

1. UVOD

1.1. Materijali

Povijesno gledano, materijali se u principu razlikuju prema električnim i mehaničkim svojstvima tako da govorimo o metalima (glavna karakteristika električna vodljivost i kovnost), slitinama (dobra mehanička svojstva za primjenu), spojevima (u principu izolatori i kruti materijali), odnosno govorimo o vodičima, poluvodičima i izolatorima (pogotovo oksidi). Međutim, ta nekad vrlo dobro definirana podjela je danas skoro samo akademskog značaja. Primjerice, najvažnije svojstvo metala je sposobnost da vode električnu struju i da se mogu relativno lako oblikovati. To ih je u osnovi razlikovalo od primjerice oksida-keramika koje su s jedne strane dobri izolatori, a s druge strane kruti/lomljivi materijali, te plastika koje su bile vrlo neprikladne da se izradi nešto čvrsto. No danas imamo primjere da su keramike supravodljive, da se iz njih mogu raditi žice, da plastika ima mehanička svojstva slična čeliku i da može provoditi električnu struju, itd.

Materijali su sastavljeni od atoma koji su međusobno povezani kemijskim vezama (u osnovi elektrostatičke sile). Iako nije sporno da svojstva slobodnih atoma određuju prirodu materijala (očito nije svejedno od kojih je atoma-elemenata načinjen pojedini materijal), na svojstva materijala uveliko utječe okolina svakog atoma, drugim riječima, struktura (primjerice kositar može biti metal ili poluvodič ovisno o strukturi). Uslijed toga se svojstva materijala kao primjerice električna vodljivost, magnetizam ili toplinski kapacitet ne definiraju s obzirom na individualne atome već na ogroman broj međusobno povezanih atoma koji čine materijal. Za teorijske modele, koji opisuju svojstva materijala moraju se dakle primijeniti metode prikladne za sisteme više tijela što odmah ukazuje da matematički postupci nisu ni u kom slučaju jednostavni.

Svi strukturni modeli zasnivaju se na pretpostavci idealne strukture, no realne strukture, dakle realni materijali, kojima se koristimo u svakodnevnom životu, bilo u istraživanjima, bilo u praksi, pokazuju odstupanja od idealnog rasporeda atoma; sadrže strukturne pogreške ili defekte. Čak i idealni kristal konačnih veličina je defektan jer ima vanjske površine koje čine prekid idealne periodičnosti. No to nije trivijalan defekt jer omjer površine prema ukupnom volumenu kristala ima i te kako važnu ulogu u mnogim fizičkim svojstvima materijala, pogotovo kod **nanomaterijala**.

Nove tehnologije direktno ovise o razvoju materijala, bez obzira radi li se o elektroničkim materijalima za komunikacije, baterijama za prijenosna računala ili čvrste i lagane materijale za avione. Bez obzira o kojoj se namjeni radi, svi materijali imaju unutarnju strukturu/mikrostrukturu definiranu vrstom kristalne strukture, te brojem, oblikom i topološkim uređenjem faza i defekata kao što su točkasti defekti, dislokacije, pogreške u redosljedu slaganja ravnina i drugo. Tu strukturu/mikrostrukturu treba upoznati/razumjeti na različitim ljestvicama od atomske odnosno nanoljestvice (10^{-10} do 10^{-9} m) do makroskopskih razmjera (10^{-6} do 10^{-2} m) da bi se moglo predvidjeti ponašanje materijala i primijeniti u ciljane svrhe.

Uslijed toga je bitno poznavati:

- a) strukturna svojstva materijala,
- b) metode sinteze/pripremanja materijala*,
- c) metode karakterizacije materijala*,
- d) razumjeti fizička svojstva materijala.

* *Detalji u vezi b) i c) mogu se naći u A. Tonejc "Metode pripreme i karakterizacije materijala"- Interna skripta za kolegij Metode karakterizacije materijala; skripta se mogu pogledati i na web stranici prof. Antuna Tonejca "Nastavni materijala", kao i u knjižnici Fizičkog odsjeka.*

Svi materijali sastoje se od zrna/čestica ("grains/particles"), bilo kristalnih bilo amorfni i sadrže veliki broj atoma. Standardni materijali sadrže zrna reda veličine od 100 μm do nekoliko milimetara (radi usporedbe prosječni promjer ljudske vlasi je 100 μm). Nanomaterijali pak imaju zrna reda veličine 1 do 100 nm. Ako uzmemo da je prosječni polumjer atoma oko 0.2 nm, onda bi nanometarsko zrno trebalo sadržavati oko 125 atoma, a u slučaju polumjera atoma 0.3 nm oko 27 atoma po nm^3 .

Uslijed male veličine, utjecaj površine dominira nad utjecajem volumena, uslijed čega imaju veliku površinsku energiju što ima veliki utjecaj na fizička svojstva takvih materijala. Uspoređujući materijale mikroznate i nanoznate strukture, uočavaju se promjene u stabilnosti faza, površinskoj reaktivnosti, kinetici faznih transformacija/pretvorbi, stvaranju defekata, mehaničkim svojstvima, optičkim svojstvima, magnetskim svojstvima, toplinskom širenju, itd., kao i pojavljivanje "egzotičnih struktura" (fullereni, ugljikove nanocjevčice, kvantne točke, itd.)

U kolegiju će se nastojati dati osnovne pojmove o nanomaterijalima, kristalnim i amorfni, njihovim svojstvima i metodama istraživanja kao i o potencijalnoj primjeni. **Međutim da bi se moglo razumjeti i objasniti fizička svojstva nanomaterijala potrebno je znati i razumjeti fizička svojstva "klasičnih" materijala (monokristala i mikrokristala)**.**

** *U kolegiju se neće objašnjavati detaljnije svojstva za koje se pretpostavlja da su studenti slušali u drugim kolegijima (primjerice kemijske veze, električna, magnetska, optička svojstva, itd.), niti će se ulaziti u "matematičku obradu" pojedinih sadržaja; što više, nastojat će se koristiti što jednostavniji matematički formalizam, više pažnje će se pokloniti razumijevanju pojedine fizičke pojave odnosno fizičkog svojstva. Naime, treba uočiti da je sadržaj ne samo svakog poglavlja, već svakog pojedinog podpoglavlja više nego dovoljan za jednosemestralni kolegij i da postoje "debele" knjige iz*

svakog poglavlja (kao potvrda toga je niže navedeno nekoliko knjiga samo iz područja faznih pretvorbi), tako da je stoga potpuno razumljivo da se neće ulaziti u prevelike detalje već samo toliko da se studenti upoznaju s osnovnim pojmovima iz fizike materijala odnosno nanomaterijala, za koje se pretpostavlja da nisu upoznali u drugim kolegijima i da će na osnovu tog znanja moći potražiti odgovarajuću literaturu za detaljnije upoznavanje potrebnog sadržaja.

R. D. Doherty, *Diffusive phase transformation in the solid state*, in Physical Metallurgy Vol. II, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1363-1506.

C.M. Wayman and H.K.D.H. Bhadeshia, *Nondiffusive phase transformation*, in Physical Metallurgy Vol. II, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1507-1553.

H. I. Aaronson, Editor, *Phase Transformations*, American Society for Metals, Chapman&Hall Ltd, London, 1970.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I and Part II, Pergamon, Amsterdam, 2002.

P.M. Ossi, *Disordered Materials*, Springer, Berlin, 2002

P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transition*, Springer, Berlin, 2002.

1.2. Povijest materijala

Svakodnevna praktična primjena materijala u osnovi ovisi o mehaničkim svojstvima a počela je ustvari od trenutka kada su naši preci počeli koristiti prve materijale najviše po principu "probe i pogreške" ("**trial and error**"). Tako se uočilo da je kamen tvrd ali lomljiv, bakar plastičan i lako se obrađivao/kovao, a drvo elastično. Kamen kao skoro jedini materijal koristio se oko milijun godina (kamenito doba) uz primjenu u prirodi nađenih grumenčića bakra i zlata, da bi se spektar materijala proširio s bakarnim slitinama u brončano doba, koje je primjerice u Srednjoj Europi trajalo samo oko 2000 tisuće godina i nastavilo se sa željeznom dobi.

Prvi podaci o primjeni bakra sežu oko 10000 tisuća godina unatrag (visoravni u Anatoliji) i čini se da se već tada znalo da bakar postaje kovanjem čvršći, a naknadnim grijanjem opet mekši. Prvi podaci o pećima za taljenje datiraju oko 6500 g. prije Krista s područja Kine i Bliskog istoka, a s područja Evrope oko 4500 g. prije Krista.

Prve bakarne slitine su bile na bazi arsena ("arsenova bronca"), jer je naime uočeno da je bakar u nekim nalazištima bio kvalitetniji (čvršći) i lakše se lijevao (bronca ima niže talište od bakra). Naravno nije se znalo da je bakar na takvim mjestima bio pomiješan (legiran) s arsenom, antimonom, srebrom, cinkom, kositrom,.... Arheološka istraživanja pokazuju da je u početku primjene bakarnih legura arsen bio jako zastupljen, pogotovo na srednjem istoku, vjerojatno uslijed brojnih nalazišta arsenom bogate bakarne rudače. Predmeti datirani 3000 g. prije Krista sadrže i do 7% arsena. Međutim, primjena nije uzela velikog maha najvjerojatnije uslijed čestih smrtnih slučajeva ljevača zbog udisanja arsenovih para.

Kasnije se slučajnim dodavanjem kositra bakru uočilo da je takva smjesa mnogo povoljnija/bezopasnija, imala je niže talište od bakra (bronca-brončano doba), a osim toga je bila čvršća i manje lomljiva nego slitina s arsenom, a proizvodnja je postala neovisna o nalazištima. Primjena se brzo proširila područjima Mezopotamije i Mediterana. Brončano doba je trajalo oko 2000 godina. Predmeti (primjerice sjekire) kao i nakit iz bronce nađeni su i u Indokini iz razdoblja 3000-2500 g. prije Krista. Kinezi su bili pravi majstori u primjeni bronce (5-30% Sn i 3-5% Pb). I danas začuđuje kako su uspjeli lijevati u 5. stoljeću prije Krista brončana zvona mase i do 2500 kg. Također su pronađeni predmeti iz mjedi (slitina bakra i cinka) iz razdoblja 2200-2000 g. prije Krista.

Zlato je oduvijek imalo kao i dandanas posebnu vrijednost uslijed inertnosti na atmosferske utjecaje, dobre kovnosti (primjerice iz 1 g zlata može se napraviti 50 nm tanka folija površine oko 1 m²).

Prvi pravi novčići od plemenitih metala potječu iz Anatolije (640.g. prije Krista) a bili su napravljeni iz slitina zlata s oko 20 do 35 % srebra ("electrum") nađenih u prirodi.

U praksi se za izradu nakita ni danas ne koristi čisto zlato ("24 karatno") već miješano sa srebrom (50%=12 karatno), a u novije doba i s paladijem ili platinom. Zašto ne čisto zlato za nakit? Čisto zlato je vrlo plastično i nije prikladno kao nakit, dok se dodavanjem ili lijevanjem primjerice sa srebrom ili bakrom može dobiti upotrebljivi čvršći materijal.

Smatra se da je željezno doba počelo negdje između 1500-1000 g. prije Krista, iako se prema povijesnim nalazima meteoritsko željezo koristilo već oko 4000. g. prije Krista. Međutim, čisto željezo je mekše od bronce i vrlo brzo korodira, tako da je od njega bilo malo koristi, sve dok se nije uspjelo dobiti "dobro željezo". Smatra se da su tajnu "dobrog željeza" prvi otkrili Hiti koji su uspjeli preko 200 godina čuvati tajnu (od oko 1450 do 1200 g. prije Krista). Oni su očito otkrili postupak prilikom kojeg su, ne znajući što se događa, uspjeli prilikom grijanja obogatiti željezo ugljikom (karbonizacija) i tako ustvari napravili neku vrstu čelika. Najvjerojatnije su žarili željeznu rudaču (željezni oksid) u pećima grijanim sagorijevanjem drvenog ugljena. Tako je željezo dolazilo u kontakt s ugljičnim monoksidom pri čemu je (to znamo danas) u željezo difundirao ugljik, stvarajući tako čelik, koji se pokazao čvršćim nego bronca. Takav čelik je međutim bio tvrd ali jako krt. Da je tehnologija oko 1200 g. prije Krista bila na zavidnoj visini govore nalazi čeličnih oštrica koje su imale karboniziranu samo površinu (čvrstu), a unutrašnjost je bila od običnog željeza (plastičnost). Primjerice, u sarkofagu uz Tutankhamona nađen je željezni bodež koji nije pokazivao znakove korozije ni nakon više od 3000 g. nakon izrade. Spomenimo još dva podatka. Prvi je spomenut u Homerovoj Odiseji gdje se opisuje kako se karbonizirano željezo (oni naravno

nisu znali da se karboniziralo) zagrije do crvenog sjaja i hladi u vodi ("kaljenje") te dobiva materijal koji je vrlo tvrd, ali jako lomljiv-krt, tako da su se mačevi, iako vrlo tvrdi i oštri, lako lomili/pucali.

Drugi podatak (krajem prvog tisućljeća prije Krista) govori o vrlo kratkom grijanju (popuštanje-"annealing") tako kaljenih predmeta do oko 600°C , čime se smanjila krtost uz zadržavanja oštine i uz malo smanjenje tvrdoće. Što se tom prilikom događalo naravno nitko nije uspio odgonetnuti. Aristotel je pisao (384-322 prije Krista) da je "čelik" (mi danas znamo da je to bio čelik) čišći oblik željeza koji se dobiva "očvršćivanjem" u vatri drvenog ugljena. Da bitnu ulogu u tom procesu očvršćivanja igra ugljik, utvrdio je tek 1774 g. švedski metalurg S. Rinman, iako su već primjerice 1532. godine postojale knjige s "receptima" kako napraviti čelik.

Spomenimo još podatak da su za vrijeme križarskih ratova križari imali priliku "osjetiti" oštrice sablji iz grada Damaska u Siriji ("Damascen blade"), čija proizvodnja datira od oko 500 g. prije Krista a proizvedile su se iz posebne vrste željeza (ustvari neke vrste čelika), koji se nabavljao iz Indije i zvao se "wootz" (više o tome u poglavlju 10.13. *Primjena nanotehnologije u relativno dalekoj prošlosti*). Smatra se da je masovna proizvodnja sablji prestala u 14. stoljeću kada je Damask osvojen i devastiran. Navodno su osvajači pokupili sve sablje i povelili sa sobom preživjele kovače, koji nisu mogli nastaviti proizvodnju uslijed nedostatka "wootza". Tehnika proizvodnje wootza nestala je početkom 18. stoljeća, najvjerojatnije uslijed iscrpljenih nalazišta.

Da se i u Indiji znalo proizvoditi kvalitetan čelik dokaz su svjetski poznati čelični stup u blizini Delhija iz 4. stoljeća (visine preko 7 metara, promjera oko 35 cm i mase oko 6000 kg), te tri čelična stupa iz oko 12. stoljeća kod Dhara. Nema ni do danas tragova korozije na njima. Smatra se da je to ponajviše uslijed sadržaja sumpora i fosfora i pogodnih klimatskih uvjeta. Modernim tehnikama je ustanovljeno da stup u Delhiju ima, osim željeza, u masenim postocima prosječno oko 0.08% S, 0.11% P, 0.46% Si i 0.08% C, a stupovi u Dharu, osim naravno željeza, sadrže još prosječno oko 0.013% C, 0.072% P, 0.06% Si i 0.003% S, 0.057%Cu, 0.268%Ni i tragove Mn. Podaci su "prosječni" uslijed toga jer su nađeni različiti postoci navedenih elemenata na različitim mjestima stupova.

Možemo reći da je moderna znanost o materijalima (ustvari o slitinama) počela u drugoj polovici 19. stoljeća nakon što je J.W. Gibbs primijenio termodinamiku na ravnotežne faze i uveo fazni dijagram kao osnovu moderne znanosti o slitinama. Važan korak razumijevanju kinetike slitina bila su mjerenja koeficijenta difuzije zlata, koje je napravio W.C.Roberts-Austin 1896.g., a kristalno stanje metala i slitina bilo je definitivno potvrđeno nakon otkrića rentgenske difrakcije 1912.g. (Max von Laue).

Zanimljivo je da su se početkom 20. stoljeća mnoga fizička svojstva mogla objašnjavati odgovarajućim modelima, ali proučavanje slitina uglavnom se svodilo na određivanje faznih dijagrama. Primjerice se nije moglo objasniti zašto se u slitinama pojavljuju faze baš određenog kemijskog sastava kao primjerice u slitini CuZn faze Cu_5Zn_8 i CuZn_3 i CuZn. Tek zahvaljujući Hume-Rotheryju, koji je 1926. uočio da se veliki broj slitina pojavljuje za iste omjere valentnih elektrona po atomu, stvari su postale jasnije (Hume-Rotheryeva slitine). Nazvane su također elektronskim spojevima i Jones je 1934. g. teorijski pokazao da za danu kristalnu strukturu postoji kritična koncentracija valentnih elektrona za koju je postojanje neke faze energijski nepovoljno. Međutim treba napomenuti da se ni danas ne može s nekim modelom s sigurnošću predvidjeti kakve će se faze pojaviti u nekoj izabranoj kombinaciji elemenata.

Mora se priznati da je tehnologija proizvodnje materijala, pogotovo slitina, početkom 20. stoljeća bila već jako razvijena. Primjerice, proizvedile su se aluminijske slitine za zrakoplove i prije prvog svjetskog rata i to najviše zahvaljujući Njemačkom inženjeru Wilmu koji je 1906.g sasvim slučajno otkrio (rezultate je objavio 1911.g.) da slitina $\text{Al}+3.5\text{t.}\% \text{Cu}+0.5\text{t.}\% \text{Mg}+0.5\text{t.}\% \text{Mn}+0.5\text{t.}\% \text{Si}$, homogenizirana izvjesno vrijeme na 500°C i zakaljena na sobnu temperaturu, nakon nekoliko dana stajanja na sobnoj temperaturi pokazuje poboljšana mehanička svojstva (za takav proces se kasnije ustalio naziv očvršćivanje starenjem-"age-hardening"). Međutim Wilm nije uspio objasniti to ponašanje ali je zato aluminijska industrija doživjela procvat, pogotovu u proizvodnji dijelova za avione. Tek 1919. su američki metalurzi Merica, Waltenburg i Scott predložili da se u tom procesu iz homogene čvrste otopine $\text{Al}+3.5\text{t.}\% \text{Cu}+0.5\text{t.}\% \text{Mg}+0.5\text{t.}\% \text{Mn}+0.5\text{t.}\% \text{Si}$, pojavljuju/izlučuju mikrometerske čestice ili precipitati, što je bila donekle istina ali to nije bio glavni razlog poboljšanja mehaničkih svojstava, niti se to poboljšanje moglo objasniti na pravi način. Također se u to doba znalo da se kovanjem čelika ili aluminijskih slitina mogu poboljšati mehanička svojstva, ali se ponašanje nije moglo objasniti. Na odgovor se moralo čekati skoro 20 godina, a za prvi trag mogućem objašnjenju moramo zahvaliti M. Polanyiu, E. Orowanu i G. I. Tayloru, koji su 1934.g. pretpostavili postojanje jedne strukturne pogreške u kristalu, nazvane dislokacija. Modelom tog defekta moglo se objasniti zašto se primjerice kovanjem metala i slitina mogu poboljšati njihova mehanička svojstva. A što se stvarno događa prilikom grijanja prethodno zakaljenih slitina uspjeli su otkriti tek 1938.g. pomoću rentgenske difrakcije, neovisno jedan od drugoga, A. Guinier (Nature 142 (1938) 569) i G. P. Preston (Nature 142 (1938) 700)). Njih dvojica su pokazali da se tokom grijanja počinju pojavljivati pre-precipitati koji se danas nazivaju Guinier-Prestonove zone, i ti pre-precipitati služe kao prepreke gibanju dislokacija i time se mijenjaju mehanička svojstva slitina.

O postojanju praznina u kristalima počelo se ozbiljno razmišljati tek 1942.g. (H. B. Huntington i F. Seitz), što je omogućilo objašnjenje pojave difuzije (E. O. Kirkendall 1947.g.), a eksperimentalno su dokazali postojanje praznina tek 1960.g. R. W. Balluffi i R. O. Simmons.

Nakon toga je razvoj fizike materijala išao ubrzanim tokom uz pravi početak fizike nanomaterijala 1981.g. W. Pfeiler, *Alloy Physics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp 1-12.
 J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.
 R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.
 A. Ray et al., *The ancient 11th century iron pillar at Dhar, India: a microstructural insight into material characteristic*, J. Mater. Sci. Letters 16 (1997) 371-375.
 B. Raj et al., *Nondestructive evaluation of the Delhi iron Pillar*, Current Science 88 (2005) 1948-1956
 J. D. Verhoeven, A. H. Pendray, W. E. Dauksch, *The key role of impurities in ancient damascus steel blades*, Journal of Metals (JOM) 50 (1998) 58-64.

1.3. Povijest nanomaterijala

Riječ *nano* dolazi od grčke riječi *nanos*, koja u prijevodu znači *patuljak*, a označava 10^{-9} dio jedinice, konkretno jednog metra. Znači, znanost o nanostrukturama odnosno nanomaterijalima bavi se materijalima u fizici čvrstog stanja koji se nalaze u rasponu veličina od 1 do 100 nm. Ako riječ nanomaterijali/nanotehnologija znači svjesno primjenu nanomaterijala u znanosti i tehnologiji, onda je povijest nanomaterijala relativno kratkog vijeka i počinje negdje sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća. Međutim nesvjesna primjena nanomaterijala datira nekoliko tisućljeća unatrag. Primjerice da materijali nanometarskih veličina imaju posebna fizička svojstva nesvjesno se primjenjivalo još u antičkom Egiptu za bojanje stakla pomoću koloidnih nanočestica metala ili obojenog pigmenta.

Ako krenemo od podatka kada se prvi puta počelo spominjati nešto jako malo, onda bi grčki filozof Demokrit mogao biti prapra...otac moderne nanotehnologije jer je prvi koristio riječ atom za najmanji djelić tvari. Prošlo je mnogo stoljeća da bi 1661.g. Irski kemičar Robert Boyle zaključio da se sve tvari sastoje od malih korpuskula koje u različitim kombinacijama čine sve materijale koji postoje na svijetu.

Prva znanstvena opažanja malih čestica možemo pripisati škotskom botaničaru Brownu koji je 1827.g. promatrao neuređeno gibanje čestica cvjetne peludi u tekućini/suspenciji (t.z. Brownovo gibanje). Američki pronalazač George Eastman je 1884.g. izradio prvi "rol" film za kameru gdje je najvažniji dio bio fotoosjetljivi sloj AgBr nanočestica na filmu. Važna prekretnica za buduća istraživanja nanomaterijala bio je razvoj elektronskog mikroskopa (Ernst Ruska i Max Knoll; 1931.g.).

U mnogim knjigama se može podatak o nobelovcu i fizičaru Richardu Feynmanu koji je 1959.g. na CALTECH-u održao predavanje pod naslovom "*There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics*" zamišljajući materijalne objekte na nanoskali gdje fundamentalni zakoni kvantne mehanike upravljaju stvaranju različitih struktura iz pojedinih atoma. No, manje je poznat podatak da je Richard Feynman na sastanku Američkog fizičkog društva ("American Physical Society") 1959.g. javno teoretizirao o malim djelićima čvrstog stanja "*I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substance can have*", koji je tom rečenicom, iako nije bio fizičar čvrstog stanja, pretkazao svu budućnost razvoja materijala, a to su nanomaterijali. Međutim njegova vizija nije potaknula fizičare na istraživanja u tom područje, najvjerojatnije uslijed nemogućnosti pripremanje nanomaterijala.

Japanski fizičar Norio Taniguchi je 1974. uveo izraz nanotehnologija u svom izvješću "*On the basic concept of nanotechnology*" u kojem je predložio da se naziv nanotehnologija koristi za sve procese u kojima se pojavljuju objekti manji od jednog mikrometra.

Međutim, kao početak znanosti i primjene nanomaterijala možemo smatrati godinu 1981., kada je H. Gleiter na "*Second Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science*" u Roskildeu u Danskoj prvi konkretno spomenuo pripremu i potencijalnu važnost "*jednofaznih ili višefaznih polikristala s veličinom kristalita od 1 do 10 nm*". Zanimljivo da je Gleiterova metoda priređivanja nanomaterijala bila relativno jednostavna. Štrcanjem taljevine kroz usku sapnicu u evakuirani cilindar, dobio je sitne čestice, pomoću kojih je prešanjem radio tablete (nanomaterijal) koje su se mogle koristiti za razna fizikalna mjerenja, prvenstveno mehanička.

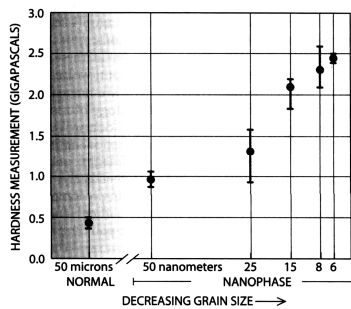
Uskoro nakon 1981.g. počeo se koristiti naziv nanokristalni materijali, odnosno nanomaterijali ako želimo uključiti i amorfne faze. Napomenimo da se u literaturi često materijali s veličinom kristalita od 1 do 100 nm nazivaju polikristali** (odnosno monokristali ako se sastoje iz samo jednog kristalnog zrna), od 1 do 1000 nm nazivaju mikrokristali, od 250 do 1000 nm vrlo fino zrnati materijali ("ultra-fine grain materials"), od nekoliko nm do 250 nm nanokristali. Za materijal sa kristalitima reda veličine 1 nm teško je reći je li to nanokristalni ili amorfni materijal.

**To je ustvari pogrešan naziv jer polikristal je svako kristalno tijelo, koje sadrži više od jednog kristalnog zrna/kristalita, bez obzira na veličinu kristalita. Možda bi se polikristale s veličinom kristalita između 1 do 100 nm trebalo nazivati masivni mikrokristali.

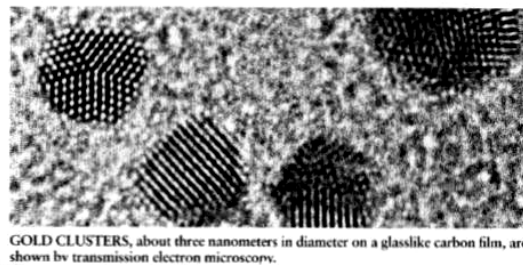
Prvi rezultati su pokazali da nanomaterijali posjeduju uočljivo različita i za primjenu bolja svojstva nego mikrokristalni materijali. Primjerice, mjerenja tvrdoće bakra u ovisnost o veličini kristalita (**slika 1-1**) su pokazala da se tvrdoća uočljivo povećava sa smanjenjem kristalita (tvrdoća uzorka s 50 nanometarskim kristalitima je dva puta veća, a ispod 10 nm čak do 6 puta veća). Ponašanje se pokušalo objasniti nedostatkom dislokacija u nanokristalitima koje su odgovorne za plastičnu deformaciju, što su potvrdile i snimke pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa visokog razlučivanja.

Kako se razvojem tehnologije proizvodnje nanomaterijala moglo dobivati nanočestice vrlo malih promjera (ispod 10 nm) počelo se takve nanočestice ("nanoparticles") nazivati nanoklasteri ("nanoclusters") Na **slici 1-2a** su prikazane nanoklasteri zlata nanešeni na tanku ugljikovu foliju, promjera oko 3 nm, koji se pojavljuju kao pojedinačni nanoklaster ili sastavljeni od nekoliko nanoklastera. Ako dimenzije pređu 5 nm, onda umjesto nanoklaster koristimo izraz nanočestica (**slika 1-2b**; nanočestica $\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx 15 \text{ nm}$). O nanoklasterima više u poglavlju 2.4.7.

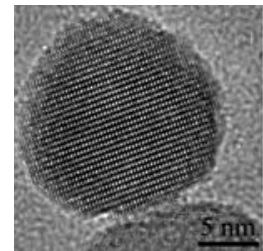
Po čemu bi u osnovi trebali nanomaterijali biti posebni? Obično dijelimo materijale na kristalne (uređenje dugog doseg) i amorfne/staklaste (uređenje kratkog doseg). Međutim, kod nanomaterijala pojavljuje se brojčano veliki udjel/broj atoma koji čine granična područja između pojedinih kristalnih ili amorfni zrna. Pokažimo to na dvodimenzijском modelu.



Slika 1-1

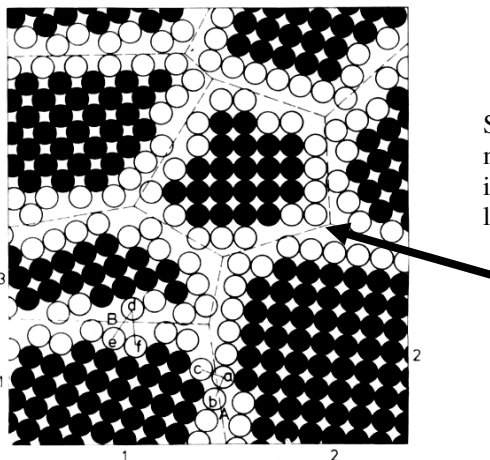


Slika 1-2a



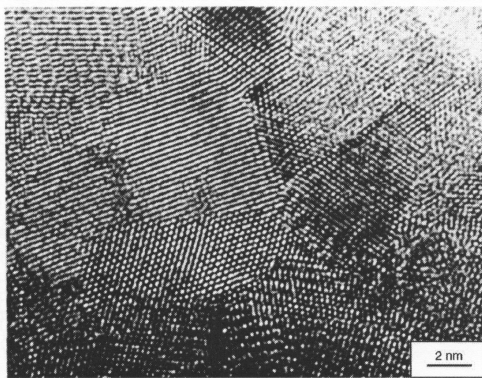
Slika 1-2b

Na **slici 1-3** prikazan je dvodimenzijски model nanokristalnog materijala s atomima kao krutim kuglicama. Svi atomi pripadaju istom elementu, a razlikuju se po tome pripadaju li pojedinom nanokristalu (puni kružići) ili čine granična područja između nanokristala (prazni kružići). HRTEM slika realnog nanokristalnog materijala, konkretno paladija, prikazana je na **slici 1-4**. Lako se može procijeniti da su pojedini kristali, još bolje rečeno kristaliti, reda veličine 2 do 10 nanometara. Primjećuju se uočljivo dvije "vrste" atoma istog elementa (**slika 1-3**). Jedni (puni kružići) čine vrlo pravilnu kristalnu rešetku strukturno potpuno jednakih nanokristala (uređenje dugog doseg) međusobno različito orijentiranih kristalita), dok drugi (prazni kružići) čine granična područja između pojedinih nanokristala i teško ih je pridružiti simetričnim svojstvima kristala. Uslijed različite međusobne orijentacije nanokristala (primjerice kristaliti 1 prema 2, te 1 prema 3), raspored atoma u graničnom području A različit je od rasporeda u graničnom području B (primjerice usporedba međusobnih razmaka atoma a-b-c u području A te atoma d-e-f u području B). To ponašanje se praktički odnosi na sva granična područja i sve granične atome i ne može se naći nikakva općenita pravilnost (korelacija) između najbližih atoma (uređenje kratkog doseg) koje se može uočiti čak kod amorfni/staklastih materijala. Naime ako se i uočiti nekakva

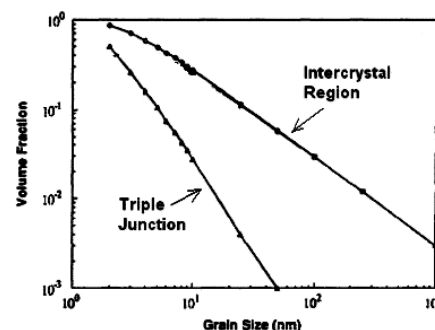


Slika 1-3

Shematski model dvodimenzijskog prikaza nanokristalnog jednoatomske materijala. Pretpostavlja se da sva nanokristalna zrna/nanokristaliti imaju identičnu kristalnu strukturu. Na slici se atomi razlikuju jedino po tome čine li međukristalne granice (prazni kružići) ili nanokristalite (puni kružići).



Slika 1-4



Slika 1-5

pravilnost u slaganju nekoliko atoma unutar graničnog područja između dva nanokristala, to ne vrijedi za neko drugo granično područje.

Spomenute činjenice upućuju na to da je struktura graničnih područja različita i od kristalne i od amorfne strukture, čineći u neku ruku **treće stanje strukture materijala** (ako kažemo da su kristalna i amorfna struktura dva moguća stanja materijala).

Udjel atoma u međukristalnim granicama može se jednostavno procijeniti pomoću omjera $3\Delta/d$, gdje je Δ prosječna debljina međukristalne granice, a d prosječni promjer kristalita. Za udjel atoma međukristalnih područja dobiva u postocima oko 40-50%, za veličinu nanokristala oko 5 nm, 15-30% za zrna od 10 nm, odnosno oko 3% za zrna veličine oko 100 nm. Uočimo na slici **1-3** mjesto označeno strelicom gdje se sastaju tri kristalita i koje se naziva trojni spoj ("triple junction"). Takvih mjesta u nanokristalnom materijalu ima jako mnogo. Ako se procijeni volumni udjel atoma u granicama kristalita (za širinu 1 nm) i na mjestima trojnog spoja, uočiti ćemo vrlo brzi porast udjela atoma za veličine kristalita ispod 10 nm u granicama kristalita (međukristalne granice/područja) i još brži porast oko trojnog spoja, tako da ti udjeli postaju međusobno usporedivi (**slika 1-5**). S obzirom da mnoga fizička svojstva materijala (čvrstoća, elastičnost, plastičnost, difuzija, toplinski kapacitet, koeficijent toplinskog rastezanja, "mekani" magnetizam, apsorpcija,...) ovise i o međusobnom slaganju atoma u strukturi, odmah se nameće činjenica da bi nanomaterijali morali imati različita svojstva u usporedbi s "klasičnim" polikristalnim materijalima istog kemijskog sastava. To se ubrzo i potvrdilo, a kako su se fizička svojstva nanomaterijala pokazala superiorna u odnosu na polikristalne materijale, ne iznenađuje veliki interes za istraživanje i tehnološku primjenu nanomaterijala.

Posljednjih godina praktički nema materijala koji se ne proizvodi/istražuje i u krajnjoj liniji čak primjenjuje u nanostrukturnom stanju: metali, slitine, spojevi, oksidi, karbidi, nitridi, polimeri, fulereni, kompozitni materijali,.....

Više puta se u tekstu spomenula kristalna struktura. Svi materijali, bilo prirodni bilo umjetni, sastavljeni su od neke kombinacije 92 prirodna elemenata, što kemijskim analizama najčešće i nije tako teško ustanoviti. Međutim njihov međusobni raspored u prostoru, nazvan kristalna struktura, od bitne je važnosti za fizička svojstva materijala, tako da bez poznavanja osnovnih pojmova kristalne strukture nije moguće proučavati fizička svojstva materijala. Uslijed toga će se u prvim poglavljima dati najosnovnije pojmove o kristalnoj strukturi.

A. I Gusev and A. A. Rempel: "Preface" in *Nanocrystalline Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge (2004).

H. Gleiter: *Nanocrystalline materials and nanometer-sized glasses*, Europhysics News 20 (1989) 117-136.

www.cientifica.com: "Nanocrystalline Materials", Paper nr. 4, 2003

M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427-556.

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.

H. Gleiter, *Nanostructured materials; basics concepts and microstructure*, *Acta Materialia* 40 (2000) 1-72.

R. W. Siegel, *Creating nanophase materials*, *Scientific American*, December (1996) 43-47.

V.V. Mittin, D.I. Sementsov, N. Z. Vagidov, *Quantum Mechanics for Nanostructure*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.

Napomena u vezi definicije nanomaterijala: Kako u literaturi ne postoji neka dogovorena određena granična veličine kristalita ili čestica ispod koje se materijal može smatrati "nano", a i svaka brojka (primjerice 100 nm) ne bi imala neku znanstvenu bazu, u posljednje vrijeme se javljaju pokušaju neke bolje definicije. Tako se predlaže (W. G. Kreyling, et al., *A complementary definition of nanomaterial*, *Nano Today* 15 (2010) 165-168) da se svi materijali koji imaju prosječnu vrijednost VSSA ("volume specific surface area") $\geq 60\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ mogu smatrati nanomaterijalima. Navedena definicija bi izbjegla nedoumicu da li se materijal koji sadrži čitav niz nanočestica primjerice od 25 do 300 nm u različitim postocima može smatrati nanomaterijalom ili ne.