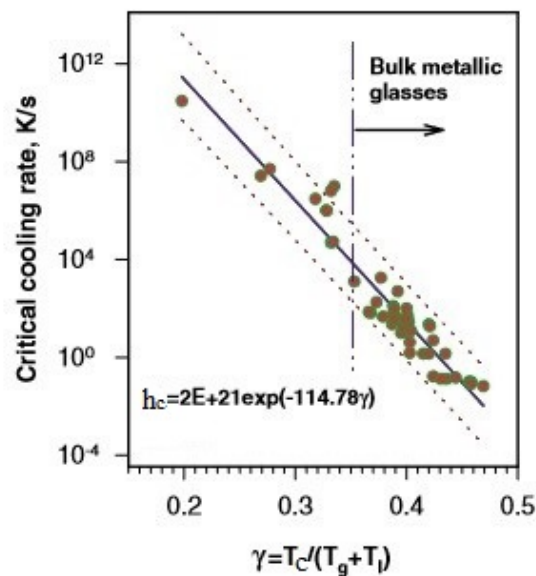
su predstavljene kritične brzine hlađenja za silikatna, konvencionalna i masivna metalna stakla u ovisnosti od  $T_{RG}$ .



Slika 2.7: Ovisnost kritične brzine hlađenja o  $T_{RG} \leq \frac{2}{3}$  za konvencionalna metalna stakla, BMG i silikatna stakla [31].

### Liu-ov parametar

Još jedan od često korištenih parametara za ocjenu GFA baziranih na karakterističnim temperaturama je i Liu-ov parametar [32]  $\gamma = \frac{T_c}{T_L + T_g}$ , pri čemu su  $T_g$ ,  $T_L$  i  $T_c$  temperature staklišta, taljenja i kristalizacije respektivno (slika 2.3). Na slici 2.8 je prikazana ovisnost ovog parametra o minimalnoj brzini hlađenja, odnosno GFA, za metalna stakla. Ova ovisnost je linearna i veća vrijednost parametra  $\gamma$  ukazuje na bolji GFA, odnosno manju brzinu hlađenja potrebnu za proizvodnju.

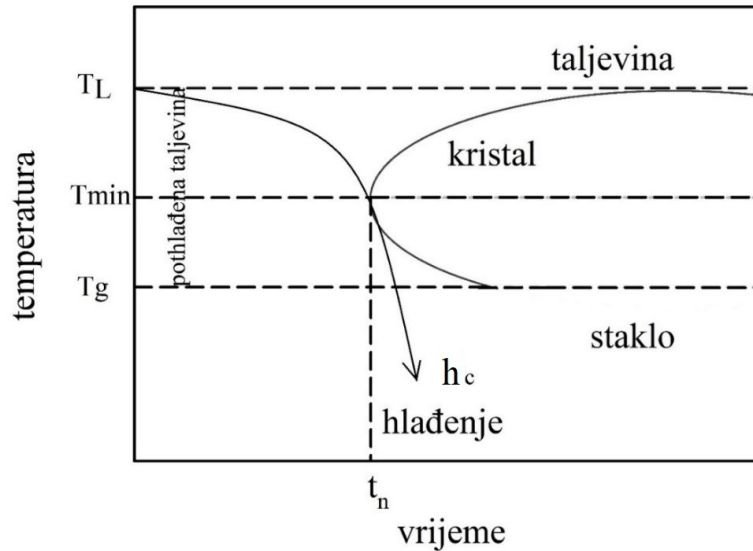


Slika 2.8: Ovisnost Liu parametra o kritičnoj brzini hlađenja za različite sustave metalnih stakala. Podatci za stakla (kružići) su preuzeti iz literature [32, 33].



## TTT dijagram

Teorijski, skoro svi materijali se mogu proizvesti kao amorfni, samo je pitanje kolika je brzina hlađenja potrebna za to. Jedan od uobičajinih načina shematskog prikaza veličina koje utiču na stakljenje je i tzv. TTT dijagram (*Time-temperature transformation diagram*) prikazan na slici 2.9. TTT dijagram predstavlja temperaturnu ovisnost vremena inkubacije, tj. vremena



Slika 2.9: TTT dijagram. Da bi se formiralo staklo, krivulja hlađenja ne smije nigdje presjecati TTT dijagram.  $h_c$  je minimalna brzina hlađenja.

koje je potrebno da bi se kristalizacija dogodila u temperaturnom intervalu između  $T_L$  i  $T_g$ . Ovaj dijagram ima oblik slova C. Prema slici 2.9, da bi kristalizacija otpočela na temperaturi  $T_{min}$ , potrebno je najmanje vrijeme inkubacije od  $t_n$ . Da bi se izbjegla kristalizacija tj. formiralo staklo, krivulja hlađenja neke taljevine mora biti takva da nigdje ne siječe TTT i za to je potrebna određena minimalna brzina hlađenja ( $h_c$ ) koja je obrnuto proporcionalna vremenu  $t_n$ , koje je direktno proporcionalnu vremenu relaksacije  $\tau_n$ .

## 2.3 Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet ( $C_x$ ) je jedna od najvažnijih fizičkih veličina koja opisuje materijale. Općenito definira se kao mjera promjene entropije ( $S$ ) s temperaturom ( $T$ ) promatranog sustava:

$$C_x = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_x, \quad (2.4)$$

gdje je  $x$  veličina koja se ne mijenja. U praksi je to najčešće tlak ( $p$ ) ili volumen ( $V$ ).

*Toplinski kapacitet* ( $C$ ) se definira i kao mjera sposobnosti apsorpcije topline, odnosno kao količina topline koju je potrebno dovesti nekom sustavu da bi se njegova temperatura povećala za jedan stupanj, što se zapisuje kao:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (2.5)$$

gdje je  $Q$  količina topline, a  $T$  temperatura.

U praksi se vrlo često koristi i *specifični toplinski kapacitet* ( $c$ ) koji predstavlja količinu topline koju je potrebno dovesti nekom sustavu jedinične mase ili jedinične količine tvari da bi mu se temperatura povisila za 1 K.

Mjerenje ove veličine kod čvrstih tijela omogućava dobivanje veoma važnih i pouzdanih informacija o njihovoj strukturi, elektronskim i magnetskim svojstvima. Naročito, mjerenja na niskim temperaturama (nižim od Debyeve temperature) mogu dati vrlo jasnu sliku elektronskih i magnetskih razina u atomima.

Također, razne vrste faznih prijelaza mogu biti detektirane mjerenjem  $C_p$ -a. Kod faznih prijelaza prve vrste, kod kojih je inače prva derivacija termodinamičkih potencijala diskontinuirana,  $C_p$  divergira na temperaturi prijelaza.  $C_p$  je diskontinuiran kod faznih prijelaza drugog reda, dok se kod prijelaza višeg reda javlja samo promjena u nagibu.

Pierre Louis Dulong i Alexsis Petit su 1819. godine eksperimentalno otkrili da je  $C_p$  jednog mola različitih tvari na sobnoj temperaturi konstantan, ima vrijednost  $3R$  (gdje je  $R$  plinska konstanta), tj. oko 24,9 J/K. Ovaj rezultat su objasnili tako što su sve atome krutog tijela posmatrali kao linearne harmonijske oscilatore s tri stupnja slobode i koristeći princip ekvipartacije energije. Daljnja eksperimentalna istraživanja su pokazala da  $C_p$  opada s temperaturom i da u blizini apsolutne nule teži nuli.

$C_p$ -u doprinose gibanje atoma (optički i akustički fononi), elektroni, magnetski spin ili neka druga pobuđenja. Ipak dominantan doprinos dolazi od fonona i elektrona i u nastavku će ti doprinosi biti detaljnije opisani.

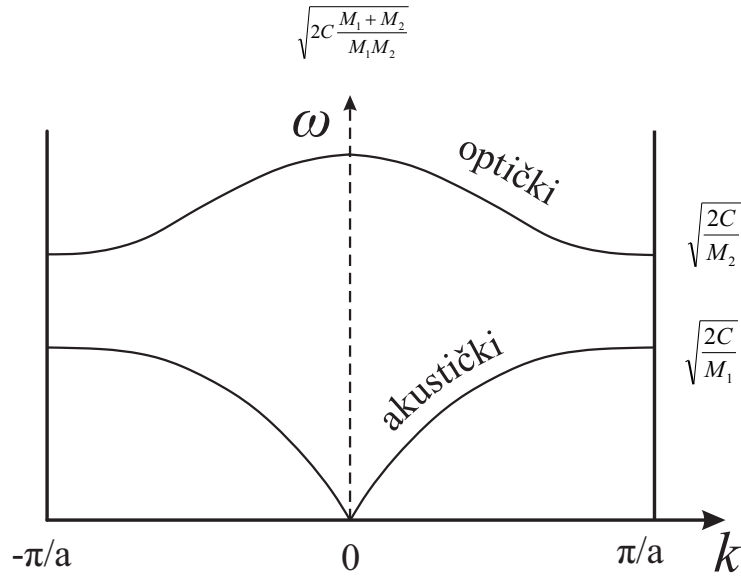
## Fononski doprinos toplinskom kapacitetu

Fonon je najjednostavnije definirati kao kvazi-česticu, odnosno kvant energije elastičnog vala. Ukoliko razmatramo osciliranje iona kristalne rešetke na nekoj temperaturi, u tom slučaju fonon može imati samo kvantiziranu vrijednost energije  $\hbar\omega$ , gdje je  $\omega$  - kutna frekvencija fonona,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  - Planckova konstanta. Pošto su fononi bozoni, za njih vrijedi Bose-Einsteinova funkcija raspodjele:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1}, \quad (2.6)$$

gdje je  $E$  - energija,  $\mu$  - kemijski potencijal,  $k_B$  - Boltzmanova konstanta i  $T$  - temperatura.

Kod svih krutih tijela koja u jediničnoj ćeliji imaju više od jednog atoma javljaju se optički i akustički fononi. *Akustički fononi* predstavljaju koherentno gibanje atoma van ravnotežnog položaja, slično kao zvučni valovi u zraku. *Optički fononi* predstavljaju gibanje iona van faze. Fononska disperzija, odnosno ovisnost fononske frekvencije o valnom vektoru, za akustičke i optičke fonone je prikazana na slici 2.10.



Slika 2.10: Fononska disperzija za dvoatomnu rešetku sa atomima mase  $M_1$  i  $M_2$  ( $M_1 > M_2$ ), gdje je  $a$  ravnotežna udaljenost između atoma i  $C$  parametar elastične sile [34].

U području malih valnih vektora energija akustičkih fonona teži nuli, dok energija optičkih fonona poprima neku konačnu vrijednost i zbog toga se na niskim temperaturama uzima u obzir samo doprinos akustičkih fonona  $C_p$ -u metala.

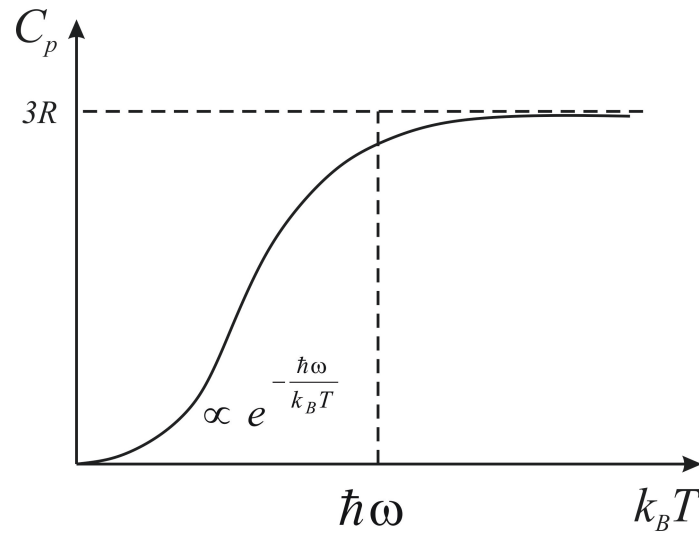
Prvu teoriju  $C_p$ -a koja je donekle bila u skladu s eksperimentom je razvio Albert Einstein 1907. godine.  $N$  atoma krutog tijela uzeo je kao ansambl od  $3N$  međusobno neovisnih jed-

nodimensionalnih kvantnih oscilatora, pretpostavljajući da svaki atom ima 3 stupnja slobode i oscilira istom frekvencijom, odnosno frekvencija fonona ne ovisi o valnom vektoru, što približno odgovara optičkim fononima.

Einstein je s prethodnim pretpostavkama dobio izraz za  $C_p$ :

$$C = 3R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}, \quad (2.7)$$

gdje je  $k_B$ -Boltzmanova konstanta. Ova ovisnost je prikazana na slici 2.11.



Slika 2.11: Ovisnost  $C_p$ -a o temperaturi prema Einsteinovom modelu [34].

U izrazu 2.7 je moguće analizirati dva granična slučaja.

1. Za visoke temperature za koje vrijedi  $k_B T \gg \hbar\omega$ ,  $C_p$  postaje:

$$C = 3R. \quad (2.8)$$

2. Za niske temperature za koje vrijedi  $k_B T \ll \hbar\omega$ ,  $C_p$  postaje:

$$C = 3R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (2.9)$$

Einsteinov model je dao dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima na visokim i niskim temperaturama, međutim u području između, vrijednost  $C_p$ -a je niža od izmjerenih.

Poboljšanje u odnosu na Einsteinov model je napravio Peter Debye 1912. godine uzimajući u obzir da atomi rešetke osciliraju međusobno ovisno i pretpostavljajući da frekvencija osciliranja

fonona ( $\omega$ ) ovisi o valnom vektoru ( $k$ ):

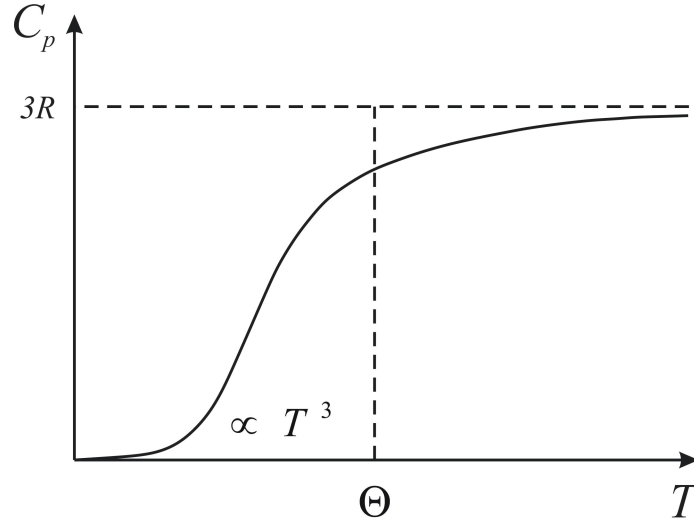
$$\omega = vk, \quad (2.10)$$

gdje je  $v$  - brzina zvuka u metalu.

Konačan izraz za  $C_p$  prema Debyeovom modelu je:

$$C = 9k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.11)$$

gdje je  $\theta_D$  - Debyeova temperatura koja se računa kao  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B}$ ,  $\omega_m$  - maksimalna frekvencija titranja, i  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ . Ova ovisnost je prikazana na slici 2.12.



Slika 2.12: Ovisnost  $C_p$ -a o temperaturi prema Debyeovom modelu [34].

U prethodnom izrazu moguće je analizirati dva granična slučaja.

1. Za visoke temperature za koje vrijedi  $k_B T \gg \hbar\omega$  i  $T \gg \theta_D$ ,  $C_p$  postaje kao i prema Einsteinovom modelu i u Dulong-Petit teoriji:

$$C = 3R. \quad (2.12)$$

2. Za niske temperature za koje vrijedi  $k_B T \ll \hbar\omega$  i  $T \ll \theta_D$ ,  $C_p$  postaje:

$$C = \beta T^3, \text{ gdje je } \beta = \frac{12\pi^4 k_B}{5\theta_D^3}. \quad (2.13)$$

Ovaj rezultat se dobro slaže s eksperimentalnim rezultatima.

## Elektronski doprinos toplinskom kapacitetu

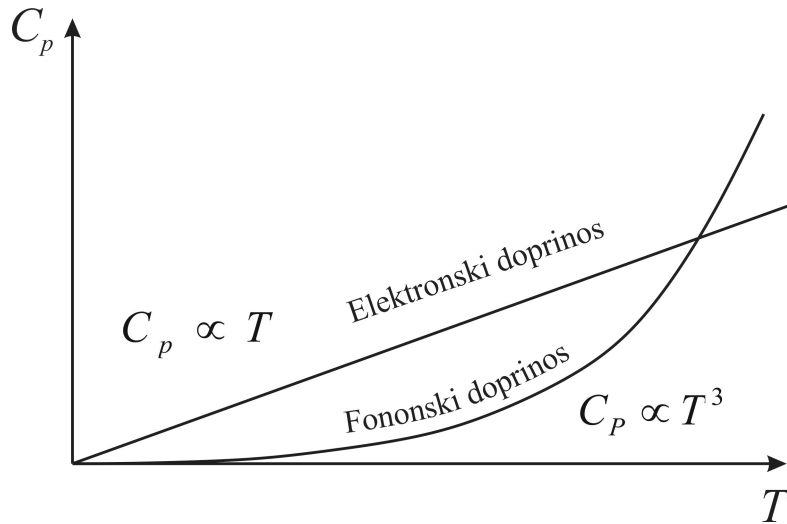
Za razliku od fonona, elektroni su fermioni i slijede Fermi-Dirakovu funkciju raspodjele:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}. \quad (2.14)$$

Prema Fermi-Diracovoj funkciji raspodjele, na  $T = 0$  K elektroni popunjavaju sva stanja ispod Fermijevog nivoa. S rastom temperature moguća su pobuđenja elektrona unutar područja  $k_B T$  oko Fermijevog nivoa i ovi elektroni doprinose  $C_p$ -a kao:

$$C_{el} = \gamma T, \text{ gdje je } \gamma = \frac{\pi^3 k_B^2 n_F}{3}. \quad (2.15)$$

Grafički prikaz  $C_p$ -a na niskim temperaturama je dan na slici 2.13. Snižavanjem temperature (ispod 1 K), elektronski doprinos postaje dominantan u odnosu na fononski, dok je na visokim temperaturama, elektronski doprinos zanemariv u odnosu na fononski.



Slika 2.13:  $C_p$ -a na niskim temperaturama [34].

Sva prethodna razmatranja  $C_p$ -a su objašnjena prema [34].

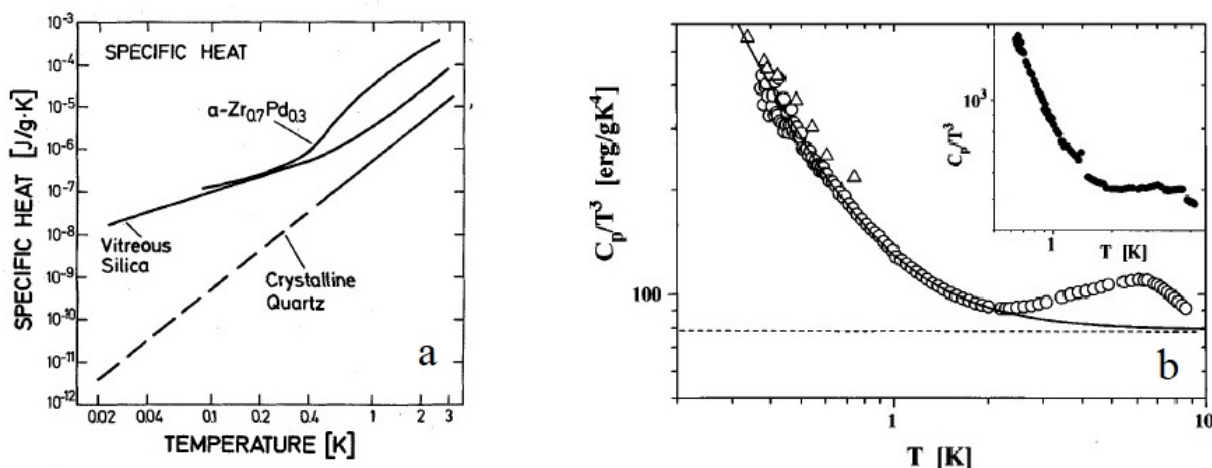
### 2.3.1 Toplinski kapacitet stakala

Toplinski kapacitet ( $C_p$ ), odnosno neka termodinamička svojstva kristala i stakala se razlikuju. Iako je ovo dobro poznato već skoro 50 godina, fizikalna priroda ovih razlika nije potpuno objašnjena do danas.  $C_p$  stakla je veći od  $C_p$ -a kristala i razlika ove dvije vrijednosti obično ima maksimum na nekoj temperaturi što se objašnjava postojanjem dodatnih niskofrekventnih modova u staklima.

Naročito je znanstveno zanimljivo odstupanje  $C_p$ -a stakala na dovoljno niskim temperaturama

od Debyeovog modela koji predviđa  $T^3$  ovisnost. Uočavaju se dvije anomalije:

1. dodatni doprinos  $C_p$ -u ispod 1 K koji se mijena približno linearno s  $T$  (slika 2.14 a) i
2. široko ispupčenje u  $C_p/T^3$  čiji je maksimum na temperaturi oko 10 K [37, 38] (slika 2.14 b).



Slika 2.14: a)  $C_p$  amornog SiO<sub>2</sub>, metalnog stakla Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> i kristalnog kvarca [36]. b) Ovisnost  $C_p/T^3$  o  $T$  za staklo C<sub>10,4</sub>K<sub>0,6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>. Umetak slike prikazuje ovisnost  $C_p/T^3$  o  $T$  za PVC, inače jedno od najslabijih poznatih stakala [39].

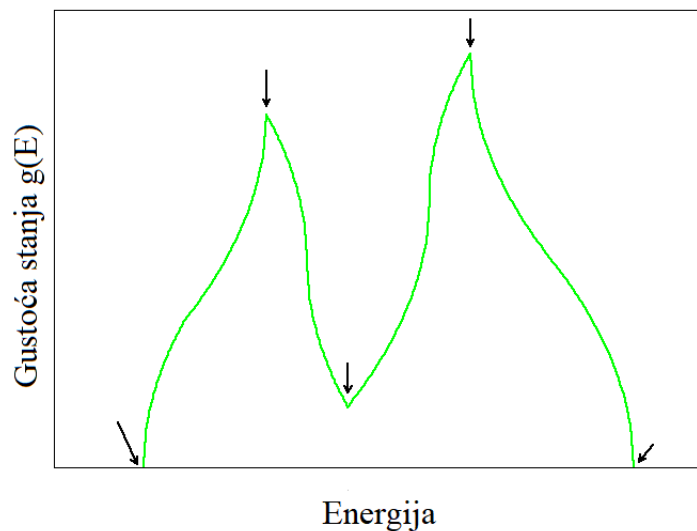
Prva anomalija je prikazana na primjeru amornog SiO<sub>2</sub> i metalnog stakla Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> (slika 2.14 a), inače dva veoma različita stakla. Na temperaturi 25 mK,  $C_p$  amornog SiO<sub>2</sub> je 1000 puta veći od Debyeovog doprinosa što znači da u staklima postoje nova niskoenergetska stanja kojih nema u kristalima [36]. Kako su eksperimentalna mjerenja pokazala da  $C_p$  izolatorskih stakala ne ovisi o primijenjenom magnetskom polju (čak do 9 T), jasno je bilo da ova anomalija nije povezana s elektronima. Anderson i Philips su ovu anomaliju objasnili kretanjem atoma ili atomskih nakupina u dvostrukoj potencijalnoj jami [40, 41]. Naime, na niskim temperaturama čestice ne mogu savladati barijeru i gibati se od jedne jame do druge, ali kvantnomehaničkim tuneliranjem ipak mogu proći kroz barijeru. Ovo je ekvivalentno sustavu s dvije razine (TLS - *Two levels system*), odnosno gibanju atoma između dva ili više ravnotežnih položaja.

Druga anomalija je bozonske prirode i naziva se Bozonski vršak. BP je samo jedno od mnogih svojstava karakterističnih za amorfne sustave koji se smatraju anomalijama u usporedbi s kristalnim materijalima istog sastava. BP predstavlja višak vibracijskih stanja na niskim (tera-hercnim) frekvencijama u odnosu na fononski spektar kristala. Registrira se pri neeleastičnom neutronsom i Ramanovom raspršenju kao i mjerenju  $C_p$ -a na dovoljno niskim temperaturama i to kao višak u niskofrekventnoj gustoći vibracijskih stanja (VDOS - *Vibrational density of states*) u odnosu na Debye uobičajni doprinos.

Do danas su predloženi mnogi modeli koji bi objasnili podrijetlo BP-a, no još uvijek nema cjelovitog objašnjenja [42, 43]. Smatra se da je BP povezan s nekom vrstom neuređenosti te se pripisuje lokaliziranim vibracijama [44, 45, 46], vibracijama struktura srednjeg doseg (MRO - *Medium range order*) [47, 48], promjenama u kolektivnim vibracijama fonona uslijed raspršenja na MRO domenama [49], itd.

Druga vrsta objašnjenja kaže da je BP ustvari Van Hoveov singularitet u amorfnim materijalima koji je proširen i pomjeren ka nižim frekvencijama uslijed manje volumne gustoće amorfnih u odnosu na kristalne materijale [50, 51, 52].

Van Hoveov singularitet je singularnost u gustoći stanja  $g(E)$  (slika 2.15) kod kristala, odnosno divergencija derivacije gustoće stanja  $dg(E)/dE$ , koji je prvi uočio i opisao Leon Van Hove 1953. godine [53]. Valni vektori na kojima se javlja ovaj singularitet se nazivaju kritične točke Brillouinove zone. Van Hoveov singularitet je značajan kod opisa optičkih apsorpcionih spektara.



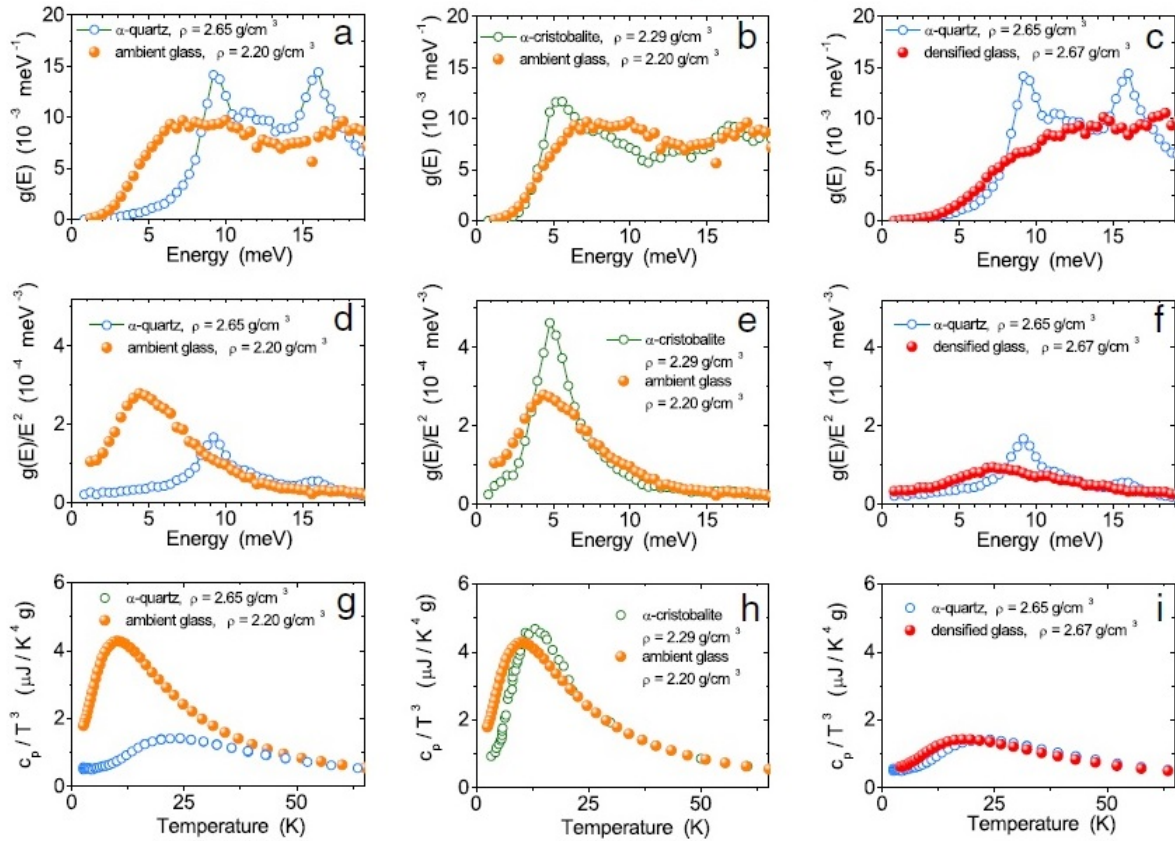
Slika 2.15: Gustoća stanja  $g(E)$  u ovisnosti o energiji ( $E$ ) za trodimenzionalni kristal. Strelice prikazuju Van Hoveov singularitet.

Chumakov i ostali su 2015. godine objavili eksperimentalne rezultate za amorfno željezo i uporedili ih s rezultatima za fcc  $\gamma$ -Fe i bcc  $\delta$ -Fe koji su bili dostupni iz literature i njihov zaključak je bio da razlika u termodinamici i atomskoj dinamici između kristala i stakala nije povezana s neredom nego s manjom gustoćom stakla u odnosu na kristal. Općenito, manja gustoća podrazumijeva nižu brzinu zvuka i manju pseudo-Brillouinovu zonu i zbog toga se višak vibracijskih stanja u odnosu na Debyeov model pojavljuje na nižim energijama u usporedbi s odgovarajućim kristalom [54]. Kako se niskoenergetska stanja lakše popunjavaju na nižim temperaturama to dovodi do velikog  $C_p$ -a stakala.

Ova grupa je također u 2015. godini predstavila i rezultate eksperimentalnih istraživanja za



SiO<sub>2</sub>, koje osim kao ambijentalno staklo postoji i u više različitih kristalnih oblika sa sličnom gustoćom, što je bilo je vrlo pogodno za usporedbu svojstava kristala i stakala sa sličnim, odnosno različitim gustoćama [55]. Ilustrativni prikaz gustoće stanja, reducirane gustoće stanja i  $C_p$ -a je na slici 2.16. Rezultati su jasno pokazali da je za staklasti i kristalni oblik sa sličnim gustoćama



Slika 2.16: Gustoća stanja  $g(E)$ , reducirana gustoća stanja  $g(E)/E^2$  i  $C_p/T^3$  za najčešći oblik SiO<sub>2</sub> stakla - ambijentalno staklo i kristala alfa - kvarc čije su gustoće različite (stupac lijevo), kao i SiO<sub>2</sub> stakla i njegovog kristalnog oblika sa sličnom gustoćom (stupac u sredini i desno)[55].

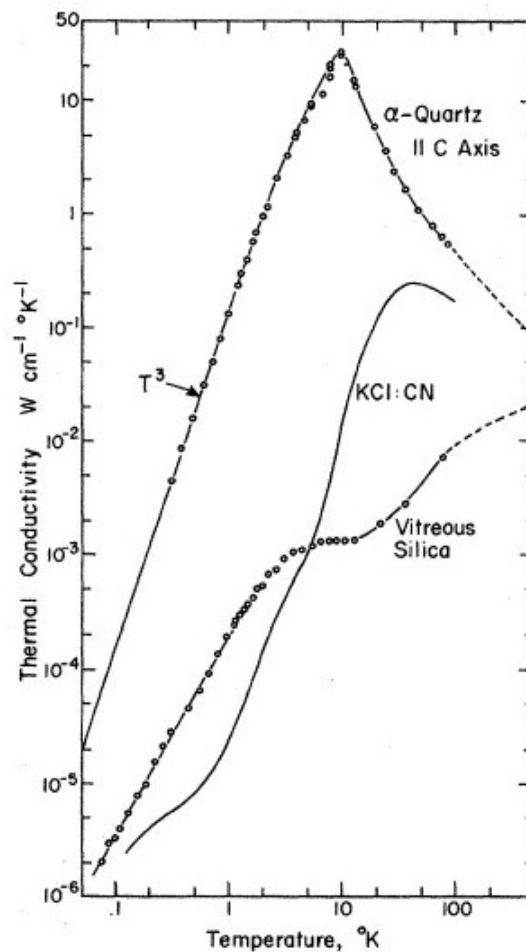
maksimum viška stanja u odnosu na Debyeov model na istim energijama, da je broj ovih stanja jednak, da su gustoće stanja slične i da je  $C_p$  skoro jednak, što ih je dovelo do zaključka da nered ne uzrokuje višak u reduciranoj gustoći stanja (DOS - *Density of states*) i ne pomiče DOS ka nižim energijama te da je BP u staklima ustvari glatki ekvivalent Van Hoveovih akustičkih singulariteta u odgovarajućim kristalima [55]. Zaključeno je da BP i Van Hoveov singularitet dolaze od gomilanja vibracijskih stanja u blizini granica pseudo-Brillouinove zone [55].

Razjašnjavanje prirode i podrijetla BP-a moglo bi pomoći u rješavanju još starijeg problema - objašnjenja osobitosti samog staklastog prijelaza. Prema Andersonu [56], teorija stakala te priroda staklastog prijelaza je najinteresantniji neriješeni problem u fizici čvrstog stanja.

## Toplinska vodljivost stakala

Radi potpunije slike termodinamičkih svojstava stakala u nastavku će biti ukratko opisana i njihova toplinska vodljivost koja nije mjerena niti istraživana u ovom radu.

I toplinska vodljivost stakala, baš kao i  $C_p$ , se razlikuje od one za kristalne sustave. Kod kristala toplinska vodljivost se povećava sa smanjivanjem temperature, dolazi do maksimuma nakon čega se smanjuje kao i  $C_p$ . Kod stakala toplinska vodljivost je nekoliko redova veličine niža od toplinske vodljivosti kristala, opada monotono s temperaturom i neovisna je od kemijskog sastava. Umjesto maksimuma u staklima se pokazuje plato. Na temperaturama nižim od 1 K, vodljivost se mijenja kao  $T^2$ , ili  $T^{1,6}$  do  $T^{1,8}$  [57]. Navedeno je prikazano na slici 2.17.

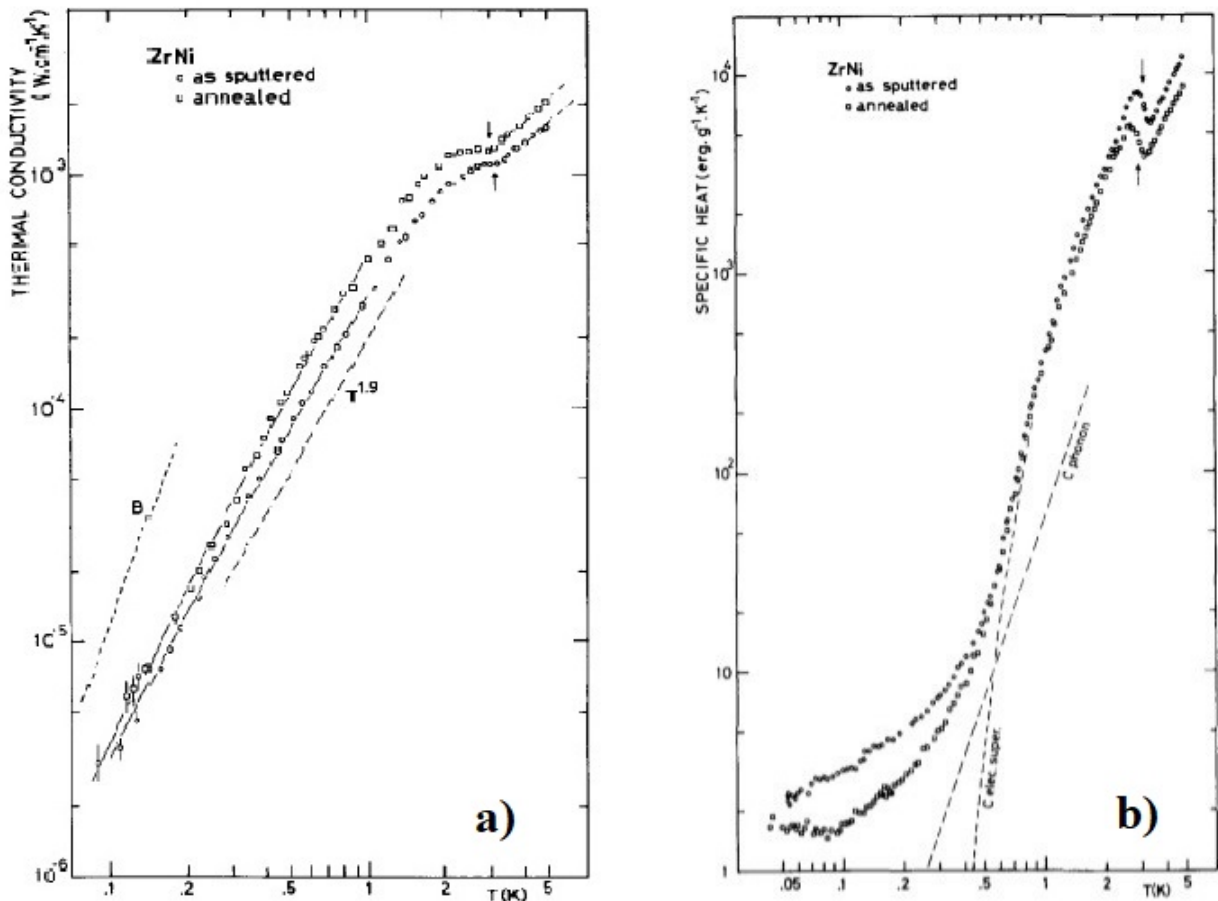


Slika 2.17: Toplinska vodljivost kristalnog i amornog SiO<sub>2</sub> i kristalnog KCl do sobne temperature [57].

Plato toplinske vodljivosti u svim staklima se javlja na temperaturama na kojima se registrira i BP (slika 2.17) [57].

## Toplinski kapacitet i toplinska vodljivost metalnih stakala

Očekivano, metalna stakla imaju ista termodinamička svojstva na niskim temperaturama kao i stakla. Kao primjer su prikazani rezultati iz literature i to za metalno staklo sustava ZrNi. Ravex i suradnici su mjerili  $C_p$  i toplinsku vodljivost sirovih i opuštenih amorfnih filmova  $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$  u temperaturnom opsegu od 50 mK do 5 K [58]. Rezultati mjerenja  $C_p$ -a su prikazani na slici 2.18 a.

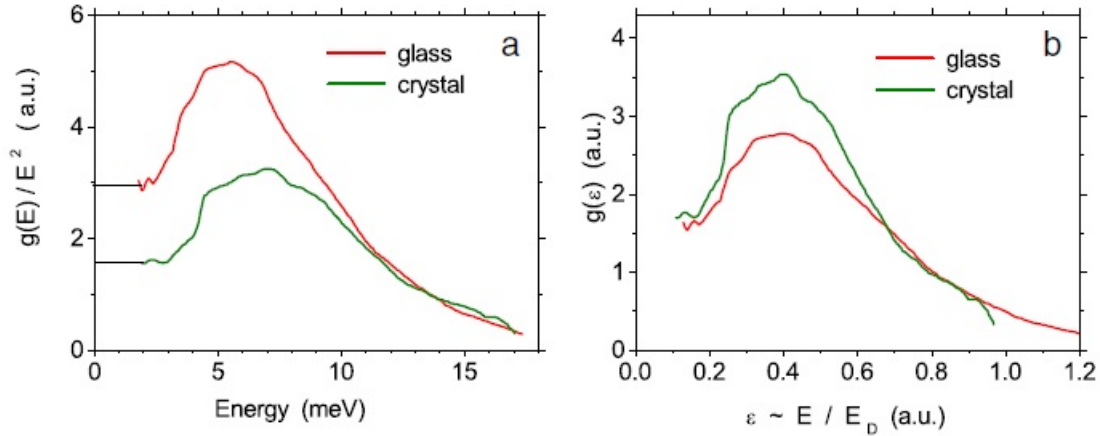


Slika 2.18: a) Ovisnost  $C_p$ -a o temperaturi za sirovi i opušteni uzorak  $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$  proizveden u obliku tankog filma. b) Toplinska vodljivost filma  $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$  prije i poslije opuštanja u temperaturnom opsegu od 0,1 K do 5 K. Strelice pokazuju supravodljivi prijelaz čije su temperature određene iz mjerenja  $C_p$ -a [58].

Registriran je i supravodljivi prijelaz ( $T_{SC}$ ). Na temperaturama višim od  $T_{SC}$ ,  $C_p$  je jednak sumi fononskog i elektronskog doprinosa te se iz ovisnosti  $C_p/T$  vs.  $T^2$  mogu odrediti vrijednosti  $\beta$  i  $\gamma$  parametara. Dobivene vrijednosti za opuštene uzorke su niže od vrijednosti za sirove. Na temperaturi nižoj od 0,5 K nakon oduzimanja fononskog doprinosa i doprinosa supravodljivih elektrona od izmjerenog  $C_p$ -a ostaje  $C_p$  koji potiče od niskoenergetskih pobuđenja. Ovaj ostatak je manji za opuštene uzorke.

Kako su Chumakov i grupa izveli samo mjerenja za stakla s kovalentnom vezom i interperitrali

utjecaj nereda i gustoće na BP, ista grupa je izvršila i reanalizu podataka objavljenih čak iz 1990. godine [59] koja je pokazala da su i za metalno staklo  $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$  BP i Van Hove singularitet pozicionirani na iste energije i imaju istu veličinu [55]. Rezultati su na slici 2.19.



Slika 2.19: Reducirana gustoća stanja  $g(E)/E^2$  za  $\text{Mg}_{70}\text{Pd}_{30}$  izmjerena neutronske raspršenjem. Lijevo je prikaz u apsolutnim jedinicama, a desno u jedinicama Debyeve energije [55].

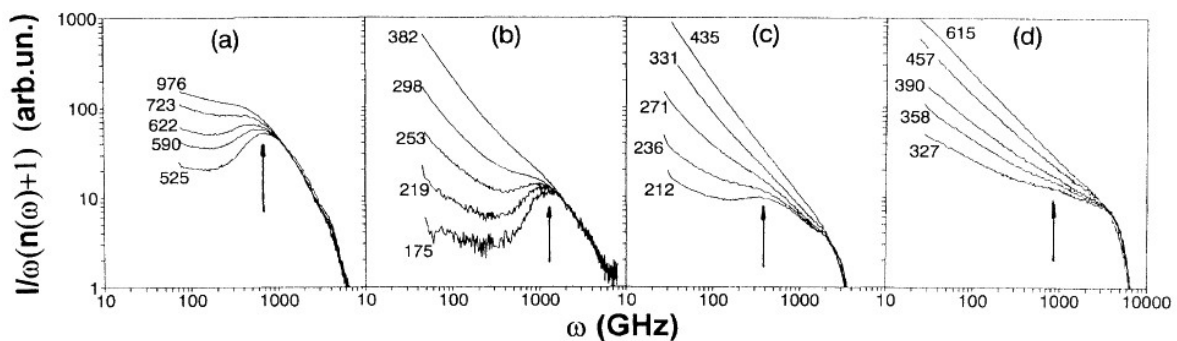
Na slici 2.18 b je prikazana i toplinska vodljivost sirovog i opuštenog amornog tankog filma  $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ . Na temperaturi supravodljivog prijelaza se uočava plato vodljivosti, koja je inače u cijelom temperaturnom području niža nego kod opuštenih uzoraka. Na temperaturama od 0,1 K do  $T_c$ , vodljivost se očekivano približno mijenja kao  $T^{1,9}$ . Nakon opuštanja  $C_p$  se smanjuje dok vodljivost raste što je u skladu s smanjenjem gustoće TLS-a.

## 2.4 U potrazi za novim GFA kriterijima

Unatoč postojanju velikog broja modela i parametra za procjenu GFA, niti jedan od njih nije univerzalan - ne može se s velikom točnošću primijeniti na bilo koji sustav. Npr. najčešće korišteni parametri za ocjenu GFA su  $T_{RG}$  i indeks fragilnosti  $m$  koji pojedinačno u mnogim sustavima jako dobro koreliraju s GFA, međutim pošto je kritična brzina hlađenja  $h_c$  funkcija obje veličine, potrebno ih je zajedno i koristiti prilikom ocjene GFA. Iako se GFA može odrediti i eksperimentalno, radi uštede vremena i materijalnih resursa za njegovo predviđanje se koriste različiti fenomenološki modeli koji uzimaju u obzir i atomska i elektronska svojstva sustava od interesa [29]. Ovi modeli su do sada potaknuli proizvodnju masivnih metalnih stakala velikog broja slitina različitog sastava.

Objavljivanjem rezultata koji su pokazali da je elektronski doprinos  $C_p$ -u metalnih stakala sustava  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{(100-x)}\text{Al}_x$  najmanji za slitine s najvećim GFA-a [60], pojavila se još jedna mogućnost procjene ovog parametra. Fononski doprinos  $C_p$ -u nije pokazao nikakvu sustavnu ovisnost o GFA [60]. Ovi rezultati su potvrdili značaj elektronske konfiguracije sustava za mogućnost proizvodnje masivnih metalnih stakala. Međutim, mjerenja  $C_p$ -a metalnih stakala sustava  $\text{Ca}_{(75-x)}\text{Mg}_{25}\text{Cu}_x$  nisu pokazala nikakvu korelaciju sa GFA [61].

Isto tako, za metalna stakla sustava  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{(45-x)}\text{Ti}_x$  povećan je GFA za koncentracije  $x=20-25$ , ali nikakva korelacija za elektronski i fononski doprinos  $C_p$ -u nije uočena za ove koncentracije [62]. Rezultati koji pokazuju da ne postoji veza između povećanog GFA i elektronskog i fononskog doprinosa  $C_p$ -u vode do zaključka da problematika stakljenja treba biti istražena u još osjetljivijim međurelacijama elektronskih i atomskih podsustava. Dugo vremena je poznato i da se amplituda BP-a povećava sa smanjenjem fragilnosti stakla [63] i BP je izraženiji kod jakih stakala u poređenju sa slabim staklima. Na slici 2.20 su predstavljeni rezultati iz literature za neka stakla. Indeksi fragilnosti su preuzeti iz literature [64].

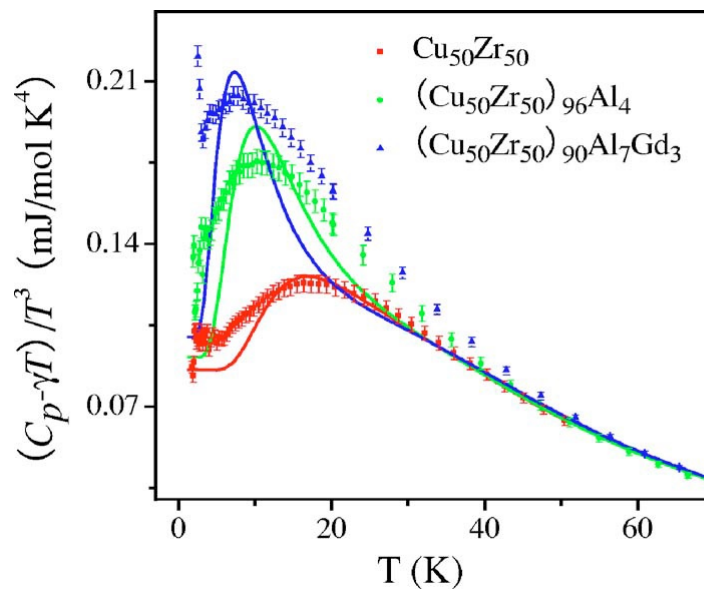


Slika 2.20: Normalizirani Ramanov spektar pothlađenih tekućina: (a)  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $m=30,6$  - jako staklo, (b) Glicerol,  $m=53$ , (c) m-TCP (m-trikresil fosfat),  $m=76$  i (d) CKN ( $\text{Ca}_2\text{K}_3(\text{NO}_3)_7$ ),  $m=94$  - slabo staklo [65]. (Strelica na slikama označava BP.)

Iz dostupne literature [66], poznato je i da se GFA mijenja s indeksom fragilnosti i BP-om u nekim sustavima [66]. Ovo istraživanje je napravljeno na tri uzorka na bazi cirkonija i to:  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{96}\text{Al}_4$  i  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{90}\text{Al}_7\text{Gd}_3$ . Parametri koji se odnose na ove uzorke su dani u tablici 2.1, dok je intenzitet BP-a dobiven iz niskotemperaturnog  $C_p$ -a je prikazan na slici 2.21. Rezultati za ove uzorke pokazuju da BP i GFA rastu s brojem komponenti, dok fragilnost opada. Iako u literaturi postoje rezultati za neke sustave, problem korelacija između fragilnosti, GFA i BP-a još uvijek nije potpuno riješen.

Tablica 2.1: Kritični radijus ( $d_c$ ), parametar fragilnosti  $m$  i intenzitet BP-a  $((C_p - \gamma T)/T^3)_{\text{max}}$  za tri metalna stakla na bazi cirkonija [66].

parametar	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{96}\text{Al}_4$	$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{90}\text{Al}_7\text{Gd}_3$
$d_c$ (mm)	2	5	10
$m$	62	40	30
$((C_p - \gamma T)/T^3)_{\text{max}}$	0,123	0,176	0,204



Slika 2.21: Prikaz  $(C_p - \gamma T)/T^3$  za sustave  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{96}\text{Al}_4$  i  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{90}\text{Al}_7\text{Gd}_3$  nakon oduzimanja elektronskog doprinosa. Puna linija predstavlja odgovarajuću prilagodbu  $C_p$ -a s Einsteinovim modom [66].

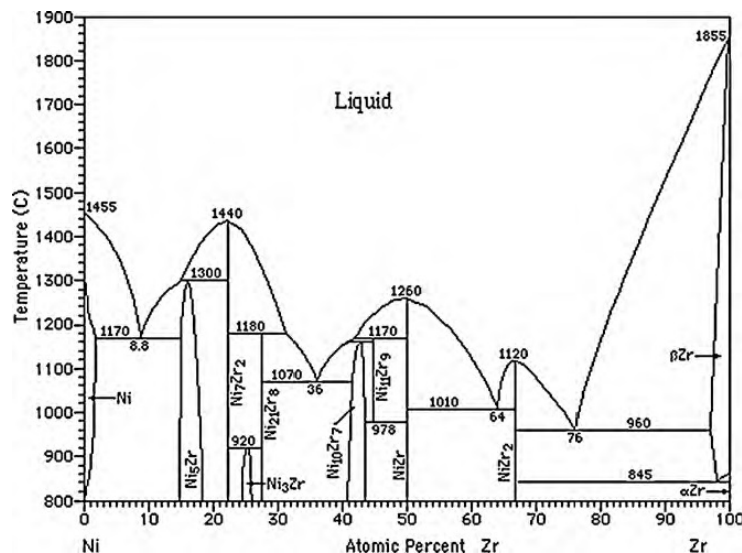
Pored prethodno spomenutih, razlika između slabih i jakih stakala postoji i u niskofrekventnoj atomskoj (molekularnoj) dinamici. Rezultati istraživanja [65] niskofrekventnog Ramanovog spektra nekoliko sustava ekstremno slabih i jakih stakala su pokazali da je kod prvih dominantan vibracijski, dok je kod drugih dominantan relaksacijski doprinos. Kod jakih stakala je veći omjer  $C_p/T^3$  i Debyeovog doprinosa  $C_p$ -u.

## 2.5 Motivacija za istraživanje i prethodni rezultati

### 2.5.1 NiZr sustav

NiZr pripada grupi TE-TL metalnih stakala (rani prijelazni metal - kasni prijelazni metal). Jedan je od prvih proizvedenih [67] i najintenzivnije istraženih sustava koji mogu formirati metalna stakla i to u širokom opsegu koncentracija s udjelom Zr od 20 do 80 % [68, 71]. Općenito, stakla iz grupe TE-TL imaju nizak GFA [69, 29]. Mnogo je radova objavljenih o proizvodnji, transportnim i mehaničkim svojstvima NiZr metalnih stakala, ali se svi oni odnose na uzorke u obliku trake ili uzorke proizvedene mehaničkim metodama, jer do sada nije zabilježena proizvodnja masivnog metalnog stakla ovog sustava, što je posljedica prisustva kemijskog uređenja kratkog doseg [70]. Ovo je u skladu s relativno niskim vrijednostima  $T_{RG}$  [71].

Sposobnost stakljenja NiZr stakala bi trebala biti uporediva s GFA sustava CuZr i to potvrđuju različiti pristupi [70, 72, 73, 74, 75]. Nikl i bakar su susjedni elementi u periodnom sustavu sa sličnim promjerom atoma. Ipak, CuZr je jedno od rijetkih dvokomponentnih do sada proizvedenih masivnih metalnih stakala [76], što ukazuje na razliku u GFA između ova dva sustava. Također NiZr se odlikuje slabo izraženim staklištem [77] te je vrlo teško odrediti njegovu temperaturu. GFA ovog sustava je relativno nizak i nije linearan u ovisnosti o koncentraciji. Na faznom dijagramu sustava NiZr se uočavaju četiri duboka eutektika (slika 2.22) i koncentracije u njihovoj blizini bi općenito trebale imati veći GFA [74]. Rezultati pokazuju da najveći GFA imaju koncentracije s udjelom cirkonija od 33 % i 62-64 %.



Slika 2.22: Fazni dijagram sustava NiZr.

Još uvijek je otvoreno pitanje da li NiZr sustav pripada familiji jakih ili slabih metalnih stakala. Uslijed niskog GFA ovaj sustav bi trebao pokazivati tipična svojstva slabih stakala, što je

i potvrđeno u nekoliko istraživanja baziranih na viskoznosti, DSC analizi i strukturnim mjerenjima. Naime, Scopigni i suradnici su 2006. godine objavili da je  $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$  jako metalno staklo ( $m=26$ ) i to na osnovu mjerenja neelastičnog raspršenja rendgenskih zraka [78] i ovaj rezultat su potkrijepili slaganjem s izraženim BP-om u istoj koncentraciji, koji je „izvučen“ iz gustoće niskoenergetskih vibracijskih stanja koja je dobivena iz mjerenja neelastičnim neutronske raspršenjem [79], kao i s malim indeksom fragilnosti dobivenim metodom molekularne dinamike [80]. Međutim, Courtnes i suradnici iste godine objavljuju komentar u kojem tvrde da je isti uzorak zapravo slabo metalno staklo [81]. Svoju tvrdnju potkrepljuju analizama rezultata  $C_p$ -a dostupnog u literaturi koji pokazuju da je u ovom uzorku slabo izražen BP, što je općenito svojstvo slabih stakala.

Što se tiče poznatih mjerenja  $C_p$ -a na ovom sustavu, zabilježena su mjerenja na različitim koncentracijama i različitim oblicima uzoraka: tanki filmovi ( $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ ) [82], amorfne trake ( $\text{NiZr}$  i  $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ ) [83] i uzorci proizvedeni mehaničkim miješanjem ( $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ ) [84]. Nijedan od ovih radova nije imao za cilj provjeru postojanja BP-a, niti je to moguće diskutirati, jer su sva mjerenja izvedena u uskom temperaturnom opsegu od nekoliko desetina mK do 10 K s fokusom na supravodljivi prijelaz (SC) koji se javlja na temperaturama nižim od 3 K. I. Bakony je 1995. godine skupio sva poznata mjerenja  $C_p$ -a koja se odnose na  $\text{NiZr}$  sustav i odredio je relaciju između niskotemperaturnih parametara  $C_p$ -a ( $\beta$  i  $\gamma$ ) i koncentracija [85]. Također, poznato je da se metalno staklo istog sastava, ali druge koncentracije,  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{40}$ , odlikuje indeksom fragilnosti  $m=90$  koji je određen direktnim mjerenjima Buscha i suradnika 1998. godine [86]. Za koncentraciju s još manje udjela Zr,  $\text{Zr}_{33}\text{Ni}_{67}$  je objavljeno da se opaža BP iz mjerenja Ramanovog raspršenja [87].

Prethodno izloženi, značajno različiti rezultati i otvorena pitanja su bili motiv za proizvodnju i termodinamičko ispitivanje uzorka sustava  $\text{NiZr}$  s ciljem određivanja njegove fragilnosti, mjerenja  $C_p$ -a u širokom temperaturnom opsegu radi utvrđivanja postojanja BP-a i diskusije GFA ovog sustava. Za proizvodnju je odabrana koncentracija  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  koja se nalazi na samom kraju opsega u kojem se može formirati staklo. Nalazi se u blizini zadnjeg eutektika ( $\text{Ni}_{24,1}\text{Zr}_{75,9}$ ), s  $T_{RG}$  koji ukazuje na niski GFA.

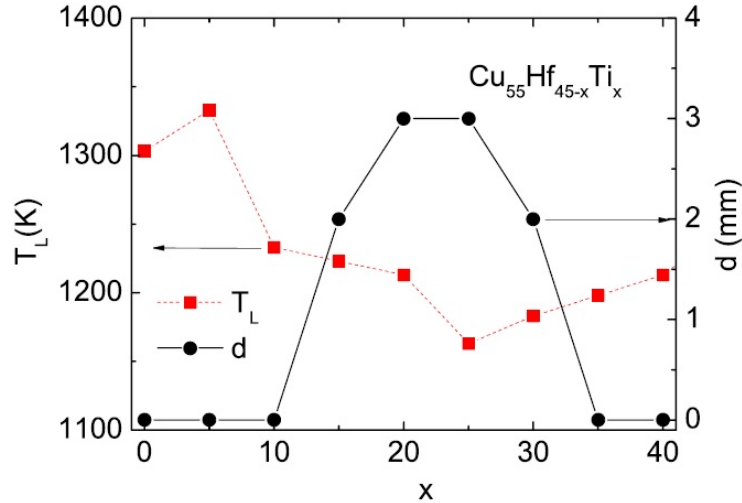
## 2.5.2 CuHfTi sustav

Wang i suradnici su 2010. godine objavili rad koji sugerira da je mjerenjem  $C_p$ -a moguće ocijeniti GFA [60]. Konkretno, predstavili su rezultate koji pokazuju da je elektronski doprinos  $C_p$ -u u sustavu  $(\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  najmanji za koncentracije sa najvećim GFA, što je ukazalo na važnost elektronske strukture pri ocjeni GFA [60]. Ubrzo su izvršena i mjerenja  $C_p$ -a sustava



$\text{Ca}_{75-x}\text{Mg}_{25}\text{Cu}_x$ , ali je uočena samo monotona promjena  $n_F$  za  $x$  s najvećim GFA [61].

Slična istraživanja je provela i grupa s Instituta za fiziku i PMF-a u Zagrebu za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  [62]. Poznato je da je GFA ovog sustava najveći za koncentracije  $x=20$  i  $25$  s kritičnim dijametrom od 3 mm, što se slaže s minimalnom temperaturnom likvidusa. Temperature likvidusa i kritični dijametar za sve koncentracije ovog sustava su prikazani na slici 2.23.



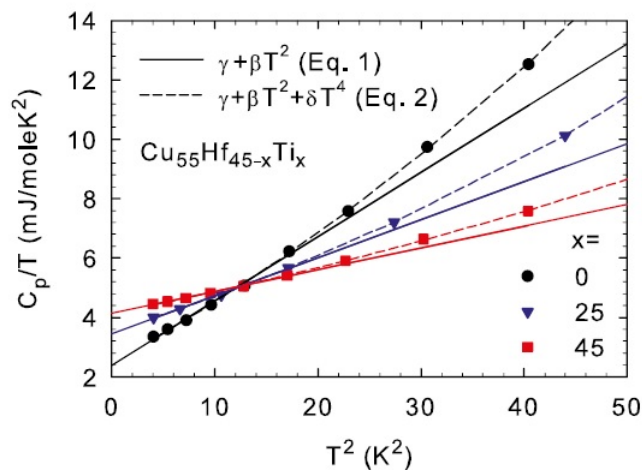
Slika 2.23: Temperature likvidusa i kritični dijametar za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  [62].

Na ovom sustavu za različite koncentracije ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 40$  i  $45$ ) sirovih uzoraka je izmjeren  $C_p$  u širokom temperaturnom opsegu od 2 K do sobne temperature. Istraživači su posvetili naročitu pažnju izboru jednadžbe i temperaturnog opsega u kojem se treba izvršiti prilagodba da bi se dobili niskotemperaturni  $C_p$  parametri.

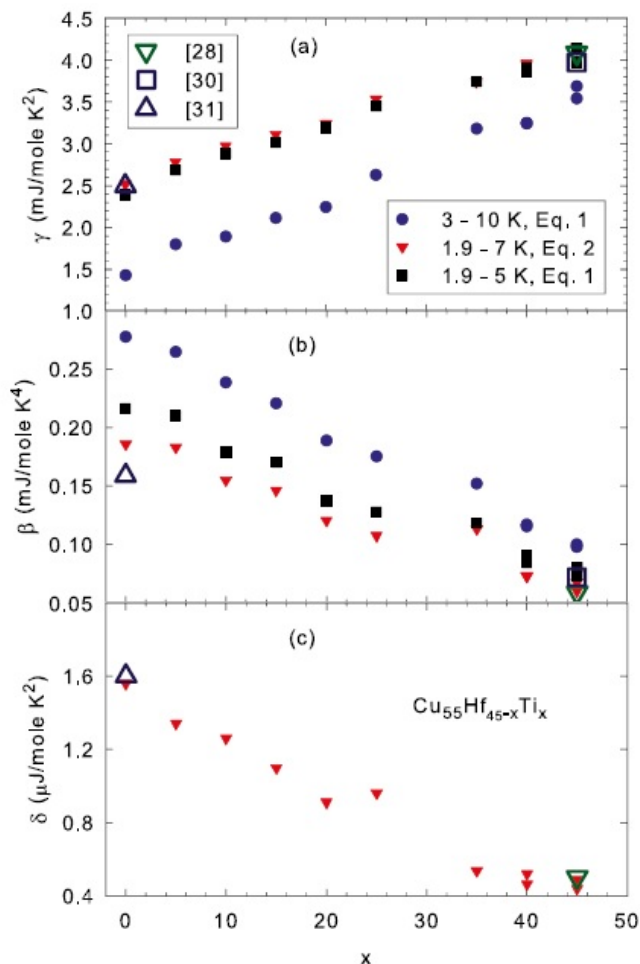
Istražili su korištenje jednadžbi za prilagodbu Eq. 1.  $C_p = \gamma T + \beta T^3$  i Eq. 2.  $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$  pri čemu su pokazali da se prilikom prilagodbe u širim temperaturnim opsezima treba koristiti jednadžba Eq. 2. u kojoj je dodan kvintetni član kao korekcija fononskog doprinosa [62]. Ova jednadžba s korektivnim kvintetnim članom je već korištena kod analize niskotemperaturnog  $C_p$ -a metalnih stakala [88, 89]. Slika 2.24 prikazuje već objavljene rezultate mjerenja  $C_p$  za tri uzorka ( $x=0, 25$  i  $45$ ) i odgovarajuće linije prilagodbe. Mnogo je bolje slaganje pri korištenju jednadžbe s korekcionim faktorom (crtkana linija) u odnosu na jednadžbu Eq. 1.

Na slici 2.25 su dati rezultati niskotemperaturnih parametara  $C_p$ -a za različite temperaturne opsege (3-10 K, 1,9-7 K i 1,9-5 K) i jednadžbe Eq. 1. i Eq. 2.

Rezultati ove grupe su objavljeni 2014. godine i oni nedvojbeno pokazuju da ne postoji nikakva korelacije između povećanog GFA i parametara  $C_p$ -a. Uočena je monotona linearana ovisnost  $\theta_D$ ,  $n_F$ , odnosno parametara fononskog i elektronskog dijela  $C_p$ -a o koncentraciji  $x$  [62]. Rezultati su prikazani na slici 2.25.



Slika 2.24: Usporedba rezultata prilagodbe dobivenih korištenjem jednadžbi Eq. 1.  $C_p = \gamma T + \beta T^3$  i Eq. 2.  $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$  u različitim temperaturnim opsezima (puna linija 1,9–5 K i crtkana linija 1,9–7 K) pokazuje dobro slaganje na temperaturama nižim od 4 K [62].



Slika 2.25: Parametri elektronskog  $\gamma$  (a), fononskog  $\beta$  (b), i  $\sim T^5$  korekcionog  $\delta$  (c) doprinosa  $C_p$ -u u različitim temperaturnim opsezima (na slici prikazano) koristeći obje jednadžbe prilagodbe (puni simboli). Već objavljeni rezultati su predstavljani praznim simbolima [62].

Autori su istaknuli da je linearna ovisnost nikotemperaturnih parametara  $C_p$ -a o koncentraciji titana bila i očekivana jer je već od ranije dobro poznata jednostavna linearna ovisnost svih fizičkih svojstava amorfnih slitina (TE=Ti, Zr, Hf) ranih prijelaznih metala s bakrom o koncentraciji. 3d orbitale kod titana su jače vezane od 5d orbitala kod hafnija te se zamjenom hafnija s titanom, sužava vodljiva vrpca i povećava Fermi gustoća stanja ( $n_F$ ).

Kako su prethodno izloženi rezultati pokazali da elektronski doprinos  $C_p$ -u ne može biti mjera GFA u ovom sustavu, istraživanja istog sustava u ovoj tezi su nastavljena i usmjerena ka ispitivanju mogućih korelacija ostalih doprinosa  $C_p$ -u i GFA. Osim ponovnog mjerenja  $C_p$ -a za sve sirove koncentracije, izvršena je detaljna analiza dobivenih rezultata.

## Poglavlje 3

# EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

### 3.1 Proizvodnja metalnih stakala

Kaljenje iz tekuće ili čvrste faze je tehnika kojom su proizvedeni uzorci ispitani u ovom radu te će u nastavku biti detaljnije opisana. Pored ove, postoji još i mnogo manje poznatih tehnika koje se koriste rjeđe kao što su mehaničke, kemijske ili elektrodepozicijske, bombardiranje uskog područja čvrstog materijala visokoenergetskim česticama, miješanje ionskim snopovima, apsorpcija vodika, inverzno topljenje itd.

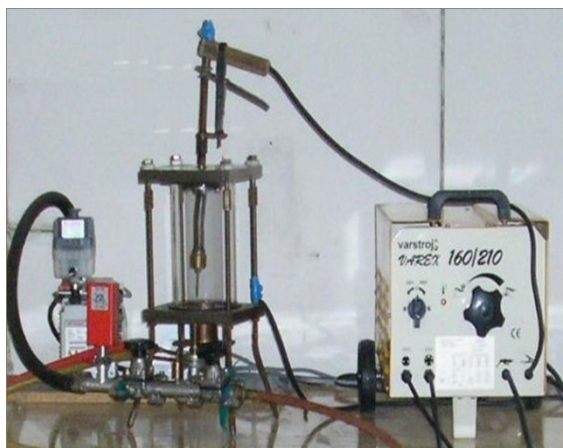
#### 3.1.1 Kaljenje iz tekuće ili čvrste faze

Metoda kaljenja iz tekuće ili čvrste faze podrazumijeva brzo hlađenje materijala koji se nalazi u tekućem ili čvrstom stanju. Ovo je najstarija, najjednostavnija i još uvijek najzastupljenija metoda za dobivanje metalnih stakala. Najčešća izvedba ove metode je melt-spinning tehnika kod koje taljevina željenog sastava pada na rotirajući valjak. Postoje dvije varijante melt-spinning metode: CBMS - *Chill Block Melt Spinning* i PFC - *Planar Flow Casting* koje se razlikuju u udaljenosti između epruvete i rotirajućeg valjka na koji se izbacuje taljevina. Kod CBMS metode udaljenost je veća od nekoliko mm, dok je kod PFC ta udaljenost manja od 1 mm. U praksi je mnogo različitih izvedbi ovih tehnika.

U nastavku će biti detaljno opisana CBMS tehnika koja je razvijena u Laboratoriji za fiziku metala na Odsjeku za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu. Ova tehnika je korištena za proizvodnju uzorka NiZr koji je bio ispitivan u ovom radu.

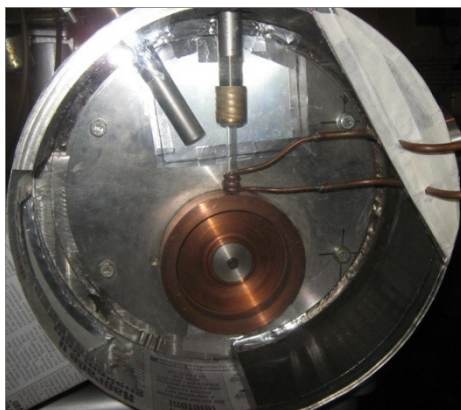
Da bi se uopće proizvela traka metalnog stakla veoma brzim hlađenjem, potrebno je imati odgovarajuću slitinu s točno određenim fizičkim svojstvima. Ova homogena slitina (tzv. Master alloy) se dobiva pomoću argonske lučne peći prikazane na slici 3.1.

Topljenje se vrši električnim lukom u komori koju čini cilindar od kvarcnog stakla promjera



Slika 3.1: Argonska lučna peć.

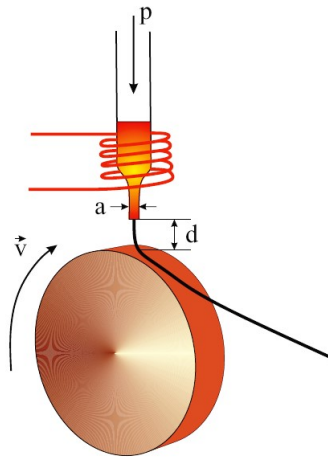
120 mm i visine 190 mm i podloga od nehrđajućeg čelika u koju je ugrađen bakreni cilindar. U bakarni cilindar oko kojeg kruži voda i hladi ga, postavlja se smjesa čistih tvari u željenom omjeru. Kroz metalni zatvarač komore ulazi nosač volframove elektrode. Za napajanje elektrode služi obični uređaj za varenje u koji je ugrađen ispravljač s Gretzovim spojem. Komora se prvo evakuira rotacijskom pumpom do oko 10 Pa, zatim se u komoru upušta argon do tlaka  $10^5$  Pa. Radi osiguravanja inertne atmosfere, ovaj postupak se ponavlja najmanje tri puta. Na kraju ovog procesa, pri tlaku argona koji je po pravilu veći od vanjskog tlaka, se uspostavlja električni luk pri istosmjernoj struji od oko 50 A. Između volframove elektrode - katode i bakrane podloge - anode se formira električni luk koji se zatim prenosi na materijal koji se na taj način tali.



Slika 3.2: Uređaj kućne izvedbe za dobivanje traka na PMF-u u Sarajevu.

Za proizvodnju jedne trake metalnog stakla potrebno je napraviti dvije kuglice slitine mase od 0,5 g. Slitina se topi u kvarcnoj cijevi s otvorom na dnu koja je postavljena u prostor unutar zavojnice koja služi kao grijač. Pomoću mlaza argona taljevina se izbacuje na obod rotirajućeg bakrenog valjka gdje očvršćava i odvađa se od površine valjka pod djelovanjem centrifugalne sile (slika 3.2). Kvarcna cijev je postavljena u zavojnici načinjenoj od bakrene cijevi; zavojnica je

vezana za VF generator snage 4 kW. Temperatura taljevine se vizuelno kontrolira i u ovoj postavci se ne može mjeriti. Komora u kojoj se vrši ultrabrzo kaljenje se puni argonom kako bi se spriječila oksidacija proizvedene trake. Komora se zatvara poklopcem od pleksiglasa debljine 5 mm, da bi se proces mogao vizuelno pratiti. Dobivena traka pada u posebnu komoru pravokutnog presjeka dužine 1,2 m . Da bi se dobila geometrijski uniformna traka potrebno je podesiti optimalne parametre. Shematski prikaz CBMS tehnike je dat na slici 3.3. Tijekom proizvodnje moguće je mijenjati tlak ( $p$ ) kojim se taljevina izbacuje na kotač koji rotira, brzinu rotiranja kotača ( $v$ ), dijametar otvora na dnu epruvete ( $a$ ) i udaljenost epruvete od kotača ( $d$ ).



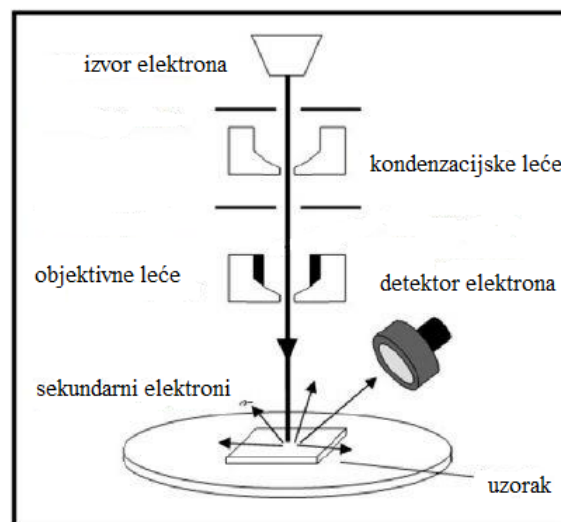
Slika 3.3: Shematski prikaz melt-spinning metode: taljevina se tlakom  $p$  izbacuje kroz otvor na dnu epruvete dijametra  $a$ ; epruveta je udaljene  $d$  od bakarnog kotača koji se rotira linearnom brzinom  $v$ .

## 3.2 Tehnike korištene za karakterizaciju i ispitivanje

### 3.2.1 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i energijska disperzivna rendgenska analiza (EDX)

Mikroskopija općenito omogućava posmatranje uzoraka s detaljima koji nisu vidljivi samo prostim okom. Optička mikroskopija je najjednostavnija, ali ima svoja ograničenja i danas se smatra da je najbolja rezolucija koja se može dobiti ovom tehnikom od 100 do 200 nm, što nije dovoljno za napredno istraživanje materijala.

Za razliku od optičke, elektronska mikroskopija koristi ubrzane elektrone kao osvjetljenje što omogućava dobivanje slike s puno boljom rezolucijom, kod nekih izvedbi čak i do 50 pm. SEM analiza je vrsta elektronske mikroskopije koja podrazumjeva i određenu interakciju ubrzanih elektrona i površine uzorka. Uzorak se nalazi u visokom vakuumu. Razlika potencijala između vodljivog uzorka i katode dovodi do emisije elektrona s katode koji se pomoću elektromagnetnih leća usmjeravaju na uzorak s čijom površinom dolaze u interakciju (slika 3.4).



Slika 3.4: Shematski prikaz SEM-a.

Dubina do koje će prodrijeti elektroni zavisi od parametara snopa i vrste uzorka. Također, dolazi do emisije sekundarnih elektrona koji su posljedica interakcije elektronskog snopa i slabo vezanih elektrona u atomima uzorka. Sekundarni elektroni najčešće služe kao signal za ispitivanje morfologije površine. SEM slika je rezultat intenziteta sekundarnih elektrona u svakoj točki uzorka. SEM može snimati i vrlo hrapave površine, međutim tijekom snimanja dolazi do određenog oštećenja površine.

Većina SEM mikroskopa je opremljena i uređajem za EDX analizu. To je analitička tehnika koja se koristi za elementnu analizu ili kemijsko ispitivanje uzoraka. Snop visokoenergetskih

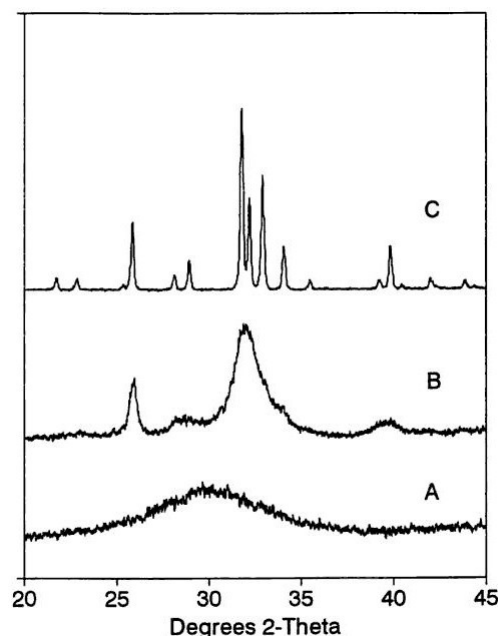
nabijenih čestica se usmjerava na uzorak pri čemu nastaje spektar karakterističnog rendgenskog zračenja. Broj i energija emitiranih rendgenskih zraka se registrira pomoću energijskog disperzivnog spektrometra što omogućava identifikaciju elemenata od kojih je sastavljen uzorak. Spektri nekih elemenata se preklapaju što može smanjiti točnost mjerenja. Također, rendgenske zrake nastale u uzorku se emitiraju u svim smjerovima te ih spektrometar ne može registrirati u potpunosti.

### 3.2.2 Analiza rendgenskom difrakcijom (XRD)

XRD analiza je vrlo moćna eksperimentalna tehnika koja se koristi za ispitivanje strukture materijala. Snop rendgenskih zraka pada na ispitivani uzorak, zrake se odbijaju u različitim smjerovima i dobivena slika difrakcije omogućava da se napravi „uvid“ u strukturu uzorka. Iz rezultata je moguće odrediti kristalnu strukturu materijala te udio određenih kristala. Duljina mjerenja ovisi o broju koraka, tj. kutu za koji se izvor zraka pomjera u odnosu na uzorak.

Kod ispitivanja metalnih stakala XRD tehnika se koristi da bi se potvrdila amorfna/neuređena struktura uzorka ili prisustvo nanokristalića u amorfnoj matrici. Primjer XRD spektra za amorfni, djelimično kristalni i kristalni uzorak je prikazan na slici 3.5.

Većina XRD uređaja je opremljena i s programima koji automatski prepoznaju točne kristalne strukture koje se detektiraju.

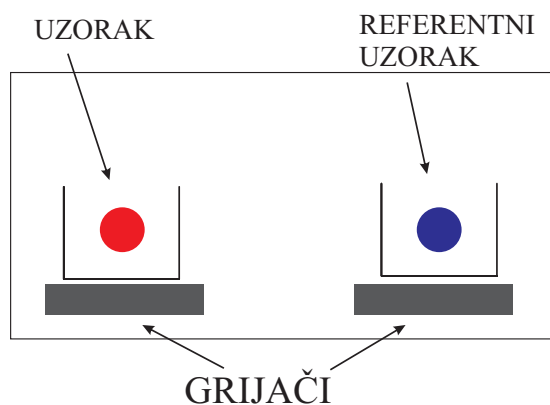


Slika 3.5: Primjer XRD spektra: amorfni (A), djelimično kristalni (B) i kristalni (C) uzorak [90].



### 3.2.3 DSC analiza

DSC analiza je eksperimentalna tehnika pomoću koje se vrši termalno ispitivanje materijala. To je komparativna metoda kod koje se uspoređuju ispitivani uzorak i inertni referentni uzorak. DSC instrument mjeri snagu,  $dH/dt$ , koja je potrebna da se razlika temperature između ispitivanog i inertnog uzorka svede na nulu. Kao inertni referentni uzorak se najčešće koristi prazna posudica u koju se inače stavlja uzorak. DSC instrumenti po načinu rada se dijele u dvije grupe: DSC na principu toplinskog toka i DSC na principu kompenzacije snage. Kod prvih se mjeri toplinski tok između uzoraka zbog temperaturne razlike među njima, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga grijača koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama. Shematski prikaz DSC uređaja je dan na slici 3.6. Ispitivani uzorci se nalaze u inertnoj atmosferi da bi se spriječila oksidacija prilikom mjerenja.



Slika 3.6: Shematski prikaz DSC uređaja.

DSC metodom mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije jer se kod dovođenja ili odvođenja topline u uzorku bilježe promjene signala. DSC se veoma uspješno koristi za ispitivanje metalnih stakala. Pri zagrijavanju uzorak metalnog stakla prolazi kroz tri fazna prijelaza pri čemu se registriraju odgovarajuće temperature, slika 2.3. Prva i najniža je temperatura staklastog prijelaza, zatim temperatura kristalizacije te temperatura topljenja ukoliko je uzorak zagrijan na dovoljno visoku temperaturu. Pri kristalizaciji metalnih stakala na termogramu se pri grijanju uzorka opaža egzotermna reakcija koja omogućava određivanje temperature kristalizacije. Općenito govoreći kinetika kristalizacije amorfних slitina se može ispitivati na dva načina: izohrono tj. konstantnim zagrijavanjem uzoraka ili izotermno. Za obje vrste analiza postoje odgovarajuće metode za dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o kristalizacijskom procesu u ispitivanom uzorku.

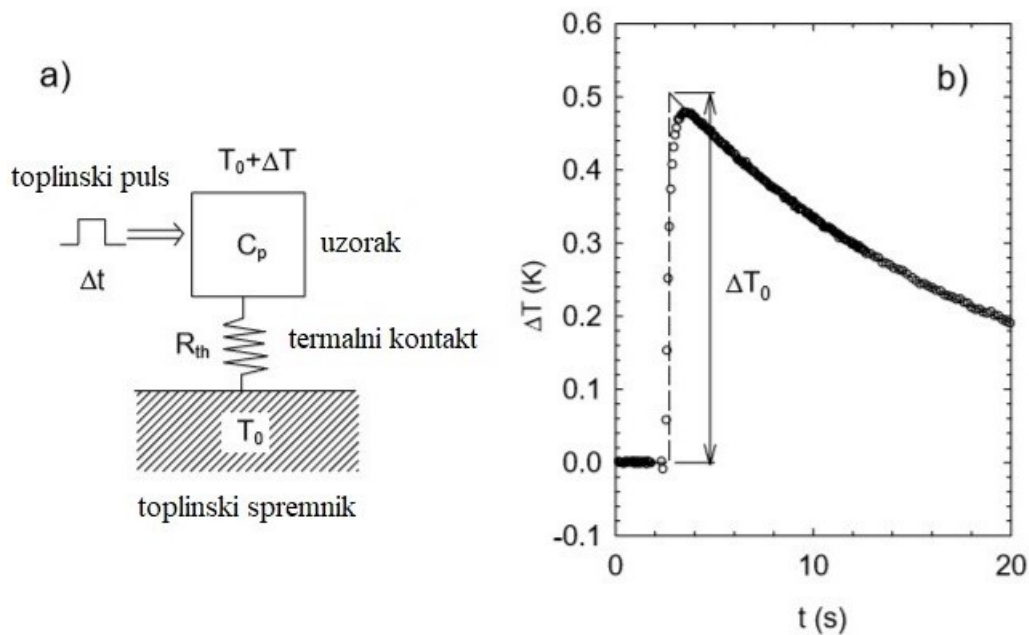
### 3.2.4 Mjerenja toplinskog kapaciteta

Osnovni princip mjerenja  $C_p$ -a podrazumjeva dovođenje točno određene količine topline uzorku, povećanje njegove temperature za točno određenu vrijednost i količnik ove dvije vrijednosti bi bio  $C_p$  uzorka. Međutim, u praksi postoji više različitih eksperimentalnih tehnika od kojih svaka ima svoja ograničenja i specifičnosti.

Najpreciznija, ali ograničena na relativno velike uzorke, je adijabatska kalorimetrija i uglavnom nije odgovarajuća za istraživanje novih materijala. Termalno izoliranom uzorku se dovodi poznata količina topline i mjeri se povećanje temperature.

Relaksacijska kalorimetrija je jednostavna, ali i manje precizna i koristi se najčešće za mjerenje uzoraka male mase, reda nekoliko miligrama. Uzorak je termalno vezan sa spremnikom koji se nalazi na točno definiranoj temperaturi. Temperatura uzorka se mjeri relativno u odnosu na temperaturu spremnika i to obično na jedan od ova dva načina: preko amplitude toplinskog dotoka kod AC kalorimetrije ili preko temperaturnog skoka kod pulsne kalorimetrije.

U ovom radu su uzorci mjereni pomoću *pulsne relaksacijske kalorimetrije* čiji je shematski prikaz dat na slici 3.7 a.



Slika 3.7: a) Shematski prikaz pulsne metode: uzorak i spremnik su termalno povezani, termalni spremnik je na konstantnoj temperaturi  $T_0$ ,  $\Delta T$  je razlika temperature uzorka i spremnika, b) vremenska ovisnost razlike temperature uzorka i spremnika,  $\Delta T_0$  je idealni temperaturni skok [91].

Uzorak se zagrije kratkim toplinskim pulsom i mjeri se vrijeme temperaturne relaksacije uzorka, odnosno vrijeme potrebno da se izjednače temperature uzorka i toplinskog spremnika.

$C_p$  se određuje iz vremenske ovisnosti temperature uzorka u odnosu na temperaturu toplinskog spremnika  $\Delta T_t$  tijekom i nakon pulsa (slika 3.7 b). Trajanje pulsa mora biti znatno kraće od vremena između trenutka primjene pulsa i vremena maksimuma  $\Delta T_t$ .  $C_p$  se računa kao:

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T_0}, \quad (3.1)$$

gdje je  $\Delta Q$  toplina koja je prenesena na uzorak, a  $\Delta T_0$  idealni temperaturni skok uzorka nakon pulsa.  $\Delta T_0$  se lako odredi ekstrapolacijom relaksacije nakon primjene pulsa (slika 3.7 b). Područje ispod krivulje  $\Delta T_t(t)$  je proporcionalno ukupnoj oslobođenoj toplini, prenešenoj tijekom pulsa, što se računa iz integrala. Karakteristično relaksacijsko vrijeme za eksponencijalni pad temperature se računa iz eksperimentalnih podataka.

Mjerenja  $C_p$ -a u ovom radu su izvršena na dva različita uređaja. Prvi je dilucijski kriostatat kućne izvedbe na kojem je izvršeno mjerenje za jedan uzorak u temperaturnom interval od 30 mK do 10 K. Inače mjerenja na ovom uređaju su dugotrajna i postavljanje uzorka je komplicirano. Ostala mjerenja su izvršena na komercijalnom sustavu za mjerenje fizikalnih svojstava (PPMS) na kojem su mjerenja kraća, postavljanje uzorka vrlo jednostavno, ali se ne mogu postići temperature niže od oko 2 K, međutim pokriven je temperaturni opseg od našeg interesa. Slaganja mjerenja na prvom i drugom uređaju su dobra.

### 3.2.5 Dilucijski kriostat

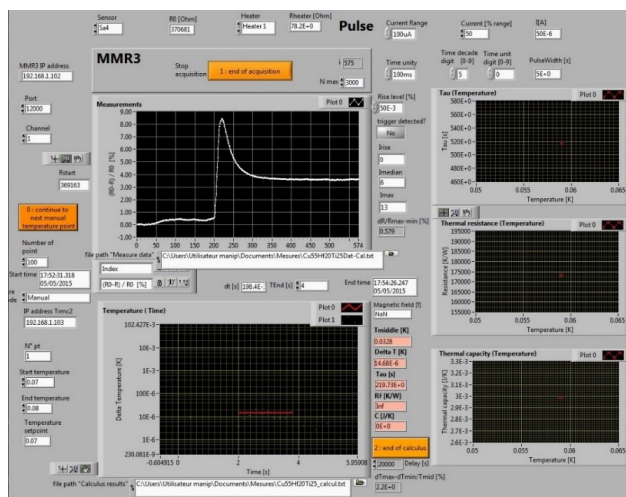
Općenito, kriostati omogućavaju izvođenje mjerenja različitih fizičkih veličina na niskim temperaturama koje se postižu korištenjem kriogenih tekućina. Ova eksperimentalna tehnika s dilucijskim kriostatom, prikazana na slici 3.8, je napravljena u Laboratoriju za niske temperature Instituta Neel u Grenoblu i služi za mjerenja u temperaturnom opsegu od nekoliko desetina mK do 20 K.



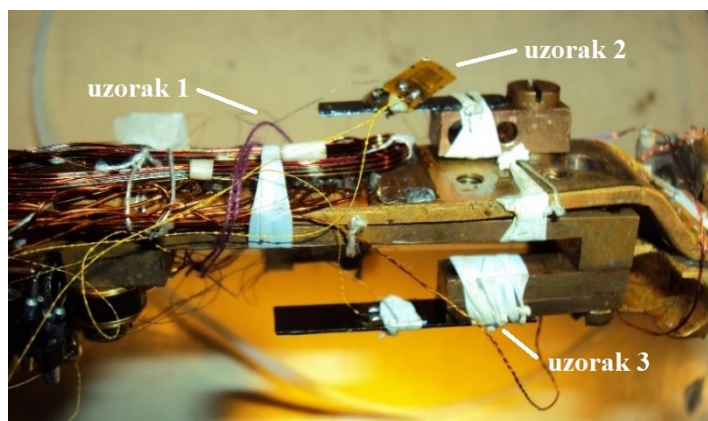
Slika 3.8: Dilucijski kriostat kućne izvedbe.

Princip rada pri mjerenju  $C_p$ -a je sličan kao kod svih tehnika relaksacijske kalorimetrije. Pomoću strujnog izvora na grijač uzorka se šalje puls čija se duljina upravlja programom, a temperatura relaksacije se bilježi u vremenu. Snimak ekrana za jedno takvo mjerenje je prikazan na slici 3.9 za temperaturu od 32 mK. Iz eksponencijalne ovisnosti temperature uzorka o vremenu, otpora grijača, intenziteta i vremena trajanja pulsa se jednostavno određuje  $C_p$  uzorka na ispitivanoj temperaturi.

Za mjerenje je korišten višefazni kriostat. Niske temperature  $T < 4$  K se postižu pomoću sustava hlađenja s dvije linije helija (He-3 i He-4). He-4 je uskladišten u tzv. 1 K posudici. Pumpanjem ove posude temperatura se može sniziti do 0,8 K. Termička izolacija se postiže vakuumom u vanjskom dijelu kriostata. Također, vakuum je i u prostoru u koji je smješten nosač na kojem se mogu istovremeno mjeriti tri različita uzorka. Uzorci se fiksiraju na silikonsku pločicu pomoću Appiezon masti i teflonske trake i direktno su povezani s grijačima i termometrima. Temperatura se kontrolira pomoću temperaturnog kontrolora TRMC-2 na koji su termometri



Slika 3.9: LABView softver za izvođenje i kontroliranje procesa mjerenja.



Slika 3.10: Nosač uzorka.

direktno spojeni. Temperaturni senzori su zlato-germanij termometri u obliku tankih filmova koji mogu mjeriti temperature od 30-ak mK do sobne temperature. Mjerenje se istovremeno može vršiti na tri različita uzorka pri čemu se koriste i tri termometra (Cernox, SL3 i SL4) i tri otpornika za grijače ( $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$ ). Nosač uzoraka je prikazan na slici 3.10.

Nosač uzoraka je obavijen bakarnim štitom radi zaštite od termičkog zračenja. Stavlja se u komoru koja se evakuira do  $10^{-5}$  Pa i zatim uroni u helij (slika 3.11). U toku mjerenja je vrlo važno izbjeći prisustvo vode ili vodene pare koja može utjecati na električne kontakte.

Prednost kriostata ove vrste je mogućnost izvođenja dugotrajnih mjerenja (teorijski bez vremenskog ograničenja) na približno istim niskim temperaturama za više uzoraka istovremeno.

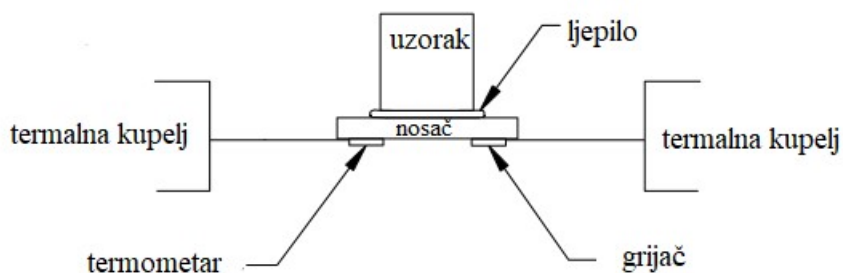


Slika 3.11: Nosač uzoraka se postavlja u bakarni štit od termičkog zračenja, potom u komoru.

### 3.2.6 PPMS uređaj

PPMS je komercijalni uređaj koji može mjeriti više fizikalnih veličina (otpor,  $C_p$ , AC/DC magnetizaciju itd) sa i bez magnetskog polja.

Na PPMS uređaju proizvođača Quantum Design u Laboratoriju za niske temperature na Institutu Neel u Grenoblu su izvršena mjerenja  $C_p$ -a svih uzoraka ispitanih u ovom radu. PPMS ove izvedbe omogućava mjerenja u temperaturnom opsegu od 1,9 K do 300 K na uzorcima mase između 1 mg i 200 mg. Kao kriogena tekućina se koristi  $\text{He}^4$ .  $C_p$  se mjeri pulsnom relaksacijskom tehnikom. Maksimalna jačina magnetskog polja je 9 T. Prethodni podatci su preuzeti iz brošure uređaja [92].



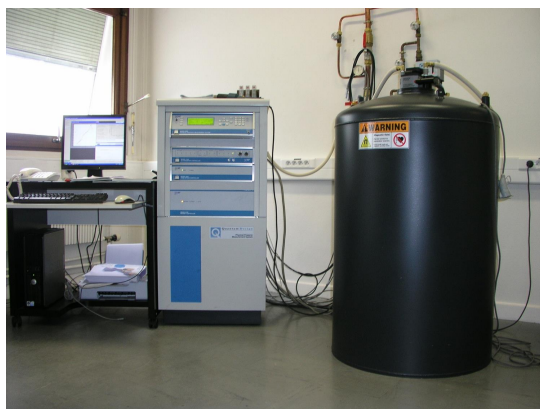
Slika 3.12: Shematski prikaz nosača uzorka kod PPMS uređaja. Preuzeto iz brošure proizvođača.

Uzorak se pomoću male količine Apiezon masti montira na nosač na čijoj donjoj strani se nalaze grijač i termočlanak. Nosač se nalazi u cilindričnoj posudici s kojom je povezan kontaktima vrlo malih dimenzija. Ovaj cilindrični prostor se evakuira do vrijednosti od  $133 \cdot 10^{-5}$  Pa da ne



Slika 3.13: Nosač uzorka.

bi došlo do odvođenja topline rezidualnim plinom. Shematski prikaz nosača uzorka s griječem i termoparom je dan na slici 3.12, a izgled nosača uzorka na slici 3.13. Kod mjerenja na malim uzorcima  $C_p$  dodatka (npr. nosača i žice), koji inače ovisi o temperaturnom opsegu mjerenja i masi uzorka, može utjecati na preciznost koja je općenito oko 1 % od vrijednosti mjerenog  $C_p$ -a. Postavka uvjeta mjerenja i analiza podataka se vrše automatski. PPMS uređaj koji je korišten za izvođenje mjerenja je prikazan na slici 3.14.



Slika 3.14: PPMS uređaj i kriostat s jakim magnetom.

### 3.2.6.1 Obrada PPMS rezultata mjerenja toplinskog kapaciteta

Glavni dio ovog rada je mjerenje  $C_p$ -a za sve istražene uzorke na PPMS uređaju i iz tog razloga će u nastavku biti objašnjena obrada dobivenih rezultata na ovom uređaju. Softver na PPMS uređaju daje rezultat mjerenja toplinskog kapaciteta kao  $C_p$  za temperaturu  $T$ .  $C_p$  predstavlja zbroj toplinskog kapaciteta nosača  $C_{p1}$ , masti kojom je uzorak pričvršćen za nosač  $C_{p2}$  te samog uzorka  $C_{p3}$ , odnosno

$$C_p = C_{p1} + C_{p2} + C_{p3}. \quad (3.2)$$

Da bi se dobio toplinski kapacitet samo uzorka, potrebno je odrediti  $C_{p1}$  i  $C_{p2}$ :

$$C_{p3} = C_p - C_{p1} - C_{p2}. \quad (3.3)$$

Iz poznatih rezultata mjerenje toplinskog kapaciteta samo nosača, a zatim nosača i 2,4 mg Appiezon masti je napravljena prilagodba za računanje  $C_{p1}$  i  $C_{p2}$  na bilo kojoj teperaturi  $T$  i za bilo koju količinu korištene Appiezon masti.

$C_{p1}$   $\left(\frac{\mu\text{J}}{\text{K}}\right)$  na temperaturi  $T$  se računa kao:

$$\log C_{p1} = \sum_{i=1}^8 a_i \log T^{i-1}, \quad (3.4)$$

gdje su koeficijenti  $a_i$  dani u tablici 3.1.

Tablica 3.1: Koeficijenti prilagodbe za  $C_{p1}$  i  $C_{p2}$ .

i	$a_i$	$b_i$	$c_i$
1	-2,0135	-4,6766	6489,0197
2	6,0393	2,9046	-184,1989
3	-14,6594	1,7514	2,0917
4	26,4584	-2,4498	-0,0114
5	-24,1396	0,9649	2,2089e-5
6	11,7333	-0,1308	6,8844e-8
7	-2,9034	-	-4,7616e-10
8	0,2868	-	1,0011e-12
9	-	-	-7,6428e-16

$C_{p2}$   $\left(\frac{\text{J}}{\text{g K}}\right)$  na temperaturi  $T$  se računa kao:

$$\log C_{p2} = \sum_{i=1}^6 b_i \log T^{i-1}, \text{ za } T > 180 \text{ K i} \quad (3.5)$$

$$C_{p2} = \sum_{i=1}^9 c_i T^{i-1}, \text{ za } T \geq 180 \text{ K,} \quad (3.6)$$

gdje su koeficijenti  $b_i$  i  $c_i$  dani u tablici 3.1.

Ukupni  $C_{p2}$   $\left(\frac{\mu\text{J}}{\text{K}}\right)$  za korištenu masu Appiezon masti  $m_{app}$ (g) se računa kao:

$$C_{p2} \left(\frac{\mu\text{J}}{\text{K}}\right) = 1000 m_{app}(\text{g}) C_{p2} \left(\frac{\text{J}}{\text{g K}}\right). \quad (3.7)$$

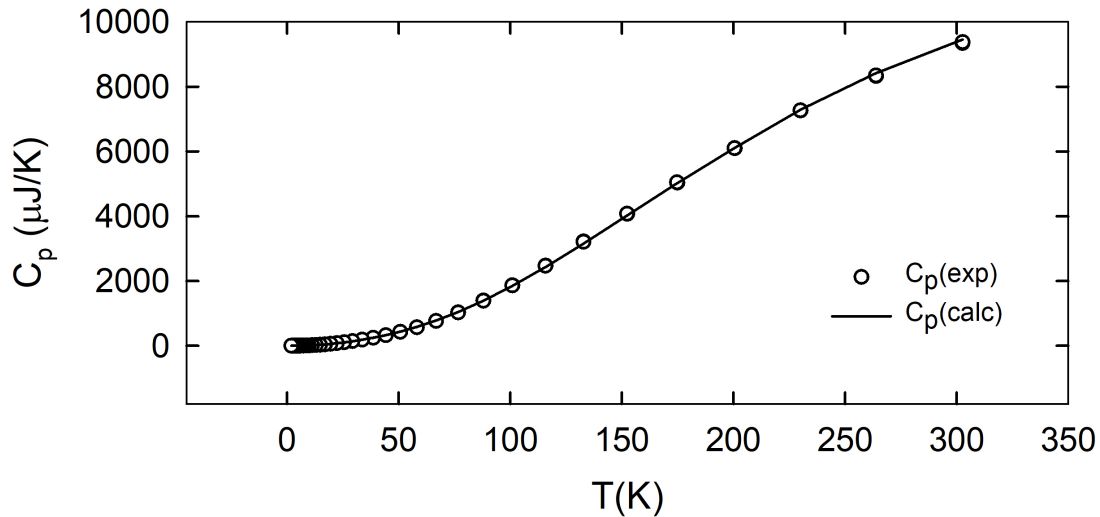
Na slici 3.15 su predstavljeni eksperimentalni rezultati toplinskog kapaciteta nosača i 0,25 mg



Appiezon masti ( $C_p(\text{exp})$ ) zajedno s rezultatima propračuna za iste uvjete ( $C_p(\text{calc})$ ) gdje je:

$$C_p(\text{calc}) = C_{p1} + C_{p2}. \quad (3.8)$$

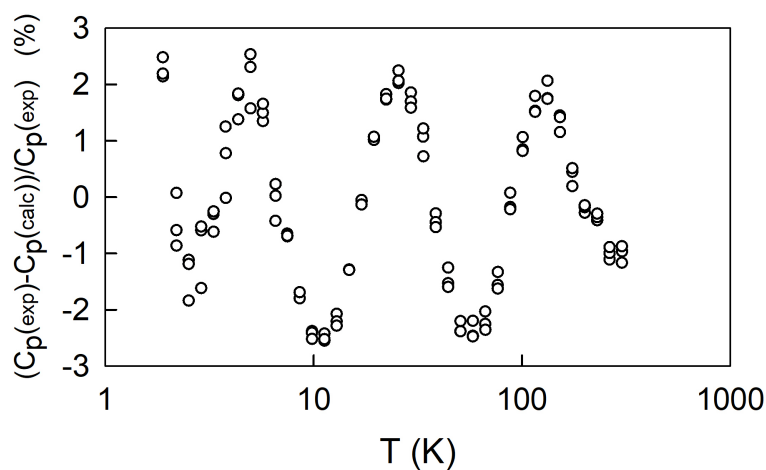
$C_{p1}$  i  $C_{p2}$  su prorečunati prema 3.4, 3.5, 3.6 i 3.7.



Slika 3.15: Izmjereni ( $C_p(\text{exp})$ ) i proračunati ( $C_p(\text{calc})$ ) toplinski kapacitet nosača s 0,25 mg Appiezon masti u ovisnosti o  $T$ .

Uočava se zadovoljavajuće slaganje ovih rezultata.

Dalje je proračunata i relativna greška između  $C_p(\text{exp})$  i  $C_p(\text{calc})$  i rezultati su predstavljani na slici 3.16.



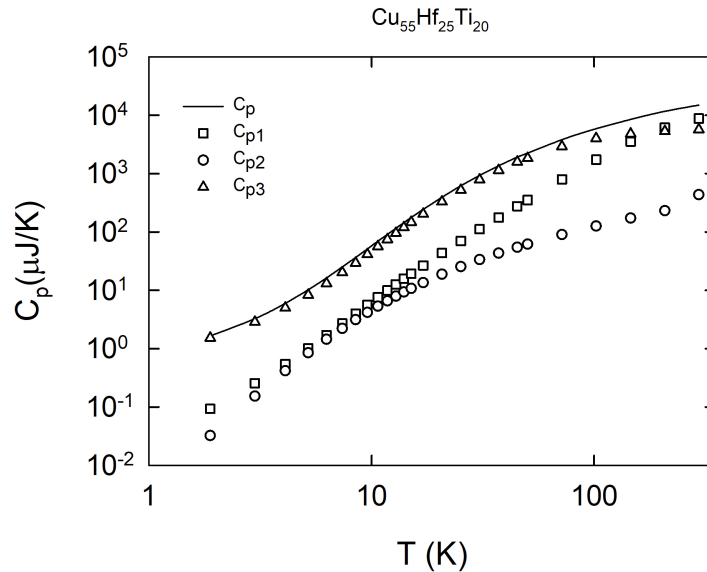
Slika 3.16: Relativna greška između izračunatih ( $C_p(\text{calc})$ ) i izmjerenih vrijednosti toplinskog kapaciteta ( $C_p(\text{exp})$ ).

U cijelom temperaturnom opsegu, relativna greška je između -3% i 3%, što se smatra pri-

hvatljivim rezultatom.

Prema formuli 3.3 i svemu prethodno napisanom je izračunat toplinski kapacitet  $C_{p3}$  svih uzoraka i ti rezultati su dalje korišteni za sve analize prikazane u Poglavlju 4.

Na slici 3.17 je predstavljena ovisnost ukupnog izmjenjenog toplinskog kapaciteta ( $C_p$ ), proračunatog toplinskog kapaciteta nosača ( $C_{p1}$ ), toplinskog kapaciteta Appiezon masti ( $C_{p2}$ ) i toplinskog kapaciteta uzorka  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$   $C_{p3}$  o ( $T$ ) u temperaturnom opsegu od 2 K do sobne temperature. Masa Appiezon masti za ovo mjerenje je bila 0,2 mg.



Slika 3.17: Izmjereni ukupni toplinski kapacitet ( $C_p$ ), proračunati toplinski kapacitet nosača ( $C_{p1}$ ), Appiezon masti ( $C_{p2}$ ) i uzorka  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$   $C_{p3}$ .

Procentualni doprinosi  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$  i  $C_{p3}$  u  $C_p$  za uzorak  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$  na različitim temperaturama su dani u tablici 3.2. Iz ovih vrijednosti je vrlo jasna važnost točnog i preciznog određivanja  $C_{p1}$  i  $C_{p2}$ .

Tablica 3.2: Procentuanli udjeli  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$  i  $C_{p3}$  u  $C_p$  za uzorak  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ .

$T(\text{K})$	$C_{p1}(\%)$	$C_{p2}(\%)$	$C_{p3}(\%)$	$C_p(\%)$
1,88	5,62	1,96	92,42	100
2,99	7,84	4,69	87,47	100
50,26	15,74	2,75	81,51	100
102,05	29,51	2,15	68,34	100
145,91	41,47	2,03	56,50	100
207,72	52,44	1,98	45,58	100
295,21	59,04	2,91	38,04	100

## Poglavlje 4

# REZULTATI

### 4.1 Sustav NiZr

Uzorak je proizveden melt-spinning tehnikom u Laboratoriju za fiziku metala na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu. Proces proizvodnje je započeo preciznim vaganjem početnih materijala visoke čistoće Ni (99,995 %) i Zr (99,85 %) u željenom omjeru koji su se zatim u argonskoj lučnoj peći, u atmosferi argona čistoće 99,9999 %, istalili i formirali homogenu slitinu tzv. master alloy u obliku dvije kuglice ukupne mase 0,5 g. Kao što je i bilo prikazano na slici 3.3, koristeći kvarcnu epruvetu s otvorom promjera  $a$ , dobijena slitina je postavljena u zavojnicu koja je spojena na visokofrekventni generator snage 4 kW. Slitina se talila u kvarcnoj epruveti indukcionim grijanjem i tlakom argona  $p$  izbacila na bakarni kotač koji je rotirao brzinom  $v$ . Kao rezultat je nastala traka dužine oko 1,5 m. Parametri proizvodnje uzoraka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  su prikazani u tablici 4.1.

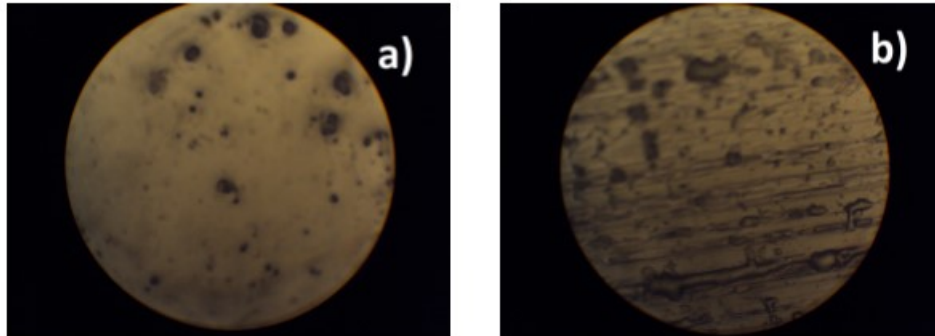
U tablici 4.1 su također dane i dimenzije uzorka. Debljina je izmjerena univerzalnom mašinom za precizno mjerenje duljina, ULM 01-600C, s digitalnim očitanjem, a širina na univerzalnom dvokoordinatnom mjernom mikroskopu ZKM01-250C. Očitanje je digitalno, s točnošću očitavanja  $0,1 \mu\text{m}$ .

Tablica 4.1: Parametri proizvodnje i dimenzije uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Parametri	$\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$
$v$ (m/s)	30
$p$ (bar)	0,5
$d$ (mm)	2
$a$ (mm)	0,5
širina (mm)	$0,84 \pm 0,1$
debljina ( $\mu\text{m}$ )	$38,3 \pm 0,1$

#### 4.1.1 Metalografska mikroskopija

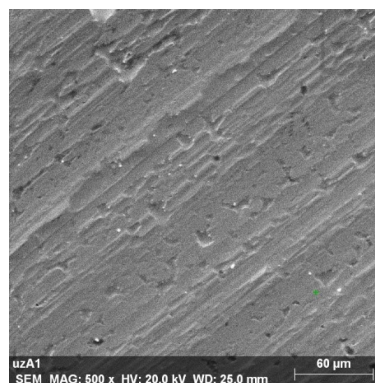
Uzorak je pregledan s obje strane metalografskim mikroskopom MIM 7 s povećanjem 180 puta. Snimke tamne strane, tj. strane uzorka koja je pri formiranju bila u dodiru s kotačem i svijetle strane, tj. strane uzorka koja je u kontaktu s inertnom atmosferom, su prikazane na slici 4.1. Na tamnoj strani uočavaju se brazde nastale uslijed strujanja argona između trake i kotača dok se na svijetloj strani jasno vide udubljena na uzorku.



Slika 4.1: Slike uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  dobivene metalografskim mikroskopom a) vanjska, svijetla strana, b) tamna strana, koja je bila u kontaktu s kotačem.

#### 4.1.2 SEM i EDX analiza

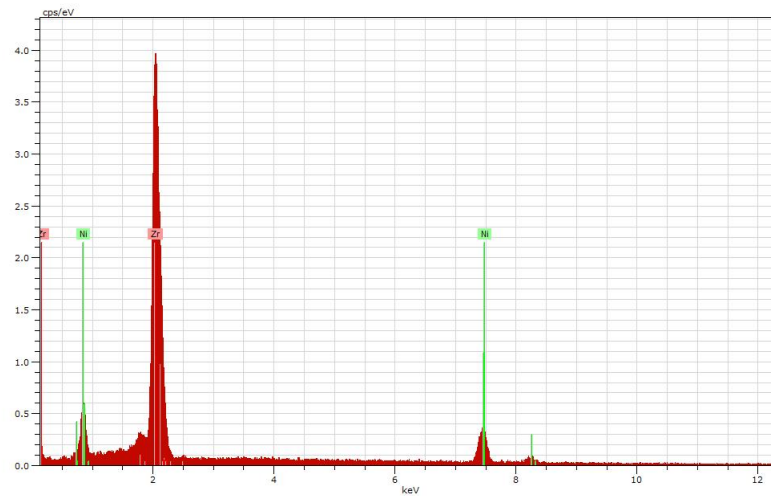
SEM analiza je izvršena u Laboratoriju za fiziku i strukturalna istraživanja na Metalurškom fakultetu u Sisku. Uzorci su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom proizvođača TESCAN VEGA koji je opremljen BRUKER uređajem za EDX analizu. SEM snimke su načinjene uz povećanje od 500 puta i radni napon od 20 kV. Slika 4.2 prikazuje SEM snimak tamne strane uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . Uočava se sličnost sa snimkama napravljenim pomoću metalografskog mikroskopa.



Slika 4.2: Tamna strana uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

EDX analiza je omogućila provjeru kemijskog sastava uzoraka. Napravljeni su tri mjerenja i rezultati su prikazani u tablici 4.2 uzimajući u obzir i ograničenje točnosti EDX analize za Ni i

Zr. Primjer EDX spektra na osnovu kojeg je određen kemijski sastav uzorka je prikazan na slici 4.3.

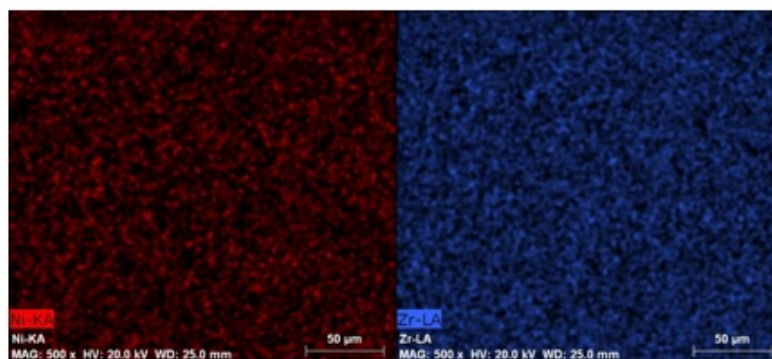


Slika 4.3: Primjer EDX spektra za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Tablica 4.2: Kemijski sastav uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Ni (at. %)	Zr (at. %)
22,80	77,20
22,19	77,81
23,10	76,90

Raspodjela Ni i Zr u oba uzorka, prikazana na slici 4.4.

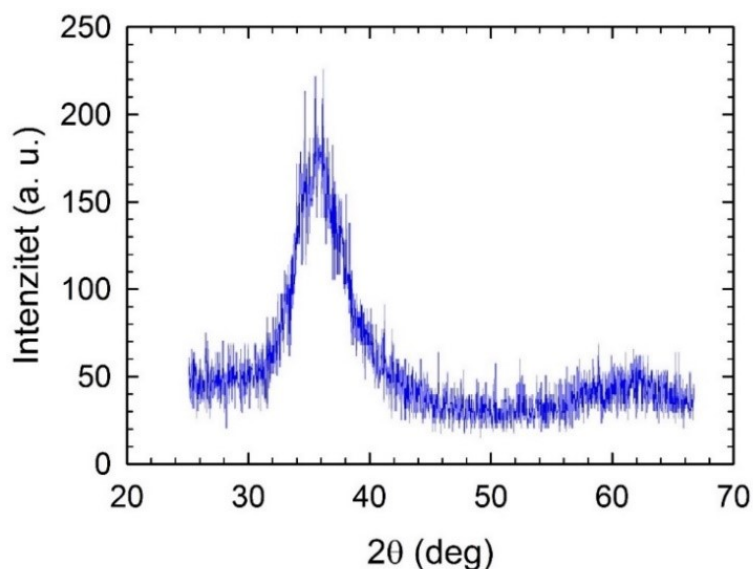


Slika 4.4: Raspodjela Ni i Zr u uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

### 4.1.3 XRD analiza

Preliminarna XRD analiza je napravljena na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Difraktogrami uzoraka su snimljeni na rendgenskom uređaju Philips PW 1840 pri čemu je korišten programski paket Phillips X Pert Data Collector. Pripremljeni uzorak koji se sastojao od nekoliko trakica je zalijepljen pomoću glicerina na nosač

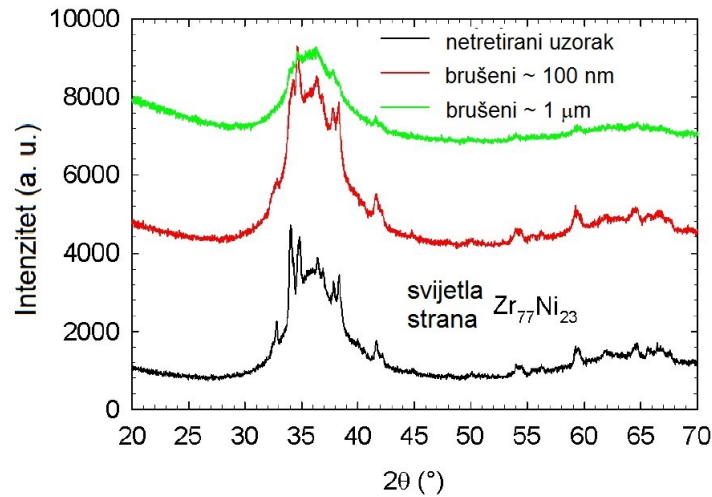
uzorka tako da prekriva površinu od približno  $0,5 \text{ cm}^2$ . Izvor zračenja bila je rendgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa od  $0,154056 \text{ nm}$  i  $0,154439 \text{ nm}$ . Radni napon cijevi iznosio je  $40 \text{ kV}$ , a katoda je grijana strujom jakosti  $40 \text{ mA}$ . Maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $80^\circ$ . Difraktogram je prikazan na slici 4.5.



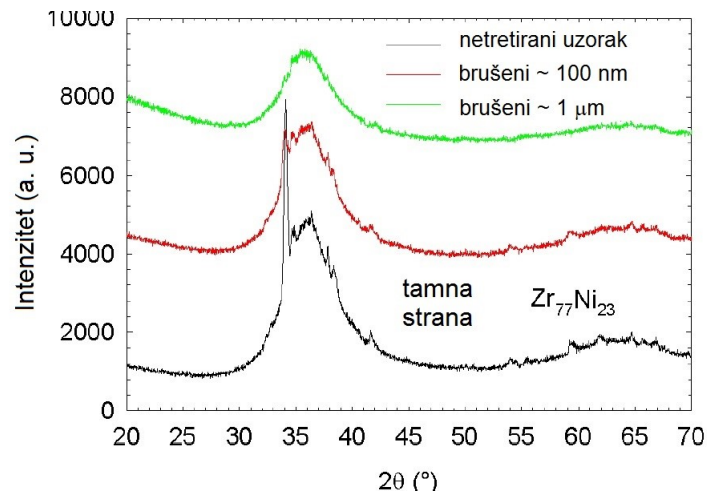
Slika 4.5: Preliminarni XRD spektar uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Da bi se definitivno potvrdila amorfnost uzorka izvršena su i dodatna XRD mjerenja s većom rezolucijom i dužim vremenskim korakom mjerenja (najmanje  $10 \text{ s}$ ). Spektari dobiveni mjerenjem na obje strane sirovog/netretiranog uzorka (slika 4.6 i 4.7-netretirani uzorak), osim širokog amornog vrška, pokazuju i nekoliko uskih linija zbog prisustva malog udjela nanokristalića u amorfnoj matrici, što je zabilježeno i u literaturi [93]. Da bi se ispitaio mogući utjecaj kristalita na mjerenja, u nastavku istraživanja je površina uzorka lagano izbrušena pomoću brusnog papira P1200 čime je uklonjena debljina od najviše  $100 \text{ nm}$ . Ovakav postupak se vrlo često izvodi prije XRD analize metalnih stakala [94]. Spektar pokazuje značajno smanjenje intenziteta uskih linija (slika 4.6 i 4.7-brušeni  $100 \text{ nm}$ ). Daljnjim brušenjem i uklanjanjem  $1 \mu\text{m}$  površine trake, ove linije potpuno nestaju (slika 4.6 i 4.7-brušeni  $1 \mu\text{m}$ ).

Debljina brušenja nakon drugog koraka je procijenjena optičkim metalografskim mikroskopom Metallux 3, čija je preciznost  $2 \mu\text{m}$  te prije i nakon drugog brušenja nije bilo moguće uočiti razliku u debljini. Moguće je procijeniti da je najmanje  $90 \%$  uzorka potpuno amorfno dok se nanokristalići nalaze djelimično u površinskom dijelu uzorka. Kao potvrda amorfnosti uzorka može biti i širina amornog vrška koja je približno ista kao i kod metalnih stakala sustava  $\text{ZrGaCiNi}$  proizvedenih s kotačem brzine  $30 \text{ m/s}$  [95].



Slika 4.6: XRD spektri svijetle strane netretiranog i brušenog uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .



Slika 4.7: XRD spektri tamne strane netretiranog i brušenog uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

#### 4.1.4 Mikrotvrdoća

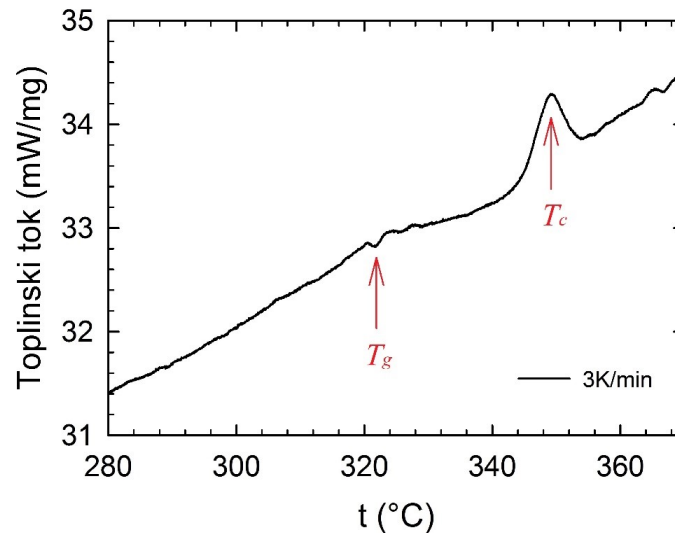
Mjerenja mikrotvrdoće su izvršena pomoću uređaja E. Leitz (Wetzlar, Germany) Miniload II s dijamantnom piramidom vršnog kuta od  $136^\circ$  pri opterećenju od 0,981 N i vremenu utiskivanja 10 s na sobnoj temperaturi [96]. Po pet mjerenja je izvršeno na svijetloj i tamnoj strani uzorka. Rezultati su pokazali da sjajna strana ima veću mikrotvrdoću od tamne strane (tablica 4.3) što se djelomično može objasniti postojanjem brazda s tamne strane koje mogu stvarati poteškoće prilikom utiskivanja piramide i očitavanja njenih dijagonala.

Tablica 4.3: Mikrotvrdoća uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

$\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$	Mikrotvrdoća (GPa)
Svijetla strana	$4,2 \pm 0,29$
Tamna strana	$3,9 \pm 0,25$

#### 4.1.5 DSC analiza

Termička stabilnost i svojstva uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  su ispitana diferencijalnim pretražnim kalorimetrom NETZCH DTA 404 S/3/F u mlazu argona od 150 ml/min. Uzorci mase nekoliko mg su zagrijavani konstantnim brzinama te su zabilježene temperature staklišta i maksimuma kristalizacije za različite brzine grijanja od 0,5 do 50 K/min (tablica 4.4). Termogram za brzinu grijanja od 3 K/min je prikazan na slici 4.8.



Slika 4.8: Termogram uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  za brzinu grijanja od 3 K/min. Registrirane su temperature dva prijelaza: staklišta ( $T_g$ ) i kristalizacija ( $T_c$ ).

Rezultati pokazuju da dolazi do oštre egzotermne reakcije što ukazuje na kristalizaciju u jednom koraku u svim mjerenjima. Kao što je i očekivano, staklišta i temperature kristalizacije rastu s povećanjem brzine zagrijavanja  $h$ .

Tablica 4.4: Temperature staklišta i kristalizacije za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  dobivene pri različitim brzinama grijanja  $h$ .

Brzina zagrijavanja $h$ (K/s)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0,5	309,2	324,5
1	315,7	335,4
3	321,0	349,3
10	328,5	363,9
30	340,9	379,0
50		387,4

Kinetika kristalizacije metalnih stakala se obično opisuje koristeći Johnson-Mehl-Avrami (JMA) fenomenološku teoriju izotermne kinetike [97] u kojoj se udio kristalizacije ( $x$ ) opisuje kao funkcija vremena ( $t$ ). JMA jednadžba može se napisati u obliku:



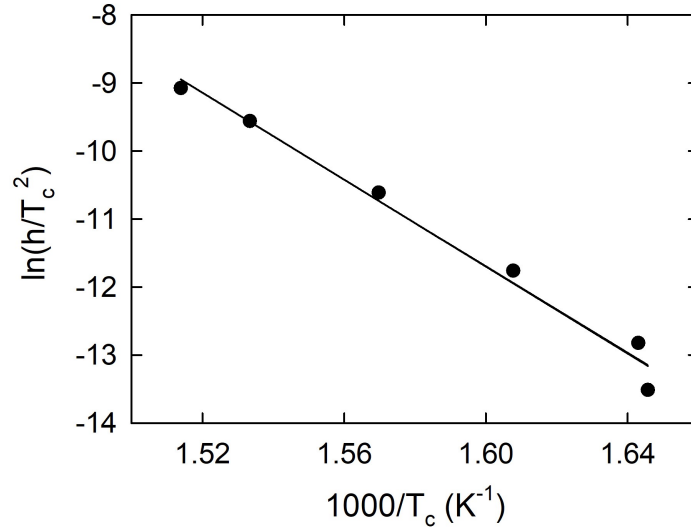
$$x(t) = 1 - e^{-Kt^n}, \quad (4.1)$$

gdje je  $n$  Avramijev eksponent, a  $K$  je konstanta koja je data izrazom:

$$K = K_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T_c}}, \quad (4.2)$$

U izrazu 4.2 veličina  $E_a$  predstavlja energiju aktivacije za cjelokupni proces kristalizacije,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Iako se JMA model odnosi na izotermnu kristalizaciju, iz njega je razvijeno nekoliko različitih modela za izučavanje neizotermne kristalizacije. Kissingerov model [98] pretpostavlja da je brzina reakcije najveća u  $T_c$  i odgovarajuća jednadžba je data izrazom:

$$\ln\left(\frac{h}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln\left(\frac{Ak_B T}{E_a}\right), \quad (4.3)$$

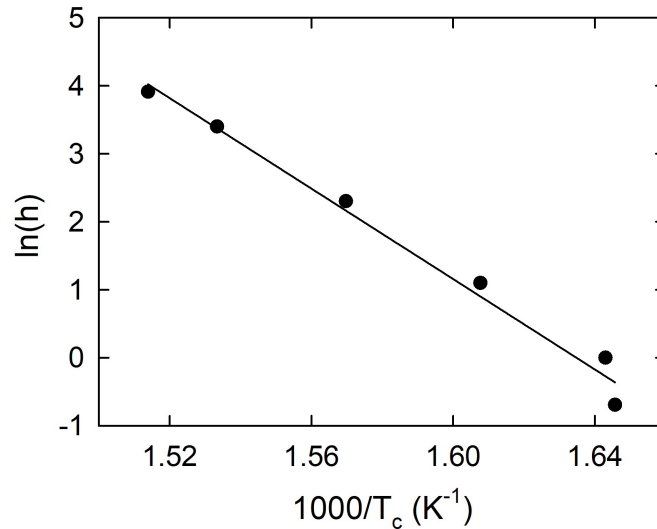


Slika 4.9: Ovisnost  $\ln\left(\frac{h}{T_c^2}\right)$  vs.  $\frac{1000}{T_c}$  za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Iz ovisnosti  $\ln\left(\frac{h}{T_c^2}\right)$  vs.  $\frac{1000}{T_c}$  koja je predstavljena pravcem prikazanim na slici 4.9 izračunata je energija aktivacije  $E_a = 2,75 \pm 0,05$  eV.

Ozawa-Flynn-Wallmodel [99] se može predstaviti jednadžbom:

$$\ln(h) = -1,0516 \frac{E_a}{k_B T_c} + \text{const}, \quad (4.4)$$

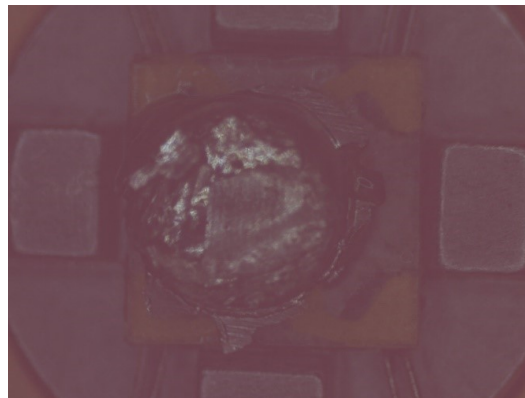


Slika 4.10: Ovisnost  $\ln(h)$  vs.  $\frac{1000}{T_c}$  za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Iz ovisnosti  $\ln(h)$  vs.  $\frac{1000}{T_c}$  koja je predstavljena pravcem prikazanim na slici 4.10 izračunata je energija aktivacije  $E_a = 2,72 \pm 0,05$  eV.

#### 4.1.6 Rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta

$C_p$  je izmjeren koristeći PPMS uređaj na Institutu Neel u Grenoblu, najprije za sirovi, a potom i opušteni uzorak. Uzorak za mjerenje je dio prethodno proizvedene trake  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  prešan u oblik diska mase 15,7 mg i dijametra 2 mm. Tako pripremljen uzorak učvršćen je za nosač pomoću Appiezon masti (slika 4.11). Uzorak je nakon prvog mjerenja opušten korištenjem DSC uređaja.

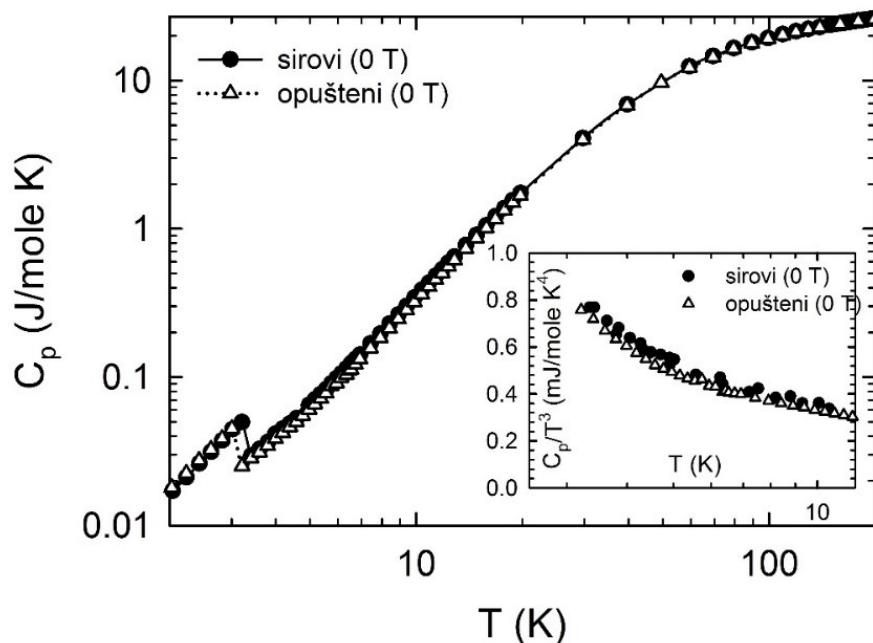


Slika 4.11: Uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  na nosaču pripremljen za PPMS mjerenja.

Bio je zagrijan brzinom od 20 K/min do temperature 305 °C, što je oko 10 K niže od  $T_g$ , gdje je zadržan 10 minuta, nakog čega je uslijedilo hlađenje istom brzinom.

Rezultati  $C_p$  mjerenja za sirovi i opušteni uzorak bez magnetskog polja su prikazani na slici 4.12. Na sobnoj temperaturi vrijednost  $C_p$  za oba mjerenja dostiže Dulong Petit vrijednost, približno 25 J/mol K. Umetak slike 4.12 prikazuje  $C_p$  vs.  $T^3$  ovisnost za sirovi i opušteni uzorak

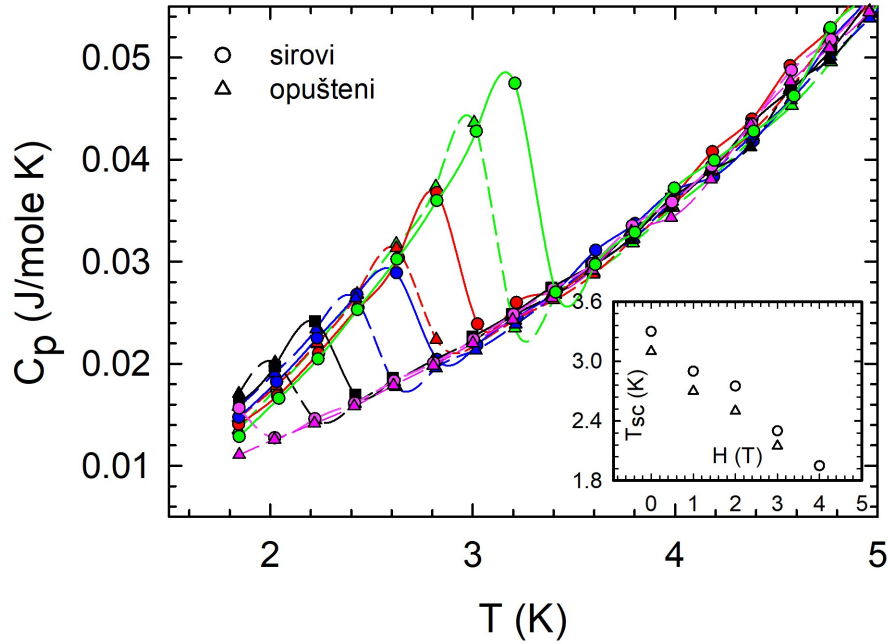
bez magnetskog polja i na njemu se jasno uočava linearni doprinos  $C_p$ -u na temperaturama ispod 4 K.



Slika 4.12:  $C_p$  sirovog i opuštenog uzorka  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . Umetak slike prikazuje ovisnost  $C_p/T^3$  vs.  $T$  za sirovi i opušteni uzorak bez magnetskog polja [100].

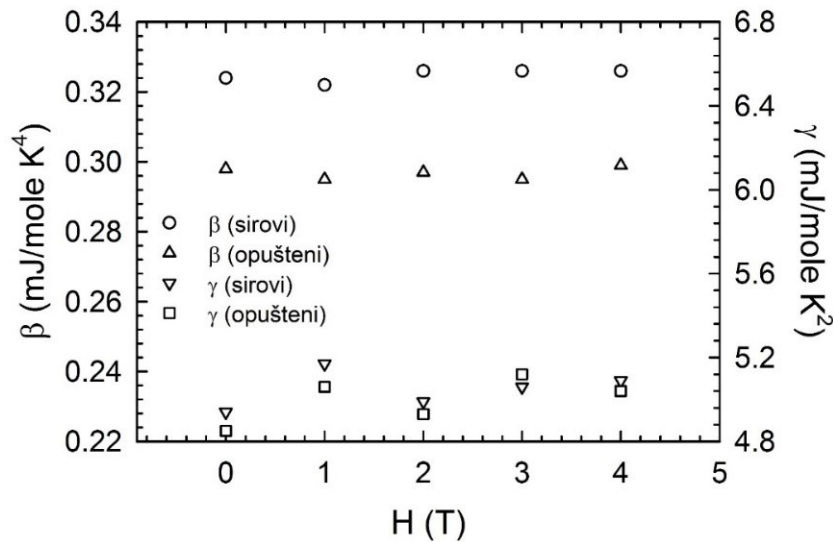
Općenito  $C_p$  mjerenja su veoma osjetljiva na različite čimbenike. Da bi se provjerila reproducibilnost mjerenja, izbjegle greške i dobilo šire temperaturno područje za određivanje  $C_p$  parametara, izvršena su mjerenja i u magnetskim poljima  $H = 0, 1, 2, 4$  i  $3$  T i za sirove i za opuštene uzorke. Znalo se od prije da postoji supravodljivi prijelaz (SC) u ovim slitinama ispod 4 K te se primjenom magnetskog polja snižavala temperatura supravodljivog prijelaza ( $T_{SC}$ ) i tako povećalo temperaturno područje za ocjenu doprinosa  $C_p$ -a. Mjerenja za oba uzorka i sva magnetska polja su prikazana na slici 4.13.

Očekivano, registriran je SC prijelaz za sva mjerenja, osim za opušteni uzorak u polju 4 T, jer je očekivani SC prijelaz za ove uvjete na temperaturi nižoj od najniže ostvarene tijekom izvođenja eksperimenta cca. 1,8 K. Relaksacija uzorka snižava  $C_p$  i  $T_{SC}$ . Temperature supravodljivog prijelaza opadaju s jačinom polja što je prikazano u umetku slike 4.13. Fononski doprinos  $C_p$ -u ostaje nepromjenjen s promjenom magnetskog polja.



Slika 4.13:  $C_p$  u blizini SC prijelaza za različita magnetska polja ( — 0 T, — 1 T, — 2 T, — 3 T, — 4 T). Umetak prikazuje ovisnost  $T_{SC}$  o jačini magnetskog polja [100].

Koristeći uobičajeni grafički prikaz ovisnosti  $C_p/T$  vs.  $T^2$  određuju se niskotemperaturni parametri  $C_p$ -a,  $\beta$  iz nagiba pravca, a  $\gamma$  iz odsjeka pravca na ordinati. Parametri  $\beta$  i  $\gamma$  dobiveni linearnom prilagodbom u temperaturnom intervalu od  $T_{SC}$  do 7 K, prikazani su na slici 4.14, a odgovarajući izvedeni parametri  $\theta_D$  i  $n_F$  dani su u tablici 4.5. Iz rezultata se vidi da se parametar  $\beta$  smanjuje s opuštanjem, dok je parametar  $\gamma$ , odnosno  $n_F$  približno konstantan. Parametri se ne mijenjaju s magnetskim poljem što znači da su mjerenja dobivena ovom eksperimentalnom tehnikom reproducibilna i pouzdana.

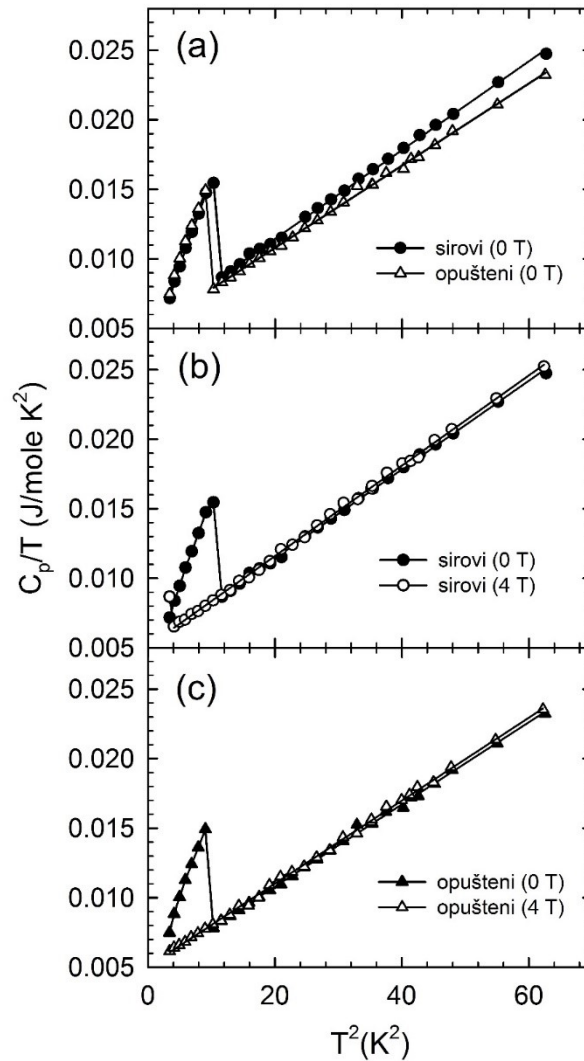


Slika 4.14:  $C_p$  parametri za sirovi i opuštene uzorke za različita magnetska polja [100].

Tablica 4.5: Parametri  $C_p$ -a sirovog i opuštenog uzorka za različita magnetska polja.

Magnetsko polje (T)	Sirovi		Opušteni	
	$\theta_D$ (K)	$n_F$ (eV $^{-1}$ )	$\theta_D$ (K)	$n_F$ (eV $^{-1}$ )
0	180,8	2,15	-	-
0	181,2	2,10	186,7	2,06
1	182,5	2,25	188,2	2,21
2	180,8	2,08	186,9	2,09
3	182,1	2,22	187,9	2,19
4	181,2	2,16	186,5	2,14

Na slici 4.15 je prikazana ovisnost  $C_p/T$  vs.  $T^2$  za sirovi i opušteni uzorak za polja  $H = 0$  i 4 T.



Slika 4.15: Ovisnost  $C_p/T$  vs.  $T^2$  za (a) sirovi i opušteni uzorak bez magnetskog polja, (b) sirovi uzorak za magnetska polja  $H = 0$  i 4 T i (c) opušteni uzorak za magnetska polja  $H = 0$  i 4 T [100].

Kako magnetsko polje snižava temperaturu supravodljivog prijelaza, proširen je temperaturni

opseg za određivanja niskotemperaturnih  $C_p$  parametara. Nijedno mjerenje nije pokazalo devijaciju od linearne ovisnosti  $C_p/T$  vs.  $T^2$  te nije bilo potrebe za uvođenjem dodatnog člana u  $C_p$  s ovisnošću  $T^5$ .

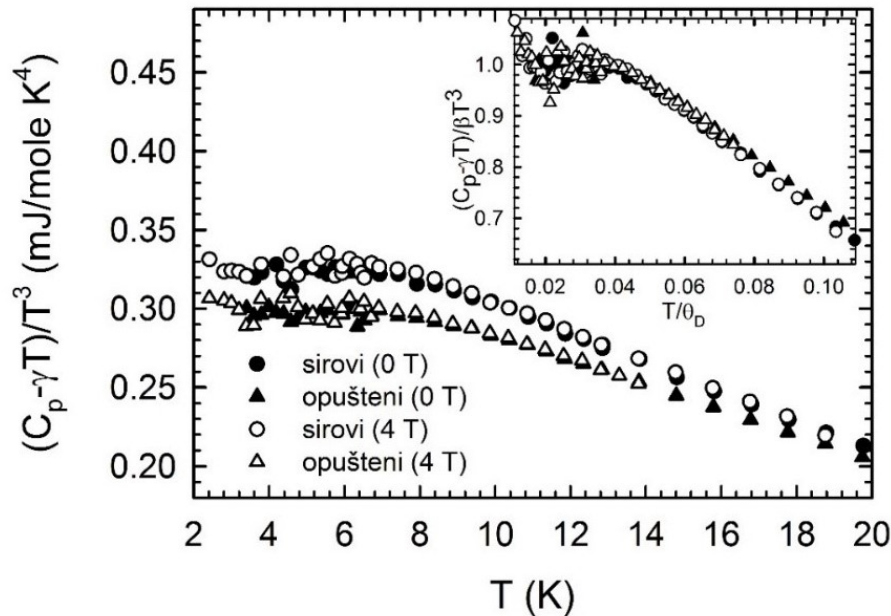
Kako se fononski dio  $C_p$ -a odnosi na dugovalna pobuđenja (elastična svojstva) izvršeno je i longitudinalno mjerenje brzine zvuka ( $v_s$ ) frekvencije 150 kHz na sobnoj temperaturi pomoću pulsne eho tehnike [101] u sirovom i opuštenom uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . Mjerenja su izvršena na Odsjeku za materijale i metalurgiju Sveučilišta Cambridge.

Uzorci su bili dužine oko 100 mm i dobiveni su rezultati brzine od 3049 m/s za sirovi i 3120 m/s za opušteni uzorak. Opuštanje je izvršeno na isti način kao i kod uzoraka korištenih za  $C_p$  mjerenja. Dobiveni rezultati se veoma dobro slažu s poznatim rezultatima za sličnu koncentraciju  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{78}$ .

Koristeći podatak za gustoću uzorka ( $\rho$ ) iz literature [102] i relaciju  $E = v_s^2 \rho$ , dobiven je modul elastičnosti  $E$  od 64 GPa za sirovi, odnosno 67 GPa za opušteni uzorak. Povećanje  $\theta_D$  i  $E$  nakon relaksiranja je proporcionalno, što je i očekivano za izotropna elastična čvrsta tijela.

#### 4.1.6.1 BP u mjerenjima toplinskog kapaciteta?

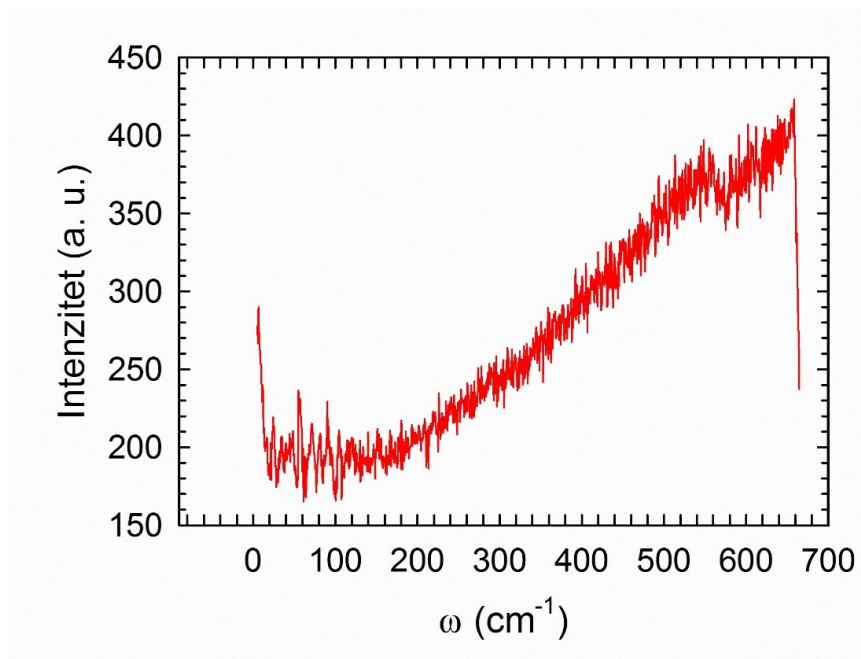
Da bismo došli do konačnog odgovora o postojanju BP-a najprije smo oduzeli elektronski doprinos od ukupnog  $C_p$ -a i rezultat je predstavljen na slici 4.16 kao ovisnost  $(C_p - \gamma T)/T^3$  vs.  $T$ .



Slika 4.16:  $C_p$  nakon oduzimanja elektronskog doprinsa od ukupnog  $C_p$ -a. Umetak slike pokazuje ovisnost  $(C_p - \gamma T)/\beta T^3$  vs.  $T/\theta_D$  [100].

Rezultat ne pokazuje nikakvo znatnije odstupanje od Debyeovog doprinosa do 8 K, dok se dalje uočava samo uobičajna devijacija od  $T^3$  zakona na oko  $\theta_D/20$ . Do sada poznati rezultati pokazuju da relaksacija u metalnim staklima smanjuje i BP i  $\beta$ , ali ne u istom omjeru, te zbog toga BP postaje izraženiji u odnosu na Debyeov doprinos. Stoga umetak slike pokazuje ovisnost  $((C_p - \gamma T)/\beta T^3$  vs.  $T/\theta_D$ , tj. istu razliku kao i glavna slika, ali podjeljenu s Debyeovim doprinosom. U tom prikazu možemo uočiti samo blago izraženu devijaciju na oko  $0,08 \theta_D \sim 15$  K. Predstavljeni rezultati direktno pokazuje da BP ne postoji niti u sirovom niti u opuštenom uzorku, odnosno da je intenzitet BP-a manji od 1 % u odnosu na Debyeov doprinos. Uz to, utjecaj magnetskog polja se ne uočava. Rezultat je neočekivan, naročito jer se BP javlja čak i kod izrazito slabih/fragilnih stakala s intenzitetom većim od 10 % u odnosu na vrijednost  $\beta$ .

Muschler i suradnici su 2011. godine predstavili rezultate Ramanovog raspršenja na metalnom staklu  $\text{Ni}_{67}\text{Zr}_{23}$  gdje su zaključili da postoji BP [87], stoga je ista eksperimentalna tehnika korištena i tijekom izrade ove teze za istraživanje metalnog stakla  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  da bi se eventualno potvrdilo postojanja BP-a u ovom staklu. Mjerenja su izvršena koristeći T64000 Raman spektrometar opremljen s trostrukim monohromatorom koji je omogućio mjerenje niskofrekventnih spektara počevši od  $10 \text{ cm}^{-1}$  pa na više. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 4.17.



Slika 4.17: Ramanov spektar za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

U dobivenom spektru se uočava samo jedna široka luminiscentna traka. BP, ukoliko i postoji, nije moguće vidjeti usljed zasjenjenja od vrlo intenzivne luminiscencije pa čak ni nakon redukcije spektra s Bose-Einsteinovom distribucijom.

#### 4.1.7 Određivanje indeksa fragilnosti

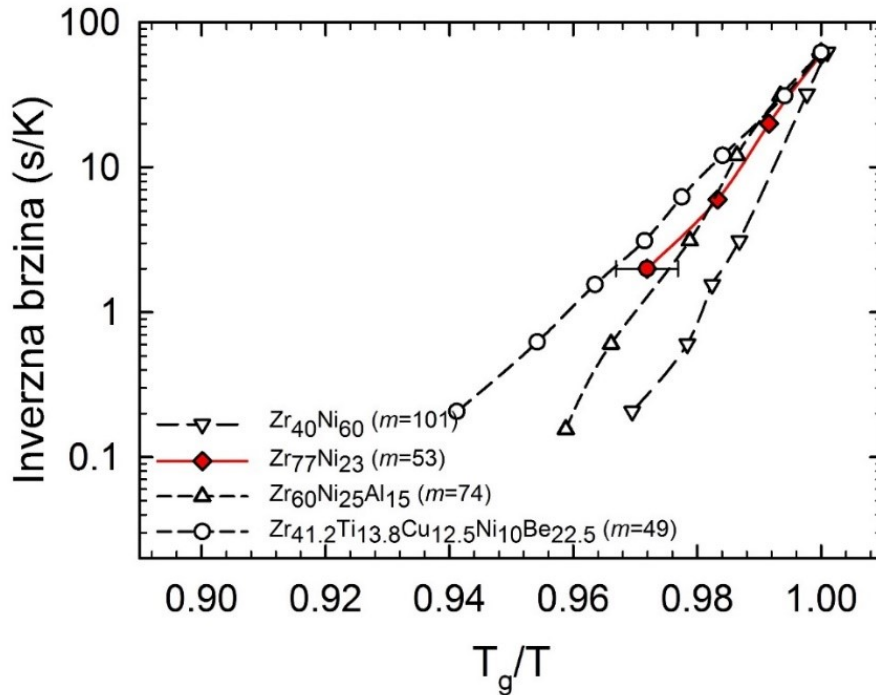
Rezultati mjerenja  $C_p$ -a su nedvojbeno pokazali da BP ne postoji u uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  i prema uobičajnim korelacijama između BP-a, GFA i  $m$ , ovaj uzorak bi trebao imati veliki indeks fragilnosti i veoma nizak GFA. Viskoznost NiZr taljevina još uvijek nije direktno izmjerena u blizini  $T_g$  da bismo pouzdano i direktno izračunali  $m$  [103]. Međutim, moguće je procijeniti  $m$  indirektno iz temperaturno aktivacijske ovisnosti viskoznosti i vrijednosti  $T_g$  i neki od rezultata su dati u tablici 4.6.

Tablica 4.6: Vrijednosti indeksa fragilnosti za neke koncentracije sustava NiZr [103].

$m$	Koncentracija
59	$\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$
64	$\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$
75	$\text{Ni}_{43}\text{Zr}_{57}$

Osim toga, parametar  $m$  je moguće procijeniti i iz ovisnosti brzine grijanja ( $h$ ) i staklišta  $T_g$  dobivenog pomoću DSC mjerenja [86]. Ova metoda daje vrijednost  $m = 90$  za koncentraciju  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  [86]. Ista analiza je izvršena i na uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Staklišta, normalizirana na  $T_g$  dobiven pri brzini grijanja od 1 K/min, su predstavljene na slici 4.18 u ovisnosti o inverznim brzinama grijanja. Na istoj slici su predstavljeni rezultati iz literature za nekoliko različitih uzoraka čiji su parametri fragilnosti poznati.



Slika 4.18: Ovisnost inverznih brzina grijanja o normaliziranim temperaturama staklišta [100]. Svi podaci osim za  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{40}$  su preuzeti iz literature [86].



Aktivacijska energija ( $E$ ) na  $T_g$  je dobivena iz ovisnosti  $\ln h$  vs.  $1/T_g$  i njena vrijednost iznosi 6,2 eV. Parametar  $m$  je izračunat prema relaciji  $m = \frac{E}{2,3RT_g}$ . Dobivena vrijednost je  $m=53$  i prema uobičajnoj klasifikaciji materijala, uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  spada u kategoriju srednje jakih stakala, što pokazuje i sama slika 4.18.

Stakla sa sličnom vrijednošću parametra  $m$  imaju visok GFA te se mogu proizvesti u masivnom obliku. Međutim,  $T_{RG}=0,482$  za sustav  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  sugerira ipak lošiji GFA. Prema formuli koju su predložili Johnson i suradnici [104] najveći promjer za  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  bi bio 0,5 mm, što nije dovoljno za proizvodnju masivnog stakla ovog sastava.

Iz parametra  $m$  i  $T_{RG}$  moguće je procijeniti i najmanju brzinu hlađenja potrebnu za formiranje stakla [105] ove koncentracije i ona iznosi  $10^4$  K/s.

Prethodni rezultati  $C_p$ -a i indeksa fragilnosti su objavljeni u članku [100].

## 4.2 Sustav CuHfTi

Sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 5, 10, \dots, 45$ ) je pripremljen lučnim topljenjem u atmosferi argona te je prethodno i sveobuhvatno karakteriziran [106, 107]. Radi se o sustavu koji može formirati masivna metalna stakla i to za koncentracije  $x = 0, 15, 20, 25$  i  $30$ . Ispitivani uzorci su proizvedeni melt-spinning tehnikom s brzinom kotača od  $20$  m/s u atmosferi helija i to kao trake prosječne debljine  $25 \mu\text{m}$  i širine  $2$  mm [106]. Rendgenskom difrakcijom je potvrđena njihova amorfna struktura [106]. Priprema uzoraka, rendgenska analiza te neka termička i mehanička ispitivanja su izvršena ranije te nisu bila dio ovog doktorskog istraživanja. Također, već su postojala i mjerenja  $C_p$ -a te odgovarajuće analize koje su objavljene, o čemu je detaljnije bilo govora u Potpoglavlju 2.6 [62].

### 4.2.1 Rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta

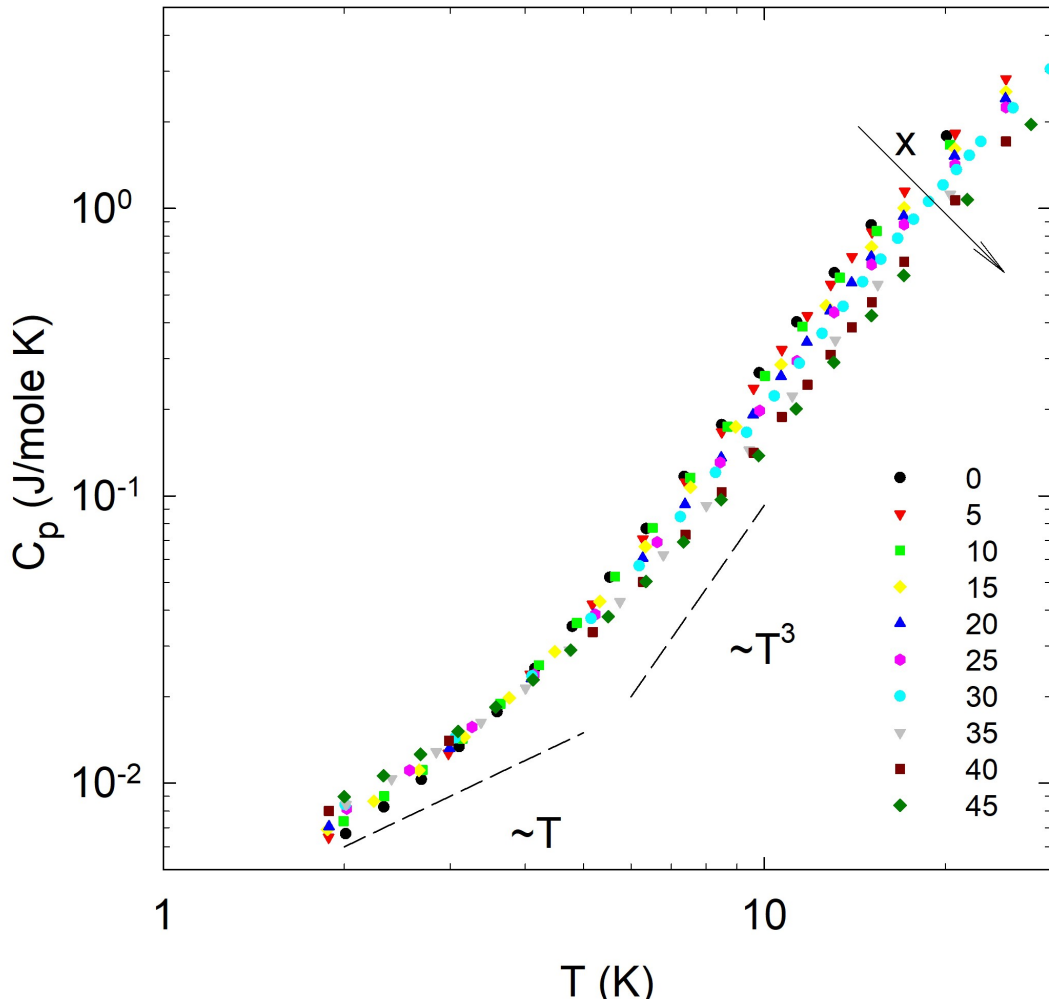
Da bi se provjerila mjerenja te drugačije i detaljnije analizirali rezultati, u ovoj tezi su mjerenja  $C_p$ -a za sve koncentracije ponovno izvršena pomoću PPMS uređaja (Model 6000 od Quantum Design Inc.) u temperaturnom intervalu od  $1,9$  K do sobne temperature. Prije mjerenja uzorci su prešani u tablete dijametara  $2$  mm s masama od  $9$  mg do  $60$  mg. Uzorci su zalijepljeni za nosač pomoću Appiezon masti čija je masa bila manja od  $1$  mg. Molarna masa uzoraka se mijenja od  $56$  do  $115$  g/mol.

U odnosu na već postojeća mjerenja, u ovoj seriji je dodat uzorak s koncentracijom  $x = 30$ , čime je cjelokupna serije potpuno istražena. Molarna masa i masa izmjerenih uzoraka su dane u tablici 4.7.

Tablica 4.7: Masa uzoraka i odgovarajuća molarna masa za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ .

Uzorak x	masa (mg)	M (g/mol)
0	61,1	115,27
5	39,2	108,74
10	8,6	102,21
15	49,0	95,68
20	19,3	89,15
25	21,0	82,62
30	30,0	76,08
35	12,9	69,55
40	29,6	63,02
45	29,6	56,49

$C_p$  je izmjeren na  $25$  do  $30$  temperatura, podjednako udaljenih na logaritamskoj ljestvici. Očekivano,  $C_p$  svih uzoraka raste s temperaturom te dostiže Dulong-Petit vrijednost na sobnoj temperaturi (slika 4.19).



Slika 4.19:  $C_p$  sustava  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  u temperaturnom opsegu od 1,9 K do 25 K. Crtkane linije predstavljaju elektronski ( $T$ ) i fononski ( $T^3$ ) doprinos.

Niskotemperaturni  $C_p$  nemagnetičnih metala se sastoji od doprinosa vodljivih elektrona  $C_{el}$  i atomskih vibracija  $C_{vib}$ :

$$C_p = C_{el} + C_{vib}. \quad (4.5)$$

Analiza dobivenih mjerenja je izvršena koristeći jednadžbu koju su detaljno objasnili i opravdali Remenyi i suradnici [62] analizirajući  $C_p$  ovog sustava:

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5, \quad (4.6)$$

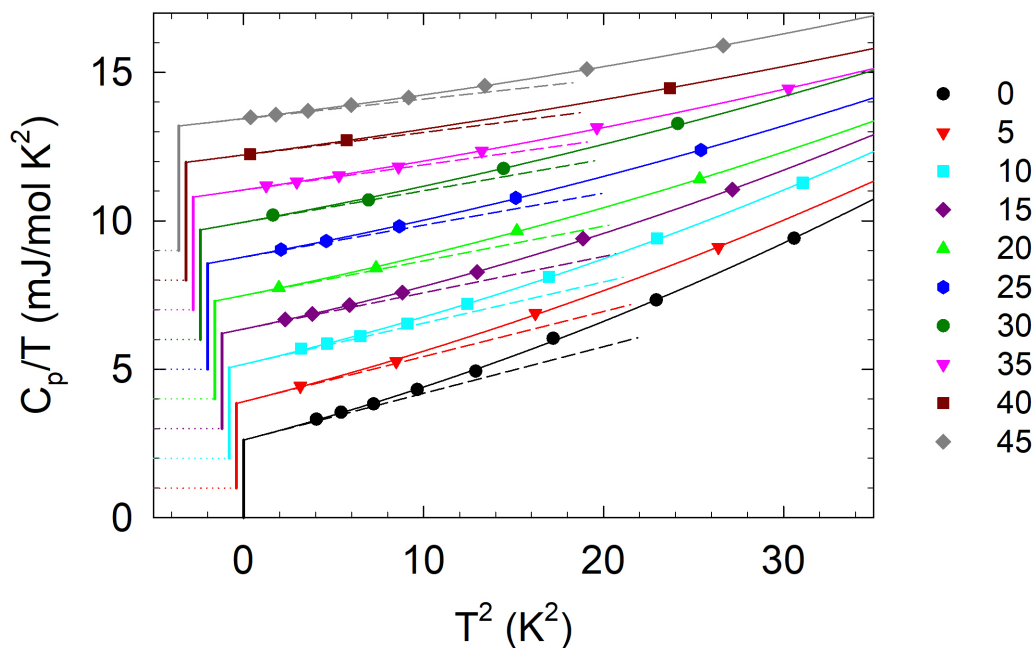
gdje je prvi član elektronski doprinos  $C_p$ -u, drugi član fononski doprinos  $C_p$ -u, a treći član je doprinos modeliran s ovisnošću  $T^5$ . Dodatni član  $\delta T^5$  potrebno je dodati radi bržeg povećanja  $C_p$  na višim temperaturama. Ovaj član može doći od Van Hoveovog singulariteta u disperziji

akustičkih fonona [108], ili od vibracija lokaliziranih defekata [44]. Remenyi i suradnici su pokazali zašto je ovaj član važan za konzistentno niskotemperaturno opisivanje  $C_p$ -a  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  te preciznog određivanja elektronskog i Debyeovog doprinosa [62].

Temperaturna ovisnost  $C_p$ -a se transformira u izraz:

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4. \quad (4.7)$$

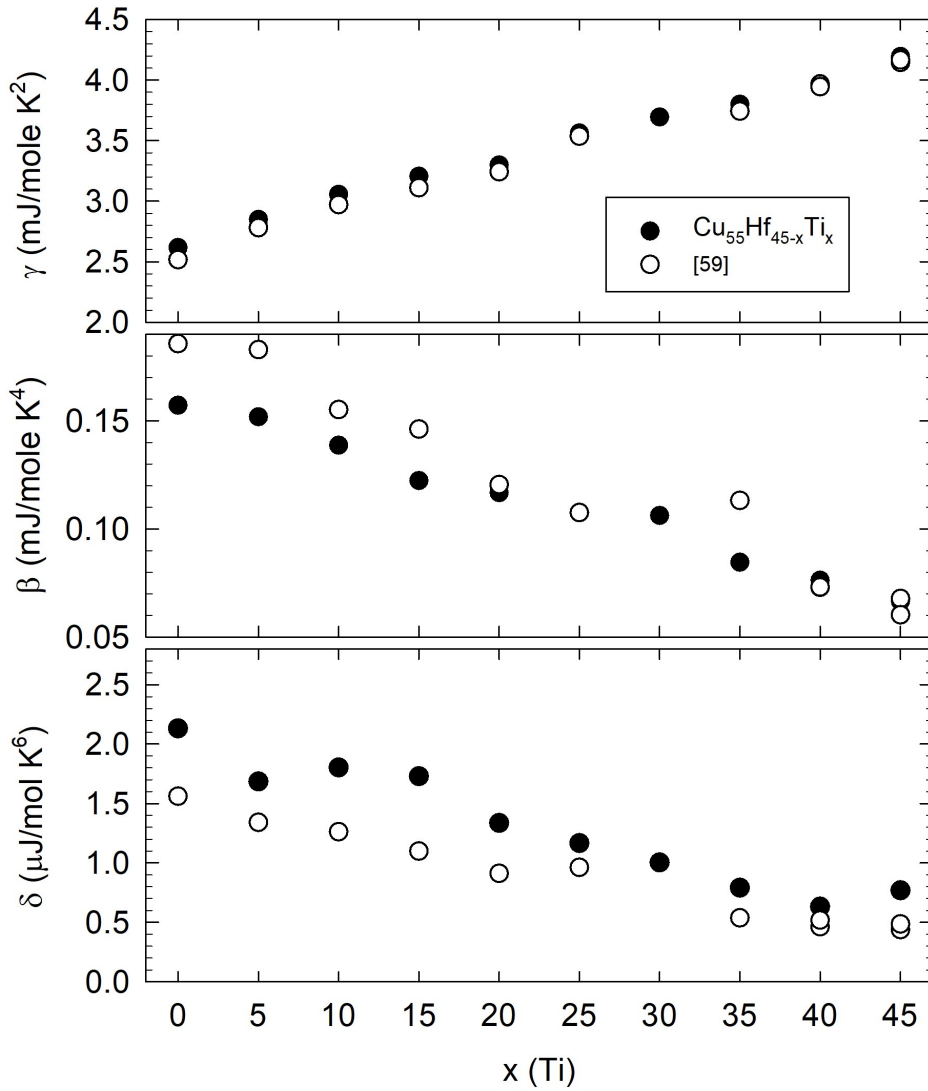
Prilagodba podataka pomoću jednadžbe 4.7 je prikazana na slici 4.20 punom linijom.



Slika 4.20: Niskotemperaturna prilagodba prema  $\gamma + \beta T^2 + \delta T^4$  za  $C_p/T$  sustava  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ .

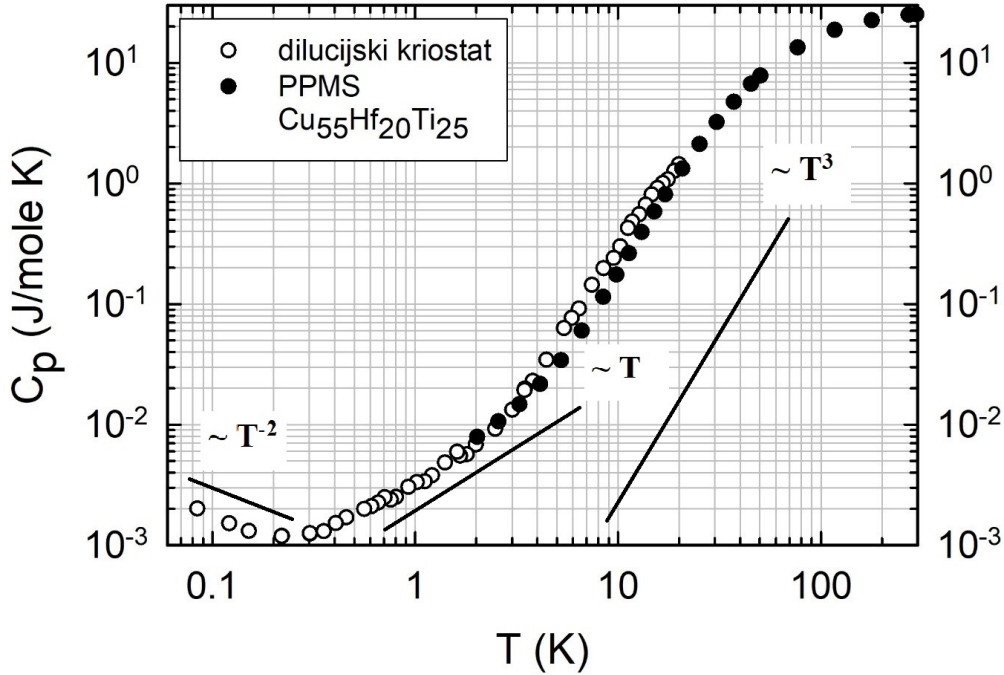
Radi jasnoće slike, podaci za različite koncentracije su pomaknuti horizontalno i vertikalno. Vrijednosti  $\gamma$  su predstavljene tankom vertikalnom linijom, dok su vrijednosti  $\beta$  predstavljene crtkanim linijama kao nagib odgovarajućih krivulja. Prilagodba je izvršena do 6 K.

Parametri prilagodne dobiveni iz jednadžbe 4.7 su dati na slici 4.21. Svi parametri  $\beta$ ,  $\gamma$ , i  $\delta$  se mijenjaju monotono s promjenom koncentracije titana  $x$ .



Slika 4.21: Niskotemperaturni parametri  $C_p$ -a za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ .

Da bi se kontrolirali rezultati mjerenja i provjerilo da li ispod 1 K postoje niskoenergetska pobuđenja (LEE) s kvazilinearnom temperaturnom ovisnošću koja mogu maskirati ili promijeniti procjenu  $\gamma$ -elektronskog doprinosa, osim u PPMS-u, izvršena su i mjerenja u dilucijskom kriostatu, u temperaturnom opsegu od 80 mK do 20 K. Pošto rezultati pokazuju dobro slaganje za procijenjeni parametar  $\gamma$  i nepostojanje dodatnog LEE doprinosa te zbog kompleksnosti i dugotrajnosti pripreme samog mjerenja, ovo je bilo jedino mjerenje u dilucijskom kriostatu. Rezultati su na slici 4.22.



Slika 4.22:  $C_p$  u ovisnosti od temperature za uzorak  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{25}$  dobiven mjerenjem u dilucijskom kriostat i PPMS uređaju. Na slici su prikazane i odgovarajuće temperaturne ovisnosti  $C_p$ -a.

Pošto je mjerenje izvršeno na dovoljno niskim temperaturama, moguće je uočiti tri temperaturna intervala.  $C_p$  na najnižim temperaturama se mijenjao kao  $T^{-2}$ , što odgovara vrlo slabom nuklearnom doprinosu [109], a zatim kao  $T$  što odgovara elektronskom doprinosu i na kraju kao  $T^3$  što odgovara fononskom doprinosi  $C_p$ -u. Ovo je u potpunosti u skladu s teorijskim razmatranjima. Parametar  $\gamma$  procijenjen iz mjerenja u dilucijskom kriostat i dan u tablici 4.8 dobro se slaže s rezultatima dobivenim iz PPMS mjerenja i literature.

Tablica 4.8: Parametar  $\gamma$  za uzorak  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{25}$ .

Izvor	PPMS	Dilucijski kriostat	[59]
$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	3,56	3,01	3,54

#### 4.2.1.1 BP u mjerenjima toplinskog kapaciteta

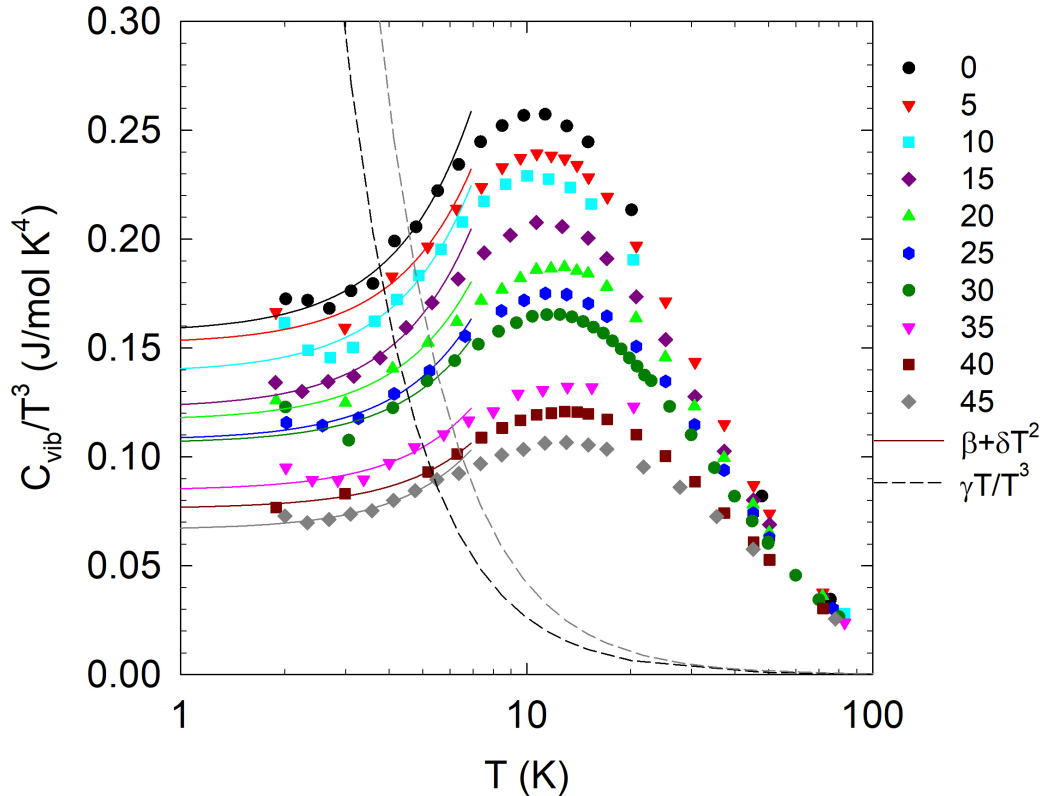
Nakon određivanja parametara  $C_p$ -a, istraživanje je nastavljeno određivanjem BP-a i analizom njegovih svojstava. Kako se BP uočava tek kada se normalizira na Debyeov doprinos, od  $C_p$ -a je oduzet elektronski doprinos  $\gamma T$ , što predstavlja  $C_{vib}$  koji je zatim podijeljen s  $T^3$ , što odgovara Debyevoj temperaturnoj ovisnosti na niskim temperaturama:

$$\frac{C_{vib}}{T^3} = \frac{(C_p - \gamma T)}{T^3}. \quad (4.8)$$

Na slici 4.23 je predstavljena ovisnost  $C_{vib}/T^3$  za sve slitine, zajedno s oduzetim elektronskim doprinosom za dvije granične  $\gamma$  vrijednosti (crtkane linije)  $\gamma T/T^3$  i na najnižim temperaturama ovisnost  $C_{vib}/T^3$  (puna linija) prema jednadžbama 4.5 i 4.6:

$$\frac{C_{vib}}{T^3} = \beta + \delta T^2, \quad (4.9)$$

s  $\beta$  i  $\delta$  vrijednostima dobivenim iz prilagodbe jednadžbe 4.7 (prikazano na slici 4.20).



Slika 4.23: Vibracijski doprinos  $C_p$ -u i usporedba s elektronskim doprinosom za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ .

Slika 4.23 pokazuje da je poslije oduzimanja  $C_{el}/T^3$ , na niskim temperaturama  $C_{vib}$  dobro opisan s  $\beta$  i  $\delta$  članovima u jednadžbi 4.7, bez ikakvih dodatnih doprinosa do 6 K. Ovo je veoma važno jer se u literaturi susreću primjeri kako odabir temperaturnog opsega za prilagodbu može dati netočne parametre i nefizikalne niskotemperaturne doprinose koji se često pojavljuju kao porast  $C_{vib}/T^3$  na najnižim temperaturama. Prilikom prilagodbe u temperaturnom opsegu do 6 K takav porast se ne javlja.  $C_{vib}/T^3$  na slici 4.23 pokazuje maksimum oko 10 K za sve koncentracije. Pozicija ovog maksimuma se pomiče ka višim temperaturama s povećanjem  $x$ , dok se amplituda smanjuje. Da bi se kvantificirala ova promjena potrebno je procijeniti poziciju maksimuma BP-a ( $T_{BP}$ ), ili direktno iz podataka odrediti maksimum vrijednosti ili iz parabolične prilagodbe  $C_{vib}/T^3$  vs  $\log(T)$ . Procijenjena amplituda maksimuma BP-a se dalje razdvaja od

Debyeovog doprinosa, koji je konstantan i jednak  $\beta$  ovom temperaturnom opsegu:

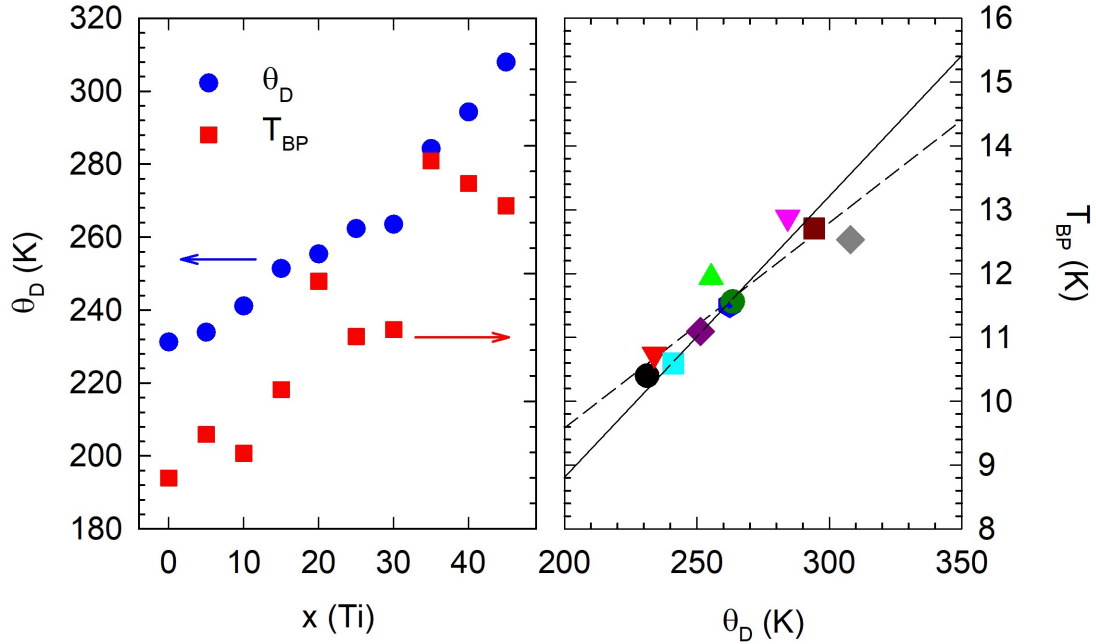
$$\frac{C_{BP}}{T^3} = \frac{C_{vib}}{T^3} - \beta. \quad (4.10)$$

Parametri  $\theta_D$  (K) i  $T_{BP}$  za cijeli sustav su dani u tablici 4.9.

Tablica 4.9:  $\theta_D$  (K) i  $T_{BP}$  za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ .

$x$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$\theta_D$ (K)	233,9	233,9	241,1	251,4	255,4	262,3	263,5	284,3	294,3	308,0
$T_{BP}$ (K)	11,3	10,7	10,0	10,7	12,9	11,3	12,5	13,1	12,9	13,0

Na slici 4.24 je data grafička usporedba energetska skala za BP-ov i Debyeov doprinos, koji su predstavljeni s temperaturama  $T_{BP}$  odnosno  $\theta_D$ .



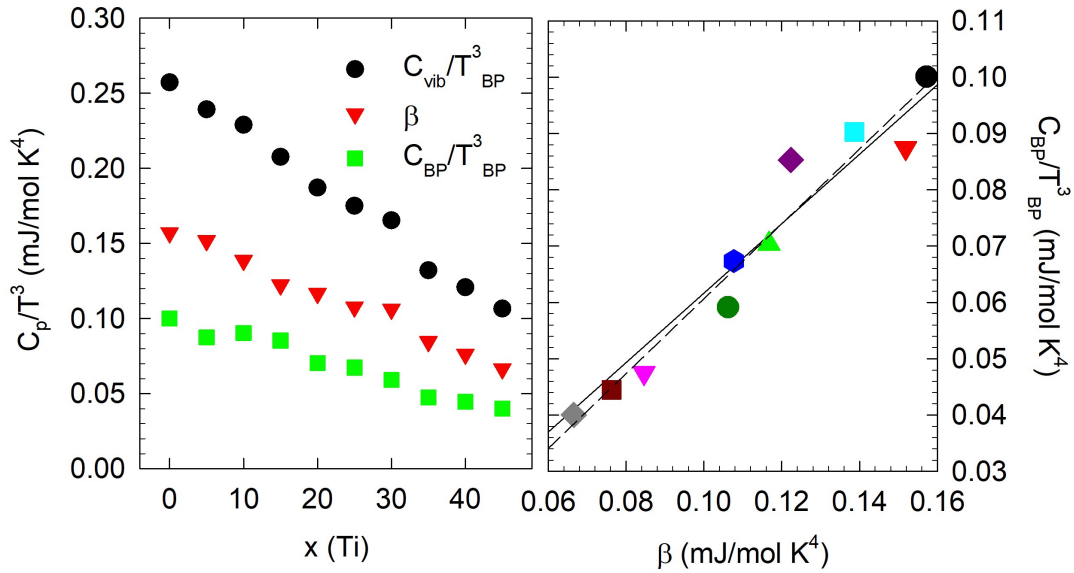
Slika 4.24: Lijevo: ovisnost položaja maksimuma BP-a ( $T_{BP}$ ) i Debyeve temperature ( $\theta_D$ ) o koncentraciji titana ( $x$ ). Desno: skaliranje položaja maksimuma BP-a ( $T_{BP}$ ) i Debyeve temperature ( $\theta_D$ ).

Dok se  $\theta_D$  povećava monotono s  $x$  na slici 4.24 lijevo,  $T_{BP}$  slijedi slično ponašanje uz veće raspršenje. Ove dvije temperature su uglavnom srazmjerne, što je predstavljeno punom linijom na slici 4.24 desno.

Skaliranje  $T_{BP}$  s  $\theta_D$  je već poznato za neka stakla, osim što su koeficijenti proporcionalnosti različiti [110].

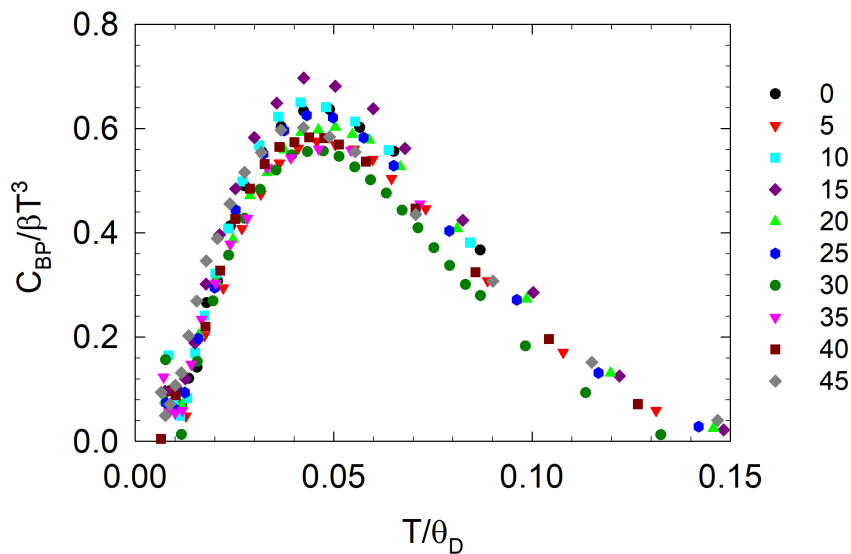


Na slici 4.25 je usporedba amplitude BP-a i Debyeovog doprinosa. Sve tri amplitude,  $C_{vib}/T^3$  na  $T_{BP}$ ,  $\beta$  i  $C_{BP}/T^3$ , se smanjuju s  $x$  (slici 4.25 lijevo). Na slici 4.25 desno je prikazano da su  $\beta$  i  $C_{BP}/T^3$  proporcionalni (puna linija) unutar eksperimentalne greške za najbolju prilagodbu polinoma prvog stupnja (crtkana linija).



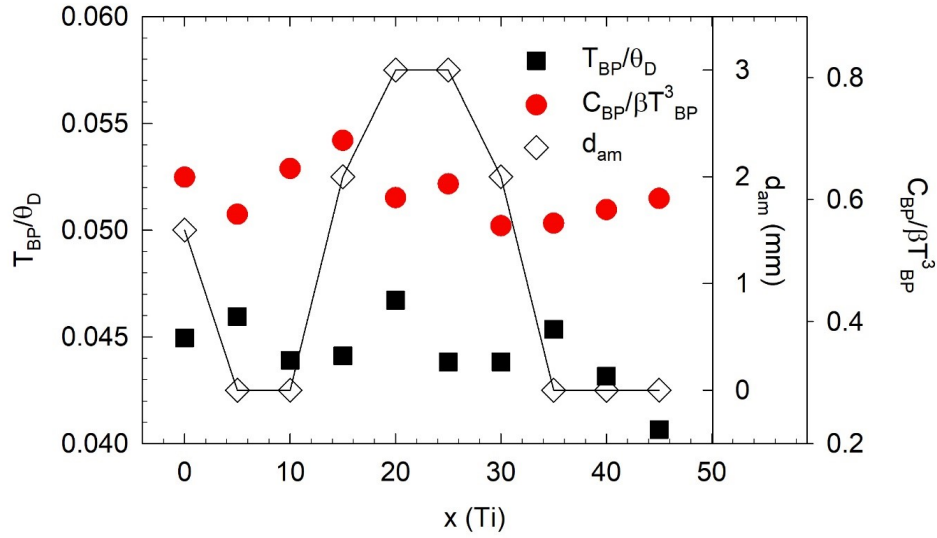
Slika 4.25: Lijevo: ovisnosti  $C_{vib}/T_{BP}^3$ ,  $\beta$  i  $C_{BP}/T_{BP}^3$  o udjelu titana  $x$ . Desno: ovisnost  $C_{BP}/T_{BP}^3$  o  $\beta$ .

Na slici 4.26 su prikazani samo podatci za BP skalirani prema Debyeovom doprinosu kao funkcija temperature skalirane prema Debyeovoj temperaturi. Sve krivulje imaju sličan oblik sugerirajući da se temperaturna ovisnost može opisati jednom glavnom krivuljom.



Slika 4.26:  $C_{BP}/T^3$  kao funkcija  $T/\theta_D$ .

Poznato je da je GFA sustava  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  najveći za  $x=20-25$  [106]. GFA, određen kao maksimum debljine amornog štapa dijametra  $d_{am}$ , prikazan je na slici 4.27. Samo koncentracije  $x$  između 15 i 30 imaju ovaj dijametar veći od 1 mm, što se inače smatra granicom masivnih metalnih stakala. Koristeći pravila proporcionalnosti, na slici 4.27 je prikazan odnos  $T_{BP}/\theta_D$  i  $C_{BP}/\beta T^3$ .



Slika 4.27:  $C_{BP}/\beta T^3$  i  $T_{BP}/\theta_D$  za različite koncentracije u poređenju sa GFA sustava  $\text{CuHfTi}$  određenog kao maksimum debljine amornih šipki  $d_{am}$ .

Na slici 4.27 se vidi da su prikazani omjeri  $T_{BP}/\theta_D$  i  $C_{BP}/\beta T^3$  približno konstantni i posebno važno, ne pokazuju nikakve devijacije u području  $x$  za visoke GFA.

Prethodni rezultati su u pripremi za publiciranje [111].

## Poglavlje 5

# DISKUSIJA

Kako je i planirano na početku ovog istraživanja, izvršena su sveobuhvatna mjerenja  $C_p$ -a u NiZr i CuHfTi sustavima i DSC analiza NiZr sustava koja su dala mnoštvo rezultata što je i predstavljeno detaljno u Poglavlju 4. Ovi rezultati su omogućili istraživanje korelacije između BP-a, GFA i fragilnosti u metalnim staklima, što je i bila glavna motivacija ovog rada. U nastavku će se diskutirati rezultati za oba sustava s naglaskom na nove doprinose u ovom polju i poređenje s već postojećim rezultatima iz literature.

### 5.1 NiZr

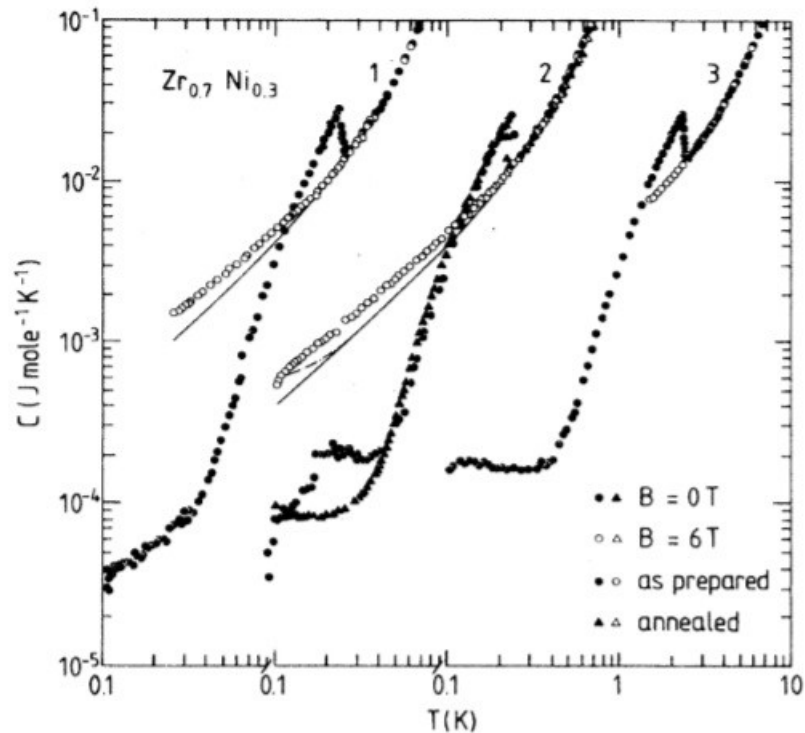
Da bi se mogli ocijeniti dobiveni rezultati za uzorak Ni<sub>23</sub>Zr<sub>77</sub>, u nastavku će biti prikazani neki rezultati iz literature za slične koncentracije sustava NiZr.

Ravex i suradnici su 1981. godine objavili mjerenja  $C_p$ -a u temperaturnom opsegu od 50 mK do 5 K za uzorak Ni<sub>24</sub>Zr<sub>76</sub> u obliku tankog filma (slika 2.18 prikazana u Potpoglavlju 2.5) [58]. Odgovarajući  $C_p$  parametri i temperature  $T_{SC}$  su prikazani u tablici 5.1.

Tablica 5.1:  $C_p$  parametri za sustav NiZr.

Uzorak	$T_{SC}$ (K)	$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	$\theta_D$ (K)	vrsta
Ni <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	2,40	4,00	203	mehaničko legiranje [84]
Ni <sub>24</sub> Zr <sub>76</sub> sirovi	3,15	8,15	161	tanki film [58]
Ni <sub>24</sub> Zr <sub>76</sub> opušteni	3,00	6,30	184	tanki film [58]
Ni <sub>23</sub> Zr <sub>77</sub>	3,57	5,41	192	[85]
Ni <sub>23</sub> Zr <sub>77</sub> sirovi, $B=0$ T	3,35	4,9	181,2	doktorski rad
Ni <sub>23</sub> Zr <sub>77</sub> opušteni, $B=0$ T	3,1	4,8	186,7	doktorski rad

Kao drugi primjer iz literature su  $C_p$  mjerenja koja su objavili Surgers i Lohneysen 1989. godine [84]. Oni su mjerili  $C_p$ -a u temperaturnom opsegu od 0,1 K do 10 K za uzorak Ni<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> proizveden mehaničkim legiranjem (slika 5.1). Parametri su dani u tablici 5.1.



Slika 5.1: Ovisnost  $C_p$ -a o temperaturi u dva magnetska polja za sirovi i opušteni uzorak  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$  proizveden mehaničkim legiranjem [84].

Imre Bakonyi je 1995. godine skupio sva do tad poznata mjerenja  $C_p$ -a metalnih stakala (Ti, Zr, Hf)-(Ni, Cu) i predložio odgovarajuće relacije iz kojih je moguće izračunati/procijeniti parametre  $\gamma$ ,  $T_{SC}$  i  $\theta_D$  za sustav NiZr [85]. Rezultati za koncentraciju  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  su dani u tablici 5.1.

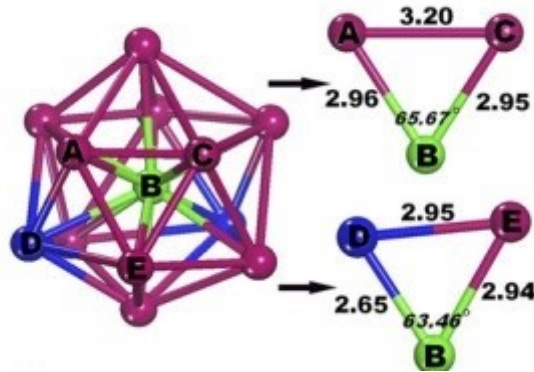
Općenito, postignuto je dobro slaganje s rezultatima za uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ .

Međutim, prethodno navedena istraživanja nisu obuhvatala temperaturno područje iz kojeg bi se mogao odrediti BP i zbog toga je, kao potpuno novi doprinos u istraživanju sustava NiZr u ovoj disertaciji na uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  izvršeno mjerenje  $C_p$ -a u širokom temperaturnom opsegu na osnovu kojih je evidentno da se BP ne registrira u  $C_p$ . Osim toga, indirektno je pokazano da je ispitivani uzorak  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  srednje fragilnosti. U odnosu na niski GFA, ovi rezultati zahtijevaju dodatna objašnjenja, jer se ne uklapaju u do sada uspostavljena pravila o međusobnoj vezi BP i GFA.

Jedno od pitanje koje se nameće iz prethodnih rezultata je i zašto postoji razlika između stakala sustava NiZr i CuZr. Nikl i bakar su susjedni elementi u periodnom sistemu, sa sličnim radijusom i oba kristaliziraju u FCC strukturu. Međutim, za razliku od NiZr, CuZr je jedan od rijetkih binarnih sustava koji može formirati masivna metalna stakla. Oba sustava imaju slične vrijednosti indeksa  $m$ , ali CuZr stakla pokazuju izražen BP, o čemu je bilo detaljnije govora u

drugom poglavlju. Objašnjenja ovih sličnosti i razlika zahtjevaju mikroskopski pristup.

Niski GFA i srednju vrijednost  $m$  u ovom uzorku pokušat ćemo objasniti razmatrajući zasebno kinetički i termodinamički doprinos GFA.

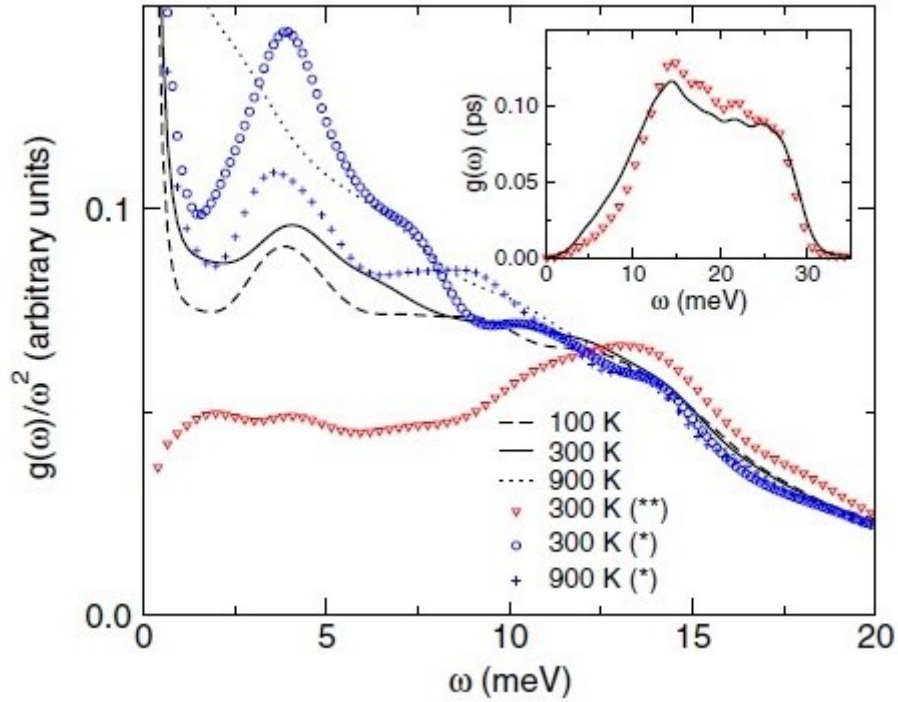


Slika 5.2: Primjer ikosaedara [112].

Uređenje kratkog doseg u metalnim staklima može biti predstavljeno ikosaedarskim klasterima (slika 5.2 [112]). Strukturna ispitivanja ovih sustava su pokazala manji udio tih klastera u NiZr sustavu u odnosu na CuZr sustav [113, 114, 115], zbog jakih veza između nikla i cirkonija [113, 114, 116]. Jako kemijsko vezivanje nikla i cirkonija uzrokuje povećanje viskoznosti, odnosno smanjenje indeksa fragilnosti  $m$ . S druge strane, ono pospješuje kristalizaciju, odnosno smanjuje  $T_{RG}$ . Sve ovo može rezultirati smanjenjem GFA bez obzira na srednju vrijednost fragilnosti, što je u skladu s rezultatima za uzorak  $Ni_{23}Zr_{77}$ .

Odsustvo BP-a je iznenađujuće i nije uobičajno niti za vrlo slaba stakla. Različiti rezultati dobiveni simulacijama metodom molekularne dinamike su pokazali prisustvo BP-a, odnosno viška VDOS [117]. Jedan od primjera iz literature je prikazan na slici 5.3 [118].

Međutim, ove rezultate treba interpretirati oprezno i uzeti u obzir da su vibracijski doprinosi BP-u kvazi-lokalizirani u područjima smanjene gustoće [119, 120, 121] koje karakteriziraju neuređeni klasteri sa slobodnim volumenom u međuatomskim šupljinama. Slobodni volumen se može definirati kao višak atomskog volumena u odnosu na idealnu strukturu koja je definirana modelom gusto pakovanih sfera. Postojanje slobodnog volumena je i eksperimentalno potvrđeno pozitronskom anihilacijom [122]. Iz literature je poznato da slobodni volumen ovisi o povijesti uzorka i da se smanjuje s opuštanjem [123] i nižom brzinom hlađenja prilikom proizvodnje [124], što je sukladno povećanju gustoće opuštanjem [125] ili manjom brzinom hlađenja [126]. Potpuni nestanak slobodnog prostora je registriran uz pomoć zasićenja vremena relaksacije nakon sukcesivnog opuštanja pri čemu je gustoća ostala konstantna [126]. Također je poznato da i opuštanje [127, 45, 46, 128] i niže brzine hlađenja [127, 46] smanjuju intenzitet BP-a kod  $C_p$ -a ili ga mogu potpuno ukloniti [45].



Slika 5.3: Ovisnost  $g(\omega)/\omega^2$  dobivena simulacijom za različite atome nikla. BP se uočava na frekvencijama oko 4 meV. Umetak slike prikazuje  $g(\omega)$  za nikl na temperaturi oko 300 K. Puna linija se odnosi usrednjenje u odnosu na sve atome nikla, dok se crveni trougli odnose samo na atome nikla s konstantnim koordinacionim brojem [118].

Sve prethodno izneseno može dati odgovor zašto BP ne postoji u ispitivanom uzorku  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$ . Ukoliko se uzme u obzir da je procijenjena brzina hlađenja (osam redova veličine niža od vrijednosti korištenih kod simulacija pri kojima je registriran BP) prilikom proizvodnje ovog uzorka bila nešto niža od uobičajnih vrijednosti za ovu tehniku, može se zaključiti da je to moglo dovesti do nestanka slobodnog volumena, a time i BP.

## 5.2 CuHfTi

Rezultati mjerenja  $C_p$ -a za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 5, 10, \dots, 45$ ) su pokazali slaganje s prethodnim već objavljenim mjerenjima [62], ali su ostvareni i novi doprinosi u istraživanju ovog sustava.

Uočeno monotono ponašanje niskotemperaturnih  $C_p$  parametara je bilo i očekivano. Inače, svojstva binarnih amorfni slitina bakra s elementima iz četvrte grupe ranije prijelaznih metala (titan, cirkonij, hafnij) se ponašaju kao idealni čvrsti rastvori u cijelom opsegu formiranja stakla [129] te izgleda da se takvo ponašanje nastavlja i kod ternarnih slitina kao uostalom i u dosadašnjim rezultatima [62].

Nakon određivanja parametara  $C_p$ -a, pažnja je bila usmjerena ka istraživanju BP-a u ovom sustavu, posebno zbog moguće veze sa GFA. Kako je detaljno i objašnjeno u Poglavlju 2, postoji više modela BP-a koji ga pripisuju lokaliziranim vibracijama, vibracijama strukture srednjeg dosega, lokaliziranim defektima, hibridizaciji s lokalnim vibracijama itd, odnosno nekoj vrsti neuređenosti [42, 43, 44, 45, 46, 49]. Iako ovi modeli izgledaju potpuno različito, može se reći da vibracijski doprinosi BP-u uključuju iste atome i međuatomske sile koji inače definiraju i uobičajna vibracijska svojstva kristala. U skladu s tim, energetska razina vibracijskih doprinosa BP-u bi trebala biti povezana ili čak proporcionalna energetskim razinama akustičkih vibracija predstavljenih Debyeovom temperaturom. Određeni modeli opisuju i utjecaj nereda na ove prethodne odnose te postoje proračuni i simulacije koji pokazuju da se BP pomjera ka manjim energijama s povećanjem nereda [54]. S druge strane postoje i modeli koji BP pripisuju Van Hoveovim singularitetima [51, 52, 54, 108], ali se i u ovom slučaju očekuje da nered modificira BP u odnosu na odgovarajući kristal [51, 52, 54].

Eksperimentalni rezultati dostupni u literaturi nisu jednoznačni. Za neke serije strukturno sličnih stakala i pozicija i amplituda BP-a dobro skaliraju s Debyeovom temperaturom odnosno Debyeovim doprinosom [130]. S druge strane, za još veći broj sustava samo pozicija amplitude BP-a skalira grubo s Debyeovom temperaturom [110], dok se omjer amplitude BP-a i Debyeovog doprinosa značajno mijenja. Ovaj omjer neki autori smatraju i mjerom fragilnosti [110, 65], a time indirektno i sposobnošću stakljenja [131, 105]. Ovo je vrlo važno za metalna stakla kod kojih se sposobnost stakljenja može značajno mijenjati s malim promjenama sastava. Ukoliko je BP povezan s neredom, možemo očekivati neku vezu s GFA.

Omjer amplitude BP-a i Debyeovog doprinosa za sustav  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  je između 0,55 i 0,80 (slika 4.26). U usporedbi s rezultatima iz literature [110] moguće je procijeniti da su parametri fragilnosti ovog sustava između  $m=50-70$ , što bi ih klasificiralo u srednje jaka stakla [25]. Fragilnost ovog sustava do sada nije eksperimentalno istražena te nije moguće ocijeniti točnost ove

procjene.

Rezultati prikazani u Poglavlju 3 nedvojbeno pokazuju da BP u sustavu  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  metalnih stakala zadovoljava općenito pravilo skaliranja karakterističnih energija različitih vibracijskih doprinosa u staklima. Amplituda BP-a također skalira s amplitudom Debyeovog doprinosa. Pokazano je također da su  $T_{BP}$  i  $C_{BP}/T^3$  približno proporcionalni s  $\theta_D$ , odnosno  $\beta$ .

Ipak, možda suprotno očekivanjima na početku istraživanja, odnosi  $T_{BP}/\theta_D$  i  $C_{BP}/\beta T^3$  ne pokazuju nikakvo karakteristično ponašanje, odnosno ne postoji značajniji maksimum za koncentracije s najboljim GFA. Moguće je da je ovaj efekat manji od raspršenja podataka.

Iako nije uočena korelacija između BP-a i GFA, značajan rezultat predstavlja i skaliranje amplitude BP-a s Debyevim doprinosom što indicira veći utjecaj same strukture od nereda. Sve navedeno može doprinijeti boljem razumijevanju podrijetla BP-a, te se dalje intenzivno radi u grupi suradnika na teorijskom modelu koji bi najbolje opisao ponašanje BP-a u ovom sustavu [111].



## Poglavlje 6

# ZAKLJUČAK

U ovom radu su predstavljene rezultati eksperimentalnih termodinamičkih istraživanja metalnih stakala  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  i  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  za koncentracije  $x=0, 5, \dots$  i 45.

Uzorak sastava  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{77}$  je proizveden melt-spinning tehnikom za potrebe ovog rada. Nakon što je njegova površina pregledana metalografskim mikroskopom, amorfnost potvrđena rendgenskom difrakcijom, provjeren kemijski sastav i homogenost, uzorak je zagrijavan različitim brzinama grijanja u opsegu od 0,5 do 50 K/min s ciljem registriranja temperature staklišta i temperature kristalizacije. Koristeći ove temperature određena je energija aktivacije te indeks fragilnosti, koji ovaj uzorak klasificira kao srednje jako staklo. Kao centralni dio istraživanja ove teze su planirana i izvršena  $C_p$  mjerenja u temperaturnom opsegu od 2 K do sobne temperature, najprije sirovog, a potom i opuštenog uzorka, u različitim magnetskim poljima od 0 do 4 T. Određeni su parametri  $C_p$ -a, pomoću kojih je utvrđeno da u ovom uzorku ne postoji BP. Ovo je bio potpuno iznenađujući rezultat, koji je zajedno sa srednje jakim indeksom fragilnosti i niskim GFA zahtijevao posebno objašnjenje. Niski GFA i srednja vrijednost fragilnosti su objašnjeni jakim kemijskim vezivanjem nikla i cirkonija koje pospješuje kristalizaciju i povećava viskoznost, odnosno smanjuje GFA i indeks fragilnosti. Nešto niža brzina hlađenja tijekom proizvodnje mogla je dovesti do nestanka slobodnog volumena i uklanjanja BP-a. Imajući u vidu postojanje u literaturi vrlo različitih rezultata koji se odnose na GFA i fragilnost ovog sustava, prethodni rezultati mogu poslužiti za njegovo bolje razumijevanje.

Na sirovim uzorcima sustava  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$  je izmjeren  $C_p$  u temperaturnom opsegu od 2 K do sobne temperature. Na uzorku  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$ , koji inače kao i uzorak  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{25}$  ima najveći GFA u ovom sustavu, izmjeren je i  $C_p$  u dilucijskom kriostatu na temperaturama od 80 mK do 20 K.  $C_p$  parametri  $\beta$  i  $\gamma$ , pozicija i amplituda BP-a monotono se mijenjaju s promjenom udjela titana što može značiti da je BP u ovom sustavu povezan s ekvivalentom Van Hoveovog singulariteta u staklima. Kako je motivacija za istraživanje ovog sustava bila

ispitivanje mogućnosti procjene GFA na osnovu mjerenja  $C_p$ -a, može se zasigurno reći da BP ne može poslužiti za ocjenu GFA u ovom sustavu, ali dobijeni rezultati govore u prilog tome da je utjecaj strukture na BP veći od utjecaja nereda.

Na kraju treba pomenuti da se o metalnim staklima objavljuje relativno veliki broj znanstvenih članaka, ali mali udio njih tematizira i pokriva eksperimentalna istraživanja ovog tipa. Naprimjer, do sada u literaturi nije zabilježeno mjerenje  $C_p$ -a za sustav NiZr u dovoljno širokom temperaturnom području da bi se ispitivalo postojanje BP-a. Također, za svega nekoliko višekomponentnih sustava je izmjeren  $C_p$  koji pokriva različite koncentracije. I sama analiza mjerenja može vrlo lako biti nepouzdana ili netočna zbog doprinosa  $C_p$ -u od nosača i Appiezon masti kojom se uzorak fiksira, zbog čega je potrebno oprezno napraviti analize te provjeriti točnost rezultata. U ovom radu je to prikazano na primjeru uzorka NiZr za koji su napravljena  $C_p$  mjerenja i u različitim magnetskim poljima te s velikom sigurnošću određeni  $C_p$  parametri potrebni za daljne analize.

Zbog svega prethodno navedenog, očekujemo da ovaj rad sadrži originalne doprinose u istraživanju ovog područja, odnosno korelacije između fragilnosti, GFA i BP-a.

# Bibliografija

- [1] E. Babić, A. Kuršumović, Ž. Marohnić, J. Horvat, *Metallic glasses: science and technology, Proceedings of a Joint EC-Yugoslavia Colloquium on Advanced Materials / Rogers, M. D.; Jovičević, J. (ur.)*. Brussels: Commission of the European Communities, 210-234 (1989).
- [2] E. Babić, E. Girt, R. Krsnik and B. Leontić, *J.Phys. E.* 3, 1014 (1970).
- [3] B. Leontić, J. Lukatela, E. Babić and M. Očko, *Rapidly Quenched Metals III* ed B Cantor The Metals Society London, 41 (1978).
- [4] 1st International Conference on Rapid Quenching of Metals and Alloys, Brela, Yugoslavia, *Fizika 2* , Suppl. 2 (1970).
- [5] <http://rq16.unileoben.ac.at/de/5774/>, pristupljeno 4. travnja 2018.
- [6] Programme and Book of Abstracts, METGLASS Workshop, *Metallic glasses: past, present and future*, Sarajevo, 24.-28. septembar 2014, izdavač: Društvo fizičara u BiH, ISBN 978-9958-0393-0-0
- [7] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, *Nature* 187, 869 (1960).
- [8] W. Chen, *Acta Metall.* 17, 1505, (1974).
- [9] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*41, 716 (1982).
- [10] H.W. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*45, 615 (1984).
- [11] W. L. Johnons, *Prog. Mater. Sci.* 30, 81 (1986).
- [12] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 30, 965 (1989).
- [13] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nidhiyama, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 33, 937 (1992).
- [14] F. Q. Guo, S. J. Poon, G. J. Shiflet, *Appl. Phys. Lett.* 84, 37 (2004).
- [15] J. Pu, J. F.Wang, J. Z. Xiao, *Non Ferrous Metal Soc.* 13, 1056 (2003).

- [16] A. Inoue, W. Zhang, *Mater. Trans.* 45, 584 (2004).
- [17] R. D. Conner, W. L. Johnson, N. E. Paton, W. D. Nix, *J. Appl. Phys.* 94, 904 (2003).
- [18] A. Inoue, Y. Shinohara, J. S. Gook, *Mater. Trans. JIM* 36, 1427 (1995).
- [19] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, *Mater. Trans. JIM* 37, 99 (1996).
- [20] A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 1, 73 (2000).
- [21] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, *Acta mater. Technol. Adv. Mater.* 50, 489 (2002).
- [22] J. Schroers, *Physics Today* 66, 32 (2013).
- [23] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan, T. R. Kyriakides, *JOM* 61, 21 (2009).
- [24] R. Bruning, K. Samwer, *Phys. Rev. B* 46, 318-322 (1992).
- [25] C. A. Angell, *Science* 267, 1924-1935 (1995).
- [26] R. Bohmer, C. A. Angell, *Phys. Rev. B* 45, 10091 (1992).
- [27] R. Busch, *JOM* 52, 39 (2000).
- [28] A. L. Greer, *Nature* 366, 303 (1993).
- [29] A. Inoue, *Acta Mater.* 48, 279-306 (2000).
- [30] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* 17, 437 (1969).
- [31] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Chek, *Mater. Sci. Eng. R* 44, 45 (2004).
- [32] Z. P. Lu, C. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 91, 115505 (2003).
- [33] N. Nishiyama, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 43, 1913 (2002).
- [34] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons Inc.; 1986.
- [35] C. M. Guttman, *The journal of chemical physics*, 56, 627 (1972).
- [36] S. Hunklinger, *Journal de Physique* 6, 1444 (1978).
- [37] M. B. Tang, H. Y. Bai, W. H. Wang, *Phys. Rev. B* 72, 012202 (2005).
- [38] Y. Li, P. Li, H. Y. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 86, 231909 (2005).

- [39] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2405 (1997).
- [40] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* 7, 351 (1972).
- [41] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. Varma, *Philos. Mag.* 25, 1 (1972).
- [42] T. S. Grigera, V. M. Mayor, G. Parisi, P. Verrocchio, *Nature* 422, 289 (2003).
- [43] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [44] U. Buchenau, Y. Galperin, V. Gurevich, H. Schober, *Phys. Rev. B* 43, 5039 (1991).
- [45] A. N. Vasiliev, T. N. Voloshok, A. V. Granato, D. M. Joncich, Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, *Phys. Rev. B* 80, 172102 (2009).
- [46] B. Huang, H. Y. Bai, W. H. Wang, *J. Appl. Phys.* 115, 153505 (2014).
- [47] Sokolov et al., *Phys. Rev. Lett.* 69, 1540 (1992).
- [48] Duval et al., *Phys. Rev. B* 75, 024201 (2007).
- [49] Elliott, *Europhysics Letters* 19, 201 (1992).
- [50] S. N. Taraskin et al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 1255 (2001).
- [51] A. I. Chumakov et al., *Phys. Rev. Lett.* 106, 225501 (2011).
- [52] A. I. Chumakov et al., *Phys. Rev. Lett.* 112, 025502 (2014).
- [53] L. Van Hove, *Phys. Rev.* 89, 1189 (1953).
- [54] A.I. Chumakov et al., *Philosophical Magazine*, 1 (2015).
- [55] A.I. Chumakov, G. Monaco, *J. Non-Cryst. Solids* 407, 126 (2015).
- [56] P.W. Anderson, *Science*, 267,1616 (1995).
- [57] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Phys. rev. B* 4, 2029 (1971).
- [58] A. Ravex, J. C. Lasjaunias, O. Bethoux, *Solid State Commun.* 49, 853 (1980).
- [59] V.K.Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin, A.P. Sokolov, M.G. Zemlyanov, *Europhys. Lett.* 11, 43 (1990).
- [60] H. B. Yu, W. H. Wang, H. Y. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 96, 081902 (2010).

- [61] W. Jiao, D. Q. Zhao, D. W. Ding, H. Bai, W. H. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 358, 711 (2012).
- [62] G. Remenyi, K. Biljaković, D. Starešinić, D. Dominko, R. Ristić, E. Babić, I. A. Figueroa, H. A. Davies, *Appl. Phys. Lett.* 104, 171906-1-4 (2014).
- [63] V. N. Novikov, A. P. Sokolov, *Nature* 431, 961 (2004).
- [64] A. P. Sokolov et al., *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 138 (1994).
- [65] A. P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisluk, D. Quitmann, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2062-2065 (1993).
- [66] Yong Li, H. Y. Bai, W. H. Wang, and K. Samwer, *Phys. Rev. B* 74, 052201-1-4 (2006).
- [67] R. Ray, B. C. Giessen, N. J. Grant, *Scr. Metall.* 2, 357-359 (1968).
- [68] Z. Altounian, G. H. Tu, J. O. Stromolsen, *J. Appl. Phys.* 54, 3111-3116 (1983).
- [69] W. L. Johnson, *MRS Bull.* 24, 42-56 (1999).
- [70] E. Perim, D. Lee, Y. H. Liu, C. Toher, P. Gong, Y. L. Li, W. N. Simmons, O. Levy, J. J. Vlassak, J. Schroers, S. Curtarolo, *Nat. Commun.* 7, 12315-1-9 (2016).
- [71] K. H. J. Buschow, *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 593-607 (1984).
- [72] C. Y. Yu, X. J. Liu, C. T. Liu, *Intermetallics* 53, 177 (2014).
- [73] Y. Y. Wang, Q. Wang, J. H. Li, B. X. Liu, *RSC Adv.* 6, 21802 (2016).
- [74] G. Ghosh, *J. Mater. Res.* 9, 598-616 (1994).
- [75] D. B. Miracle, D. V. Louzguine-Luzgin, L. V. Louzguina-Luzgina and A. Inoue, *Int. Mater. Rev.* 55, 218 (2010).
- [76] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, and E. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4029 (2004).
- [77] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *J. Non-Cryst. Solids* 156, 473 (1993).
- [78] T. Scopigno, J.-B. Suck, R. Angelini, F. Albergamo, G. Ruocco, *Phys. Rev. Lett.* 96, 135501 (2006).
- [79] J.-B. Suck, *J. Non-Cryst. Solids* 205–207, 592 (1996).
- [80] M. Guerdane, *Doktorska disertacija*, University of Gottingen, Gottingen (2000).
- [81] E. Courtens, M. Foret, B. Ruffle, R. Vacher, *Phys. Rev. Lett.* 98, 079603 (2007).

- [82] D. M. Kroeger, C. C. Koch, J. O. Scarbrough, C. G. McKamey, *Phys. Rev. B* 29, 1199 (1984).
- [83] H. W. Gronert, D. M. Herlach, A. Schroder, R. van den Berg, H. von Lohneysen, *Z. Phys. B* 63, 173 (1986).
- [84] C. Surgers, H. von Lohneysen, *Phys. Rev. B* 40, 8787 (1989).
- [85] I. Bakonyi, *J. Non-Cryst. Solids* 180, 131 (1995).
- [86] R. Busch, E. Bakke, W. L. Johnson, *Acta Mater.* 46, 4725 (1998).
- [87] B. Muschler, I. Tutto, A. Zawadowski, J. Balogh, R. Hackl, *Phys. Rev. B* 84, 104104 (2011).
- [88] Mizutani, K. T. Hartwig, T. B. Massalski, R. W. Hopper, *Phys. Rev. Lett.* 41, 661 (1978).
- [89] D. E. Moody, T. K. Ng, in *Proceedings of the 17th International Conference on Low-Temperature Physics, Karlsruhe (1984)*, edited by U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wuhl (Elsevier, Amsterdam, 1984), Vol. 1, p. 371.
- [90] Sergey V. Dorozhkin, *International Journal of Materials and Chemistry*, 19-46 (2012).
- [91] Damir Starešinić, *Doktorska teza, Contribution to the investigation of low energy excitations in quasi one-dimensional systems*, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, (2000).
- [92] <https://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures>
- [93] Kusy, *Acta Materialia* 52, 5031 (2004).
- [94] Wang, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 798479 (2014).
- [95] Singh, *J. Alloys Compds.* 648, 456 (2015).
- [96] R. Ristić, E. Babić, M. Stubičar, A. Kuršumović, *Croat. Chem. Acta*, 83, 33-37 (2010).
- [97] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Metall. Pet. Eng.* 135, 416-458 (1939).
- [98] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706 (1957).
- [99] T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881-1886 (1965).
- [100] A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, D. Starešinić, A. Kuršumović, E. Babić, S. Sulejmanović, K. Biljaković, *Phys. Rev. B* 96, 064201 (2017).
- [101] A. Kuršumović, M. G. Scott, E. Girt and R. W. Cahn, *Scr. Metall.* 14, 1245 (1980).

- [102] Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* 27, 4149 (1983).
- [103] M. L. Johnson, N. A. Mauro, A. J. Vogt, M. E. Blodgett, C. Pueblo, K. F. Kelton, *J. Non-Cryst. Solids* 405, 211-218 (2014).
- [104] W. L. Johnson, J. H. Na, M.D. Demetriou, *Nat. Commun.* 7, 10313-1-7 (2016).
- [105] O. N. Senkov, *Phys. Rev. B* 76, 104202-1-6 (2007).
- [106] I. A. Figueroa, H. A. Davies, I. Todd, I. A. Verduzco, P. Howksworth, *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.* 8, 146 (2006).
- [107] I. A. Figueroa, H. A. Davies, I. Todd, *J. Alloys Compd.* 434–435, 164 (2007).
- [108] D. J. Safarik, R. B. Schwarz, M. F. Hundley, *Phys. Rev. Lett.* 96, 195902 (2006).
- [109] A. Ravex, J. C. Lasjaunias, O. Bethoux, *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 329-346 (1984).
- [110] D. M. Zhu, H. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* 224, 97 (1998).
- [111] D. Starešinić, A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, E. Babić, I. A. Figueroa, K. Biljaković, Scaling of boson peak in CuHfTi metallic glasses, u pripremi.
- [112] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He, E. Ma, *Phys. Rev. Lett.* 92, 145502 (2004).
- [113] G. Q. Guo, L. Yang, C. L. Huang, D. Chen, L. Y. Chen, *J. Mater. Res.* 26, 2098 (2011).
- [114] I. Kaban, P. Jovari, V. Kokotin, O. Shuleshova, B. Beuneu, K. Saksl, N. Mattern, J. Eckert, A. L. Greer, *Acta Mater.* 61, 2509 (2013).
- [115] T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu, A. C. Hannon, *Intermetallics* 14, 893 (2006).
- [116] D. Nguyen Manh, D Mayou, F Cyrot-Lackmann, A Pasturel, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, 1309 (1987).
- [117] J. Hafner, M. Krajci, *J. Phys. Condens. Matter* 6, 4631 (1994).
- [118] M. Guerdane, H. Teichler, *Phys. Rev. Lett.* 101, 065506 (2008).
- [119] N. Jakse, A. Nassour, A. Pasturel, *Phys. Rev. B* 85, 174201 (2012).
- [120] H. W. Sheng, E. Ma, M. J. Kramer, *JOM* 64, 856 (2012).



- [121] J. Ding, S. Patinet, M. L. Falk, Y. Q. Cheng, E. Ma, Proc. Natl. Acad. Sci. 111, 14052 (2014).
- [122] K.M. Flores, E. Sherer, A. Bharathula, H. Chen, Y.C. Jean, Acta Mater. 55, 3403 (2007).
- [123] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer and F. Faupel, Phys. Rev. B 57, 10224 (1998).
- [124] A. Rehmet, K. Günter-Schade, K. Rätzke, U. Geyer and F. Faupel, Phys. Status Solidi A 201, 467 (2004).
- [125] V. M. Giordano, B. Ruta, Nat. Commun. 7, 10344 (2016).
- [126] X. Hu, S. C. Ng, Y. P. Feng, Y. Li, Phys. Rev. B 64, 172201 (2001).
- [127] Y. Li, P. Yu, H. Y. Bai, J. Appl. Phys. 104, 013520-1-7 (2008).
- [128] P. Luo, Y. Z. Li, H. Y. Bai, P. Wen, W. H. Wang, Phys. Rev. Lett. 116, 175901 (2016).
- [129] R. Ristić, J. R. Cooper, K. Zadro, D. Pajić, J. Ivkov, E. Babić, J. Alloys Compd. 621, 136 (2015).
- [130] M. A. Ramos, C. Talon, S. Vieira, J. Non-Cryst. Solids 307, 80 (2002).
- [131] E. S. Park, J. H. Na, D. H. Kim, Appl. Phys. Lett. 91, 031907-1-3 (2007).

## Životopis i objavljeni radovi

Amra Salčinović Fetić je rođena 12. svibnja 1988. godine u Sarajevu. Prvi i drugi ciklus studija završila na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu i stekla zvanje magistar fizike. Na istom fakultetu zaposlena od listopada 2011. godine i trenutno je viši asistent za oblast Eksperimentalna fizika. Učestvovala je na više međunarodnih znanstvenih skupova na kojima je održala pet predavanja i predstavila deset postera. Učestvovala je u realizaciji dva istraživačka projekta. Koautorica je dva udžbenika, osam radova u znanstvenim časopisima od kojih su tri registrirana u bazi Current Content, 21 rada u knjigama sažetaka i urednica je jedne knjige. Udata je i majka jednog djeteta.

Objavljeni CC radovi:

1. A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, D. Starešinić, A. Kuršumović, E. Babić, S. Sulejmanović, K. Biljaković, Fragility of Zr77Ni23 metallic glass: evidence in heat capacity, Phys. Rev. B 96 (2017), 064201 (Current Contents/Physical sciences, IF: 3.836)
2. M. Đekić, I. Jurić, D. Dominko, A. Salčinović Fetić, D. Starešinić, K. Biljaković, Variable range hopping conductivity in nanocrystalline films of K0.3MoO3, Thin Solid Films 591, Part B, (2015), 210-214 (Current Contents/Physical sciences, IF: 1.761)
3. M. Đekić, A. Salčinović, D. Dominko, I. Šrut, K. Salamon, D. Starešinić, K. Biljaković, J. Demšar, G. Ristoscu, Z. Siketić, I. Bogdanović-Radović, H. Šamić, J. Marcus., Nanocrystalline thin films with charge density waves ground state, Vacuum 98 (2013), 93-99 (Current Contents/Physical sciences, IF: 1.426)

Radovi u vezi s doktorskim radom na znanstvenim skupovima:

1. D. Starešinić, A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, E. Babić, K. Biljaković, D. Dominiko, S. Sulejmanović, I. A. Figueroa, E. Babić, Complexity and Boson peak, How to assess the structure of glasses? USTV/CNRS thematic school, EPN Campus, 17.-22. studeni 2019., Grenobl, Francuska, Booklet, List of posters, 23
2. D. Starešinić, A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, E. Babić, K. Biljaković, D. Dominiko, S. Sulejmanović, I. A. Figueroa, E. Babić, Boson peak in the specific heat of metallic glasses, Solid-State Science and Research (SCIRES2019) meeting, 27.-29. lipanj 2019., Zagreb, Hrvatska, Knjiga sažetaka, 109
3. A. Salčinović Fetić, D. Starešinić, G. Remenyi, E. Babić, K. Biljaković, Sposobnost ostakljivanja i termodinamička svojstva NiZr i CuHfTi metalnih stakala, Susret fizičara BiH, 25. i 26. listopad 2018., Sarajevo, BiH, Knjiga sažetaka, 38
4. A. Salčinović Fetić, G. Remenyi, D. Starešinić, E. Babić, I. A. Figueroa, H. A. Davies, K. Biljaković, Boson peak and glass forming ability in CuHfTi metallic glasses, YUCOMAT 2016, 5.-9. rujan 2016., Herceg Novi, Crna Gora, Knjiga sažetaka, 32
5. A. Salčinović Fetić, U potrazi za pokazateljima povećane sposobnosti ostakljivanja u nekim metalnim staklima, Simpozij studenata doktorskih studija Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 26. veljača 2016., Zagreb, R Hrvatska, Knjiga sažetaka, 23