

# Utjecaj termičkog napuštanja na otpornost metalnih stakala

---

**Orbanić, Filip**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2014**

*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:217:692330>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-10**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Filip Orbanić

UTJECAJ TERMIČKOG NAPUŠTANJA NA  
OTPORNOST METALNIH STAKALA

Diplomski rad

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI

**Filip Orbanić**

Diplomski rad

**Utjecaj termičkog napuštanja na  
otpornost metalnih stakala**

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Ivan Kokanović

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2014.

Zahvala mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Kokanoviću.



## Sažetak

U ovom radu proučavan je utjecaj termičkog napuštanja na otpornost metalnog stakla sastava  $Zr_{67}Co_{33}$ . Metalno staklo u obliku tanke trake sintetizirano je USBK metodom ("melt-spinning" tehnika). Napravljena je DSC analiza uzorka metalnog stakla kako bi se utvrdile temperature na kojima započinju procesi kristalizacije (pojavljuju se dva egzoterma). Uzorci su se napuštali na različitim temperaturama, odabranim prema rezultatima DSC-analize, u peći u trajanju od sat vremena. Mjerena je zatim temperaturna ovisnost otpora uzorka metodom četiri kontakta. Uzorci su hlađeni pomoću helijevog hladnjaka, a temperaturni raspon u kojem se mjerilo je  $20 - 280K$ . Amorfni uzorci pokazali su negativni temperaturni koeficijent otpornosti što se objašnjava efektom slabe lokalizacije, dok je kod nanokristaličnih uzoraka napuštanjih na višim temperaturama uočen pozitivan temperaturni koeficijent otpornosti. Napravljena je i rentgenska difrakcija uzorka napuštanjih na temperaturama iznad prvog i iznad drugog egzoterma u DSC-slici. Uočeno je da se najprije izlučuju metastabilne faze koje, na višim temperaturama napuštanja, prelaze u stabilne. Iz difrakcijske slike procijenjena je i srednja veličina zrna u nanokristaličnim uzorcima ( $20 - 30nm$ ).

# Influence of thermal annealing on resistivity of metallic glasses

## Abstract

The influence of thermal annealing on the resistivity of metallic glass  $Zr_{67}Co_{33}$  was studied in this work. The ribbon of the metallic glass was produced by ultra fast quenching with melt spinning method. To find crystallization temperatures, the sample of metallic glass was subjected to DSC analysis (two exotherms were found). The samples were annealed at different temperatures, chosen from DSC measurement, in the furnace for one hour. Subsequently, the temperature dependence of the sample resistance was measured by four probe method. The samples were cooled by helium refrigerator in the temperature range from 20 – 280K. The Amorphous samples shown a negative temperature coefficient of resistivity which is explained by effect of weak localization, whereas in the nanocrystalline samples annealed at higher temperatures, a positive temperature coefficient of the resistivity was observed. The samples annealed at temperatures above the first exotherm and the second exotherm in DSC picture were subjected to x-ray diffraction. It is observed that first the metastable phases are excreted which, at higher annealing temperatures, exceeding the stable phases. From the diffraction patterns the mean size of grains in the nanocrystalline samples was estimated (20 – 30nm).

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metalna stakla</b>	<b>2</b>
2.1	Staklasti prijelaz . . . . .	2
2.2	Mogućnost stvaranja stakla . . . . .	3
2.3	Sastav metalnih stakala . . . . .	4
2.4	Elektronska struktura metalnih stakala . . . . .	6
2.5	Difrakcijska slika i struktura metalnih stakala . . . . .	7
2.6	Kristalizacija amorfni slitina . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Električna otpornost metalnih stakala</b>	<b>13</b>
3.1	Mooijeva korelacija . . . . .	13
3.2	Drudeov model . . . . .	14
3.3	Boltzmannov model . . . . .	16
3.4	Zimanova teorija . . . . .	18
3.5	Slaba lokalizacija . . . . .	22
3.5.1	Spin-orbit interakcija . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Eksperimentalne metode i mjerenje</b>	<b>27</b>
4.1	Metode dobivanja metalnih stakala . . . . .	27
4.1.1	Ultrabrzo kaljenje (UBK) . . . . .	27
4.1.2	Mehaničko mljevenje . . . . .	29
4.1.3	Depozicija iz plinovite faze . . . . .	31
4.2	DSC . . . . .	31
4.3	Termičko napuštanje . . . . .	35
4.4	Rentgenska difrakcija . . . . .	37
4.5	Mjerenje otpora . . . . .	39
4.5.1	Stavljanje kontakata . . . . .	39
4.5.2	Mjerni postav . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Rezultati</b>	<b>46</b>
5.1	Otpornost . . . . .	46
5.2	Strukturna mjerenja . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>55</b>

# 1 Uvod

Metalna stakla predstavljaju metale ili metalne slitine amorfne strukture. Svojstva kristalnih metala proizlaze iz njihove kristalne strukture pa je za očekivati da metalna stakla, iako istog kemijskog sastava, posjeduju drukčija svojstva. Općenito ih karakterizira visoki stupanj čvrstoće, tvrdoće i elastičnosti. Električna i toplinska vodljivost im je manja nego kod običnih metala. Posjeduju i veliku magnetsku susceptibilnost (meki magneti).

U amorfnim metalima ne postoji dugodosežno uređenje pa su za strukturni opis potrebni modeli koji se ne temelje na prostornoj invarijantnosti strukture.

Da bi se formiralo metalno staklo potrebno je na neki način postići amorfizaciju metalne slitine. Postoje razne metode dobivanja metalnih stakala. Ultrabrzim kaljenjem taljevine dolazi do staklastog prijelaza i formira se amorfna struktura. Na taj je način Duwez, 1959. godine, proizveo prvo metalno staklo, *Au – Si* amorfnu slitinu [1].

Moguća je vrlo široka primjena metalnih stakala u industriji i tehnologiji. Meki feromagnetizam u kombinaciji s visokom električnom otpornošću i čvrstoćom su odlične karakteristike materijala za transformatorske jezgre. Neke amorfne slitine zbog svoje velike žilavosti, kombinirane s visokom elastičnošću i čvrstoćom koriste se u automobilskoj idustriji kao niti koje pojačavaju gume i transmisijske remene. Amorfne slitine koje sadrže krom vrlo su otporne na koroziju u dinamičkim i statičkim uvjetima pa se koriste kao zaštitni sloj za konvencionalne metale. Tanki filmovi metalnih stakala pokazali su se pogodnima za primjenu u magnetskim memorijama kompjutera. Postoji mogućnost da se metalna stakla koriste kao sigurni spremnici vodika (vodik se smješta u međuatomskom prostoru). Moguća je primjena i u medicini. Postoje slitine čija se elastičnost podudara s elastičnošću ljudskih kostiju pa se takve slitine, zbog velike otpornosti na habanje, mogu koristiti kao zamjena za oštećene kosti.

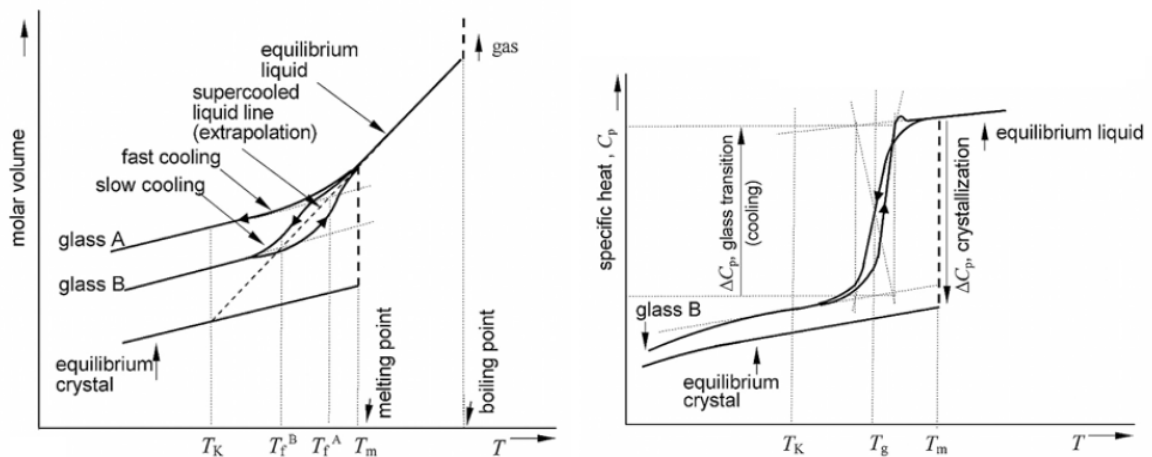
U drugom poglavlju ovog rada opisana su neka od općenitih svojstava i procesa vezanih uz metalna stakla. U trećem poglavlju su obrađeni teorijski modeli električne vodljivosti metalnih stakala kojima se mogu objasniti dobiveni rezultati mjerenja. U četvrtom su poglavlju opisane korištene eksperimentalne metode i princip rada pojedinih instrumenata. Na kraju su u petom poglavlju diskutirani dobiveni rezultati mjerenja i doneseni zaključci u šestom poglavlju.

## 2 Metalna stakla

### 2.1 Staklasti prijelaz

Staklasti prijelaz se dešava ako se prilikom hlađenja taljevine ne stigne desiti kristalizacija i sustav ostaje u metastabilnom stanju. Taljevina se skrutne, ali unutrašnja struktura ostaje neuređena.

Staklasti prijelaz može se promatrati pomoću dijagrama volumen/entalpija-temperatura, slika (2.1).



Slika 2.1: Dijagram volumen-temperatura prilikom staklastog prijelaza i promjena toplinskog kapaciteta prilikom staklastog prijelaza. Gustoća stakla ovisi o brzini hlađenja (*fast/slowly cooled glass*).  $T_k$  se naziva Kazumanova temperatura i predstavlja donju granicu za  $T_g$  (slučaj beskonačno sporog hlađenja). Preuzeto iz [2].

Na ordinati može biti bilo volumen bilo entalpija sustava jer je njihovo ponašanje prilikom hlađenja vrlo slično. Hlađenjem taljevine ispod temperature taljenja,  $T_m$ , dolazi do kristalizacije ako su za to ispunjeni uvjeti. Ako je brzina hlađenja dovoljno mala, a difuzija među atomima dovoljno velika nastat će jezgre kristalizacije. U tom slučaju dolazi do diskontinuirane promjene volumena/entalpije do vrijednosti tipične za kristalni materijal, a nakon toga slijedi temperaturna volumna kontrakcija. Ako je brzina hlađenja velika kristalizacijske jezgre se neće stići formirati i taljevina ostaje u metastabilnoj ravnoteži (pothlađena taljevina) i nastavlja se samo temperaturna volumna kontrakcija taljevine. Hlađenjem viskoznost taljevine raste i u jednom trenutku krivulji se počinje mijenjati nagib sve dok viskoznost ne postane toliko velika da više nikakvo preuređivanje atoma nije moguće, taljevina postaje čvrsta, odnosno formira se staklo. Daljnjim hlađenjem dešava se samo temperaturna volumna kontrakcija stakla. Presjecište ekstrapoliranih pravaca volumne kontrakcije taljevine i staklastog stanja definira temperaturu staklastog prijelaza  $T_g$  ( $T_f$ ). Temperatura prijelaza  $T_g$  nije intrinzično svojstvo materijala već ovisi o načinu dobivanja staklastog prijelaza. U ovom slučaju ovisi o brzini hlađenja. Iako se termodinamičke varijable

( $V$ ,  $H$ ,  $S$ ) mijenjaju kontinuirano oko temperature prijelaza, zbog promjene njihovog nagiba, za očekivati je da će veličine koje su definirane kao njihove derivacije po tlaku i temperaturi ( $\alpha_T$ ,  $\kappa_T$ ,  $C_p$ ) imati skok na temperaturi prijelaza, slika (2.1).

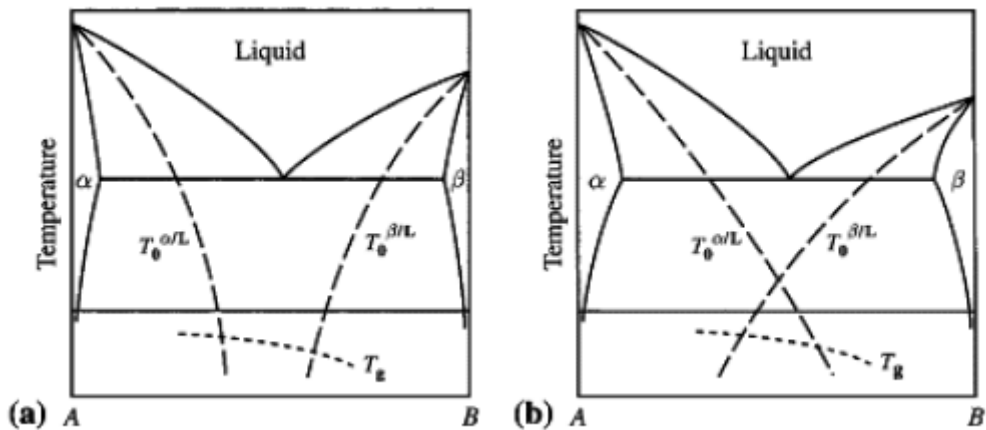
## 2.2 *Mogućnost stvaranja stakla*

Postavlja se pitanje koji sve parametri utječu na mogućnost stvaranja stakla (eng: *glass forming ability(GFA)*).

Ako se staklo dobiva metodom ultrabrzog kaljenja onda je jedan od parametara koji utječu na GFA brzina hlađenja  $R_c$ . Samo dovoljno velika brzina hlađenja spriječit će nastanak jezgri kristalizacije. GFA će znatno ovisiti i o *reduciranoj temperaturi staklastog prijelaza* definiranoj kao:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}. \quad (2.1)$$

Što je gornji omjer veći, veća je GFA jer je kraći interval između pothlađene tekućine i staklastog prijelaza. Za metalna stakla  $T_{rg}$  se kreće između 0.4 – 0.6 [3]. Ako se pokušava zakaliti binarnu metalnu slitinu, ključnim parametrom se pokazuje razlika u veličini atoma komponenti slitine. Atomske radijusi komponenti moraju se razlikovati za barem 15%. Zato se metalna stakla rade u obliku slitina, a ne čistih metala. Velike razlike u radijusima omogućuju gušće slaganje i smanjuje se mogućnost difuzije. Isto tako uočeno je da je GFA za metalne slitine veća za koncentracije komponenti oko dubokog eutektika, ako takav postoji u faznom dijagramu. U točki eutektika taljevina i izlučena kristalna faza nisu u ravnoteži (postoji direktan prijelaz iz taljevine u izlučene kristalne faze) pa ne postoje uvjeti za nukleaciju kristalne faze. Za eutektičku koncentraciju je temperatura taljenja  $T_m$  najniža pa je za očekivati da će reducirana temperatura  $T_{rg}$  imati veće vrijednosti oko eutektika. Pomoću slike (2.2) može se objasniti uvjete za staklasti prijelaz za tipičan eutektički sustav (slitina komponenti A i B).



Slika 2.2: Krivulje  $T_0$  za binarnu slitinu. a) slitina posjeduje duboki eutektik i dolazi do staklastog prijelaza. b)  $T_0$  krivulje se sijeku iznad  $T_g$  i ne dolazi dolazi do staklastog prijelaza prije separacije faza. Preuzeto iz [4].

Krivulje  $T_0$ , u faznom dijagramu, predstavljaju koncentracije na danoj temperaturi pri kojima su, prilikom hlađenja, slobodne energije taline i krute faze iste. Za koncentracije između dviju krivulja talina može smanjiti svoju slobodnu energiju jedino razdvajanjem na faze  $\alpha$  i  $\beta$  bogate  $A$ , odnosno  $B$  atomima. To zahtjeva difuziju uzduž velikih udaljenosti koja bi omogućila rast nukleiranih  $\alpha$  i  $\beta$  faza. Ako se taljevina dovoljno brzo zakali do temperature  $T_g$  mobilnost atoma postaje toliko mala da razdvajanje na faze nije moguće i taljevina se skrućuje zadržavajući postojeću konfiguraciju, slika (2.2a). Ako se  $T_0$  krivulje sijeku iznad temperature  $T_g$  doći će do razdvajanja faza prije nego se temperatura spusti do  $T_g$  te neće doći do stvaranja stakla, slika (2.2b)

Svi spomenuti parametri utječu na GFA i određuju da li se određena slitina može pripremiti u obliku metalnog stakla. Gore je opisan slučaj za dvokomponentu slitinu. Međutim, metalna stakla se mogu dobivati i kombinacijom tri ili više elemenata čiji se atomski radijusi znatno razlikuju.

### 2.3 Sastav metalnih stakala

Poznato je da se metalna stakla mogu dobivati u različitim sastavima, tablica (2.1). Za danu slitinu raspon udjela komponenti ovisit će o načinu dobivanja amorfno stanja. Na primjer, kod UBK metode raspon će biti veći za veće brzine hlađenja. Prema sastavu, metalna stakla se može podijeliti u nekoliko grupa:

*Prijelazni metal-metaloid*<sup>1</sup> ( $T-M$ ). Slitina se sastoji od jednog, ili više prijelaznih metala ( $T$ ) i jednog, ili više metaloida ( $M$ ). Tipična slitinu sačinjava 80% prijelaznog

<sup>1</sup>Ne postoji striktna definicija metaloida. To je kemijski element čija su svojstva između metala i nemetala. Tipični metaloidi su:  $B, Si, Ge, As, Sb, Te$ .

metala (*Pd, Fe, Ni*) i 20% metaloida (*Si, B, P*). Takvi omjeri odgovaraju dubokim eutekticima u faznom dijagramu što omogućava lakši staklasti prijelaz. Pokazuje se da kombinacijom više prijelaznih metala i više metaloida dodatno povećava GFA.

*Rani prijelazni metal-kasni prijelazni metal<sup>2</sup> (TE-TL).*

Slitina se sastoji od ranog prijelaznog metala (TE), kao što je *Nb, Zr, Ti* i kasnog prijelaznog metala (TL), kao što je *Ni, Cu, Rh, Co*. Ako se takva metalna stakla proizvode UBK metodom omjeri komponenti kod kojih dolazi do staklastog prijelaza imaju puno veći raspon nego u slučaju T-M slitina. Na primjer, za slitinu  $Zr_xNi_{100-x}$ ,  $x = 10 - 12, 33 - 80$ . Dva područja koncentracija odgovaraju dvama eutekticima. Električni transport metalnih stakala najviše se proučavao (i proučava se) na ovoj grupi metalnih stakala.

*Slitine zemnoalkalijskih metala<sup>3</sup> (AE-AE, AE-S, AE-T).*

Ovoj grupi pripadaju slitine zemnoalkalijskih metala (AE) kao što su *Be, Mg, Ca* međusobno, s jednostavnim metalima (S) kao što su *Al, Zn*, ili s prijelaznim metalima (T). U ovu grupu se mogu svrstati i slitine jednostavnih metala i rijetkih zemnih metala<sup>4</sup> (RE), na primjer, slitina  $Al_{30}La_{70}$ .

*Aktinoid-prijelazni metal (AC-T).*

Slitine aktinoida (AC) i prijelaznih metala, na primjer,  $U_{70}Cr_{30}$  ili  $Np_{80}Ni_{20}$ .

Sve spomenute skupine slitina imaju određena zajednička svojstva kao što su duboki eutektik za spomenute koncentracije te jaka interakcija između atoma komponenti.

U ovom radu proučavano je metalno staklo sastava  $Zr_{67}Co_{33}$ <sup>5</sup> koje pripada TE – TL grupi. *Zr* ima elektronsku strukturu  $[Kr]5s^24d^2$  i spada u rane prijelazne metale. *Co* ima elektronsku strukturu  $[Ar]4s^23d^7$  i spada u kasne prijelazne metale.

---

<sup>2</sup>Prijelazne metale čine elementi čiji atomi imaju djelomično popunjenu *d*-ljusku. Rane prijelazne metale čine elementi 3. i 4. skupine, a kasne elementi od 8. – 11. skupine.

<sup>3</sup>Zemnoalkalijske metale čine elementi 2. skupine. *Be, Mg, Ca, Sr, Ba* i *Ra*.

<sup>4</sup>Rijetke zemne metale čine lantanoidi te *Sc* i *Y*.

<sup>5</sup>Sastav metalnih stakala se piše tako da se navode komponente u postocima (67% *Zr*, 33% *Co*), dok se kod kemijskih spojeva istog sastava navodi omjer atoma pojedine komponente ( $Zr_2Co$ ). Razlog tomu je što se amorfne slitine mogu dobiti praktički u svim omjerima.



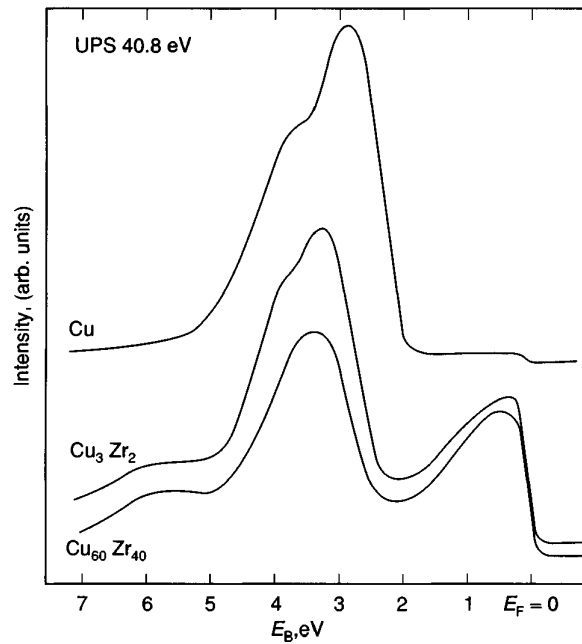
Grupa	sastav metalnog stakla	omjer komponenti
$T - M$	$Fe_{100-x}B_x$	$x = 12 - 25$
	$Pd_{100-x}Si_x$	$x = 14 - 22$
	$Ni_{100-x}B_x$	$x = 17 - 18.5, 31 - 41$
	$Pt_{100-x}Sb_x$	$x = 34 - 36.5$
	$Ti_{100-x}Si_x$	$x = 15 - 20$
	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	
$TE - TL$	$Nb_{100-x}Ni_x$	$x = 40 - 70$
	$Cu_{100-x}Zr_x$	$x = 25 - 60$
	$Ni_{100-x}Zr_x$	$x = 10 - 12, 33 - 80$
	$Fe_{100-x}Zr_x$	$x = 9, 72, 76$
	$Ta_{100-x}Ni_x$	$x = 40 - 70$
$AE - AE$	$Ca_{67}Mg_{33}$	
$AE - S$	$Mg_{100-x}Zn_x$	$x = 25 - 32$
	$Ca_{100-x}Al_x$	$x = 12.5 - 47.5$
$AE - T$	$Ca_{65}Pd_{35}$	
$S - RE$	$Al_{100-x}La_x$	$x = 10, 50 - 80$

Tablica 2.1: Sastav nekih metalnih stakala pojedine grupe. Preuzeto iz [5] [6].

## 2.4 Elektronska struktura metalnih stakala

Kako neuređena struktura kod metalnih stakala utječe na elektronsku strukturu istih? S obzirom da se u radu proučavala amorfnja slitina rani prijelazni metal-kasni prijelazni metal ( $TE - TL$ ), točnije  $Zr_{67}Co_{33}$ , biti će objašnjen samo slučaj slitina u kojima postoji jedan ili dva tranzicijska metala.

Eksperimentalna metoda kojom se može proučavati elektronska gustoća stanja običnih metala i metalnih stakala zasniva se na fotoelektričnom efektu. Visokoenergetski monokromatski fotoni, dobiveni sinkrotronskom radijacijom, padaju na slitinu i mjeri se energijski spektar emitiranih elektrona. Da bi se dobila energija stanja vodljive vrpce iz koje je elektron emitiran treba oduzeti izmjerenu kinetičku energiju elektrona od poznate energije fotona i dobivenu razliku korigirati izlaznim radom (energijska razlika elektrona na Fermijevom nivou i elektrona u mirovanju na površini materijala). Pretpostavlja se da je broj elektrona određene energije proporcionalan gustoći stanja na toj energiji. To implicira da svi elektroni iz vodljive vrpce interagiraju na isti način s upadnim fotonima, što nije istina jer interakcija ovisi o valnoj funkciji elektrona koje neće biti ista za sve elektrone (vodljiva vrpca može sadržavati  $s$  i  $d$  elektrone). Međutim, to se uglavnom zanemaruje.



Slika 2.3: Fotoemisijski spektar kristalnog  $Cu$ , kristalne slitine  $Cu_3Zr_2$  i metalnog stakla  $Cu_{60}Zr_{40}$ . Preuzeto iz [7].

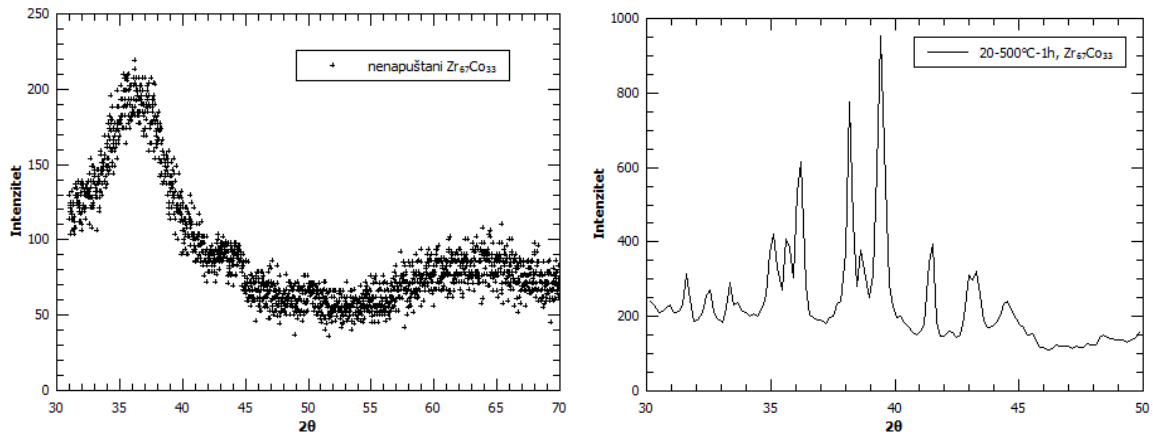
Na slici (2.3) je jedno takvo mjerenje. Prikazani su fotoemisijski spektri kristalnog  $Cu$ , kristalne slitine  $Cu_3Zr_2$  te metalnog stakla  $Cu_{60}Zr_{40}$  ( $Cu$  nije prijelazni metal). U spektrima slitina prvi maksimum na nižoj energiji (većoj energiji vezanja  $E_B$  na grafu) odgovara potpuno popunjenoj  $Cu$   $d$ -vrpci, a drugi djelomično popunjenoj  $Zr$   $d$ -vrpci.  $s$ -vrpce komponenti nisu vidljive u spektru jer je međusobno preklapanje  $s$ -orbitala u prostoru puno veće. Iz slike je vidljivo da postoji određena interakcija između  $d$ -vrpci u slitini jer postoji mali pomak u energiji  $Cu$   $d$ -vrpce u slitinama u odnosu na  $d$ -vrpcu kristalnog  $Cu$ . Slična mjerenja za razne slitine  $Zr$  s  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  ili  $Pd$  pokazuju da dolazi do formiranja dviju odvojenih  $d$ -vrpci, kao u gornjem slučaju, s time da stanja na Fermijevom nivou čine prvenstveno stanja iz  $Zr$   $d$ -ljuske. Posljedica toga su jako slična elektronska svojstva tih slitina.

Iz slike (2.3) vidljivo je da se elektronska struktura amorfne slitine ne razlikuje puno od elektronske strukture iste kristalne slitine (to potvrđuju i mnoga teorijska razmatranja). Razlog tomu je to što je gustoća stanja  $d$ -elektrona određena interakcijama kratkog doseg, odnosno preklapom  $d$ -valnih funkcija susjednih iona čiji se tip, broj i međusobna udaljenost ne razlikuju puno za amorfnu i kristalnu strukturu.

## 2.5 Difrakcijska slika i struktura metalnih stakala

Difrakcijska slika metalnih stakala bitno se razlikuje od difrakcijske slike kristalnih uzoraka istog sastava. Kod kristalnog materijala difrakcijska slika se sastoji od mnoštva izraženih vrhova koji su posljedica postojanja dugodosežnog uređenja. Difrakcijska slika metalnog stakla sastoji se od jednog širokog vrha i nekoliko manjih i jako slični na difrakcijsku sliku tekućine (postoje male razlike koje ukazuju na određeno uređenje

kratkog dosega kod metalnih stakala), slika (2.4). Iz difrakcijske slike može se dobiti informacije o unutrašnjoj strukturi metalnog stakla.



Slika 2.4: Tipična slika rentgenske difrakcije amornog (lijevo) i polikristalnog uzorka (desno).

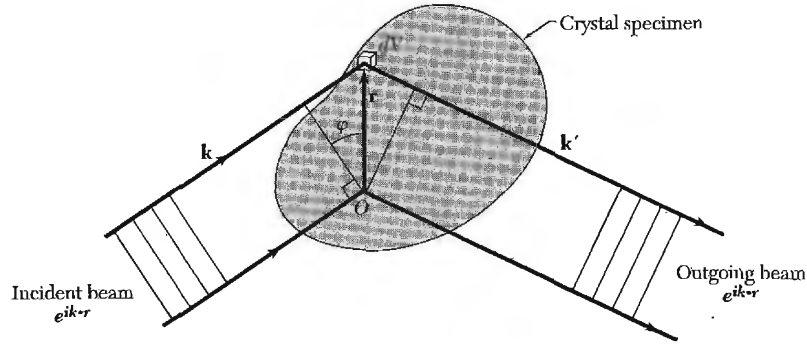
Neka je valni vektor upadnog snopa (x-zrake, elektroni, neutroni) koji pada na uzorak,  $\mathbf{k}$ , slika (2.5). Ukupna amplituda raspršenog vala u smjeru  $\mathbf{k}'$  dana je kao:

$$F = NS(\Delta\mathbf{k}), \quad (2.2)$$

gdje je  $N$  broj ćelija (ako se radi o kristalnom uzorku),  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ , a  $S(\Delta\mathbf{k})$  strukturni faktor koji je dan kao:

$$S(\Delta\mathbf{k}) = \sum_m f_m e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_m}. \quad (2.3)$$

$f_m$  je atomski form-faktor koji ovisi o procesu raspršenja na pojedinom atomu i općenito se pretpostavlja da je poznat, odnosno određen neovisnim mjerenjem. Ako se radi o kristalnom materijalu sumacija u (2.3) ide po atomima baze. Za kristalni uzorak ukupna amplituda raspršenog vala će isčezavati za  $\Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G}$  (Braggov uvjet), gdje je  $\mathbf{G}$  vektor recipročne rešetke. Amorfni uzorak se može zamisliti kao jedna baza čvora kristalne rešetke pa će sumacija u (2.3) ići po svim atomima u uzorku, a pošto nema smisla govoriti o recipročnim vektorima ukupna amplituda neće biti ograničena samo na  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ . Ukupna amplituda raspršenog vala biti će konačna za proizvoljni vektor  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ .



Slika 2.5: Raspršenje na uzorku. Snop raspršen na volumnom elementu  $dV$  u točki  $\mathbf{r}$  ima, s obzirom na snop raspršen u točki O, dodatni fazni faktor  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ . Preuzeto iz [8].

Ono što se kod difrakcije mjeri je intenzitet, a on je dan kao kvadrat amplitude (2.2) ( $N = 1$  za amorfni uzorak).

$$I(\Delta\mathbf{k}) = S^*S = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)} \quad (2.4)$$

Uvedu li se veličine:  $K = |\Delta\mathbf{k}|$ ,  $r_{mn} = |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$  i  $\alpha$  kao kut između  $\Delta\mathbf{k}$  i  $(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)$ , intenzitet  $I$  se može pisati kao:

$$I(K, \alpha) = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{iKr_{mn}\cos\alpha}. \quad (2.5)$$

U amorfnom uzorku  $(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)$  može poprimiti bilo koji smjer pa fazni faktor u izrazu (2.5) treba usrednjiti po prostornom kutu. Intenzitet tada postaje:

$$I(K) = \sum_m \sum_n \frac{f_m f_n \sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}}. \quad (2.6)$$

Ukoliko je materijal monoatomaran ( $f_m = f_n = f$ ) te ako se atom na položaju  $\mathbf{r}_n$  uzme kao referentni atom, a s  $\rho(r)$  označi koncentracija atoma na udaljenosti  $r$  od referentnog atoma,  $I(K)$  se može pisati kao:

$$I(K) = Nf^2 \left( 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin Kr}{Kr} \right). \quad (2.7)$$

$\rho_0$  predstavlja srednju koncentraciju atoma, a integracija ide preko cijelog uzorka dimenzije  $R$  ( $R \rightarrow \infty$ ). Uvede li se veličina  $S(K) = I(K)/(Nf^2)$  ( $S(K)$  se isto često naziva strukturni faktor, ali nema veze s  $S(\Delta\mathbf{k})$ ) te definira *radijalna distribucijska funkcija*  $g(r)$  kao:

$$\rho(r) = g(r)\rho_0. \quad (2.8)$$

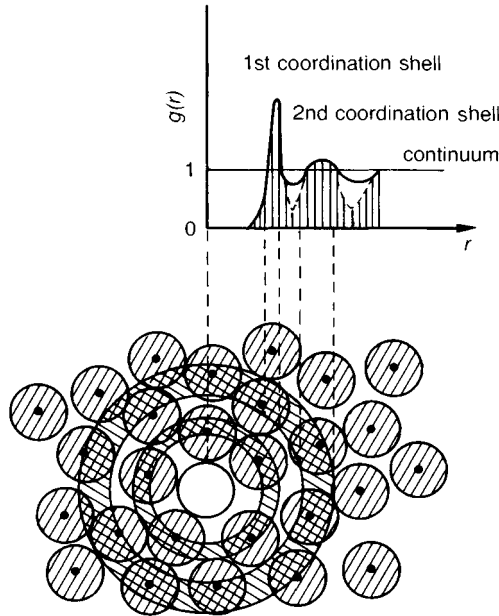
Za  $S(K)$  se dobiva:

$$S(K) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty dr(g(r) - 1)r^2 \frac{\sin Kr}{Kr}. \quad (2.9)$$

Napravi li se Fourierov transformat jednadžbe (2.9) može se dobiti izraz za radijalnu distribucijsku funkciju  $g(r)$ .

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int dK(S(K) - 1)K \sin Kr \quad (2.10)$$

Dakle, iz izmjerene vrijednosti  $S(K)$  može se dobiti radijalna distribucijska funkcija.  $g(r)$  predstavlja odstupanje od srednje gustoće atoma u sfernoj ljusci debljine  $dr$  na udaljenosti  $r$  od referentnog atoma, slika (2.6). Položaji vrhova određuju približne udaljenosti prvih susjednih atoma od referentnog atoma u ishodištu, a površina ispod vrhova određuje broj atoma unutar dane sferne ljuske.



Slika 2.6: Radijalna distribucijska funkcija  $g(r)$  za amorfni materijal. Preuzeto iz [7].

Cijelo razmatranje napravljeno je za monoatomne materijale što metalna stakla nikako nisu. Međutim, stvar se može poopćiti i za slitine. U slitini će se promatrati parcijalne strukturne faktore  $S(K)$ . Na primjer, u slitini AB postojati će  $S_{AA(BB)}$  koji će ovisiti o poziciji A(B)-atoma u odnosu na referentni A(B)-atom i  $S_{AB}$  koji će ovisiti o položajima B-atoma u odnosu na referentni A-atom. Iz spomenutih veličina se opet mogu dobiti radijalne distribucijske funkcije koje će sada opisivati strukturu pojedinih komponenti slitine.

## 2.6 Kristalizacija amorfnih slitina

Metalno staklo je metastabilna struktura što znači da se takav sustav nalazi u lokalnom minimumu slobodne energije. Ako se na neki način sustavu podigne energija

dovoljno da prijeđe energijsku barijeru započet će proces kristalizacije kojim sustav prelazi u globalni minimum slobodne energije (kristalno stanje je energijski najpovoljnije).

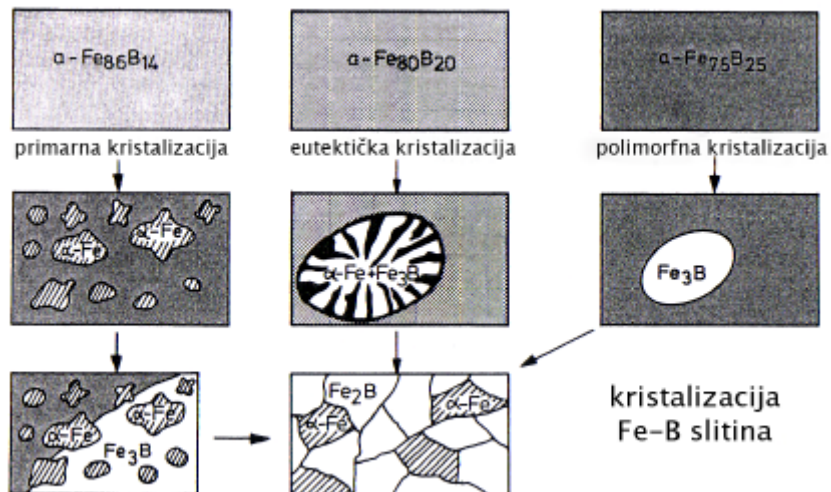
Podizanje energije može se postići grijanjem metalnog stakla. Kristalizacija stakla je mnogo sporiji proces nego kristalizacija taljevine pa se reguliranjem temperature može po želji prekinuti ili usporiti. Na taj način moguće je dobiti željenu strukturu radi postizanja određenih fizičkih svojstava. Grijanjem metalnog stakla na temperature bliske, ali niže od  $T_g$ , ono prelazi u nove metastabilne strukture postepenom kristalizacijom (stabilna struktura je jedino kristalna) i pri tome mu se mijenjaju fizička svojstva. Taj proces naziva se (*termičko*) *napuštanje* (eng: *annealing*). Postoji nekoliko mogućih načina kristalizacije stakala.

Kod *polimorfne kristalizacije* staklo prelazi u jednofaznu kristalnu fazu iste koncentracije kao amorfni materijal. Nastala faza je uglavnom u obliku intermetalnog spoja. Ukoliko je nastala faza metastabilna vremenom će prelaziti u stabilne faze, slika (2.7).

Kod *primarne kristalizacije* staklo prelazi u jednofaznu kristalnu fazu sastava koji se razlikuje od kemijskog sastava stakla. Zbog različitog kemijskog sastava dolazi do razdvajanja komponenti pa nastala kristalna faza često ima dendritni oblik. Transformacija početne amorfne faze u jednofaznu kristalnu fazu, zbog različitog kemijskog sastava, nije moguća i preostala amorfna faza može kristalizirati potpuno odvojeno, slika (2.7).

*Eutektičkom kristalizacijom* istovremeno se izlučuju dvije kristalne faze. Kao i kod polimorfne kristalizacije nema razlike u sastavu nastale eutektičke strukture (struktura dviju izlučenih faza) i amorfne matrice, slika (2.7).

Kod *nanokristalne kristalizacije* se u početnim stadijima pojavljuje nanokristalna struktura sa kristalinitima veličine  $1 - 5nm$ . Nanokristaliti mogu rasti sve dok čitava amorfna faza ne kristalizira, ili nakon početne nanokristalizacije preostala amorfna faza počinje kristalizirati u neku drugu kristalnu strukturu različitog sastava i strukture od početne nanokristalne.



Slika 2.7: Procesi kristalizacije ne primjeru  $Fe - B$  slitina. Preuzeto iz [9].

Procese kristalizacije može se pratiti metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (eng: *differential scanning calorimetry* (DSC)) i rentgenskom difrakcijom, ali o tome kasnije.

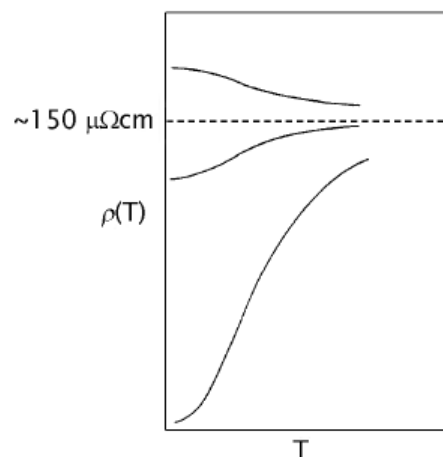
### 3 Električna otpornost metalnih stakala

Električna transportna svojstva metalnih stakala bitno se razlikuju od transportnih svojstava običnih metala. Općenito ih karakterizira visoka otpornost,  $100 - 200 \mu\Omega cm$  na sobnoj temperaturi. Obični metali posjeduju pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti  $\alpha = (1/\rho)d\rho/dT$ , odnosno otpornost im se povećava porastom temperature. S druge strane metalna stakla posjeduju negativni temperaturni koeficijent otpornosti. Relativna promjena otpornosti s temperaturom je kod metalnih stakala vrlo mala i iznosi samo nekoliko postotaka u rasponu temperature od  $20 - 300 K$ .

Očito će razlika u ponašanju električne otpornosti običnih metala i metalnih stakala dolaziti zbog razlike u strukturi. Kod običnih metala otpornost je dobro opisana Drudeovim, odnosno Boltzmannovim modelom koji počivaju na pretpostavci da je srednji slobodni put elektrona puno veći od valne duljine elektrona. Takva pretpostavka, kod metalnih stakala, više nije zadovoljena i do izražaja dolaze efekti interferencije zbog valne prirode elektrona. Model u kojem se opisuju utjecaji interferencije na otpornost poznat je pod imenom *slaba lokalizacija*.

#### 3.1 Mooijeva korelacija

Mooiji je proučavanjem transportnih svojstava mnogih amorfni slitina uočio korelaciju između otpornosti i temperaturnog koeficijenta otpornosti [10]. Uočio je da homogene neuređene slitine čija je otpornost  $\rho > 150 \mu\Omega cm$  posjeduju negativni temperaturni koeficijent otpornosti  $\alpha$  te da kod svih slitina otpornost pri visokim temperaturama saturira prema vrijednosti  $\rho \approx 150 - 200 \mu\Omega cm$ , slika (3.1), tablica (3.1).



Slika 3.1: Mooijeva korelacija. Temperaturna ovisnost otpornosti homogenih neuređenih slitina. Preuzeto iz [10].



Slitina	$\rho[\mu\Omega cm]$	$\alpha[10^{-4}K^{-1}]$
$Cu_{50}Zr_{50}$	178	-1.0
$Cu_{50}Ti_{50}$	204	-1.0
$Cu_{60}Hf_{40}$	190	-1.2
$Ni_{20}Zr_{80}$	160	-0.9
$Ni_{50}Zr_{50}$	184	-1.4
$Ni_{70}Zr_{30}$	164	-0.3
$Ni_{50}Nb_{50}$	195	-0.08
$Co_{30}Zr_{70}$	173	-1.3
$Fe_{33}Zr_{67}$	168	-1.0
Liquid $Fe$	135	2.0
$Pd_{80}Si_{20}$	102	0.7
$Pd_{80}Ge_{20}$	101	1.87
$Ni_{80}P_{20}$	130	0.6

Tablica 3.1: Otpornost i temperaturni koeficijent otpornosti nekih metalnih stakala. Preuzeto iz [7].

Razumno je za pretpostaviti da spomenuta svojstva dolaze zbog slične vrijednosti srednjeg slobodnog puta elektrona i međuatomskog razmaka. Uzme li se za primjer slitina  $Cu_{60}Ti_{40}$  čija je otpornost  $\rho \sim 190\mu\Omega cm$  može se procijeniti srednji slobodni put elektrona. Pretpostavi li se da su vodljivi elektroni slobodni vodljivost će biti dana izrazom:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (3.1)$$

Gustoća elektrona  $n$  može se procijeniti iz elektronske strukture komponenti slitine. Preko izraza (3.1) za srednji slobodni put elektrona, koji je dan kao  $l = v_f\tau$ , gdje je  $v_f$  Fermijeva brzina, dobiva se  $l \approx 4 \cdot 10^{-8} cm$ , što je usporedivo s međuionskom udaljenošću u slitini.

Dakle, može se zaključiti da veza između velike otpornosti i negativnog temperaturnog koeficijenta otpornosti dolazi od interferencijskih efekata koji su posljedica smanjenog slobodnog puta elektrona.

### 3.2 Drudeov model

Drude je za opis vodljivosti metala primijenio kinetičku teoriju plinova na vodljive elektrone koji se gibaju u mreži nepomičnih metalnih iona. Elektroni se tretiraju kao tvrde sfere koje se, između sudara, gibaju pravocrtno. Model se temelji na četiri temeljne pretpostavke:

- 1) Između sudara, interakcija elektrona s ionima i ostalim elektronima je zanemarljiva. Sudari mijenjaju smjer gibanja elektrona pa se elektron unutar kristala giba jednoliko u stohastički određenim smjerovima.
- 2) Sudari elektrona odvijaju se samo na ionima, elektron-elektron raspršenja se zanemaruju.
- 3) Postoji relaksacijsko vrijeme koje je definirano kao srednje slobodno vrijeme između dva sudara.
- 4) Elektroni postižu termalnu ravnotežu s okolinom samo preko sudara.

Kada na materijal ne djeluje vanjsko polje rezultatna brzina svih elektrona biti će jednaka nuli. Ako se narine vanjsko električno polje jednadžba gibanja elektrona postaje:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}. \quad (3.2)$$

Integriranjem jednadžbe (3.2) od  $t_1$  do  $t_2$ , uz oznaku  $\mathbf{u} = \mathbf{v}(t_2) - \mathbf{v}(t_1)$ , dobiva se:

$$\mathbf{u} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}(t_2 - t_1). \quad (3.3)$$

$\mathbf{u}$  predstavlja promjenu brzine elektrona zbog djelovanja električnog polja  $\mathbf{E}$ . Ukupna brzina elektrona dana je kao zbroj brzine koju elektron ima bez prisustva polja ( $\mathbf{v}_0$ ) i doprinosa zbog polja ( $\mathbf{u}$ ).

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{u} \quad (3.4)$$

Prema pretpostavci stohastičkog gibanja elektrona bez prisustva polja vrijedi da je  $\bar{\mathbf{v}}_0 = 0$  pa je  $\bar{\mathbf{v}} = \bar{\mathbf{u}}$ .  $\bar{\mathbf{u}}$  se naziva driftna brzina. U vremenu između dva sudara elektron će ubrzavati pod djelovanjem polja. Dobiveno ubrzanje gubiti će u sudarima što će rezultirati konačnom driftnom brzinom. Ako se srednje vrijeme između dva sudara označi s  $\tau$  (relaksacijsko vrijeme), onda će driftna brzina biti dana kao:

$$\bar{\mathbf{u}} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}\tau. \quad (3.5)$$

Gustoća struje koja dolazi zbog driftne brzine dana je kao:

$$\mathbf{j} = -en\bar{\mathbf{u}} = \frac{e^2n\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (3.6)$$

$n$  je gustoća vodljivih elektrona. Vodljivost  $\sigma$  je definirana kao konstanta proporcionalnosti između gustoće struje i električnog polja pa vrijedi:

$$\sigma = \frac{e^2n\tau}{m}. \quad (3.7)$$

Relaksacijsko vrijeme u ovom modelu ovisi samo o uređenosti kristalne rešetke pa je temperaturna ovisnost vodljivosti određena brzinom elektrona koja ovisi o temperaturi. Pošto vrijedi da je  $u \ll v_0$  ( $v \sim 10^5 \text{ m s}^{-1}$ ,  $u \sim 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ), brzina elektrona biti će dana kao termička brzina na temperaturi  $T$ .

$$v \approx \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \propto \sqrt{T} \quad (3.8)$$

Relaksacijsko vrijeme može se izraziti i preko srednjeg slobodnog puta  $l$  i brzine elektrona  $v$ ,  $\tau = l/v$ . Slijedi:

$$\sigma \propto \frac{1}{v} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}. \quad (3.9)$$

Predviđena ovisnost se ne slaže s opaženom temperaturnom ovisnošću otpornosti na višim temperaturama ( $\sigma_{exp} \propto T$ ).

Kvantna mehanika pokazala je glavne nedostatke Drudeovog modela. Elektroni se ne raspršuju na nepomičnim ionima nego isključivo na nečistoćama i pobuđenjima kristalne rešetke (fononima). Interakcija elektrona i statičnih iona je već uračunata u Shrödingerovoj jednadžbi čija su rješenja Blochove valne funkcije. Ako je elektron opisan valnom funkcijom on će se, zbog konstruktivne interferencije raspršenih valnih funkcija, propagirati bez atenuacije kroz periodički raspršivač kakav predstavlja kristalna rešetka. Drudeov model predviđa da elektroni na temperaturi  $T = 0$  imaju brzinu nula što nije točno ukoliko se uzme u obzir fermionska priroda elektrona.

### 3.3 Boltzmannov model

U Boltzmannovom modelu uzima se u obzir valna priroda elektrona, ali vrijedi pretpostavka da je srednji slobodni put elektrona puno veći od polovine njegove valne duljine. Pretpostavlja se da se elektroni gibaju u potencijalu iona i srednjem polju svih ostalih elektrona. Za opis ponašanja vodljivih elektrona koristi se jednočestična distribucijska funkcija  $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$  koja predstavlja broj popunjenih stanja po jediničnom volumenu u faznom prostoru, odnosno broj popunjenih stanja po jediničnom volumenu u vremenu  $t$  na koordinati  $\mathbf{r}$  koja imaju impuls  $\mathbf{p}$ . Sudari se događaju nasumično i mijenjaju putanje elektrona, a time i funkciju raspodjele. U vremenu  $dt$  distribucijska funkcija će se zbog sudara promijeniti za  $df = dt(\partial f/\partial t)_{sudari}$ .

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{sudari} \quad (3.10)$$

Gornji izraz je poznat kao Boltzmannova transportna jednadžba. Sudarni član se uglavnom aproksimira izrazom:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{sudari} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (3.11)$$

$f_0$  je ravnotežna funkcija raspodjele, a  $\tau$  je relaksacijsko vrijeme u kojem se uglavnom zanemaruje ovisnost o impulsu i položaju. Gornja aproksimacija je poznata kao aproksimacija relaksacijskog vremena. Aproksimacija zapravo kaže da ako se distribucijska funkcija, u nekom trenutku, razlikuje od ravnotežne vrijednosti  $f_0$  ona će se, ako je sustav prepušten sam sebi, eksponencijalno, s relaksacijskim vremenom  $\tau$  vratiti u ravnotežno stanje. Za homogeni sustav u stacionarnom stanju koji je izložen električnom polju Boltzmannova jednadžba postaje ([8]):

$$e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (3.12)$$

Uz pretpostavku da je promjena distribucijske funkcije mala:

$$f = f_0 + \delta f, \quad (3.13)$$

dobiva se da je

$$\delta f \approx e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{v})\tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (3.14)$$

$\partial f_0/\partial E$  predstavlja derivaciju ravnotežne funkcije raspodjele po energiji. Gustoća električne struje dana je izrazom:

$$\mathbf{j} = 2e \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{v} f(\mathbf{p}), \quad (3.15)$$

koji uz (3.13) postaje:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= 2e \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{v} (f_0 + \delta f) \\ &= 2e^2 \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\ &= e^2 \int dE \underbrace{\left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)}_{\sim \delta(E - E_F)} g(E) \int \frac{d\Omega}{4\pi} \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \tau. \end{aligned} \quad (3.16)$$

$f_0$  je Fermi-Diracova raspodjela, a njena derivacija je, za temperature oko sobne, različita od nule samo oko Fermijeve energije. Za anizotropni sustav vodljivost  $\sigma_{ij}$  ( $\sigma_{ij}$  je tenzor) je definirana kao:

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j. \quad (3.17)$$

Usporedi li se izraz (3.17) sa zadnjim redom u izrazu (3.16) za vodljivost se dobiva:

$$\sigma_{ij} = e^2 \langle v_i v_j \rangle_F g(E_F) \tau. \quad (3.18)$$

Za izotropni sustav vrijedi:

$$\sigma = \frac{1}{3}e^2v_F^2g(E_F)\tau. \quad (3.19)$$

Za slobodne elektrone ( $g(E) = (V/2\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2}\sqrt{E}$ ,  $E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2N_e/V)^{2/3}$ ) dobiva se poznati Drudeov izraz:

$$\sigma = \frac{e^2N_e\tau}{m}. \quad (3.20)$$

$N_e$  je broj elektrona unutar Fermijeve kugle. Otpornost je dana inverzom vodljivosti:

$$\rho = \frac{m}{e^2N_e\tau} \quad (3.21)$$

Vodljivost se može zapisati i na drugačiji način. Za neinteragirajući plin čestica može se, prema kinetičkoj teoriji, definirati koeficijent difuzije [8], koji je dan kao:

$$D = \frac{v^2\tau}{3}, \quad (3.22)$$

gdje je  $v$  brzina čestica, a  $\tau$  srednje vrijeme između sudara. Za slučaj slobodnih elektrona izraz (3.19) može se zapisati kao:

$$\sigma = e^2Dg(E_F), \quad (3.23)$$

gdje je  $D = v_F^2\tau/3$ . Gornji izraz je poznat i kao Einsteinova relacija i kaže da je vodljivost metala proporcionalna gustoći stanja na Fermijevoj energiji i koeficijentu difuzije Fermijevih elektrona. Izraz (3.23) se često koristi kod opisivanja vodljivosti metalnih stakala.

Relacija (3.20) je ista kao i kod Drudeovog modela. Međutim, temperaturna ovisnost vodljivosti sada dolazi od temperaturne ovisnosti relaksacijskog vremena. U reklaasijsko vrijeme se sada uključuju raspršenja na fononima i razni drugi doprinosi ovisno o modelu i sustavu.

### 3.4 Zimanova teorija

Zimanova teorija [11] razvijena je za opis vodljivosti tekućih metala. Proširena Ziman-Faberova teorija primijenjena je i na metalna stakla, ali se pokazala uspješnom samo za metalna stakla niske otpornosti (do  $100\mu\Omega cm$ ). U našem slučaju pokazat će se da ova teorija dobro opisuje vodljivost (otpornost) napuštanih uzoraka metalnog stakla u kojima započinje proces kristalizacije.

Vodljivi elektroni se u prvoj aproksimaciji opisuju kao slobodni iako na Fermijevom nivou, kod metalnih stakala s prijelaznim metalima, dominiraju d-elektroni

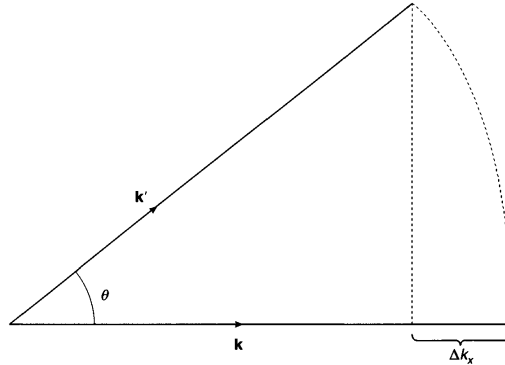
(poglavlje 2.4). To je ekvivalentno prvoj Bornovoj aproksimaciji. I dalje se pretpostavlja da je srednji slobodni put elektrona puno veći od međuatomskih razmaka. Interakcija elektrona i iona opisuje se pseudopotencijalom.

Recipročna vrijednost relaksacijskog vremena dana je kao:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) W(\theta) d\Omega. \quad (3.24)$$

$W(\theta)$  je vjerojatnost prijelaza elektrona iz stanja valnog vektora  $\mathbf{k}$  u stanje  $\mathbf{k}'$  u ovisnosti o kutu između  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{k}'$ . Ako se elektron prije raspršenja giba u  $\mathbf{k}$  smjeru, nakon raspršenja promjena valnog vektora  $\Delta k$  u tom smjeru dana je kao  $\Delta k = k_F(1 - \cos\theta)$ , slika (3.2). Promjena brzine, odnosno valnog vektora, u odnosu na zadani smjer pridonosi otpornosti. Od toga dolazi faktor  $(1 - \cos\theta)$  u izrazu (3.24). Za Fermijeve elektrone vrijedi pretpostavka elastičnog raspršenja,  $k = k' = k_F$ . Uz  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  vrijedi:

$$(1 - \cos\theta) = 2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^2. \quad (3.25)$$



Slika 3.2: Promjena valnog vektora  $\mathbf{k}$  prilikom raspršenja.

Vjerojatnost prijelaza dana je Fermijevim zlatnim pravilom.

$$W(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \frac{1}{2} g(E_F) \frac{1}{4\pi} \quad (3.26)$$

Matrični element prijelaza među stanjima  $|\mathbf{k}\rangle$  i  $|\mathbf{k}'\rangle$  dan je relacijom:

$$\langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{V_0} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.27)$$

Ukupni pseudopotencijal svih iona  $V(\mathbf{r})$  može se napisati kao superpozicija pseudopotencijala pojedinačnih iona na položajima  $\mathbf{R}_i$ .

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.28)$$

Uvrštavanjem (3.28) u (3.27) dobiva se:

$$\langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = v(\mathbf{q}) \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (3.29)$$

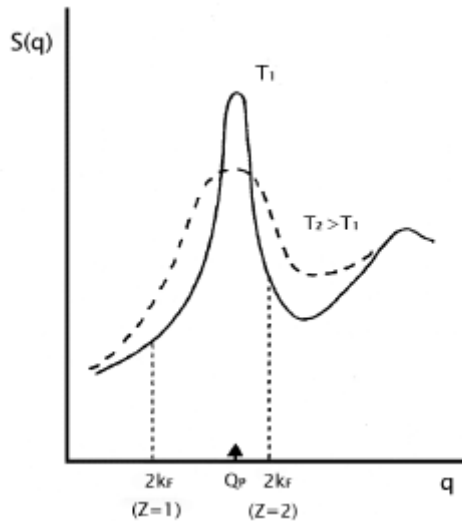
gdje je  $v(\mathbf{q})$  Fourierov transformat potencijala  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ . Eksperimentalno se može mjeriti veličina:

$$S(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \right|^2 \right\rangle. \quad (3.30)$$

To odgovara strukturnom faktoru  $S(K)$  iz poglavlja 2.5. Kvadriranjem matricnog elementa prijelaza i uvrštavanjem izraza (3.26) u (3.24), a zatim (3.24) u izraz (3.21) za otpornost se dobiva:

$$\rho = \frac{12\pi V_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 S(\mathbf{q}) |v(\mathbf{q})|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right). \quad (3.31)$$

To je poznato kao Zimanova jednačba. Zbog člana  $(q/2k_F)^3$  u gornjem integralu značajnije će doprinostiti veći valni brojevi  $q$ . Na slici (3.3) je tipični strukturni faktor tekućeg metala s označenim vrijednostima  $2k_F$  za monovalentni i dvovalentni metal. Strukturni faktor, s povećanjem temperature, kod tekućina teži konstantnoj vrijednosti (jedinici), pri čemu se položaj maksimuma ne mijenja - što znači da se u prvom dijelu (lijevo od  $Q_p$ ) povećava, a u drugom smanjuje. U integralu (3.31)  $q$  ide od  $0 - 2k_F$  pa će za monovalentne metale otpornost rasti s temperaturom, a za dvovalentne padati.



Slika 3.3: Strukturni faktor tekućih metala. Označeni su položaji  $2k_F$  za monovalentne i dvovalentne metale i položaj maksimuma  $Q_p$ . Preuzeto iz [6].

Ukoliko se opisuje binarna slitina umnožak  $S(q)|v(\mathbf{q})|^2$  treba zamijeniti izrazom:

$$c_{ACB}|v_A - v_B|^2 + c_A^2|v_A|^2 S_{AA} + c_B^2|v_B|^2 S_{BB} + 2c_{ACB}|v_A v_B| S_{AB}, \quad (3.32)$$

gdje su  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$  i  $S_{AB}$  parcijalni strukturni faktori,  $c_A$  i  $c_B$  koncentracije komponenti  $A$  i  $B$ ,  $v_a$  i  $v_B$  pripadni pseudopotencijali. To je poznato kao Ziman-Faberova teorija [12].

Kod slitina koje sadrže prijelazne metale pseudopotencijal se zamjenjuje t-matricom raspršenja [13] kojom se uzimaju u obzir fazni pomaci  $\eta_l(E_F)$  raspršenog elektrona za orbitalni kvantni broj  $l$  na Fermijevom nivou.

$$t(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi\hbar^3}{mV_0\sqrt{2mE_F}} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l(E_F) e^{i\eta_l(E_F)} P_l(\cos\theta) \quad (3.33)$$

U slučaju prijelaznih metala dominiraju d-stanja s  $l = 2$ . Zbog faktora  $(q/2k_F)^3$  dominantan doprinos otpornosti je od raspršenja unatrag,  $q = 2k_F$ . Izraz za otpornost postaje:

$$\rho \cong \frac{30\pi^2\hbar^3}{me^2V_0E_Fk_F^2} \sin^2\eta_2(E_F) S(2k_F). \quad (3.34)$$

Dakle, temperaturna ovisnost otpornosti dolazi od promjene strukturnog faktora s temperaturom na  $q = 2k_F$ . Promjena strukturnog faktora (proširenje maksimuma) s temperaturom dolazi zbog fononskih pobuđenja. Međutim, otpornosti doprinose i neelastična raspršenja na fononima. Ako se  $2k_F$  nalazi iza prvog maksimuma u strukturnom faktoru, promjena strukturnog faktora s temperaturom smanjivat će otpornost, a fononski doprinos će je povećavati. Fononski doprinos uključuje se tako što se kod strukturnog faktora, osim elastičnog, uzima i doprinos neelastičnog jedno-fononskog raspršenja.

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \underbrace{S_0(\mathbf{q}, \omega)}_{\text{elastično raspršenje}} + \underbrace{S_1(\mathbf{q}, \omega)}_{\text{jednofononski proces}} + \dots \quad (3.35)$$

Ako se opisuju otpornost metalnih stakala ključno je uzeti u obzir i fononski doprinos jer metalna stakla, strukture slične tekućem metalu, postoje na temperaturama nižim od Debyeve što znači da će temperaturna ovisnost otpornosti značajnije dolaziti od fononskog doprinosa. Nagel [14] je pokazao da se strukturni faktor na temperaturi  $T$ ,  $S_T(\mathbf{q})$ , u tom slučaju, može aproksimirati na sljedeći način:

$$S_T(\mathbf{q}) \cong 1 + (S_E(\mathbf{q}) - 1) e^{-2W(T)}, \quad (3.36)$$

gdje je  $S_E$  ravnotežni strukturni faktor (za  $T = 0$ ), a  $W(T)$  Debye-Wallerov faktor. U Debyevoj aproksimaciji  $W(T)$  je:

$$W(T) \cong \begin{cases} W(0) \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right], & T \ll \theta_D \\ W(0) \left[ 1 + \left( \frac{T}{\theta_D} \right) \right], & T \geq \theta_D \end{cases}, \quad (3.37)$$

gdje je  $W(0) = 3\pi q^2/8Mk_B\theta_D$ . Očekuje se, dakle, da otpornost (3.34) raste s temperaturom na sljedeći način:



$$\rho(T) \propto \begin{cases} T^2, & T \ll \theta_D \\ T, & T \geq \theta_D \end{cases}. \quad (3.38)$$

### 3.5 Slaba lokalizacija

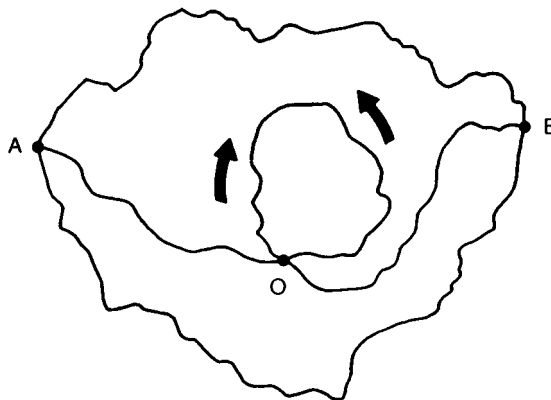
Kod svih opisanih teorija vodljivosti vrijedila je pretpostavka da je srednji slobodni put elektrona puno veći od međuatomskog razmaka i njegove valne duljine na Fermijevom nivou. Kod Mooijjeve korelacije (poglavlje 3.1) vidjeli smo da procjena srednjeg slobodnog puta,  $l$ , za metalna stakla otpornosti  $\rho > 150 \mu\Omega cm$  daje vrijednosti reda veličine međuatomskog razmaka, a time i valne duljine elektrona,  $\lambda$ . U tom slučaju elektron se više ne može aproksimirati kvaziklasičnom česticom i u obzir se moraju uzeti interferencijski efekti koji će se pokazati ključnima za objašnjenje negativnog temperaturnog koeficijenta otpornosti metalnih stakala.

Interferencijski efekti mogu se uvesti općenito (i za slučaj  $l \gg \lambda$ ). Od točke A do točke B čestica se može gibati po različitim putanjama, slika (3.4). Ukupna vjerojatnost  $w$  da čestica iz A stigne u B je dana kvadratom modula zbroja amplituda vjerojatnosti za različite putanje.

$$w = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^* \quad (3.39)$$

Prvi član predstavlja klasično zbrajanje vjerojatnosti, a drugi dolazi od interferencije različitih amplituda. U slučaju  $l \gg \lambda$  postojati će značajna razlika u duljini pojedine putanje, a time i u fazi interferirajućih amplituda, što će dovesti do iščezavanja drugog člana.

Promotrimo sada samo-presjecajuću putanju, slika (3.4).



Slika 3.4: Moguće putanje elektrona od točke A do točke B. Zatvoreni dio samo-presjecajuće putanje elektron može obići na dva načina. Preuzeto iz [7].

Elektron može obići zatvoreni dio putanje u smjeru kazaljke na satu ili suprotno.

Pridruži li se tim dvjema putanjama amplitude  $A_1$  i  $A_2$ , vjerojatnost da se elektron nađe u točki O biti će dana kao:

$$w_O = |A_1|^2 + |A_2|^2 + A_1^* A_2 + A_1 A_2^*. \quad (3.40)$$

Putanje amplituda  $A_1$  i  $A_2$  su u ovom slučaju iste i ako je zadovoljen uvjet koherencije dvije amplitude imat će istu fazu te ukupna vjerojatnost postaje  $w_0 = 4|A_1|^2$ , što je dva puta veća vjerojatnost nego u slučaju kada je interferencija zanemarena. U slučaju  $l \leq \lambda$  interferenciju valnih funkcija elektrona treba uzeti u obzir, a time i gore opisan efekt povećane vjerojatnosti da se elektron nađe u istoj točki O. Ako je točka O jednaka točki A onda opisani efekt zapravo predstavlja povećanu vjerojatnost raspršenja elektrona unatrag.

Za kvantitativni opis efekta pretpostavlja se da je gibanje elektrona kroz amorfni materijal slično difuznom gibanju. U tom slučaju vjerojatnost da se elektron vrati u početnu točku može se izračunati modelom nasumičnog šetača. U tri dimenzije, vjerojatnost po jedinici volumena da čestica koja napušta ishodište u  $t = 0$ , bude na udaljenosti  $r$  u trenutku  $t$  je:

$$p(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4\pi Dt}}. \quad (3.41)$$

$D$  je koeficijent difuzije (kao u izrazu (3.23)). Nas zanima vjerojatnost da se elektron vrati u istu točku, a to znači  $r = 0$  u gornjem izrazu. Volumen koji elektron, valne duljine  $\lambda$  i brzine  $v_F$ , okupira u trenutku  $dt$  može se aproksimirati izrazom  $\lambda^2 v_F dt$ . Vjerojatnost da se u vremenu  $dt$  elektron vrati unutar volumena  $\lambda^2 v_F dt$  oko početne točke dana je s

$$p(t)dt \simeq \frac{\lambda^2 v_F dt}{(4\pi Dt)^{3/2}}. \quad (3.42)$$

Gornji izraz treba prointegrirati preko vremena u kojem valna funkcija elektrona ostaje koherentna. Koherencija postoji dok god se elektron raspršuje elastično. Ne-elastično raspršenje u kojem se mijenja energija elektrona razbija koherenciju. Gornji izraz se, dakle, integrira od  $\tau_0$ , što predstavlja srednje vrijeme elastičnog raspršenja, do  $\tau_{in}$ , što predstavlja srednje vrijeme neelastičnog raspršenja.

$$\int_{\tau_0}^{\tau_{in}} p(t)dt = p(\tau_{in}) \simeq \frac{\lambda^2 v_F}{(4\pi D)^{3/2}} \left( \tau_0^{-1/2} - \tau_{in}^{-1/2} \right) \quad (3.43)$$

Povećana vjerojatnost raspršenja unatrag reducirat će koeficijent difuzije, a time i vodljivost što je vidljivo iz relacije (3.23),  $\sigma = e^2 Dg(E_F)$ . Može se, dakle, pisati:

$$\frac{\Delta D}{D} \propto \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = -\frac{\Delta \rho}{\rho} \propto -p(\tau_{in}). \quad (3.44)$$

Uz  $D = v_F l / 3$  i  $\lambda = 2\pi / k_F$  dobiva se:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \frac{1}{(k_F l)^2} \left[ 1 - \left( \frac{\tau_0}{\tau_{in}} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.45)$$

Iz relacije (3.45) vidi se da  $\Delta\rho$  isčezava kada  $\tau_{in} \rightarrow \tau_0$ , kao što se i očekuje. Doprinos efekta određen je veličinom  $(k_F l)^2$ . Ako je  $k_F l \gg 1$ , odnosno  $l \gg \lambda$  doprinos je zanemariv.

Temperaturna ovisnost otpornosti određena je temperaturnom ovisnosti srednjeg neelastičnog vremena  $\tau_{in}$ , odnosno  $(1/\tau_{in})^{1/2}$ .  $\tau_{in}$  je proporcionalan udjelu neelastičnih raspršenja čija se temperaturna ovisnost opet može opisati Debye-Wallerovim faktorom  $W$ . Vjerojatnost elastičnog raspršenja  $(1/\tau_0)$  je ovisno o temperaturi reducirana s  $e^{-2W}$ . Neelastični dio raspršenja  $(1/\tau_{in})$  je tada dan s  $1 - e^{-2W}$  koji u prvoj aproksimaciji postaje jednostavno  $2W$ . Za niske temperature  $W \propto T^2$ , a za više temperature  $W \propto T$  (poglavlje 3.4). Pokazuje se da u režimu slabe lokalizacije otpornost ima sljedeću temperaturnu ovisnost:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto -T, \quad \frac{\theta_D}{10} < T < \frac{\theta_D}{3} \quad (3.46)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto -\sqrt{T}, \quad \frac{\theta_D}{3} < T < \theta_D. \quad (3.47)$$

Dakle, otpornost je povećana zbog veće vjerojatnosti za raspršenje unatrag. To je posljedica interferencije valnih funkcija elektrona koja se dešava dok god su valne funkcije koherentne. Koherenciju razbija neelastično raspršenje na fononima čiji udio raste s temperaturom (srednje neelastično vrijeme  $\tau_{in}$  se smanjuje), što uzrokuje smanjenje otpornosti, odnosno negativni temperaturni koeficijent.

Treba napomenuti kako i dalje postoji rastući Boltzmannov doprinos otpornosti, ali je zanemariv u odnosu na efekt slabe lokalizacije. Ukupnu otpornost možemo napisati u sljedećem obliku:

$$\rho = \rho_B + \rho_L = [\rho_B(0) + \rho_L(0)] + [\Delta\rho_B(T) + \Delta\rho_L(T)], \quad (3.48)$$

u kojem su Boltzmannov i lokalizacijski doprinos rastavljeni na temperaturno neovisan i ovisan dio. Boltzmannov doprinos je uvijek rastući, a lokalizacijski padajući s temperaturom. Za visokootporna metalna stakla ( $\rho > 150\mu\Omega cm$ ) Boltzmannov doprinos se može zanemariti,  $\Delta\rho_B(T)/\Delta\rho_L(T) \ll 1$ . To vodi na negativni temperaturni koeficijent visokootpornih amorfnih slitina.

### 3.5.1 Spin-orbit interakcija

U gornjem razmatranju nije uzet u obzir spin elektrona. Prilikom raspršenja na ionima dolazi do spin-orbit vezanja što utječe na interferenciju valnih funkcija elektrona.

Vodljivi elektron se, prilikom raspršenja na ionu (dok je unutar iona), ponaša kao vezani elektron. Ako se radi o teškim ionima dolazi do vezanja spina i magnetskog

momenta od orbitalnog gibanja (spin-orbit vezanje). Ovisno o kutu između  $\mathbf{l}$  i  $\mathbf{s}$  vezani elektron će ulaziti u različita energetska stanja unutar iona (stanja  $(l \pm 1/2)$ ), odnosno elektron koji ulazi u polje raspršenja može, ovisno o spinu, imati različitu energiju. Ako se spin fiksira onda elektron, za različite smjerove  $\mathbf{l}$ , posjeduje različite energije. Promotrimo raspršenje elektrona iz stanja  $\mathbf{k}$  u stanje  $\mathbf{k}'$ . Elektron u smjeru  $\mathbf{k}$  ulazi u ion. Orbitalno gibanje unutar iona biti će određeno smjerom ulaska u ion, a time i energija elektrona. Elektron zatim napušta ion u smjeru  $\mathbf{k}'$ . Ako se sada okrene smjer gibanja elektrona i gleda raspršenje  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  elektron se u ionu giba u suprotnom smjeru. Nas zanima interferencija valnih funkcija dviju istih putanja suprotnog smjera. Ako su valne funkcije istog spina onda raspršenje  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  nije isto kao i raspršenje  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  jer su kutovi između  $\mathbf{l}$  i  $\mathbf{s}$  u dva slučaja suprotni. Dakle, tripletna i singletna stanja različito će doprinositi efektu slabe lokalizacije. Opisani efekt doprinosit će dekoherenciji valnih funkcija. Vrijeme u kojem će se koherencija potpuno razbiti ovisi o jačini spin-orbit vezanja i koncentraciji raspršivača i označava se s  $\tau_{so}$  i neovisno je o temperaturi. Spin-orbit vezanje je uvijek prisutno pa se u izrazu (3.43) mora uključiti i taj efekt.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \simeq \int \frac{\lambda^2 v_F dt}{(4\pi Dt)^{3/2}} \left( \frac{3}{2} e^{-t/\tau_{so}} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.49)$$

Dva člana u zagradi predstavljaju tripletni i sigletni doprinos. Singletno stanje u kojem su spinovi suprotni ne doprinosi spin-orbit efektu, dok tripletno doprinosi (efekt je suprotan od slabe lokalizacije pa je tripletni član pozitivan). Pretpostavka je da tripletni doprinos eksponencijalno opada s vremenskom konstantom  $\tau_{so}$ . Ako je vrijeme  $\tau_{so}$  dugo u usporedbi s vremenom neelastičnog raspršenja  $\tau_{in}$  onda je tripletni član gotovo nepromijenjen i efekt od spin-orbit interakcije je zanemariv. To je za većinu metalnih stakala zadovoljeno na temperaturama višim od  $\sim 20K$ . Dakle, na niskim temperaturama će otpornost biti smanjena zbog spin-orbit interakcije, a ako je vezanje dovoljno jako tripletni član može biti značajno reduciran tako da zagrada u izrazu (3.49) postane negativna. U tom slučaju dolazi do takozvane antilokalizacije.

Ukupna vodljivost u režimu slabe lokalizacije, uključujući i spin-orbit interakciju, je prema [15] dana kao:

$$\sigma_{WL} = \frac{e^2}{2\pi\hbar D^{1/2}} \left[ 3 \left( \frac{1}{\tau_{so}} + \frac{1}{4\tau_{in}} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{4\tau_{in}} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.50)$$

U cijelom razmatranju elektrone se gledalo kao slobodne. Međutim, cijeli opis se može poopćiti i na slučaj kada vodljivosti doprinose dvije vrpce,  $s$  i  $d$ , kao u slučaju metalnih stakala s prijelaznim metalima. Isto tako u obzir nije uzimana elektron-elektron interakcija koja postaje značajna tek na jako niskim temperaturama.

Ovdje je napravljen samo aproksimativni opis procesa slabe lokalizacije. Međutim, to je dovoljno da se kvalitativno opiše problem. Za formalniji opis efekta treba se, analogno raspršenju fotona na elektronu, koristiti Feynmanovim dijagramima te uzeti u obzir i elektron-elektron interakciju. Detalji o takvom pristupu mogu se naći u [16].

## 4 Eksperimentalne metode i mjerenje

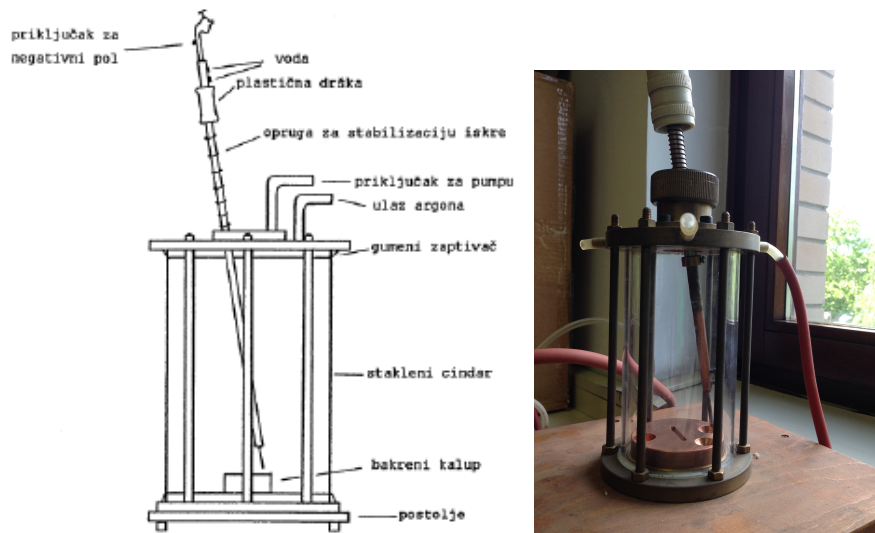
### 4.1 Metode dobivanja metalnih stakala

Dvije najčešće metode za dobivanje metalnih stakala su metoda ultrabrzog kaljenja (UBK) i metoda mehaničkog mljevenja. Kod UBK metode početna slitina je u tekućem stanju, a brzim hlađenjem se postiže staklasti prijelaz. Kod metoda mehaničkog mljevenja i legiranja početni materijal je u krutom stanju i amorfno stanje se ne dobiva staklastim prijelazom, već intenzivnim mljevenjem.

Amorfne slitine mogu se dobiti i depozicijom iz plinovite faze.

#### 4.1.1 Ultrabrzo kaljenje (UBK)

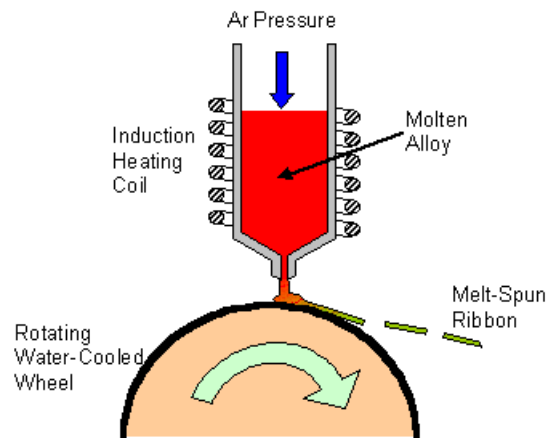
Najprije je potrebno pripremiti početnu slitinu iz koja će se UBK metodom amorfizirati. Početna slitina priprema se u argonskoj peći, slika (4.1). Komponente slitine stavljaju se u bakreni kalup i tale se električnim lukom. Kalup se nalazi u staklenom cilindru u kojem se najprije stvori vakuum, a zatim se kroz cilindar propušta argon. Argon stvara inertnu atmosferu te se na taj način sprječava oksidacija i onečišćavanje slitine prilikom taljenja. Hlađenjem taljevine nastaje kruta kristalna slitina. Postupak taljenja ponavlja se više puta da se postigne što veća homogenost slitine.



Slika 4.1: Argonska peć

Dobivena slitina stavlja se zatim u kvarcnu cjevčicu koja se nalazi unutar zavojnice kroz koju se propušta visokofrekventna struja. Stvara se promjenjivo magnetsko polje koje inducira Foucaultove struje u slitini i ona se opet topi. Kroz cjevčicu se opet propušta argon. Promjer cjevčice odgovara promjeru kuglice slitine pa ona dobro prijanja uz stijenke i onemogućava prolaz argona kroz cijev, nastaje razlika tlakova s dvije strane kuglice. Kada se slitina rastopi ona biva, zbog nastalog tlaka, ispucana iz cjevčice. Talina zatim pada na brzorotirajući bakreni kotač na kojem se hladi velikom

brzinom. Zbog centrifugalne sile talina se odvaja od kotača i nastaje traka metalnog stakla širine  $1 - 5\text{mm}$  i debljine  $20 - 50\mu\text{m}$ . Cijeli postupak se odvija u inertnoj atmosferi argona, slika UBK.



Slika 4.2: UBK metoda "melt-spinning" tehnikom. Preuzeto s [17].

Ultra brzo kaljenje dobiveno pomoću brzorotirajućeg bakrenog kotača poznato je kao "melt spinning" metoda. Postoje i drugi načini ultra brzog kaljenja. Da bi se postigla velika brzina hlađenja moraju se ispuniti sljedeći uvjeti:

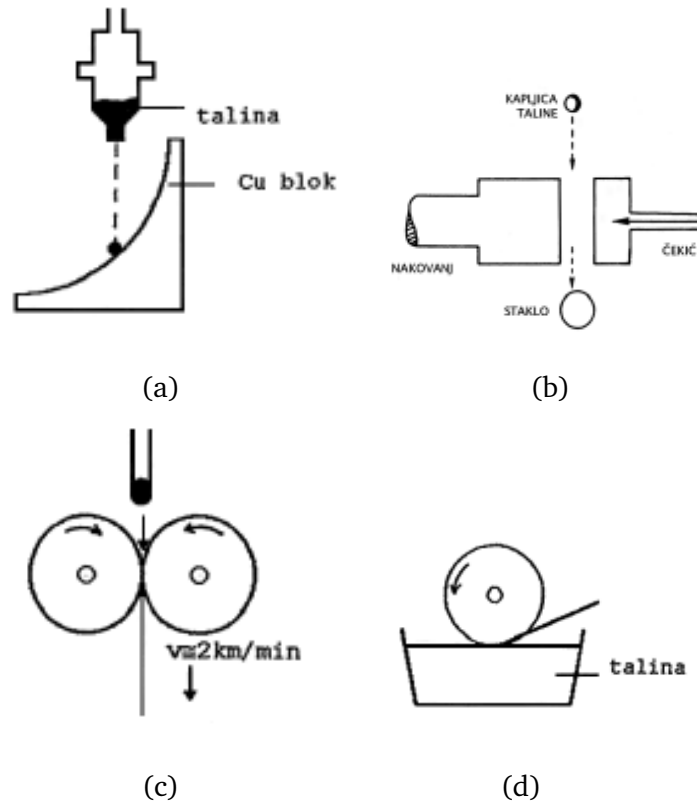
- Podloga mora biti vrlo dobar vodič topline i mora postojati dobar toplinski kontakt između taljevine i podloge
- Sloj taljevine mora biti vrlo tanak
- Vremenski interval između uspostavljanja kontakta između taljevine i podloge i završetka očvršćivanja mora biti što kraći.

Na slici (4.3) prikazane su druge UBK metode. Kod *pištolj-tehnike* taljevina se, pomoću visokog tlaka, velikom brzinom ispucava na zakrivljenu bakrenu površinu. Kapljice se uslijed centrifugalne sile prilikom tangentsnog udaranja u podlogu uz nju jako dobro priljube i istovremeno razvuku u tanki sloj debljine između  $10 - 100\mu\text{m}$ . U ovom slučaju se bakrena površina može dodatno hladiti s druge strane (na primjer, s tekućim dušikom) što omogućuje dobivanje faza koje su inače nestabilne na sobnoj temperaturi. Upravo tom metodom je Duwez proizveo prvo metalno staklo.

Kod *klip-nakovanj* tehnike kapljica rastaljene slitine se spreša između dviju hladnih bakrenih ploča koje se sudaraju velikom brzinom.

Kod *metode mlina* taljevina se ubrizgava u procjep između dva rotirajuća valjka što omogućava dobivanje uzoraka u obliku trake glatke površine i jednolikog presjeka. Zbog kontakta uzorka i valjaka s obje strane moguća je proizvodnja debljih uzoraka. Ova je metoda razvijena upravo na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu.

Kod *tehnike izdvajanja iz tekućine* rotirajući valjak iz taljevine izvlači i hladi tanki sloj te nastaju uzorci u obliku žice.



Slika 4.3: Ostale UBK metode. a) pištolj tehnika, b) klip-nakovanj tehnika, c) metoda mlina, d) izdvajanje iz tekućine.

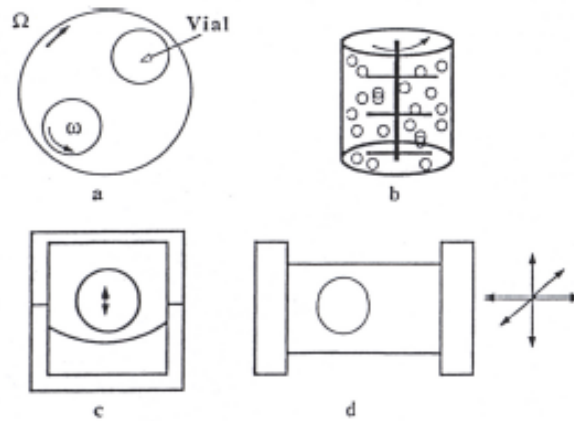
UBK metodom se postižu brzine hlađenja veće od  $10^5 K/s$ . Uzorci koji su se proučavali u ovom radu napravljeni su melt-spinning metodom.

Postoji još jedna varijanta UBK metode kod koje se tanki površinski sloj slitine brzo zagrijava, do taljenja, laserskim pulsom (trajanja nekoliko  $ns$ ). Sam uzorak služi kao medij za hlađenje. Na taj način može se dobiti tanki amorfni sloj na velikim površinama (antikorozivni sloj).

#### 4.1.2 Mehaničko mljevenje

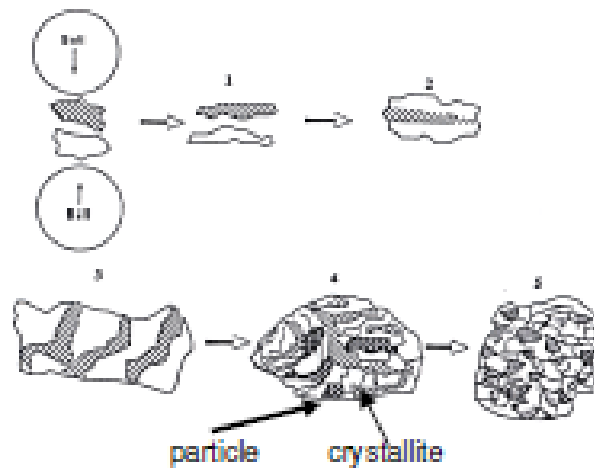
U metodu mehaničkog mljevenja spadaju mehaničko drobljenje (MD) i mehaničko legiranje (ML). Kod te metode početni materijal (slitina ili čiste komponente) se u krutom stanju stavlja u kuglični mlin i melje. Mlin se sastoji od posudica i kuglica koji su od različitog materijala. Najčešće se uzimaju posebne kombinacije posude i kuglica ovisno o materijalu koji se melje. Postoji više realizacija mlinova, slika(4.4).





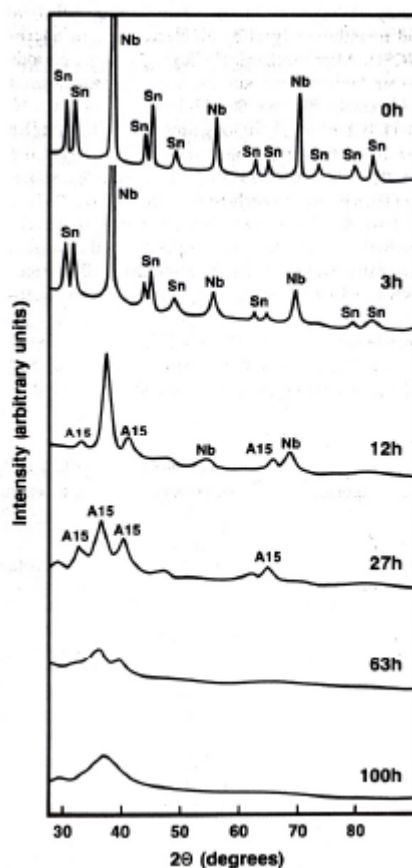
Slika 4.4: Sheme rada različitih realizacija mlina. a) i b) planetni mlin. Posuda s kuglicama rotira oko svoje osi. Istovremeno rotira i disk na kojem se nalaze posude. c) i d) vibracijski mlin. Posuda s kuglicom, ili više njih vibrira u svim smjerovima. Preuzeto iz [18].

Kugličnim mlinom materijal se drobi i ponovno spaja kada biva uhvaćen između dviju kuglica. Pojavljuju se sve tanji slojevi materijala. Taj postupak se ponavlja nebrojeno puta i na kraju se dobiva čestica dimenzija  $\sim 1\mu m$  u kojoj su međusobno izmiješani slojevi atomske debljine, slika (4.5).



Slika 4.5: Shema nastanka amorfne čestice. Preuzeto iz [18].

Kod MD se prethodno pripremljena slitina stavlja u mlin i melje do amorfizacije, dok se kod ML u mlin stavljaju čiste komponente slitine te se legiranje postiže prilikom mljevenja. Mljevenje traje 10-tak i više sati, slika (4.6). Najveći nedostatak te metode je onečišćavanje materijala koji se melje s materijalom kuglica i posudice.



Slika 4.6: Rentgenska difrakcija slitine  $Sn_{75}Nb_{25}$  ovisno o vremenu mljevenja. Preuzeto iz [19].

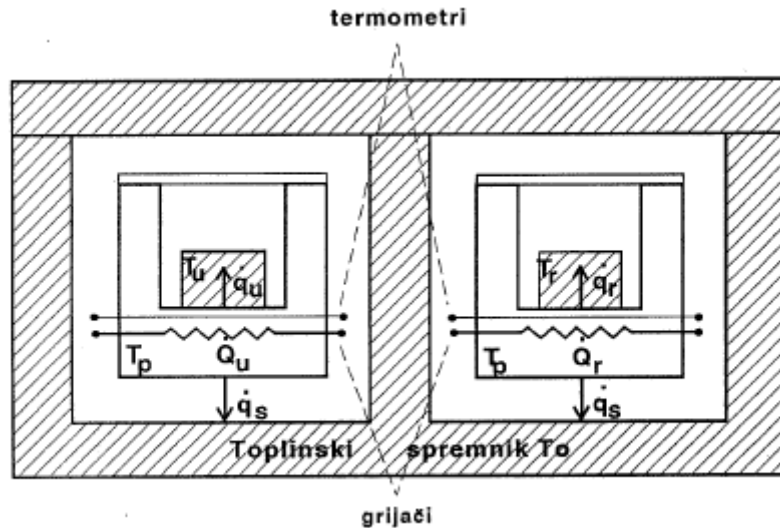
#### 4.1.3 Depozicija iz plinovite faze

Depozicijom (naparavanjem) iz plinovite faze na površinu (koja se može i hladiti tekućim dušikom ili helijem) dobivaju se tanki filmovi u kojima se pojavljuju slične strukture kao kod UBK metode. Depozicija se može poboljšati pomoću inertnog plina. U komoru u kojoj je prethodno stvoren visoki vakuum ubaci se inertni plin ( $He$  ili  $Ar$ ) vrlo niskog tlaka i plinovitu fazu materijala koji se želi kondenzirati. Atomi materijala se sudaraju s atomima inertnog plina, pritom gube kinetičku energiju i počinju se kondenzirati u nanoklastere. Strujanjem inertnog plina nanoklasteri se skupljaju na hladnoj podlozi. Mijenjanjem količine ubačenog plinovitog materijala i tlaka inertnog plina može se utjecati na veličinu kondenziranih nanoklastera. Nanoklasteri se mogu ostrugati s površine i sinterirati u masivnije uzorke. Zamjenom inertnog plina s reaktivnom plinovima poput kisika ili dušika mogu se proizvesti i keramički materijali (oksidi, nitridi).

## 4.2 DSC

Metalno staklo sastava  $Zr_{67}Co_{33}$  dobiveno je, gore opisanom, "melt-spinning" metodom. Dobivene su trake širine  $1.5mm$  i debljine  $30\mu m$ . Diferencijalnom pretražnom

kalorimetrijom (DSC) uzorka trake metalnog stakla određuju se temperature na kojima u metalnom staklu započinje proces kristalizacije. Dijelovi DSC uređaja prikazani su na slici (4.7).



Slika 4.7: Shematski prikaz DSC-uređaja. Prikazan je i tok topline iz grijača. Preuzeto iz [20].

Temperatura toplinskog spremnika održava se na konstantnoj temperaturi  $T_0$  pomoću protoka vode ili tekućeg dušika. Unutar toplinskog spremnika nalaze se platinasti nosači uzorka i referentnog uzorka. U svaki nosač ugrađeni su grijač i termometar. Termički kontakt između toplinskog spremnika i nosača ostvaruje se preko inertnog plina. Na nosačima, u odgovarajućim posudicama, nalaze se uzorak temperature  $T_u$  i referentni uzorak temperature  $T_r$ . Posudice su aluminijske (Al je inertni metal). Temperatura se mijenja linearno u vremenu, jednako na oba nosača, odnosno, uzorci se griju konstantnom brzinom. Temperatura nosača dana je kao  $T_p = T_0 + \Delta T + \alpha t$ , gdje je  $\alpha$  brzina grijanja. Pritom se mjeri razlika toplina koje je u jedinici vremena potrebno dovoditi nosačima da bi ih se grijalo konstantnom brzinom. Promatranjem ove razlike, kao funkcije vremena, odnosno temperature, mjeri se toplinski kapacitet uzorka i promjena entalpije. Opisani proces grijanja ostvaruje se odgovarajućim elektronskim povratnim vezama između grijača i termometara smještenih u nosačima, tako da su u svakom trenutku temperature oba nosača jednake programiranoj temperaturi  $T_p$ . Toplina  $\dot{Q}_u \equiv dQ_u/dt$  koja se u jedinici vremena dovodi nosaču uzorka temperature  $T_p$  dijelom  $\dot{q}_u$  odlazi na uzorak temperature  $T_u$ , a dijelom  $\dot{q}_s$  odlazi na toplinski spremnik temperature  $T_0$ . Vrijedi:  $\dot{Q}_u = \dot{q}_u + \dot{q}_s$ . Prema Newtonovom zakonu hlađenja<sup>6</sup> ove su topline proporcionalne odgovarajućim razlikama temperatura.

<sup>6</sup>Newtonov zakon hlađenja je drugi naziv za hlađenje konvekcijom. Prema Newtonovom zakonu hlađenja gubitak topline nekog tijela je proporcionalan razlici temperatura tijela i njegove okoline. Pretpostavka je da je konstanta proporcionalnosti (termički otpor) neovisna o razlici temperatura što općenito nije točno za ostale načine prijenosa topline.

$$\dot{q}_u = \frac{T_p - T_u}{r_u} \quad (4.1)$$

$$\dot{q}_s = \frac{T_p - T_0}{R_u} \quad (4.2)$$

$r_u$  je termički otpor između nosača uzorka i uzorka, a  $R_u$  termički otpor između nosača uzorka i toplinskog spremnika. Analogne relacije vrijede i za nosač referentnog uzorka. DSC mjeri razliku toplina dovedenih nosaču uzorka i referentnog uzorka,  $\dot{Q} = \dot{Q}_u - \dot{Q}_r$ , kao razliku snaga električnih grijača smještenih u nosaču uzorka i u nosaču referentnog uzorka. Koristeći relacije (4.1) i (4.2) i analognih relacija za referentni uzorak dobiva se izraz za DSC signal  $\dot{Q}$ .

$$\dot{Q} = \dot{q}_u - \dot{q}_r - (T_p - T_0) \left( \frac{1}{R_u} - \frac{1}{R_r} \right) \quad (4.3)$$

Posljednji član u izrazu (4.3) predstavlja smetnju u DSC mjerenju. Taj udio topline nema veze s procesima koji se, prilikom grijanja, zbivaju u uzorku koji je podvrgnut mjerenju. Simetričnom građom uređaja postižu se uvjeti gotovo jednakih termički otpora  $R_u$  i  $R_r$  čime se minimizira doprinos smetnje u mjerenju.

Oko temperature faznog prijelaza  $T_c$  (u ovom slučaju kristalizacija metalnog stakla) dolazi do promjene entalpije i toplinskog kapaciteta uzorka. Promjena entalpije može biti egzotermna ili endotermna. U slučaju kristalizacije promjena je egzotermna jer dolazi do oslobađanja energije u uzorku (kristalno stanje je energijski povoljnije). Ako postoji promjena entalpije, za  $\dot{q}_u$  vrijedi:

$$\dot{q}_u = C_u \dot{T}_u - \dot{H}. \quad (4.4)$$

$C_u$  je toplinski kapacitet uzorka. Izjednačavanjem relacija (4.4) i (4.1) dobiva se izraz za temperaturu uzorka  $T_u$  kao funkcija vremena:

$$T_u(t) = T_p(t) - \alpha \tau_u (1 - e^{-t/\tau_u}), \quad (4.5)$$

gdje je  $\tau_u = r_u C_u$ . U stacionarnom stanju ( $t \gg \tau_u$ ) temperatura uzorka mijenja se jednakom brzinom kao i temperatura nosača,  $\alpha$ , ali se razlikuje od temperature nosača za  $\alpha \tau_u$ .

Može se dobiti diferencijalna jednadžba za  $\dot{Q}$  u slučaju kada postoji promjena entalpije  $\dot{H}$  [20].

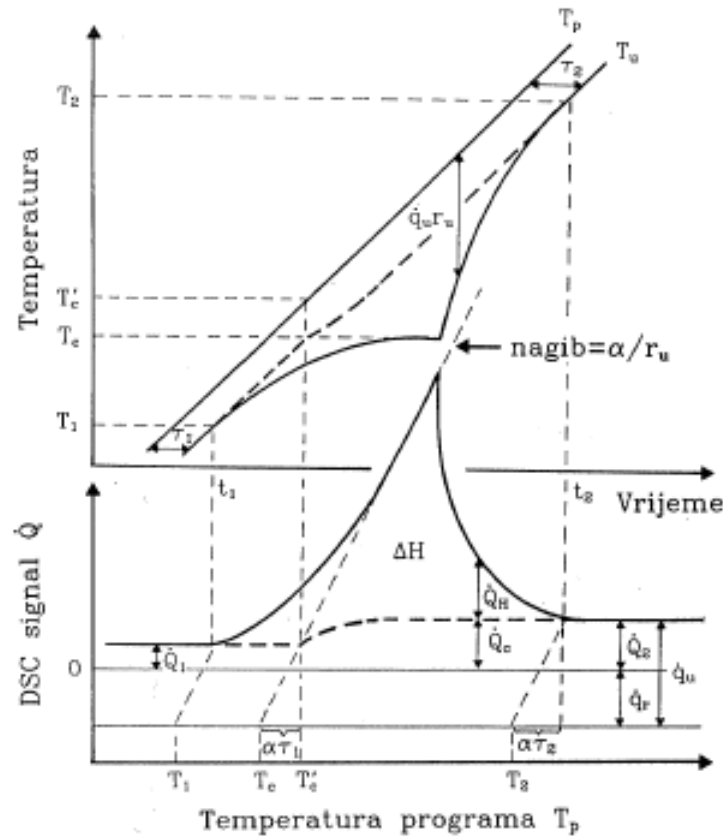
$$\dot{Q} + \tau_u \ddot{Q} = \alpha(C_u - C_r) - \dot{H} \quad (4.6)$$

Razmotrimo prvo slučaj temperaturnog intervala u kojem nema faznog prijelaza. Tada je  $\dot{H} = 0$ , a isčezava i  $\ddot{Q}$  jer je  $\dot{T}_p = \dot{T}_u$ . Mjerena veličina  $\dot{Q}$  je tada direktno proporcionalna razlici toplinskih kapaciteta  $C_u - C_r$ .

$$\dot{Q} = \alpha(C_u - C_r) \quad (4.7)$$

U slučaju faznog prijelaza 1. reda (kristalizacija) dolazi do promjene toplinskog kapaciteta uzorka i do oslobađanja latentne topline,  $\dot{H} \neq 0$  (referentni uzorak ima konstantan toplinski kapacitet u cijelom temperaturnom području).

Neka su  $C_1$  i  $C_2$  toplinski kapaciteti u pojedinim fazama. Tada su, prema relaciji (4.7),  $\dot{Q}_1 = \alpha(C_1 - C_r)$  i  $\dot{Q}_2 = \alpha(C_2 - C_r)$  ravnotežne vrijednosti DSC signala u pojedinim fazama, slika (4.8).



Slika 4.8: Izgled tipične DSC-krivulje s označenim karakterističnim veličinama. U ovom slučaju je prikazan endoterman proces (taljenje). Preuzeto iz [20].

U idealiziranom slučaju fazni prijelaz započinje u trenutku  $t = t_c$  ( $T_u(t_c) = T_c$ ). Uzorak zadržava temperaturu prijelaza sve dok ne oslobodi latentnu toplinu  $\Delta H$  potrebnu za fazni prijelaz. Tada se, zbog  $T_u = T_c$ , iz relacije (4.1) dobiva  $\dot{q}_u(t) = \dot{q}_u(t_c) + (\alpha/r_u)(t - t_c)$ , a koristeći relaciju  $\dot{Q} = \dot{q}_u - \dot{q}_r$  ( $\dot{q}_r = C_r \dot{T}_p$ ) dobiva se da je  $\dot{Q}(t)$  linearna funkcija vremena, slika (4.8).

$$\dot{Q}(t) = \dot{Q}_1 + \frac{\alpha}{r_u}(t - t_c) \quad (4.8)$$

Nakon završetka faznog prijelaza ponovno vrijedi  $\dot{H} = 0$ , ali je  $\ddot{Q} \neq 0$  jer je  $\dot{T}_p \neq \dot{T}_u$  u ovom slučaju. Iz relacije (4.6) dobiva se da  $\dot{Q}$  eksponencijalno poprima ravnotežnu vrijednost  $\dot{Q}_2$ , slika (4.8).

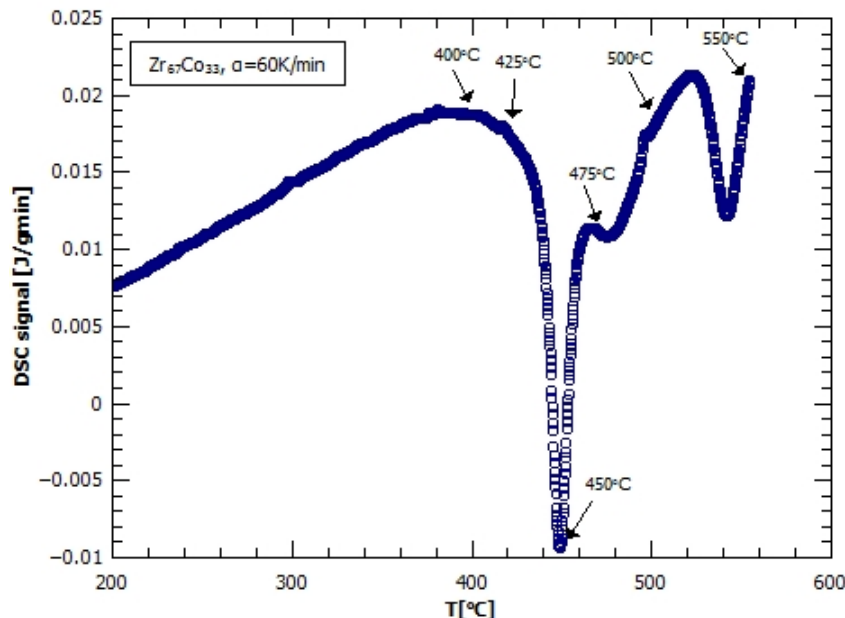
Zbog pojave predkristalizacije uzrokovane postojanjem nehomogenosti latentna toplina počinje se oslobađati i na temperaturama manjim od  $T_c$ , slika (4.8). Površina između krivulje DSC signala i crtkane linije na slici (4.8) predstavlja ukupnu promjenu entalpije (latentnu toplinu prijelaza)  $\Delta H$ . Crtkana linija označava promjenu u  $\dot{Q}$  koja dolazi zbog promjene toplinskog kapaciteta.

DSC uređaj se baždari indijem čija su svojstva poznata. Indij se u DSC-u zagrijava do temperature taljenja (endoterman proces), koja je poznata, te se onda temperatura na kojoj se pojavljuje maksimum u signalu uspoređuje s poznatom temperaturom taljenja. Na taj način se određuje vremenska konstanta  $\tau_u$ . DSC uređaj za temperaturu uzima  $T_p$  pa se dobivena temperaturna skala, prema relaciji (4.4), korigira za  $\alpha\tau_u$  što u ovom slučaju iznosi  $5.75K$ .

Dakle, DSC slika uzorka sastojat će se od jednog ili više minimuma (egzoterma), a temperatura na kojoj dolazi do početka padanja DSC signala predstavlja temperaturu na kojoj započinje proces kristalizacije određene faze u amorfnoj strukturi. Uzorak metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  zagrijavao je brzinom od  $60K/min$  u rasponu temperature od sobne do  $560^\circ C$ .

### 4.3 Termičko napuštanje

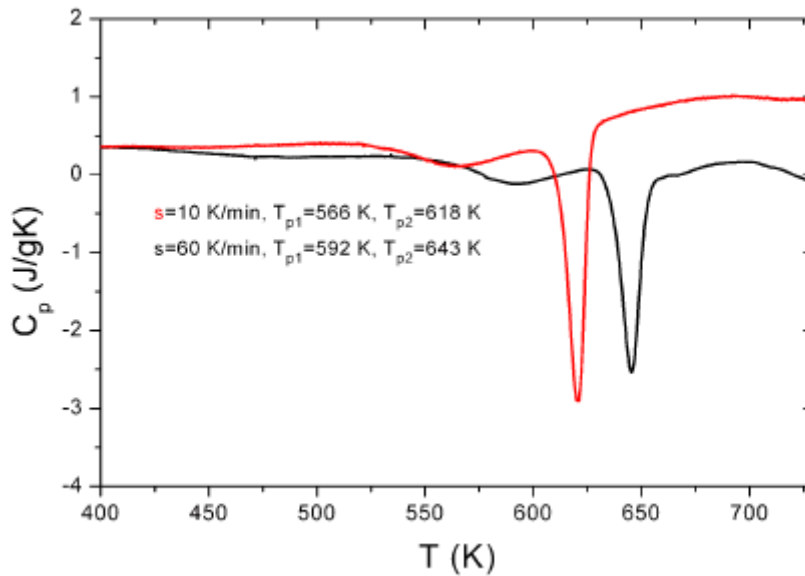
DSC analizom uzorka metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  pronađeno je da u analiziranom temperaturnom području dva puta dolazi do procesa kristalizacije, slika (4.9).



Slika 4.9: DSC metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$ . Označene su temperature na kojima su uzorci napušteni

Prva kristalizacija javlja se oko  $430^\circ C$ , a druga oko  $530^\circ C$ . Procesi kristalizacije opisani su u poglavlju 2.6.

Termičko napuštanje predstavlja zagrijavanje uzoraka do određene temperature i držanje istih na toj temperaturi određeno vrijeme. Time se ovisno o temperaturi napuštanja u uzorku inducira proces kristalizacije. Važno je spomenuti da temperature prijelaza dobivene DSC analizom ovise o brzini grijanja U DSC mjerenju. U pravilu se povećanjem brzine grijanja temperature prijelaza pomiču prema većim vrijednostima, slika (4.10) [9].



Slika 4.10: DSC-slika za različite brzine grijanja  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnog stakla. Preuzeto iz [9].

Termičko napuštanje radilo se u peći tako da se uzorak sa sobne temperature praktički trenutno našao na povišenoj temperaturi u peći. To predstavlja veliku brzinu grijanja ako se proces uspoređuje s DSC mjerenjem. Međutim, ovom slučaju, velika brzina grijanja kompenzira se držanjem uzorka na danoj temperaturi jedan sat.

Peć u kojoj su se napuštali uzorci je na slici (4.11). Kroz peć prolazi kvarcna cijev u koju se ugura keramička posudica u kojoj je uzorak. Cijeli proces napuštanja odvija se u inertnoj atmosferi argona koji se iz boce pod tlakom propušta kroz kvarcnu cijev. Uzorci su napuštani na temperaturama oko temperatura prijelaza dobivenih iz DSC analize (400, 425, 450, 475, 500, 550, 600°C), slika (4.9). Kontakti za mjerenje otpora su stavljeni na uzorke prije napuštanja jer kristalizacijom uzorci postaju jako kruti i lako dolazi do pucanja uzorka.



Slika 4.11: Peć.

#### 4.4 Rentgenska difrakcija

U poglavlju 2.5 opisano je kako izgleda difrakcijska slika amorfne strukture. U procesu kristalizacije izlučuje se nova kristalna faza, ili više njih, koje čine zrna s kristalnom strukturom (poglavlje 2.6), a difrakcijska slika takvog uzorka liči na onu kristalnog materijala. Razlika je u tome što u ovom slučaju postoji konačna širina vrhova u difrakcijskoj slici, a ta širina može se povezati s dimenzijama kristalnih zrna i defektima unutar njih. Identifikacijom pojedinih vrhova može se odrediti koje su sve faze kristalizirale, a iz širine vrhova kolike su dimenzije zrna pojedine faze.

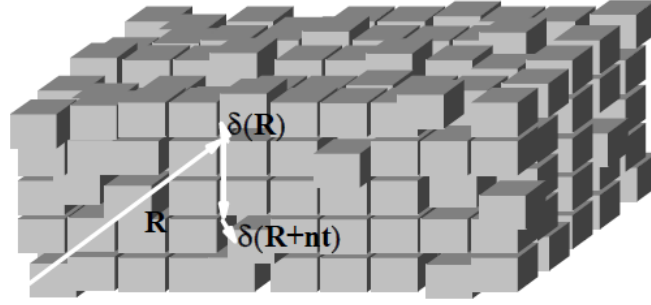
Postoje dva doprinosa širini difrakcijskog maksimuma. Prvi dolazi od konačne dimenzije kristalnih zrna i dan je Scherrerovom formulom [21] [22]:

$$\Delta\beta_s = \frac{K\lambda}{D\cos\theta}, \quad (4.9)$$

gdje je  $\Delta\beta_s$  širina na pola visine danog maksimuma u radijanima,  $\lambda$  valna duljina x-zraka,  $K$  konstanta koja ovisi o obliku zrna (aproksimativno se uzima  $K = 0.9$ ),  $\theta$  polovica kuta na kojem se dani maksimum pojavljuje u difrakcijskoj slici, a  $D$  je srednja dimenzija zrna u smjeru okomitom na kristalne ravnine koje čine dani difrakcijski maksimum.

Drugi doprinos dolazi od defakata u kristalnom zrnu (mikrodeformacija), slika (4.12). Za očekivati je da će defekti u malim kristalnim zrnima biti izraženiji nego u većim kristalinitima (puno veći udio površinskih atoma).





Slika 4.12: Pojednostavljeni prikaz kristala koji posjeduje mikrodeformacije. Preuzeto iz [24].

Prema Wilsonu [23] [24] doprinos širini difrakcijskog maksimuma od mikrodeformacija dan je izrazom:

$$\Delta\beta_w = 4\varepsilon \tan\theta, \quad (4.10)$$

gdje je  $\varepsilon = 1.25\langle\varepsilon_{xy}^2\rangle^{1/2}$ , a  $\varepsilon_{xy}$  predstavlja deformaciju u smjeru okomitom na kristalnu ravninu kojoj odgovara dani difrakcijski maksimum ( $\varepsilon_{xy}$  je komponenta tenzora).  $\langle\varepsilon_{xy}^2\rangle^{1/2}$  je tada korijen srednje vrijednosti kvadrata deformacije u danom smjeru (pretpostavka je da sve deformacije imaju istu vjerojatnost pa je  $\langle\varepsilon_{xy}\rangle = 0$ ). Izraz (4.10) je dobiven uz pretpostavku da mikrodeformacija ima Gaussovu raspodjelu, odnosno profil difrakcijskog maksimuma, ukoliko širenje istog dolazi samo od mikrodeformacija, aproksimira se Gaussovom funkcijom. S druge strane profil difrakcijskog maksimuma čije širenje dolazi samo od malih dimenzija kristalita aproksimira se Cauchyevom funkcijom. Za Cauchyevu funkciju vrijedi:

$$\Delta\beta = \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2, \quad (4.11)$$

gdje su  $\Delta\beta_1$  i  $\Delta\beta_2$  dva doprinosa širini, a za Gaussovu:

$$\Delta\beta^2 = \Delta\beta_1^2 + \Delta\beta_2^2. \quad (4.12)$$

U izmjerenoj difrakcijskoj slici širenje difrakcijskih vrhova dolazi od oba efekta ( $\Delta\beta_s$  i  $\Delta\beta_w$ ). Gornje relacije se, u tom slučaju, mogu kombinirati u aproksimativni izraz za ukupnu širinu difrakcijskog vrha  $\Delta\beta$  [25]:

$$\Delta\beta^2 = \Delta\beta\Delta\beta_s + \Delta\beta_w^2. \quad (4.13)$$

Ako se u (4.13) uvrsti izrazi za  $\Delta\beta_s$  i  $\Delta\beta_w$  dobiva se:

$$\left(\frac{\Delta\beta}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K}{\lambda D} \left(\frac{\Delta\beta}{\tan\theta \sin\theta}\right) + 16\varepsilon^2. \quad (4.14)$$

Ako se iz difrakcijske slike mogu izdvojiti nekoliko vrhova koji pripadaju određenoj fazi može se crtati  $(\Delta\beta/\tan\theta)^2 - \Delta\beta/\tan\theta \sin\theta$  graf iz kojeg se linearnom regresijom

može odrediti dimenzija  $D$  zrna pojedine faze i iznos mikrodeformacije  $\varepsilon$ . Ako nije moguće izdvojiti više vrhova koji pripadaju određenoj fazi gruba procjena dimenzije zrna dobiva se direktno iz relacije (4.9). Određivanje dimenzije zrna preko relacije (4.14) je preciznije jer uzima u obzir oba doprinosa širenju vrha.

Difrakcija x-zrakama napravljena je za nenapuštani uzorak i za uzorke napuštane na 500 i 600°C.

## 4.5 Mjerenje otpora

Središnji dio ovog rada je mjerenje temperaturne ovisnosti otpora uzoraka metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  napuštanih na različitim temperaturama. U drugom poglavlju obrađeni su teorijski modeli koji opisuju temperaturnu ovisnost otpornosti metalnih stakala. Za nenapuštani uzorak i uzorke napuštane na temperaturama ispod temperature prve kristalizacije očekuje se dominacija efekta slabe lokalizacije, odnosno, negativni temperaturni koeficijent otpornosti te mala promjena otpornosti u danom temperaturnom području. Za uzorke u kojima se desila kristalizacija očekuje se da se temperaturna ovisnost može opisati Zimanovom teorijom.

Otpor uzoraka mjerio se metodom četiri kontakta, DC i AC metodom. Temperaturno područje u kojem se otpor mjerio je od 20 – 280K. Za hlađenje uzorka korišten je helijev hladnjak (*cryodyne helium refrigerator* (CHR)).

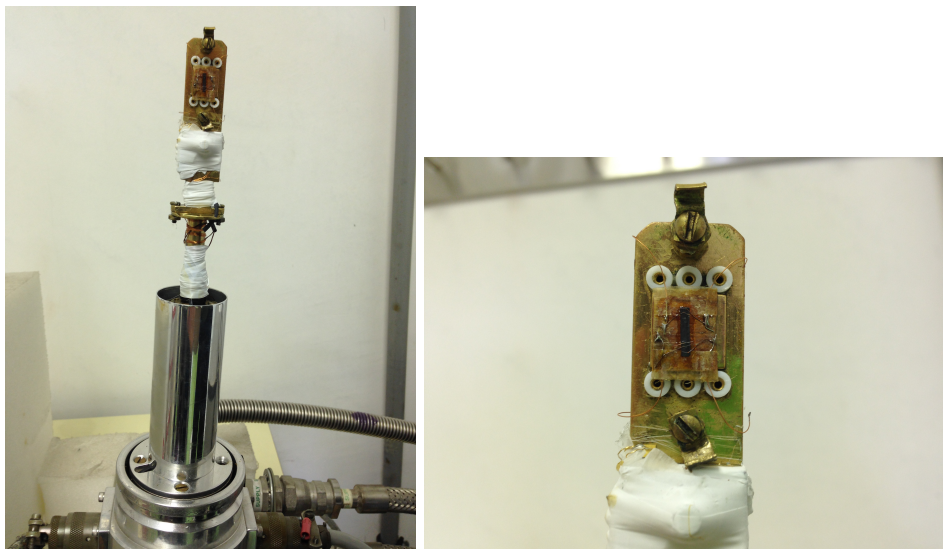
### 4.5.1 Stavljanje kontakata

Na uzorak je potrebno postaviti četiri kontakta (dva naponska i dva strujna). Uzorci su izrezani iz trake metalnog stakla dobivene "melt spinning" metodom (poglavlje 4.1.1). Dugi su oko 5mm, široki 1.5mm i debeli 0.03mm, slika (4.14). Kontakti se rade tako da se tanka bakrena žica kontaktno vari na uzorak. Kontaktno varenje radi se s uređajem prikazanim na slici (4.13). U uređaju se nabija kapacitor. Pincetom koja ima bakrene krajeve, koji su spojeni u krug s kapacitorom, pritisne se bakrena žičica na uzorak i zatim se kapacitor, preko sklopke, isprazni i žičica se zavari za uzorak.



Slika 4.13: Aparat za varenje.

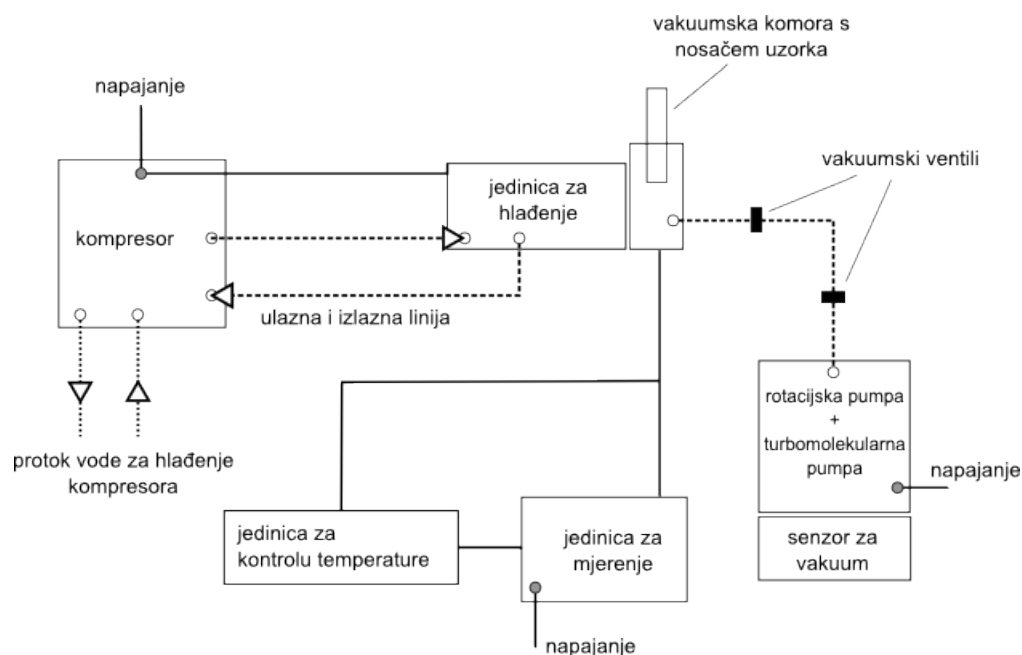
Kontakti se na uzorke stavljaju prije napuštanja, jer napuštanjem uzorci postaju kruti i pucaju prilikom stavljanja kontakata. Uzorci s kontaktima lijepi se na bakrenu pločicu, izoliranu papirom, izolatorskim ljepljivom otpornim na niske temperature (*GE-varnish*). Na bakrenu pločicu pričvršćene su četiri bakrene žice na koje se leme žičice od kontakata na uzorku, slika (4.14). S bakrenom pločicom lakše je rukovati nego sa samim uzorkom. Bakrena pločica s uzorkom lijepi se spomenutim ljepljivom na stalak, slika (4.14).



Slika 4.14: Otvorena komora s uzorkom na stalku.

#### 4.5.2 Mjerni postav

Shema cjelokupnog mjernog postava je na slici (4.15).



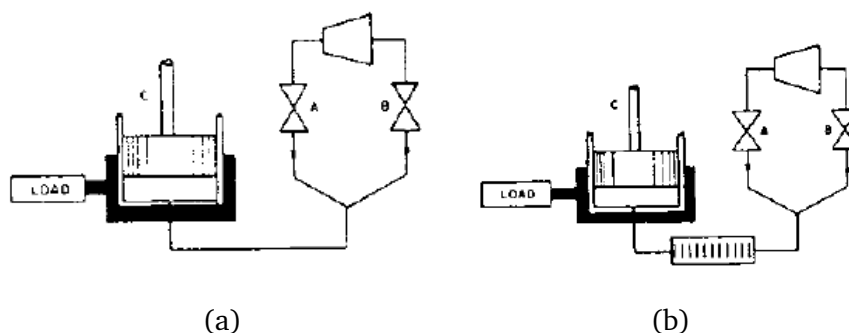
Slika 4.15: Shema mjernog postava.

Cijeli postav može se podijeliti na sustav za hlađenje i sustav za mjerenje.

**Sustav hlađenja** čine helijev hladnjak (CHR), koji se sastoji od kompresora i rashladne jedinice te sustava za postizanje vakuuma, kojeg čine rotacijska i turbomolekularna vakuumska pumpa i senzor za vakuum.

Helijev hladnjak radi na istom principu kao i obični hladnjak samo što umjesto freona, kao rashladnog plina, koristi helij. Radna temperatura helijevo hladnjaka je, za razliku od običnog, na desetak  $K$ . Kompresor se podmazuje uljem i hladi vodom tijekom rada. Rashladna jedinica se sastoji od cilindra i klipa te dva ventila i radi na manjim brzinama nego kompresor. Kompresor i rashladna jedinica su odvojeni ( $\sim 2m$ ).

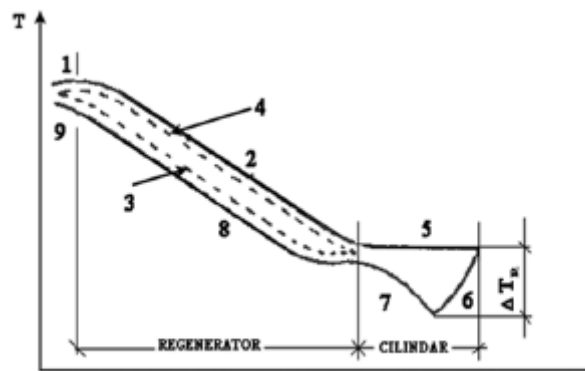
Tok helija u hladnjaku je ciklički, a shema rada prikazana je na slici (4.16).



Slika 4.16: Shema rada helijevo hladnjaka. a) bez regeneratora, b) s regeneratom.

Izvor komprimiranog plina povezan je s cilindrom C preko ulaznog ventila A.

B je izlazni ventil koji propušta plin niskog tlaka natrag u kompresor. U početku ciklusa klip je na dnu cilindra, ventil A se otvara i cilindar se uz podizanje klipa puni komprimiranim plinom. B ventil je zatvoren. Zatim se A ventil zatvara, a B ventil otvara i komprimirani plin ekspanrira pri čemu se hladi. Plin u cilindru je sada hladniji od komore koja se hladi i ona predaje toplinu plinu preko zidova cilindra. Klip se zatim spušta i ispumpava preostali plin koji odlazi kroz otvoreni B ventil. Međutim, opisani ciklus neće postići željeno hlađenje. Potrebno je ulazni plin ohladiti izlaznim plinom prije nego on uđe u cilindar. To se postiže regeneratom koji izvlači toplinu iz ulaznog plina, sprema je, i zatim predaju izlaznom plinu. Regenerator je napravljen od materijala velike efektivne površine, velikog toplinskog kapaciteta i male toplinske vodljivosti. Toplinski profil ciklusa s regeneratom je na slici (4.17).



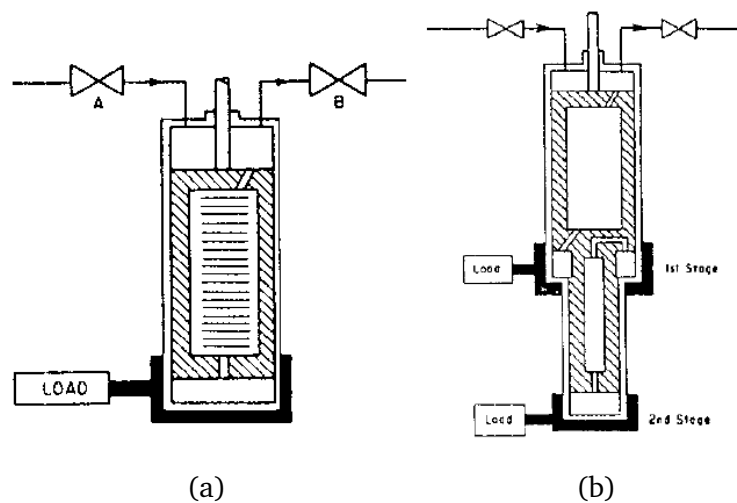
Slika 4.17: Temperaturni profil ciklusa s regeneratom.

Koraci u ciklusu su sljedeći:

- Klip je na dnu cilindra. Komprimirani plin, sobne temperature, ulazi u cilindar kroz ventil A (1).
- Klip se podiže, a plin prolazi kroz regeneratom koji apsorbira toplinu iz plina pri čemu se zagrijava (3-4). Plin se hladi (2).
- Ohlađeni plin pod tlakom puni cilindar. Temperatura plina je sada praktički jednaka temperaturi komore koja se hladi (5).
- Zatvara se ulazni ventil A, a otvara se izlazni B. Plin ekspanrira i dodatno se ohladi za temperaturu  $\Delta T$  (6).
- Toplina iz komore prolazi preko zidova cilindra na plin i zagrijava ga na temperaturu blisku onoj na kojoj je bio kada je ušao u cilindar (7).
- Prilikom ekspanzije dio plina prolazi kroz regeneratom i zagrijava se (8) tako što preuzima toplinu od regeneratora koji se pritom hladi (4-3).

- g) Klip se spušta i istiskuje ostatak hladnog plina kroz regenerator. Zbog efikasnosti regeneratora koja je manja od 100% uvijek postoji razlika u temperaturi regeneratora i plina pa je izlazni plin, u bilo kojoj točki dijagrama, uvijek malo hladniji nego ulazni plin.
- h) Plin pod niskim tlakom i približno na sobnoj temperaturi napušta jedinicu za hlađenje kroz ventil B (9). Plin odlazi u kompresor gdje se tlači i pri tome održava na sobnoj temperaturi, a zatim ulazi u novi ciklus.

U praksi se regenerator nalazi unutar samog klipa. Cilindar je zatvoren s obje strane, a plin prolazi kroz klip u kojem je regenerator, slika (4.18). Na taj način pojednostavljuje se izvedba rashladne jedinice jer, u ovom slučaju, se tlakovi s dvije strane cilindra brzo izjednače i nije potrebno korištenje visokotlačnih brtvi i sile na klip su puno manje. Sustav s jednim regeneratorom može hladiti na temperature u rasponu od  $30 - 80K$ . Dodavanjem drugog (nekad i trećeg) regeneratora postižu se temperature ispod  $10K$ . U sustavu s dva regeneratora postoje tri prostora unutar cilindra u kojima se plin može nalaziti. Između gornjeg i srednjeg dešava se prvi stupanj hlađenja, a između srednjeg i donjeg drugi stupanj hlađenja, slika (4.18b).

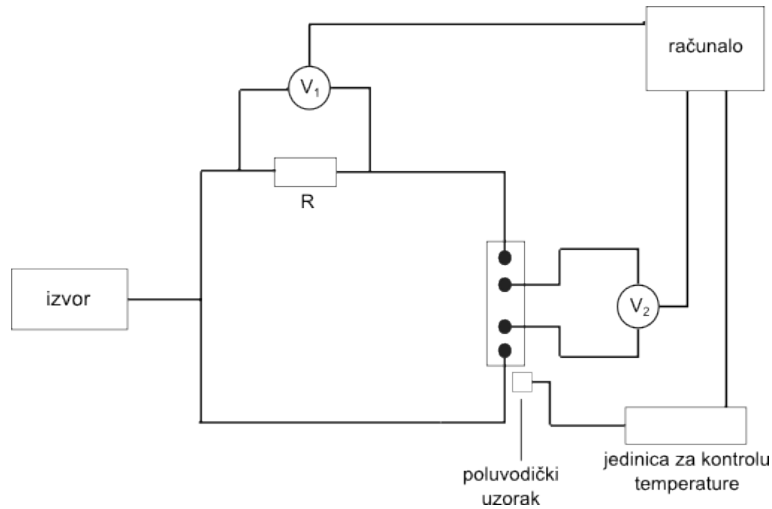


Slika 4.18: Klip s regeneratorom u cilindru. a) jedan regenerator, b) dva regenera-tora.

Stalak s uzorkom se nalazi u komori koja se hladi. Čitavo vrijeme u komori se održava visoki vakuum ( $< 10^{-5} mbar$ ). Vakuumom se postiže bolja termalna izolacija, ali se i sprječava utjecaj kondenzata na mjerenje otpora. Prilikom hlađenja, ukoliko u komori ima vodene pare ili dušika, oni će se kondenzirati na uzorku što će utjecati na mjerenje. Vakuum se postiže rotacijskom i turbomolekularnom pumpom. Najprije s radom kreće rotacijska pa se na tlaku od oko  $10^{-5} mbar$  pali i turbomolekularna pumpa. Stanje vakuuma prati se senzorom za vakuum.

**Sustav za mjerenje** sastoji se od mjerne jedinice i jedinice za kontrolu temperature. Mjernu jedinicu čine izvor (*Yokagava*), dva voltmetra (*Agilent 34401A*), otpornik i računalo. Jedinica za kontrolu temperature (*LakeShore*) mjeri temperaturu uzorka.

Shema sustava za mjerenje je na slici (4.19).



Slika 4.19: Shema postava za mjerenje otpora.

U seriju s izvorom spojen je otpornik od  $1\Omega$  i uzorak. Izvor pušta struju reda veličine  $mA$  i mjeri se pad napona na referentnom otporniku i uzorku. Mjerenjem pada napona na referentnom otporniku mjeri se struja koja protječe kroz uzorak. Struja se naizmjenice propušta u oba smjera pa se pad napona na uzorku uzima kao srednja vrijednost padova napona za oba smjera struje. Na taj način eliminira se utjecaj parazitskih padova napona čiji predznak ne ovisi o smjeru struje. Otpor uzorka dobiva se kao omjer pada napona i struje.

Gornja shema prikazuje DC metodu mjerenja. Na nekoliko uzoraka napravljena je i AC metoda. Kod AC metode korišteno je lock-in pojačalo koje je istovremeno služilo i kao izvor. Općenito, AC mjerenje pokazivat će manje šuma. Naime, kod DC mjerenja, ukoliko se koriste manje struje (prevelika struja može zagrijati uzorak), mogu se pojaviti određeni kapacitivni doprinosi zbog nehomogene raspodjele struje između kontakata. Kod AC metode takvi doprinosi biti će eliminirani jer lock-in pojačalo može odvojiti samo signal koji je u fazi s referentnim signalom, a taj predstavlja samo ohmski doprinos otporu koji želimo mjeriti. AC metodom se izbjegava i šum koji dolazi od toga što se, kod DC mjerenja, temperatura između  $+I$  i  $-I$  može razlikovati. Pokazalo se, ipak, da DC metoda sa strujom od  $5mA$  (što i dalje nije prevelika struja) daje gotovo iste rezultate kao i AC metoda za manje struje.

Jedinica za kontrolu temperature ima poluvodički uzorak koji se nalazi u komori u blizini mjenog uzorka i neovisno o izvoru mjeri mu otpor metodom četiri kontakta. Jedinica za kontrolu temperature pokazuje temperaturu dobivenu iz poznate temperaturne ovisnosti otpora poluvodiča.

Voltmetri i jedinica za kontrolu temperature kontroliraju se putem računala pomoću programa *LabVIEW*. Računalo stalno sprema vrijednosti s dva voltmetra i jedinice za kontrolu temperature.

Za ohladiti uzorak od sobne temperature do  $\sim 15K$  bilo je potrebno oko sat i pol. Zatim se kompresor ugasio i puštalo se da se uzorak zagrijava do sobe što traje  $\sim 6h$ . Mjerenja otpora vršila su se pri hlađenju i pri zagrijavanju uzorka s time da su mjerenja prilikom zagrijavanja uzorka bolja jer je sam proces zagrijavanja sporiji od hlađenja i računalo uzima puno više podataka, a i uzorak se stigne bolje termalizirati.

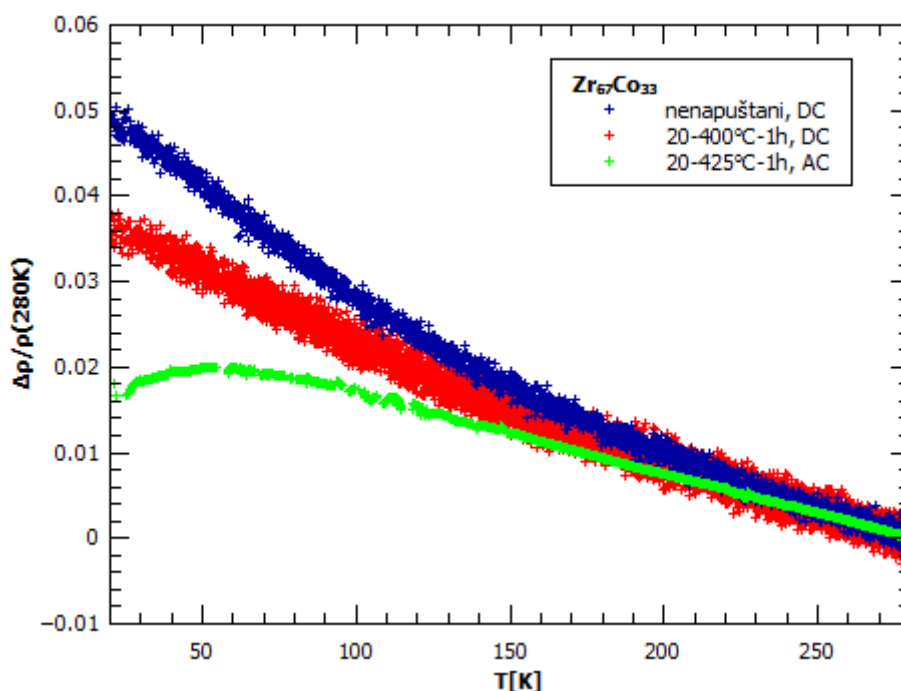


## 5 Rezultati

U ovom poglavlju biti će izneseni i diskutirani rezultati mjerenja. Najprije ćemo diskutirati izmjerenu temperaturnu ovisnost otpornosti uzoraka napuštanih na različitim temperaturama. Iz temperaturne ovisnosti otpornosti može se vidjeti da li je u uzorku došlo do kristalizacije i formiranja nanokristalnih zrna jer se očekuje da nanokristalični uzorci posjeduju pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti, a amorfni negativni. U drugom dijelu ćemo analizirati difrakcijsku sliku uzoraka napuštanih na  $500^{\circ}\text{C}$  i  $600^{\circ}\text{C}$  i pokušati identificirati faze koje su izlučene i procijeniti veličinu zrna.

### 5.1 Otpornost

Na slici (5.1) je prikazana izmjerena temperaturna ovisnost promjene otpornosti, u odnosu na otpornost na sobnoj temperaturi, za nenapuštani uzorak te za uzorke napuštane na  $400^{\circ}\text{C}$  i  $425^{\circ}\text{C}$ . Originalno je na uzorcima mjerena otpornost. Za dobivanje otpornosti bilo je potrebno poznavati dimenzije uzoraka. Širina uzoraka i dužina između naponskih kontakata izmjerene su pomičnom mjerkom, a debljina je zatim izračunata iz poznate otpornosti amorfne  $\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$  na sobnoj temperaturi ( $\rho(T_s) = 180\mu\Omega\text{cm}$ ).



Slika 5.1: Temperaturna ovisnost promjene otpornosti metalnog stakla  $\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$  s obzirom na sobnu temperaturu za nenapuštani uzorak te za uzorke napuštane na  $400$  i  $425^{\circ}\text{C}$ .

Vidljivo je da ovi uzorci imaju negativni temperaturni koeficijent te da je promjena otpornosti s temperaturom mala. Za nenapuštani uzorak otpornost se, u danom tem-

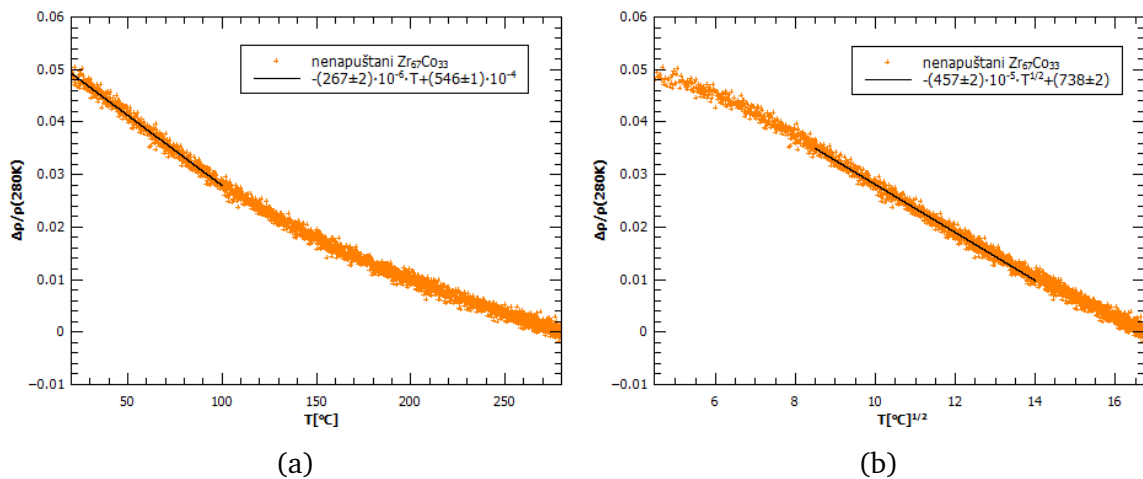
peraturnom intervalu, promjeni za oko 5%, a za ostala dva za oko 3.5% i 2%. U ovim uzorcima nije došlo do kristalizacije, odnosno uzorci imaju amorfnu strukturu. To se i očekuje iz DSC mjerenja jer su temperature napuštanja ispod prvog egzoterma, slika (4.9). Temperaturna ovisnost otpornosti pokazuje dominaciju efekta slabe lokalizacije koji predviđa negativni temperaturni koeficijent. Prema teoriji slabe lokalizacije (poglavlje 3.5) relativna promjena otpornosti ovisi o temperaturi na sljedeći način:

$$\Delta\rho \propto -T, \quad \frac{\theta_D}{10} < T < \frac{\theta_D}{3} \quad (5.1)$$

$$\Delta\rho \propto -\sqrt{T}, \quad \frac{\theta_D}{3} < T < \theta_D. \quad (5.2)$$

Opisana ovisnost vidljiva je u gornjim mjerenjima. Na slici (5.2) napravljene su prilagodbe za spomenute ovisnosti. Od 20K do oko 90K otpornost opada linearno s temperaturom, a od oko 90K pa do približno 200K otpornost opada s  $\sqrt{T}$ . Prema relacijama (5.1) i (5.2), Debyeova temperatura nenapuštanog metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  je  $\theta_D \sim 270K$  (vrlo gruba procjena). Odstupanje od  $-\sqrt{T}$  ovisnosti na višim temperaturama dolazi zbog približavanja Debyevoj temperaturi, relacija (5.1). Uzorak napuštan na  $425^\circ C$  pokazuje odstupanje od opisane temperaturne ovisnosti otpornosti. Slično ponašanje predviđa se ako se uzme u obzir spin-orbit interakcija. Međutim, spin-orbit interakcija značajna je samo na vrlo niskim temperaturama (poglavlje 3.5.1). Očito, promjena temperaturne ovisnosti otpornosti, kod ovog uzorka, dolazi zbog male promjene strukture prilikom napuštanja pri čemu još uvijek ne dolazi do kristalizacije.

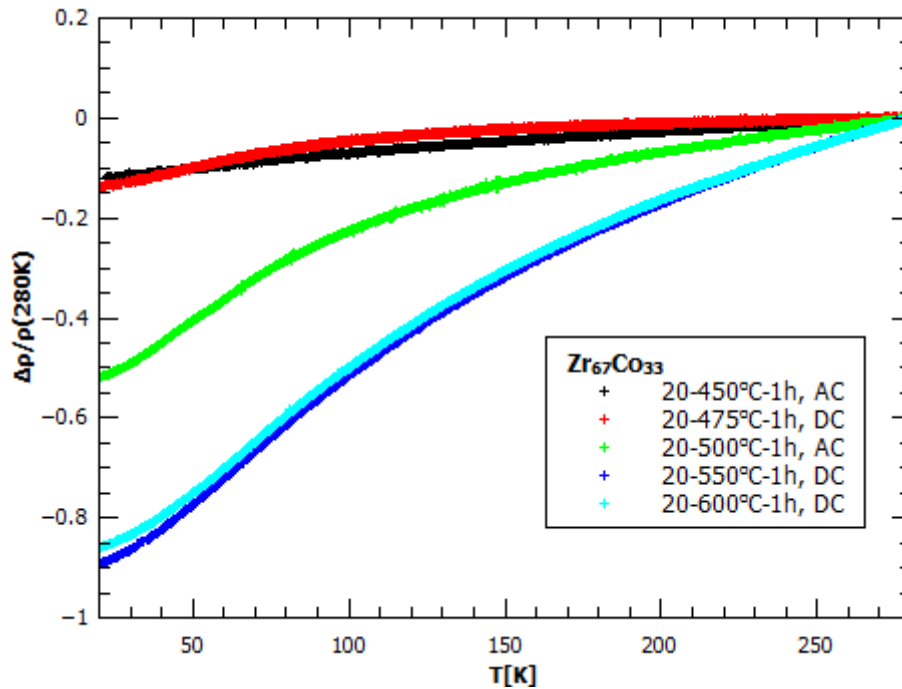
Na prikazanim mjerenjima se lijepo vidi razlika u šumu za DC i AC mjerenja.



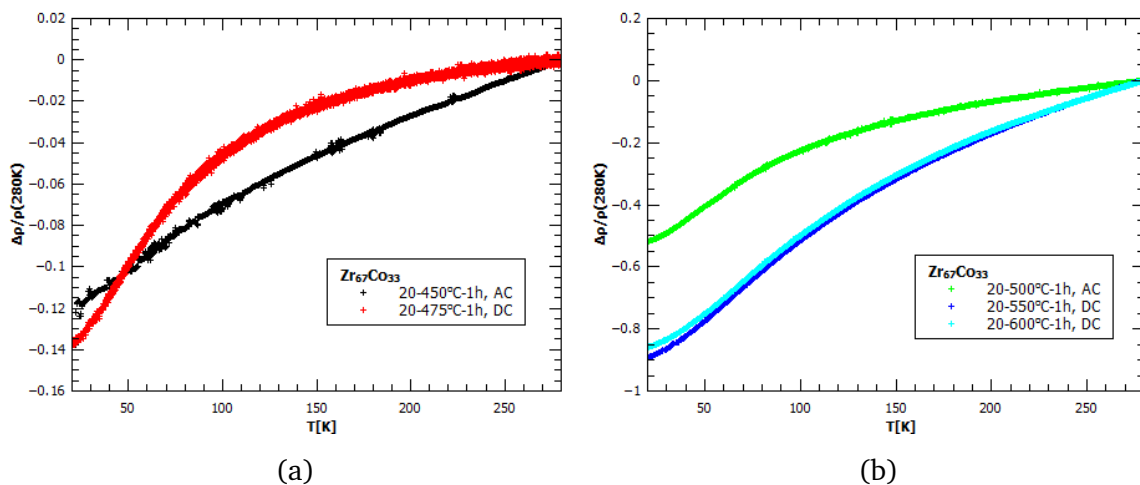
Slika 5.2: a) od 20K do otprilike 90K promjena otpornosti ima linearnu ovisnost. b) od oko 90K do otprilike 200K promjena otpornosti proporcionalna je korjenu temperature.

Temperaturne ovisnosti otpornosti uzoraka napuštanih na temperaturama od 450, 475, 500, 550 i 600°C prikazane su na slici (5.3). U tim je uzorcima došlo do kristali-

zacije te isti posjeduju pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti. Promjena otpornosti u odnosu na otpornost na  $280\text{K}$  je veća nego u slučaju amorfni uzoraka i kreće se od otprilike 10 – 90%. Zbog veće promjene otpornosti kod uzoraka napuštanih na  $500$ ,  $550$  i  $600^\circ\text{C}$  temperaturno ponašanje otpornosti je vidljivije ako se tri mjerenja prikažu odvojeno, slika (5.4).



Slika 5.3: Temperaturna ovisnost promjene otpornosti metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  s obzirom na otpornost pri sobnoj temperaturi za uzorke napuštane na  $450$ ,  $475$ ,  $500$ ,  $550$  i  $600^\circ\text{C}$ .



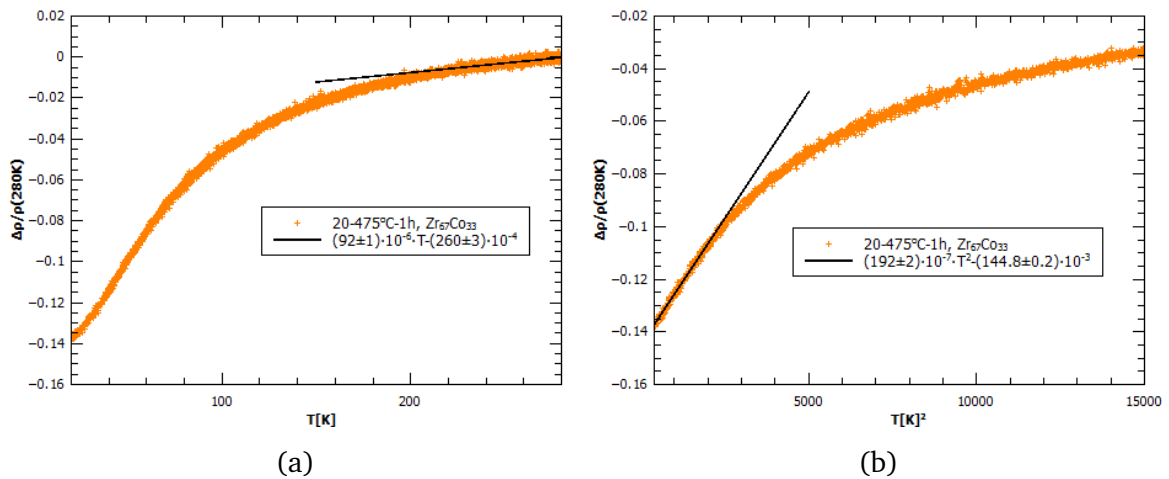
Slika 5.4: Temperaturna ovisnost promjene otpornosti metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  s obzirom na otpornost pri sobnoj temperaturi za: a) uzorke napuštane na  $450$  i  $475^\circ\text{C}$  i b) uzorke napuštane na  $500$ ,  $550$  i  $600^\circ\text{C}$ .

U ovom slučaju se očekuje da se temperaturna ovisnost otpornosti može opisati Zimanovom teorijom (poglavlje 3.4). Prema Zimanovoj teoriji temperaturnu ovisnost otpornosti određuje elektron-fonon interakcija i vrijedi:

$$\Delta\rho \propto T^2, \quad T \ll \theta_D \quad (5.3)$$

$$\Delta\rho \propto T, \quad T \geq \theta_D. \quad (5.4)$$

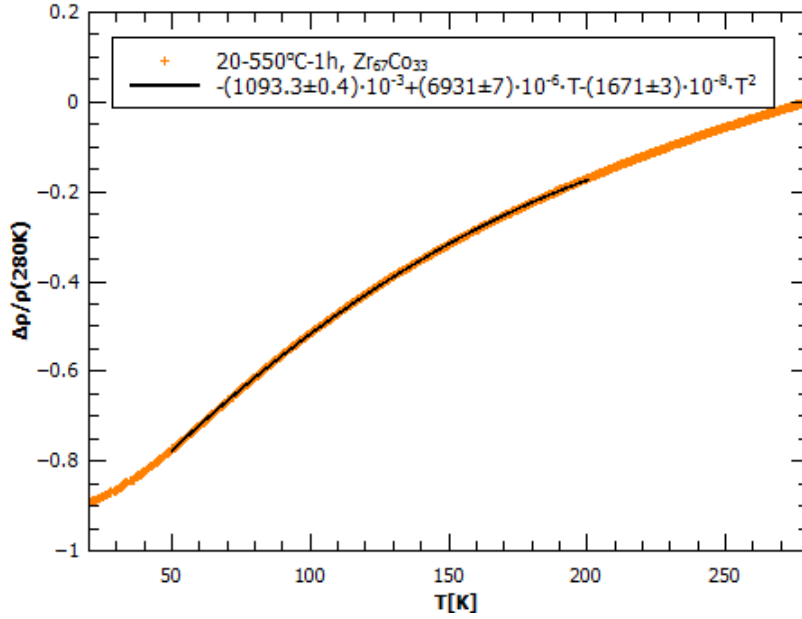
Za područje vrlo niskih i vrlo visokih temperatura u mjerenom rasponu vidljivo je spomenuto temperaturno ponašanje, slika (5.5). Na slici je mjerenje za uzorak napuštan na  $475^\circ\text{C}$ . Područje  $\Delta\rho \propto T^2$  je otprilike između  $20 - 45\text{K}$ , a područje  $\Delta\rho \propto T$  između  $225 - 280\text{K}$ . Slična temperaturna područja dobivaju se i za ostale uzorke pozitivnog temperaturnog koeficijenta otpornosti.



Slika 5.5: Temperaturna ovisnost promjene otpornosti metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  s prilagodbama za područje visokih temperatura, a), i za područje niskih temperatura, b).

Jedino uzorak napuštan na  $450^\circ\text{C}$  ne pokazuje opisanu temperaturnu ovisnost otpornosti. To je prvi uzorak s pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpornosti. Na toj temperaturi očito tek započinje proces kristalizacije i moguće je da u uzorku postoje velike nehomogenosti. Zrna nisu dobro definirana i postoji puno granica između amorfne strukture i područja u kojima se izlučila kristalna faza. Sve to predstavlja centre raspršenja za elektrone što znatno utječe na otpornost.

Na izmjerenu temperaturnu ovisnost otpornosti između otprilike  $50 - 200\text{K}$  može se vrlo dobro prilagoditi funkcija oblika  $a_0 + a_1T + a_2T^2$ , gdje je  $a_2 < 0$ , slika (5.6).



Slika 5.6: Temperaturna ovisnost otpornosti metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$ , napuštanog na  $550^{\circ}C$ , s prilagodbom oblika  $a_0 + a_1T + a_2T^2$ .

U tablici (5.1) su prikazane izmjerene otpornosti na 20 i 280K te temperaturni koeficijent otpornosti,  $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ , na 20, 100 i 280K za pojedine uzorke.

$T_{nap.}[^{\circ}C]$	$\rho(20K)[\mu\Omega cm]$	$\rho(280K)[\mu\Omega cm]$	$\alpha(20K)[10^{-4}K^{-1}]$	$\alpha(100K)[10^{-4}K^{-1}]$	$\alpha(280K)[10^{-4}K^{-1}]$
0	189	180	-2.52	-2.31	-1.10
400	195	188	-1.66	-1.67	-1.19
425	200	197	1.10	-0.91	-1.05
450	269	313	/	5.50	3.21
475	190	220	7.14	8.88	7.04
500	103	215	46.17	33.25	7.54
550	10	95	193.55	95.45	18.54
600	13	94	150.50	89.64	18.27

Tablica 5.1: Izmjerene vrijednosti otpornosti i temperaturnog koeficijenta otpornosti  $\alpha$  za pojedine uzorke metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$ . Pogreške za otpornost kod DC mjerenja iznose oko  $\pm 1\mu\Omega cm$ , a kod AC mjerenja su još i manje.

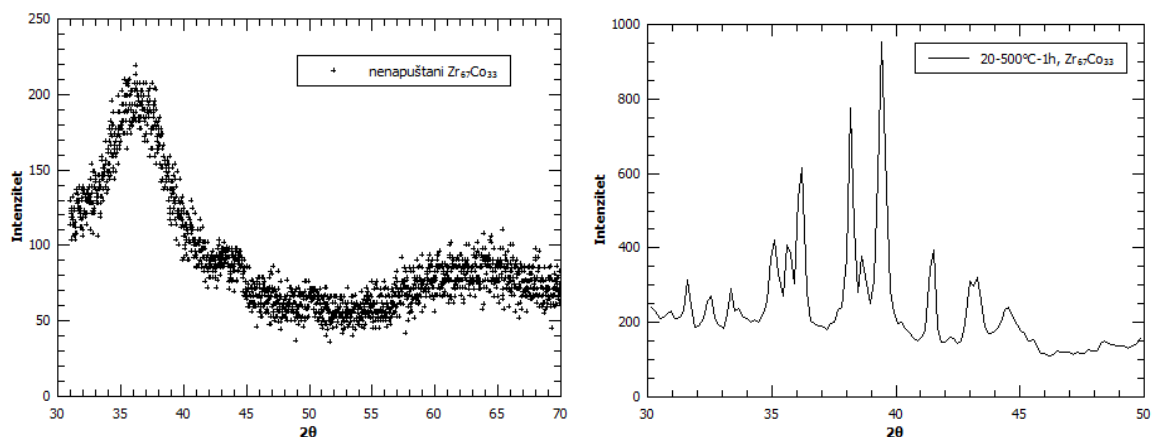
Otpornost raste s temperaturom napuštanja do temperature od  $475^{\circ}C$  i postiže maksimalnu vrijednost kod uzorka napuštanog na  $450^{\circ}C$  kod kojeg tek započinje proces kristalizacije. Na toj temperaturi difuzija, očito, nije dovoljna da se u sat vremena proces nukleacije i rasta zrna završi. Nukleacija započinje na različitim mjestima u uzorku, ali dio materijala i dalje ostaje amorfan i zrna još uvijek nisu dobro definirana. Nastale nehomogenosti predstavljaju centre raspršenja za elektrone i povećavaju otpornost. Međutim, temperaturni koeficijent otpornosti više nije nega-

tivan jer s početkom kristalizacije jača fononski doprinos u otpornosti koji ima puno izraženiju temperaturnu ovisnost. Za veće temperature napuštanja otpornost se smanjuje; za zadnje dvije temperature značajno. Otpornosti uzoraka napuštanih na 550 i 600°C su gotovo iste iz čega se može zaključiti da je u ta dva uzorka proces kristalizacije (formiranje i rast zrna) završen, odnosno većina amorfne matrice iskorištena je u zrnima pojedine kristalne faze. Na prvi pogled izmjerene otpornosti se ne uklapaju u Mooijevu korelaciju (poglavlje 3.1). Uzorci otpornosti veće od  $150\mu\Omega cm$  posjeduju pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti. Međutim, Mooijeva korelacija se odnosi na homogene slitine što napušteni uzorci očito nisu.

Temperaturni koeficijent otpornosti, kao što je vidljivo i iz samih mjerenja, raste s temperaturom napuštanja i negativan je za uzorke u kojima nije započela kristalizacija.

## 5.2 Strukturna mjerenja

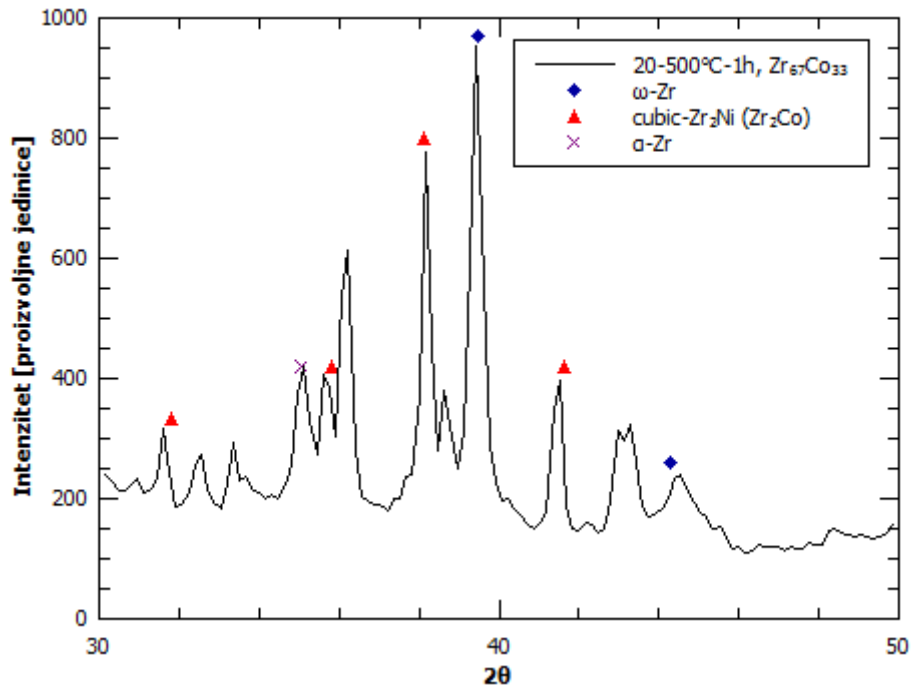
Nenapuštani uzorak i uzorci napušteni na 500 i 600°C snimljeni su rentgenskom difrakcijom. Očekuje se da se proces kristalizacije jasno vidi na difrakcijskim slikama. Na slici (5.7) prikazane su difrakcijske slike nenapušanog uzorka i uzorka napuštanog na 500°C. Kristalizacija je jasno vidljiva u pojavi difrakcijskih vrhova. To se slaže i s izmjerenim temperaturnim koeficijentom otpornosti koji je za nenapuštani, amorfni uzorak negativan, dok je za nanokristalinični uzorak, napuštan na 500°C, pozitivan, tablica (5.1).



Slika 5.7: Difrakcijska slika nenapušanog metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  i napuštanog na 500°C.

Iz difrakcijske slike amorfno uzorka, odnosno širine prvog maksimuma, može se, pomoću relacije (4.9), procijeniti iznos kratkodosežnog uređenja  $D$  u amorfnoj strukturi. Dobiva se  $D \approx 1.5nm$ , a to je reda veličine međusobne atomske udaljenosti u amorfnoj strukturi.

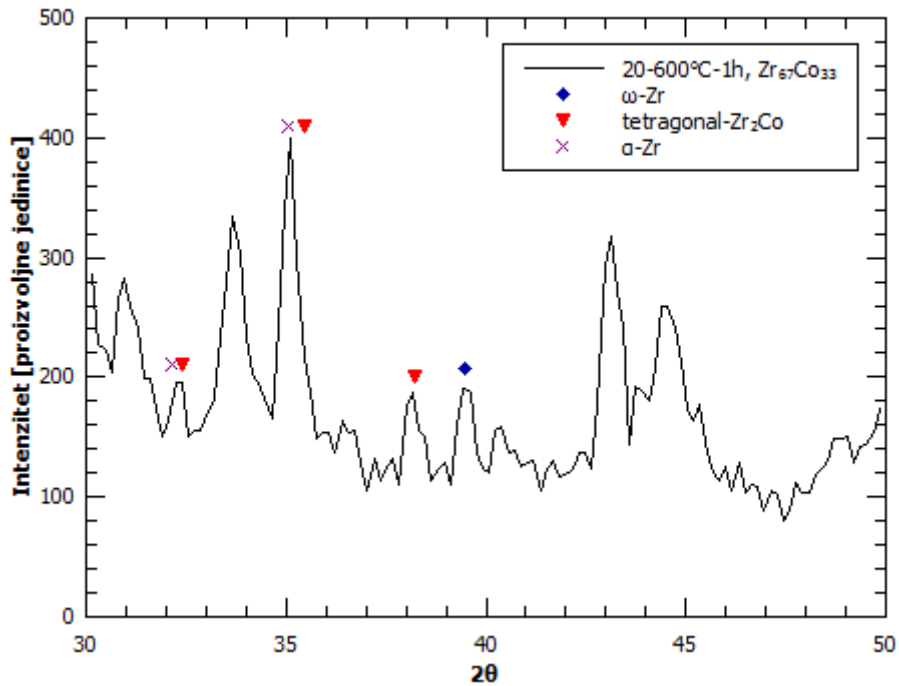
Pojedini vrhovi u difrakcijskoj slici mogu se pridružiti određenoj fazi usporedbom s poznatim difrakcijskim slikama faza za koje se očekuje da se pojavljuju, slika (5.8).



Slika 5.8: Difrakcijska slika metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  napuštanog na  $500^{\circ}C$ .

$\omega$ -Zr je metastabilna faza heksagonalne strukture ( $a = 0.506 \pm 0.001nm$ ,  $c = 0.314 \pm 0.001nm$ ).  $\alpha$ -Zr isto tako ima heksagonalnu strukturu ( $a = 0.323 \pm 0.002nm$ ,  $c = 0.516 \pm 0.005nm$ ), ali je to stabilna faza. Za kubični  $Zr_2Co$  ne postoje tablične vrijednosti pa je usporedba napravljena s  $Zr_2Ni$  koji bi trebao imati vrlo sličnu strukturu. Kubični  $Zr_2Co$  je metastabilna struktura i prelazi u stabilni tetragonalni  $Zr_2Co$ . U sličnim istraživanjima strukture napuštanog metalnog stakla [25] pokazuje se da najprije dolazi do izlučivanja  $\omega$ -Zr faze, a zatim i kubične  $Zr_2Co$  ( $Zr_2Ni$ ) faze, koje su metastabilne i na višim temperaturama napuštanja prelaze u stabilnu  $\alpha$ -Zr i tetragonalnu  $Zr_2Co$  fazu. Na slici (5.9) je prikazana difrakcijska slika uzorka napuštanog na  $600^{\circ}C$ . Jasno se vidi da nestaju vrhovi koji pripadaju  $\omega$ -Zr i kubičnoj  $Zr_2Co$  fazi. Temperatura od  $600^{\circ}C$  je iznad drugog egzoterma u DSC-slici (slika (4.9)) pa, vjerojatno, drugi egzoterm dolazi od izlučivanja stabilnih  $\alpha$ -Zr i tetragonalne  $Zr_2Co$  faze. Međutim, očito je napuštanje u trajanju od 1h prekratko da bi se u potpunosti izlučile spomenute stabilne faze pa nema izraženih vrhova koji bi se sa sigurnošću mogli povezati s stabilniom  $\alpha$ -Zr i tetragonalnom  $Zr_2Co$  fazom. Uzorak napušan na  $600^{\circ}C$  sniman je dosta velikom brzinom (malo točaka) pa postoji mogućnost da bi se detaljnijim snimanjem moglo bolje razlučiti spomenute faze.

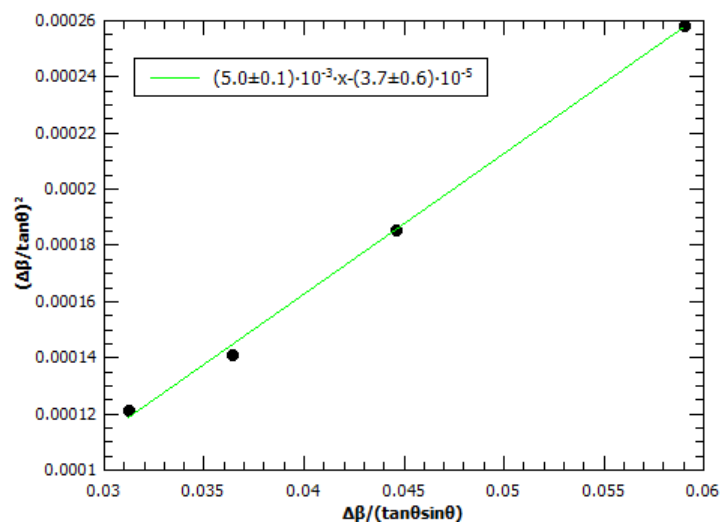
Valja napomenuti kako se rentgenskom difrakcijom dobiva informacija o strukturi površine uzorka. Iako je napuštanje vršeno u inertnoj atmosferi argona ne može se isključiti mogućnost da postoji tanki oksidni sloj na površini uzorka (očita je promjena boje površine uzorka nakon napuštanja). Moguće je da neidentificirani vrhovi u difrakcijskoj slici pripadaju određenim oksidima.



Slika 5.9: Difrakcijska slika metalnog stakla  $Zr_{67}Co_{33}$  napuštanog na  $600^{\circ}C$ .

Poanta rentgenske difrakcije, u ovom slučaju, nije proučavanje same kristalne strukture nanokristaličnih uzoraka, već samo da se, na još jedan način (osim temperature ovisnosti otpornosti), vidi proces kristalizacije u amorfnoj strukturi te da se procijeni veličina kristalnih zrna.

Na način opisan u poglavlju 4.4, može se iz širine difrakcijskog vrha procijeniti dimenzija zrna. Ako se pojedinoj fazi može pridružiti tri ili više vrha moguće je koristiti relaciju (4.14), na primjer za kubični  $Zr_2Co$ , slika (5.10). Ako to nije moguće, veličina zrna procjenjuje se iz relacije (4.9).



Slika 5.10: Linearna regresija za relaciju (4.14) za vrhove u difrakcijskoj slici uzorka napuštanog na  $500^{\circ}C$  za fazu kubičnog  $Zr_2Co$ .



Procjenjene veličine zrna su u tablici (5.2). Naravno, nisu sva zrna jednake veličine nego postoji distribucija veličine zrna. Vrhovi u difrakcijskoj slici dolaze od najvećih zrna, a ona najsitnija su odgovorna za pozadinu u difrakcijskoj slici. Procjenom se dobiva srednja veličina zrna.

faza	$D[nm]$
$\omega - Zr$	28
kubični $Zr_2Co$	$27.7 \pm 0.5$
$\alpha - Zr$	22

Tablica 5.2: Procjenjene veličine zrna u uzorku napuštanom na  $500^\circ C$ .

## 6 Zaključak

U prva dva poglavlja teorijski su opisana neka od osnovnih svojstava metalnih stakala. Vidjeli smo kako se iz taline, staklastim prijelazom, dolazi do amorfne strukture i koji čimbenici utječu na taj proces. Što se kemijskog sastava tiče, podijelili smo metalna stakla u nekoliko skupina. Proučavano metalno staklo pripada  $TE - TL$  grupi i pokazuje se da se elektronska struktura metalnog stakla ne razlikuje puno od istog materijala kristalnog sastava (elektronska struktura određena je interakcijom susjednih atoma). Pokazano je kako se iz difrakcijskih mjerenja može dobiti radialna distribucijska funkcija  $g(r)$  koja prikazuje odstupanje od srednje gustoće atoma u sfernoj ljusci na udaljenosti  $r$  od referentnog atoma. U poglavlju 2.6 opisan je proces kristalizacije koji se postiže termičkim napuštanjem. Mogući su različiti procesi kristalizacije, ali je konačni produkt uvijek formiranje kristalnih zrna koja mogu ispunjavati čitav materijal ili dio materijala ostaje amorfan.

U trećem poglavlju opisani su teorijski modeli električne vodljivosti metalnih stakala. Pretpostavka da je srednji slobodni put elektrona puno veći od njegove valne duljine kod amorfne strukture više ne vrijedi i do izražaja dolaze efekti slabe lokalizacije koji proizlaze iz valne prirode elektrona. Valne funkcije elektrona interferiraju i povećavaju vjerojatnost raspršenja unatrag. Interferencija valnih funkcija je moguća sve dok su valne funkcije koherentne ( $\tau_i \gg \tau_e$ ). Zimanova teorija vodljivosti, u kojoj temperaturna ovisnost dolazi od elektron-fonon interakcije i dana je s Debye-Wallerovim faktorom, dobro opisuje vodljivost napuštanjanih nanokristaliničnih uzoraka.

Kod eksperimentalnih metoda opisani su najčešći načini za proizvodnju amorfnihi slitina. U ovom radu korištena je UBK metoda ("melt-spinning" tehnika) kod koje se postiže staklasti prijelaz slitine uslijed brzina hlađenja  $> 10^5 K/s$ . Opisane su, zatim, ostale metode i instrumenti korišteni u eksperimentu. DSC analizom pronađeni su egzotermi koji predstavljaju procese kristalizacije u uzorcima. Uzorci su napušteni u peći na različitim temperaturama te se zatim mjerila temperaturna ovisnost otpornosti metodom četiri kontakta. Napravljena su i strukturna mjerenja rentgenskom difrakcijom na nekoliko uzoraka.

Na kraju su obrađeni i diskutirani dobiveni rezultati mjerenja. Temperaturna ovisnost otpornosti pokazala je očekivano ponašanje. Amorfni uzorci posjeduju negativni temperaturni koeficijent otpornosti koji je posljedica efekta slabe lokalizacije ( $\Delta\rho \propto -T$ ,  $\Delta\rho \propto -\sqrt{T}$ ). Napušteni uzorci u kojima započinje kristalizacija imaju pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti, a temperaturno ponašanje otpornosti se može opisati Zimanovom teorijom ( $\Delta\rho \propto T^2$ ,  $\Delta\rho \propto T$ ). U području između graničnih temperatura temperaturna ovisnost otpornosti se vrlo dobro opisuje funkcijom  $\rho(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$ , gdje je  $a_2$  uvijek negativan. Izmjerene otpornosti uzoraka

ukazuju na to da procesima kristalizacije, na nižim temperaturama napuštanja, dolazi do povećanja otpornosti, a razlog su nehomogenosti nastale prilikom formiranja zrna. Rentgenskom difrakcijom potvrđena je kristalizacija u uzorcima s pozitivnim temperaturnim koeficijentom te procjenjena veličina zrna pojedinih izlučenih faza ( $20 - 30nm$ ). Rentgenska difrakcija napravljena je za uzorak napuštan iza prvog i iza oba egzoterma u DSC-slici pri čemu se vidi se kod prvog egzoterma izlučuju metastabilne faze koje na višim temperaturama napuštanja (iza drugog egzoterma) prelaze u stabilne faze.

Dakle, ideja ovog rada bila je sintetizirati metalno staklo te termičkim napuštanjem dobiti nanokristalinični uzorak i pritom pratiti ponašanje temperaturne ovisnosti otpornosti. Istraživanje je bilo više fundamentalne prirode nego proučavanje zbog određene tehnološke primjene. Međutim, termičko napuštanje metalnih stakala moglo bi predstavljati metodu dobivanja nanokristaliničnih materijala, željenih transportnih svojstava, koji danas itekako imaju tehnološku primjenu. Pošto je *Co* magnetski materijal daljnja istraživanja mogu se raditi proćavanjem utjecaja termičkog napuštanja na magnetska svojstva i supravodljivost.

## Literatura

- [1] Klement, W.;Willens, R.H.;Duwez, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. // Nature. Vol. 187, 4740(1960), str. 869-870.
- [2] Querioz, C.A.; Šestak, J. Aspects of the non-crystalline state. // Physics And Chemistry of Glasses. Vol. 51, 13(2010), str. 165-172.
- [3] Davies, H.A. The formation of metallic glasses. // Physics And Chemistry of Glasses. Vol. 17, (1976), str. 159-173.
- [4] De Graef, M.; McHenry, M.E. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry. 1st ed. New York: Cambridge University Press 2007.
- [5] Cahn, R.W.; Haasen, P. physical Metallurgy (Volume II). 4th ed. Amsterdam: North-Holland 1996.
- [6] Elliot, S.R. Physics of amorphous materials. 1st ed. New York: Longman 1984.
- [7] Dugdale, J.S. The Electrical Properties of Disordered Metals. 1st ed. New York: Cambridge University Press 1995.
- [8] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. New York: John Wiley and Sons 2005.
- [9] Morović, S. Utjecaj grijanja i dopiranja vodikom na otpornost  $Zr_{80}Ni_{20}$  metalnog stakla. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2005.
- [10] Mooij, J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys. // Physica status solidi (a). Vol. 17, 2(1973), str. 521-530.
- [11] Ziman, J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals. // Philosophical Magazine. Vol. 6, 68(1961), str. 1013-1034.
- [12] Faber, T.E.; Ziman, M. A theory of the electrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys. // Philosophical Magazine. Vol. 11, 109(1965), str. 153-173.
- [13] Rossiter, P.L. The electrical resistivity of metals and alloys. 1st ed. New York: Cambridge University Press 1991.
- [14] Nagel, S.R. Temperature dependence of the resistivity in metallic glasses. // Physical Review B. Vol. 16, 4(1977), str. 1694-1698.
- [15] Fukuyama, H.; Hoshino, K. Effect os Spin-Orbit Interaction on Magnetoresistance in the Weakly Localized Regime of Three-Dimensional Disordered Systems. // Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 50, 7(1981), str. 2131-2132.

- [16] Efros, A.L.; Pollak, M. *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems*. 1st ed. Amsterdam: North-Holland 1985.
- [17] Melt spinning method, <http://www.gitam.edu/eresource/Engg`Phys/semester`2/magnetic/> 16.6.2014.
- [18] Tonejc, A. Crystallographic features of mechanically milled and alloyed nano-sized crystalline and amorphous materials. // Plenary lecture held at the 9th Slovenian-Croatian Meeting, Grozd-Martuljek, Slovenia, June 15-17, 2000. / *Acta chimica slovenica*, 2002. str. 1-28.
- [19] Kim, M.S.; Koch, C.C. Structural development during mechanical alloying of crystalline niobium and tin powders. // *Journal of Applied Physics*. Vol. 62, 8(1987), str. 3450-3453.
- [20] Aviani, I. *Stehiometrija i toplinska svojstva superionskog Cu-Se sistema*. Magistrski rad. Zagreb: Prirdoslovno-matematički fakultet, 1994.
- [21] Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. Vol. 2, (1918), str. 98.
- [22] Warren, B.E. *X-ray Diffraction*. 2nd ed. New York: Dover Publications 1990.
- [23] Wilson, A.J.C. *X-ray Optics*. 1st ed. London: Methuen 1949.
- [24] Guinebretiere, R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. 1st ed. London: ISTE Ltd 2007.
- [25] Kokanović, I.; Tonejc, A. Structure and crystallization of the partially crystalline  $Zr_{76}Ni_{24}$  metallic glass. // *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 373, 1-2(2004), str. 26-32.