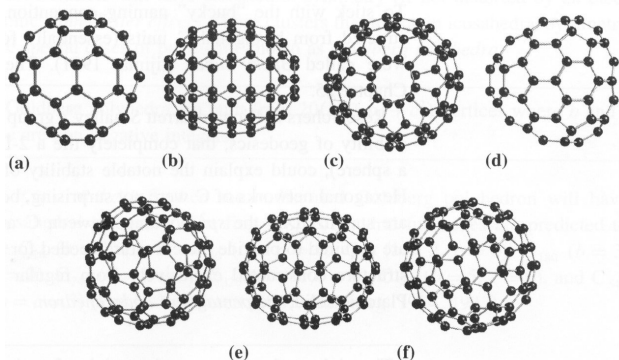


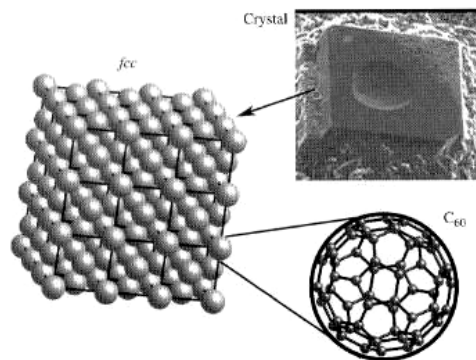
## 10. POSEBNI, NOVI, NANOMATERIJALI I NJIHOVA SVOJSTVA

### 10.1. Fulereni te jednostjenčane i višestjenčane nanocjevčice ugljika

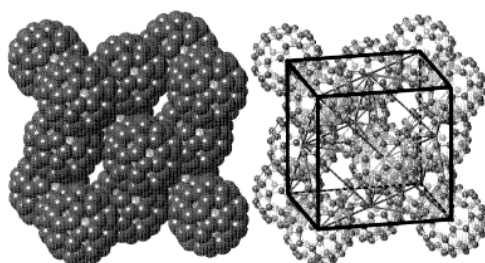
Konvencionalni kristalni materijali zasnovani na ugljiku su grafit i dijamant. Grafit je jedan od najmekših, a dijamant najtvrdi materijal. No 1985.g. H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl i R.E. Smalley otkrivaju molekulu  $C_{60}$ , što im je donijelo Nobelovu nagradu u 1996.g. (**slika 10-1a**). Molekula izgleda kao nogometna lopta i nazvana je Buckminsterfuleren, po arhitektu Fuller Buckminsteru koji je dizajnirao geodetsku kupolu koja se zove i "bucky-balls". No kasnije se pokazalo da "lopta" može sadržavati i više, odnosno manje atoma ugljika od 60, te se ime fulereni koristi kao zajedničko ime (**slika 10-1a**: 60 atoma; **b**: 70; **c**: 72; **d**: 74; **e**: dvije varijante po 76 atoma; **f**: 78-postoji 5 varijanti/izomeri). Makroskopske količine fulerena s molekulama  $C_{60}$ , kao i ostalih fulerena počeli su se masovno proizvoditi nakon 1990.g. kada su Kratschmer i Huffman otkrili metodu pripreve pomoću električnog luka. Veliko oduševljenje u istraživanju fulerena izazvalo je otkriće da dopirani fulereni pokazuju supravodljiva svojstva (1991.g; dopirani s kalijem,  $T_C = 18$  K). Kasnije su proizvedeni dopirani fulereni s još višom točkom supravodljivog prijelaza. Trenutno je rekord  $T_C = 36$  K. U tom masovnom istraživanju fulerena proizvedeni su monokristali/klasteri FCC strukture s molekulom  $C_{60}$  kao "atomom" u Bravaisovoj FCC rešetki (**slike 10-2 i 10-3**). S molekulom  $C_{70}$  proizvedena je i HCP struktura (**slika 10-4**). Materijali su nazvani **fuleriti**. Ako se pak molekula  $C_{60}$  dopira s 1 do 6 alkalnih metala dobivaju se materijali koji se zovu **fuleridi** (**slika 10-5**).



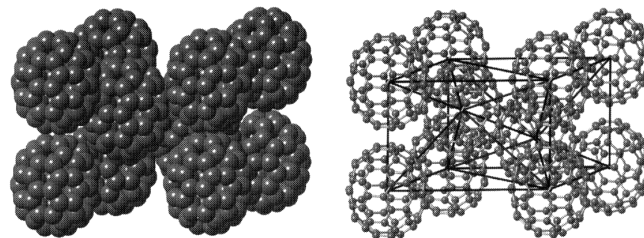
Slika 10-1



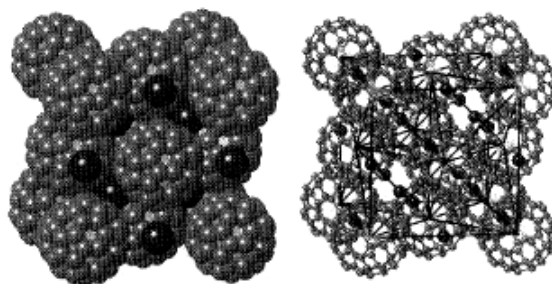
Slika 10-2



Slika 10-3

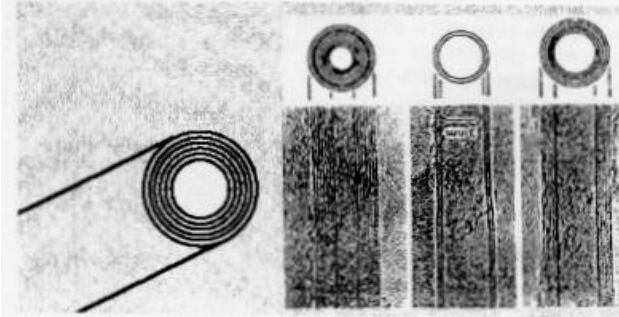


Slika 10-4

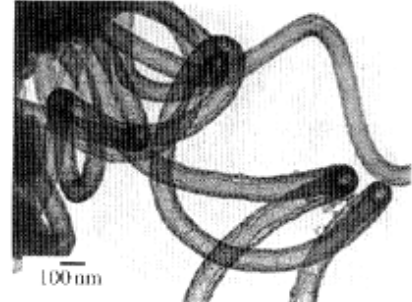


Slika 10-5

Također 1991.g. Sumio Iijima otkriva, kao "nusprodukt" istraživanja fullerena, višestjenčane nanocjevčice ugljika (**slika 10-6**), ("multi-wall carbon nanotube"-MWCNT; DWCNT="double-wall carbon nanotube"), 2-50 nm u promjeru. Dvije godine kasnije uspjelo se sintetizirati jednostjenčane nanocjevčice ugljika ("single-wall carbon nanotubes"-SWCNT) (**slika 10-7**) napravljene motanjem polovice molekule  $C_{60}$  (0.5 do 2 nm u promjeru). Smatra se da su ti materijali, pogotovo SWCNT, pogodni "budući" materijali za uređaje za pretvaranje sunčeve energije u električnu.



Slika 10-6

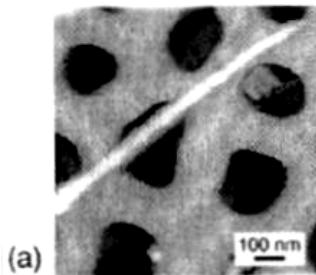


Slika 10-7

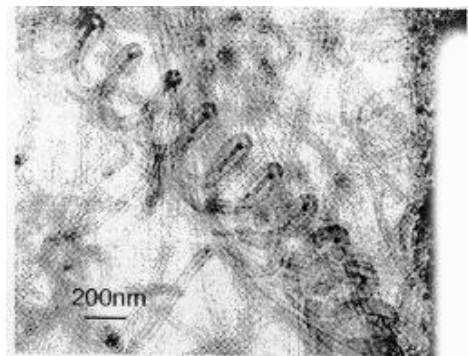
Youngov modul ugljikovih nanocjevčica je neobično velik (više od 1 TPa) kao i maksimalno deformacijsko naprezanje ("tensile strenght", od oko 200 GPa). Primjer mjerenja Youngovog modula, u posebno prilagođenom AF mikroskopu, prikazano je na **slici 10-8**, gdje je nanocjevčica nataložena na keramičku membranu opterećena pretražnim vrhom/ticalom.

Pod velikim opterećenjem ugljikove nanocjevčice se savijaju. No očito su te deformacije elastične jer nakon prestanka naprezanja deformacija nestaje. Nanocjevčice se mogu savijati u oblik nano-opruga (**slika 10-9**). Nano-opruge su jako krute za mala opterećenja, dok za velika postaju mekane. U perspektivi bi se moglo od nanocjevčica izrađivati predmete koji bi nakon velikih deformacija, prestankom opterećenja, poprimili svoj početni oblik ("memory-shape nanotubes").

Teorijski bi se moglo jednostjenčane cjevčice produljiti do 20%, no u praksi je to moguće svega 6%. Međutim na višim temperaturama nanocjevčice se ponašaju superplastično, jer se mogu produljiti do 280%, uz istovremeno stanjivanje za oko 15 puta, prije nego puknu tijekom razvlačenja (J. Y. Huanh, et al, *Superplastic carbon nanotubes*, Nature 439 (2006) 281). Procjenjuje se da su ugljikove nanocjevčice jedini kandidati da zamijene silicijske čipove, koji se očito neće moći još dugo izrađivati u sve manjim dimenzijama.



Slika 10-8



Slika 10-9

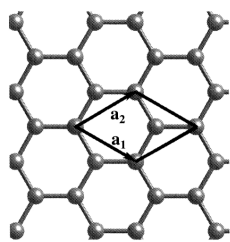
M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

J. Wood, *The top ten advances in materials science*, MaterialsToday 11 (2008) 40-46.

## 10.2. Grafen

Ako zamislimo da smo uspjeli jednostjenčanu nanocjevčicu ugljika odmotati, dobivamo nešto kao dvodimenzijanski izgled pčelinjeg saća (**slika 10-10**), kao odmotana SWNT. Materijal se zove **grafen** ("**graphene**") i uspjeli su ga izolirati 2004.g. Andre Geim i Konstantin Novoselov, praktički tako da su pomoću selotejpa skinuli jedan grafitni sloj sa masivnog uzorka grafita (dobili Nobelovu nagradu za 2009.g. za otkriće grafena i proučavanje njegovih svojstava). Grafen bi sigurno ostao samo laboratorijski kuriozitet da se nije odmah uočilo da ima neobično potencijalno upotrebljiva svojstva. Naime, grafen je dobar vodič električne struje i topline, a ima i vrlo visoko talište te bi se mogao koristiti na mnogo višim temperaturama nego silicij. Grafen ima neobično veliku vrijednost intrinzične vodljivosti. U grafenu se elektroni gibaju praktički bez otpora, skoro

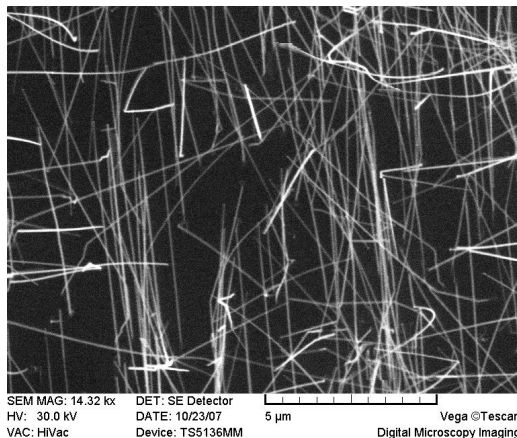
brzinom svjetlosti. Ponašaju se kao da im je efektivna masa jednaka nuli. Mobilnost iznosi otprilike  $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Radi usporedbe, mobilnost u Si iznosi 1500, u GaAs 8500, a InSb ima 85.000, što je jedna od najviših vrijednosti. Uslijed toga se odmah smatralo da je to potencijalni poluvodički materijal za novu generaciju čipova. Grafen se također ponaša kao jedan od najčvršćih materijala.



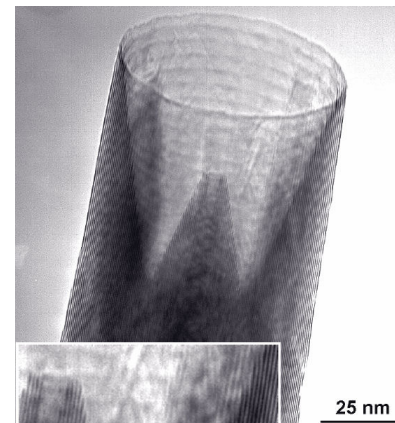
Slika 10-10



Slika 10-11



Slika 10-12



Slika 10-13

Međutim, problem je bio kako načiniti grafen poluvodičem. To je konačno krajem 2007.g. uspjelo grupi istraživača u Berkeley Lab, koji su pokazali da se epitaksijski napravljen sloj grafena na podlozi silicijevog karbida (SiC) ponaša kao poluvodič s procjepom od 0.26 eV. S većim brojem slojeva grafena procjep se smanjuje i nestaje s četvrtim slojem. Pretpostavlja se da će epitaksijski rast grafena na drugim podlogama dati drugačija svojstva (procjep). Krajem 2007.g. je grupa istraživača s Bostonskog univerziteta pokazala da dvoslojni grafen također pokazuje poluvodička svojstva. Iako je do primjene još daleko, novi smjer istraživanja je očito otvoren. Tako je grupa istraživača s IBM-a krajem 2008.g. objavila da su uspjeli izraditi tranzistor radne frekvencije 26 GHz. Iako je to još uvijek 10 puta sporije od najbržih Si tranzistora, smatra se da je to vrlo optimističan rezultat, s obzirom da je prošlo svega 5 godina od otkrića grafena (Yu-Ming Li et al., *Operation of graphene transistors at GHz frequencies*, <http://arxiv.org/abs/0812.1586>). Međutim, razvoj ide brzom tempom i tranzistori radne frekvencije preko 100 GHz su već postali realnost (F. Schweirz, *Graphen transistors*, Nature Nanotechnology, published online, 30 May 2010, 1-10).

Također je K.S. Kim sa suradnicima početkom 2009.g. objavio da su uspjeli napraviti grafen (**slika 10-11**) u obliku tanke folije (filma) koja se može savijati a da savijanje ne utječe na optička i vodljiva svojstva što će sigurno pogodovati primjeni grafena u navedenom obliku u elektroničkim uređajima (K. S. Kim et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature 475 (2009) 274-279).

### 10.3. Nanocjevčice i nanožice

Nanocjevčice pokazuju svojstva uočljivo različita od masivnih uzoraka sličnog kemijskog sastava, a posebno transportna i magnetskih svojstva. Danas se proizvode nanocjevčice raznih materijala duljine i iznad 100  $\mu\text{m}$ . Nanocjevčice se mogu koristiti, primjerice, kao oštri vrhovi u pretražnoj/skenirajućoj tunelirajućoj mikroskopiji.

Jedan od većih problema primjene nanocjevčica bio je u nemogućnosti proizvodnje većih duljina. Slikovito rečeno, "da se spajaju kao cijevi za vodu". Izgleda da je to nedavno riješeno. Autori u članku *Plumbing carbon nanotubes*" (Nature Nanotechnology 3 (2008) 17-21) tvrde da su pronašli metodu kojom mogu spajati nanocjevčice čak različitih promjera.

Danas se uspješno proizvode nanocjevčice kao i nanožice drugih materijala kao GaN,  $\text{SiO}_2$  i Si, promjera 5 do 1000 nm i duljine 1 do 5000  $\mu\text{m}$  (P. J. Pauzauskie, P. Yang, *Nanowire photonics*, MaterialsToday 9 (2006) 36-45), ili primjerice cinka i ZnO (promjera oko 9 nm i duljine do 1.5  $\mu\text{m}$ ; J. Hu, *A shortcut hydrothermal strategy for the synthesis of zinc nanowires*, J. Phys. D 41 (2008) 032004), ili GaAs (**slika 10-12**: autor prof. Anđelka Tonejc; istraživanja se rade na Fizičkom odsjeku PMF-a). Primjer Au- $\text{WS}_2$  nanocjevčice vidi se na **slici 10-13**.

Najveći problemi za širu primjenu su u kontroli proizvodnje/rasta nanožica, u nejednolikoj strukturi, u dopiranju i u povezivanju sa silicijem.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

#### 10.4. Fotonični materijali ("Photonic crystals")

1987.g. su E. Yablonovitch i S. John objavili ideju da bi se trodimenzijski (3D) fotonički procjep ("photonic band gap"-PBG), u kojem se EM valovi ne mogu širiti u svim smjerovima, mogao ostvariti umjetno napravljenom 3D periodičnom dielektričnom strukturom. Zamislimo fotone koji prolaze prozirnim dielektričnim materijalom u kojem smo izbušili pravilno raspoređene (kao čvorovi u kristalnoj rešetki) uske rupice. Zbog rupica, fotoni će prolaziti iz područja velikog indeksa loma (materijal) u područje malog indeksa loma (zrak) i dolazit će do raspršenja za određene valne duljine, slično kao Braggovo raspršenje fotona na periodičkoj kristalnoj rešetki. Pokazuje se da je prolaz fotona valnih duljina veličine rupica zabranjen, dok ostali fotoni prolaze nesmetano (fotonički procjep; "photonic band gap"-PBG). Yablonovitch je 1991.g. napravio prvi fotonički kristal izbušeći rupice promjera 1 mm u materijalu indeksa loma 3.6. Materijal je kasnije nazvan "Yablonovit" i sprječavao je širenje mikrovalova u svim smjerovima. Pojava se primjenom pogodnog fotoničkog materijala koristi za sprječavanje širenja zračenja mobilnih telefona prema glavi prilikom razgovora.

Da bi se napravio fotonički materijal koji bi imao procjep u infracrvenom (780 do 3000 nm) ili vidljivom području (400 do 750 nm) trebalo je pričekati još oko 10 godina, uslijed nemogućnosti bušenja dovoljno malih rupica (gruba procjena veličine rupice može se dobiti dijeljenjem valne duljine s indeksom loma dielektričnog materijala). Primjerice, za fotonički materijal indeksa loma 3, koji bi imao procjep za infracrveno zračenje valne duljine 1000 nm trebalo bi izbušiti rupice međusobno razmaknute oko 300 nm, što nije ni malo jednostavno.

Najnovije publikacije pokazuju da fotonički materijali više nisu ograničeni samo na kristalne materijale, već se proširuju i na amorfne strukture.

Međutim, treba napomenuti da se danas izraz fotonički materijali (odnosno izraz "photonics") koristi u vrlo širokom smislu: za svijetleće diode ("light-emitting diode"-LED), za poluvodičke nanožice, itd.

K. Edagawa, S. Kanoko, M. Notomi, *Photonic amorphous diamond structure with a 3D photonic band gap*, Physical Review Letters PRL 100 (2008) 013901-4.

*Photonic crystals*, <http://physicsworld.com/cws/article/print/530>

*Photonics Web Site Index*, <http://www.cmth.ph.ic.ac.uk/photonics/>

#### 10.5 Metamaterijali

Svojstva materijala su određena sastavnicama kao što su atomi i molekule, dok je za svojstva metamaterijala odlučujući faktor poseban način pripreme uslijed čega metamaterijali imaju negativni indeks loma. Indeks loma materijala (po definiciji omjer brzine svjetlosti u vakuumu i u sredstvu) ovisi o permitivnosti i permeabilnosti prema relaciji

$$n = \sqrt{\epsilon\mu}$$

Svi materijali koje susrećemo u svakidašnjem životu imaju pozitivni indeks loma, iako  $\sqrt{\epsilon\mu}$  može biti plus ili minus. Iz relacije slijedi da obje vrijednosti moraju negativne, a da bi materijal mogao pokazivao negativni indeks loma. Prvi koji se pitao da li bi mogao postojati materijal s negativnom vrijednosti indeksa loma bio je A. Schuster 1904.g. Nakon toga je tek 1960. g. ruski fizičar Viktor Veselago postavio pitanje postoje li neki fundamentalni razlozi koji sprječavaju postojanje negativnog indeksa i objavljuje teorijski rad o elektromagnetskim svojstvima materijala s negativnim indeksom loma. Ukratko rečeno, kod materijala s negativnim indeksom loma, fazna brzina i brzina prijenosa energije vala moraju biti suprotnog smjera. Međutim, predviđanja Veselaga nisu se mogla eksperimentalno potvrditi jer nije bilo materijala s negativnim vrijednostima permitivnosti i permeabilnosti ("negative-index material"-NIM).

Prvi koji je uspio potvrditi Veselagova predviđanja bio je David Smith s UCSD (University of California San Diego). To nije bio strukturni materijal u pravom smislu riječi, već je Smith uspio konstruirati poseban bakreni magnetski rezonator, posebne geometrije (splet bakrenih žica i prstena) koji se s obzirom na lom mikrovalova ponašao kao da ima negativni indeks loma. Rad je bio poslao u *Physical Review Letters*, najprije odbijen s obrazloženjem urednika "da je postojanje negativnog indeksa loma nemoguće". Na kraju je rad ipak objavljen 2000.g. Također 2000.g. Masaya Notomi iz "NTT Basic Laboratories" u Japanu, teorijskim proračunima pokazuje, da bi se fotonički kristali za određene dimenzije jediničnih ćelija trebali ponašati kao NIM materijali.

2000.g. J. P. Pendry predviđa mogućnost izrade superleća iz NIM materijala što bi omogućilo bolje razlučivanje od valne duljine svjetlosti. U članku obavljenom 2006. g. u časopisu *Science* grupa autora opisuje da su izradom i primjenom superleća uspjeli korištenjem infracrvene svjetlosti valne duljine 11  $\mu\text{m}$  kod SNOM metode dobiti razlučivanje oko 540 nm. Superleće su bile debljine 880 nm s ugrađenim, kao sendvič, 440 nm debelim kristalima SiC između slojeva SiO<sub>2</sub> debljine 220 nm. U postupku je izrada superleća za područje vidljive svjetlosti.

Ime metamaterijal inače potječe od R.M. Walsera (University of Texas, Austin) koji je 1999. definirao metamaterijal kao "umjetno napravljen materijal trodimenzijske periodične ćelijske strukture, nepostojeće u prirodi, posebnih svojstava". Izraz metamaterijali počeo se kasnije koristiti za strukture koje su pokazivale negativni indeks loma.

D. R. Smith, W. J. Paladila, D. C. Viers, S. C. Nemat-Nasser, S. Shultz, *Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity*, Phys. Rev. Letters 84 (2000) 4184-4187.

David Smith's Home Page, Duke University, Center for Metamaterials, <http://people.ee.duke.edu/~drsmith/index.html>.

Y. P. Bliokh, S. Savelev, F. Nori, *Electron-beam instability in left-handed media*, Phys. Rev. Letters PRL 100 (2008) 24803(1)- 24803(4).

W. Park, J. Kim, *Negative-index materials: optics by design*, MRS Bulletin 33 (2008) 907-911.

J. B. Pendry, *Negative refraction makes a perfect lens*, Phys. Rev. Letters 85 (2000) 3966-3969.

T. Taubner, D. Korobkin, Y. Urzhumov, G. Shvets, R. Hillengrand, *Near-field microscopy through a SiC superlens*, Science 313 (2006) 1595-1597.

### 10.6. Termoelektrični nanomaterijali

Termoelektrični materijali omogućuju "pretvorbu" razlike temperature (temperaturni gradijent) između krajeva (polu)vodiča u razliku potencijala (napon). Pojava se zasniva na termoelektričnom efektu kojeg čine dva efekta: Seebeckov efekt i Peltierov efekt. Kod Seebeckovog efekta se pojavljuje razlika potencijala na krajevima vodiča uslijed temperaturnog gradijenta, a Peltierov efekt je inverzni Seebeckov efekt.

Kod Seebeckovog efekta, razlika potencijal uslijed gradijenta temperature dana je relacijom

$$|V_2 - V_1| = \Delta V = \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT, \text{ gdje je } S \text{ Seebeckov koeficijent.}$$

Peltierov efekt je otkrio francuski fizičar Jean Charles Athanase Peltier. Peltierov efekt se opisuje preko Peltierove konstante  $\Pi$  u relaciji  $dQ/dt = \Pi I$ , gdje je  $dQ/dt$  apsorbirana toplina po jedinici vremena, a  $I$  je električna struja. Hoćemo li imati grijanje ili hlađenje, ovisi o smjeru struje. Na **slici 10-14a** je shematski prikazan Peltierov efekt, a na **slici 10-14b** Seebeckov efekt. Termoelektrični materijali nemaju široku primjenu uslijed lošeg iskorištenja pretvaranja električne energije u toplinsku, i obrnuto. Uspješnost pretvaranja definira se pomoću bezdimenzijskog faktora  $ZT = S^2 T / \sigma \kappa$ , gdje je  $S$  Seebeckov koeficijent,  $\sigma$  električna provodnost, a  $\kappa$  toplinska provodnost. Očito je da će vrijednost  $ZT$  biti to veća što je bolja električna provodnost, a lošija toplinska. Vrijednost  $ZT=1$  smatra se dobrom, ali to je još uvijek daleko ispod vrijednosti koja bi bila dovoljno dobra, primjerice, za pretvaranja neiskorištene toplinske energije u električnu energiju u termoelektranama. Time bi se smanjila potrošnja mazuta i ugljena (dakle i emisija plina CO<sub>2</sub>). Naravno, takvi materijali (sa  $ZT > 1$ ) našli bi široku primjenu u proizvodnji kućnih i tvorničkih uređaja za hlađenje. Smatra se da bi se trebalo faktor  $ZT$  povećati do oko 3,5 da bi se moglo početi razmišljati o komercijalno isplativim sistemima za konverziju energije na bazi Seebeckovog efekta.

U praksi su sada najviše korišteni masivni poluvodički materijali kao primjerice Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (dopiran sa Sb, Se itd.) s vrijednošću  $ZT \approx 1$ . Masivni silicij ima na sobnoj temperaturi vrlo niski faktor ( $ZT_{300\text{ K}} \approx 0,01$ ). Međutim korištenjem nanožica Si promjera oko 50 nm, faktor  $ZT$  se uspjelo povećati do 0,6 što daje nadu da bi se pogodnim dopiranjem silicija i daljnjim smanjenjem promjera žica moglo faktor  $ZT$  još povećati.

Grupa istraživača (B. Poudel et al.) na MIT je objavila početkom 2008. g. da su mljevenjem spoja BiSbTe do veličina nanočestica promjera 20 nm, i nakon toga prešanjem čestica u masivni uzorak, uspjeli dobiti  $ZT_{380\text{ K}} \approx 1,4$  i  $ZT_{300\text{ K}} \approx 1,2$ . Poboljšanje vrijednosti  $ZT$  objašnjavaju smanjenjem toplinske vodljivosti u nanomaterijalu a da se nije smanjila električna vodljivost.

P. Poudel et al., *High-thermoelectric performance of nanostructure bismuth antimony telluride bulk alloys*, Science, published online March 20, 2008 (<http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/1156446>).

A. I. Hochbaum et al., *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*, Nature 451 (2008) 163-168.

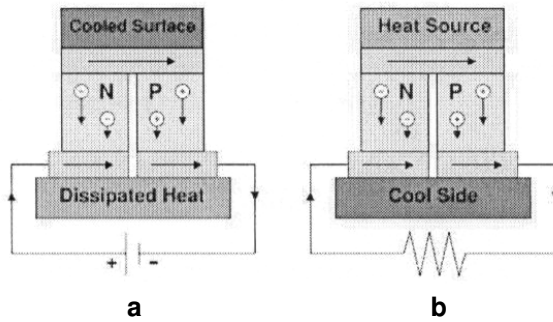
A. I. Boukal, et al., *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*, Nature 451 (2008) 168-171.

### 10.7. Gigantski magnetootpor ("Giant magnetoresistance"-GMR), spintronika ("spintronics") i piezotronika ("piezotronics")

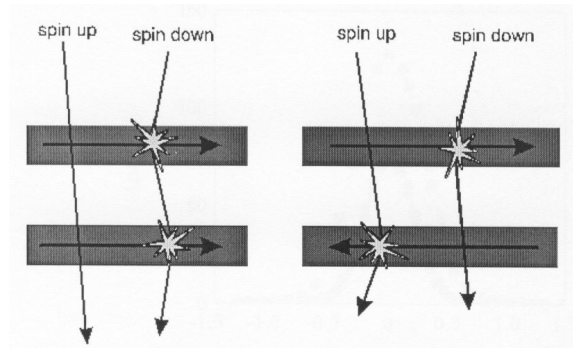
Pojava gigantskog magnetootpora kao i spintronika prelazi okvire sadržaja kolegija. Kako se međutim radi o nanoslojnim materijalima, ukratko ćemo opisati pojavu. Za detalje može se pogledati priložena literatura na kraju teksta.

1988.g. su Francuz Albert Fert i Nijemac Petar Grünberg neovisno otkrili potpuno novu pojavu, ogroman magnetootpor (dobili Nobelovu nagradu za fiziku u 2007.g.). Osnova pojave GMR-a je gibanje elektrona ovisno o orijentaciji spina. Naime, elektron će "lagano" proći kroz materijal čiji elektroni su iste spinske orijentacije, ali će "teško" prolaziti ako nailazi na suprotno orijentirane spinove. Albert Fert i Petar Grünberg su otkrili da primjenom višeslojnog naizmjenično magnetskog i nemagnetskog materijala (primjerice Co/Cu/Co/Cu/...), debljine svega nekoliko nanometara, u kojem su elektroni međusobno orijentirani u istom smjeru, elektroni iste spinske orijentacije prolaze lako, a suprotne teško. Međutim, ako je spinska orijentacija elektrona u susjednim slojevima naizmjenične orijentacije, otpor gibanju elektrona odjednom postaje ogroman (**slika 10-15**). Pojava omogućuje izradu uređaja koji su jako osjetljivi na slaba magnetska polja, primjerice magnetske memorije. Naime, do otkrića GMR-a su se podaci spremali i čitali na/s površine diskova pomoću magnetskog

polja primjenom indukcijske zavojnice, tako da je pojedini "bit" zauzimao relativno veliki dio površine. Otkrićem GMR-a mogla se smanjiti veličina "magnetske glave" kao i površina "bita" na pločici memorije.



Slika 10-14



Slika 10-15

Otkriće GMR-a doveo je do razvoja područja nazvanog **spintronika ("spintronics")** gdje se koristi istovremeno spin elektrona i naboj u elektroničkim uređajima. Naime, u "normalnoj" elektronici orijentacija spina nije bitna, važan je samo broj elektrona koji je uključen u protjecanje struje. U principu tranzistori i drugi mikroelektronički uređaji rade na principu "struja prolazi" i "struja ne prolazi". U spintronici međutim struja prolazi ili ne prolazi ovisno o orijentaciji spina. Između ostalog je spintronika dovela do razvoja LED dioda ("light-emitting diode") koje mogu emitirati lijevu ili desno polariziranu svjetlost, što se može koristiti u kriptografiji.

**Piezotronika** se zasniva na pizelektričnoj pojavi. Naime tokom mehaničke deformacije (savijanje, stiskanje, trljanje,...) nekih materijala pojavljuje se na krajevima materijala razlika potencijala. Piezoelektrični materijali kao primjerice  $\text{BaTiO}_3$  već se niz godina koriste u praksi kao senzori (za vibracije, promjene tlaka zraka,...). Y. Qin sa suradnicima na Georgia Institute of Technology, Atlanta, zaključio je da bi se piezoelektrični materijali u obliku mnoštva nanožica pogodno učvršćenih na podlogu i izloženi vanjskim utjecajem (vjetar, trljanje,...) mogli iskoristiti kao izvor napona. U pokusima pomoću nanožica  $\text{ZnO}$  promjera 100 nm i duljine 3.5  $\mu\text{m}$  dobivena je maksimalna struja oko 4 nA, i procijenjeno je da bi se primjenom milijun takvih žica moglo dobiti snagu 80 mW po kvadratnom metru. Pokusi na nanožicama  $\text{BaTiO}_3$  promjera 280 nm i duljina 15  $\mu\text{m}$  su pokazali da je dobivena snaga oko 16 puta veća nego s nanožicama  $\text{ZnO}$  pod istim uvjetima, što je međutim još uvijek puno premalo za tehnološku primjenu (primjerice, pretvaranje energije "vjetra" u električnu energiju). Trebalo bi povećati električni "output" za barem faktor 10.

S. M. Thompson, *The discovery, development and future of GMR: The Nobel Prize 2007*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 1-20.

*Giant magnetoresistance*, <http://www.stoner.leeds.ac.uk/research/gmr.htm>

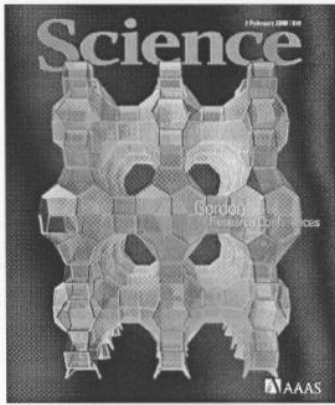
A. M. Bratkovsky, *Spintronics effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures*, Rep.Prog. Phys. 71 (2008) 1-31.

Y. Qin, X. Wang, Z.L. Wang, *Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging*, Nature 451 (2008) 809-813.

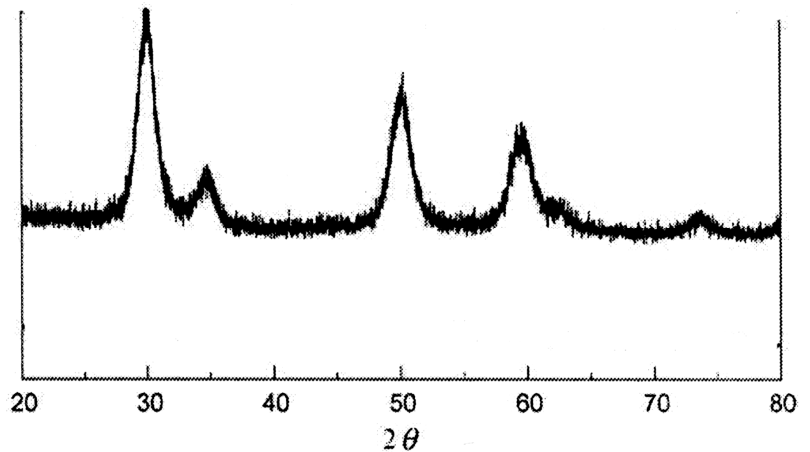
### 10.8. Nanoporozni materijali

Nanoporozni materijali su porozni kristalni materijali, sastavljeni od nanokristala između kojih postoje pore. Možda ćemo najbolje razumjeti izgled nanoporoznog materijala ako pogledamo sliku modela nanoporoznog zeolita na naslovnici jednog broja časopisa *Science* u kojem su objavljeni članci s konferencije o nanoporoznim materijalima (**slika 10-16**). Pore omogućuju posebnu primjenu takvih materijala u procesima katalizacije, očitavanja ("sensing"), kao i kod pretvaranja sunčeve energije ("solar-energy conversion"). U početku se u porozne materijale svrstavalo uglavnom membrane koje su ovisno o veličini pora mogle selektivno propuštati određene molekule. U novije vrijeme koriste se masivni nanaoporozni materijali na bazi zeolita (aluminosilikati), silicija, spoja  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (cirkonijev oksid stabiliziran itrijevim oksidom; "yttria stabilized zirconia"-YSZ),  $\text{CeO}_2$ , itd.

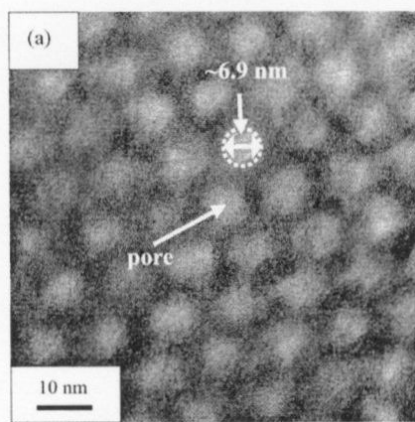
Nanoporozni materijali se u osnovi dijele na nanoporozne membrane i masivne nanoporozne materijale koji se prema veličini pora dijele na mikroporozne (0.2 do 2 nm), mezoporozne (2 do 50 nm) i makroporozne (50 do 100 nm). Zbog te posebne strukture (veliki broj pora, veliki omjer površine i mase, mala gustoća) nanoporozni materijali mogu imati tehnološku primjenu kao katalizatori ili kao materijali za apsorpciju određenih plinova i tekućina (neke vrste spremnici), a mogu imati i posebna električna svojstva (ionski izmjenjivači), kao i optička svojstva (promjenjivi indeks loma). Stavljanjem drugih materijala u pore mogu se mijenjati fizička svojstva, a naknadnim uklanjanjem osnovnog materijala moguće je dobiti nanocjevčice od materijala koji je bio unutar pora.



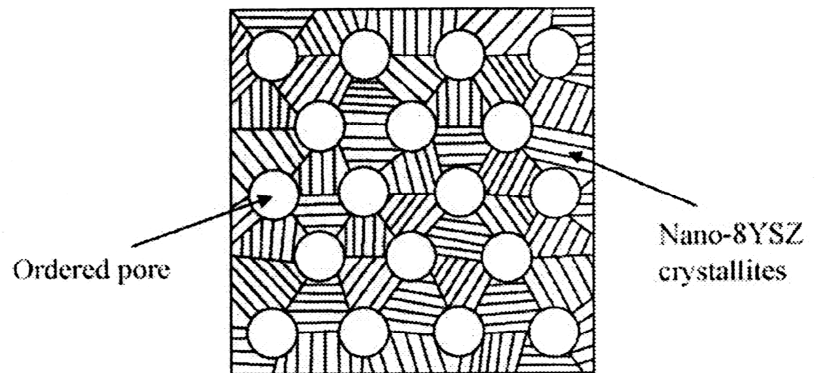
Slika 10-16



Slika 10-17



Slika 10-18



Slika 10-19

Nabrojimo nekoliko nanoporoznih materijala:

Zeoliti su skupina kristalnih aluminosilikata koji se pojavljuju u prirodi u 48 različitih vrsta, a sintetiziranih ima preko 150. Prema veličini pora spadaju u mikroporozne materijale (pore manje od 2 nm). Koriste se kao katalizatori u petrokemijskoj industriji, te za pročišćavanje vode. Koriste se i u poljoprivredi za sporo otpuštanje gnojiva u zemlju. Možda najšira primjena zeolita je kao jednog od glavnih sastojaka praška za pranje rublja.

Aerogeli ("aerogels") su čvrsti materijali proizvedeni sol-gel tehnikom. Jedan od najpoznatijih aerogela je na bazi silicijevog dioksida ("silica aerogel"). To je čvrsti materijal vrlo male gustoće (pore čine do 99% volumena) i koristi se kao odličan toplinski izolator, a uslijed velike sposobnosti upijanja tekućina koristi se primjerice i za skupljanje prolivene nafte.

YSZ ili cirkonijev oksid stabiliziran itrijevim oksidom, ako se proizvede kao nanoporozni materijal, može se koristiti kao ionski vodič (elektrolit) u gorivnim ćelijama, u sensorima za detekciju kisika (primjerice u ispušnim plinovima). Smatra se kao potencijalni materijal za fotonaponske ćelije, litij-ionske baterije te razne primjene u biokemiji. Da su nanoporozni materijali nanokristalni materijali najbolje pokazuje rentgenska difrakcijska slika (slika 10-17) mezoporoznog  $ZrO_2-16\%molY_2O_3$  (8YSZ). Iz proširenja Braggovih refleksa pomoću Sherrerove jednadžbe dobiva se za veličinu kristalita vrijednost oko 4,5 nm. TEM slika (slika 10-18) pokazuje dobro definirani heksagonski raspored pora promjera oko 6,9 nm, između kojih se nalazi nanokristalni materijal, veličine kristalita oko 4,8 nm. Shematski prikaz TEM slike dan je na slici 10-19.

P. Holister., C. Roman, T. Harper, *Nanoporous Materials*, Technology White Papers no.5, Cientifica, 2003.

[http://www.cientifica.eu/files/Whitepapers/nanoporous\\_materials\\_WP.pdf](http://www.cientifica.eu/files/Whitepapers/nanoporous_materials_WP.pdf)

H. I-Ming, F. Kuan-Zong, H. De-Tsai, H. Min-Hsiung, *Thermal stability of ordered mesoporous yttria-stabilized zirconia*, J. Europ. Cer. Soc. 28 (2008) 1161-1167.

## 10.9. Nanomagnetizam

### 10.9.1. Jednodomenske magnetske nanočestice

Veza između feromagnetizma i nanomaterijala je očita: nanometarski razmaci su prirodne duljine za magnetizam jer su karakteristični za širinu zidova magnetskih domena. Modernom tehnologijom moguće je proizvesti magnetske čestice Fe, Co, FePt nanometarskih dimenzija, a njihova strukturna svojstva se ispituju tehnikama kao HRTEM, difrakcija sinkrotronskog zračenja, itd. Na **slici 10-20** je prikazan primjer jednolikih ε-Co feromagnetskih nanočestica, uređeno poslaganih u prešanom organskom filmu.

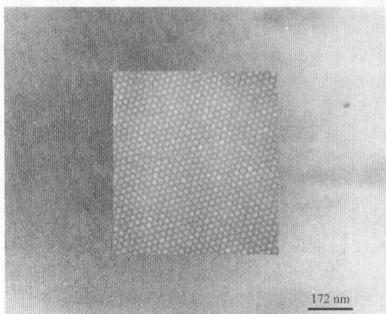
Kvantnu teoriju feromagnetizma razvili su nezavisno Frenkel i Heisenberg 1928.g. Teorija se zasniva na elektrostatskoj interakciji između dva elektrona susjednih atoma koja je odgovorna za nastajanje magnetskog uređenja dugog doseg a u kristalima. Hamiltonijan je oblika  $\mathbf{H} = -2 J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  gdje je  $J$  integral izmjene i mora biti pozitivan, tako da u slučaju paralelno orijentiranih spinova imamo stanje najniže energije.

Međutim, feromagnetizam se može također vrlo jednostavno objasniti Weissovim fenomenološkim modelom u kojem se pretpostavlja da se svaki magnetski dipol nalazi u polju svih ostalih magnetskih dipola. To je tzv. Weissovo molekularno polje  $\mathbf{B}_W$  i proporcionalno je magnetizaciji  $\mathbf{B}_W = \lambda \mathbf{M}$ .

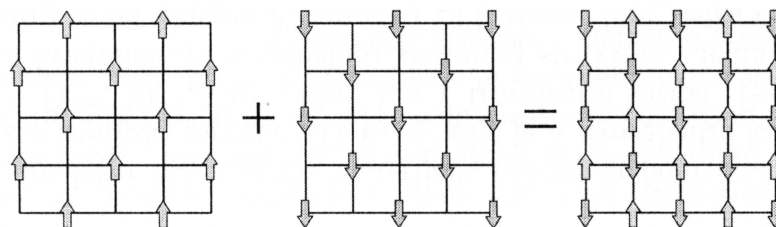
Ako je integral izmjene  $J$  manji od nule, dva susjedna magnetska momenta u kristalnoj rešetki će se nastojati orijentirati antiparalelno. Pojava se naziva antiferomagnetizam. Antiferomagnetizam možemo prikazati pomoću dvije podrešetke koje se prožimaju, pri čemu su svi momenti jedne podrešetke (**slika 10-21**) usmjereni u istom smjeru, a svi magnetski momenti druge podrešetke u suprotnom smjeru u odnosu na prvu podrešetku.

Ferimagnetizam je sličan antiferomagnetizmu. No u ovom slučaju dvije podrešetke nemaju jednaku magnetizaciju tako da je onda ukupna magnetizacija različita od nule. Tehnološki vrlo važna skupina antiferomagneta su materijali koji se zovu feriti; to su obično su poluvodiči ili izolatori općenite kemijske formule  $XO \cdot Y_2O_3$  gdje je  $X$  divalentni kation (primjerice  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ), a  $Y$  trovalentni kation (primjerice  $MgO \cdot Fe_2O_3$ ).

Za makroskopski uzorak je tipično da je podijeljen na područja jednake magnetizacije koja se nazivaju magnetske domene. Ukupna magnetizacija uzorka može biti jednaka nuli. Stvaranje domena uvjetovano je minimumom energije sustava u ravnotežnom stanju; suprotno usmjerene magnetizacije domena smanjuju magnetsku energiju uzorka (**slika 10-22**). Treba međutim uočiti da je za stvaranje domene potrebno utrošiti energiju. Granično područje između dvije domene zove se domenski ili Blochov zid u kojem se događa promjena orijentacije spina u diskontinuiranom koraku kroz nekoliko atomskih ravnina (**slika 10-23**).



**Slika 10-20**



**Slika 10-21**

Kada se smanjuje veličina uzorka, povećava se ukupna površina domenskih zidova; to rezultira u porastu magnetske energije sustava. Konačno dolazi do kritične veličine, kada više nije energijski povoljno stvaranje novih domena, te se cijeli uzorak ponaša kao permanentni magnet.

Magnetska energija jednodomenske čestice (**slika 10-24a**) dana je izrazom:

$$E_a = \mu_0 M^2 V / 6 = 2 \mu_0 \pi M^2 r^3 / 9$$

a u slučaju sferične čestice podijeljene na 4 domene (**slika 10-24b**) izrazom

$$E_b = 2 \pi r^2 \sigma_w^b$$

gdje je  $\sigma_w^b$  energija domenskog zida po jedinici površine. Za  $E_a < E_b$  čestica će biti jednodomenska i kritični radijus iznosi

$$R_c = 9 \sigma_w^b / (\mu_0 M^2)$$

Ako čestica ima jednoosnu simetriju (**slika 10-24c**) tada je njezina energija jednaka zbroju magnetske i energije domenskog zida,

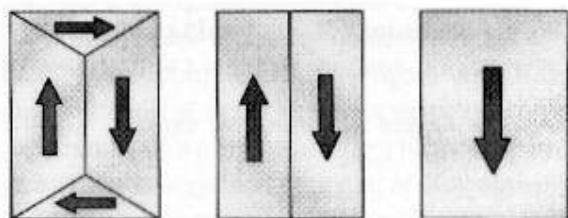
$$E_c = \mu_0 \pi M^2 r^3 / 9 + \pi r^2 \sigma_w^c$$

Kritični radius jednodomenske čestice opet je određen uvjetom  $E_a < E_c$  i iznosi

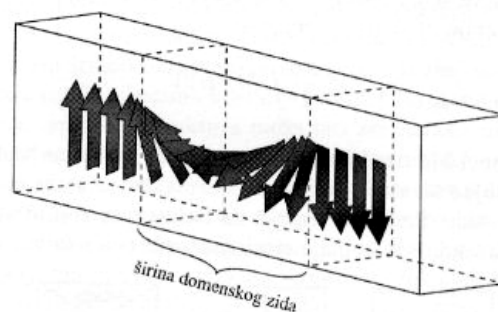
$$R_c = 9 \sigma_w^c / (\mu_0 M^2)$$

Za energiju domenskog zida  $\sigma_w^c \approx 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  i magnetizacije  $\approx 1 \text{ T}$ , kritični radijus jednodomenske čestice iznosi  $\approx 100 \text{ nm}$ .

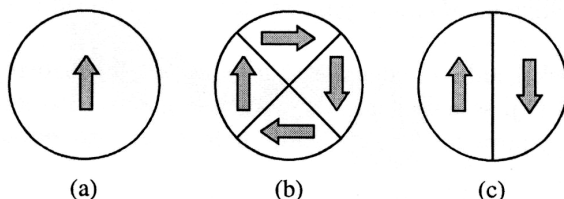




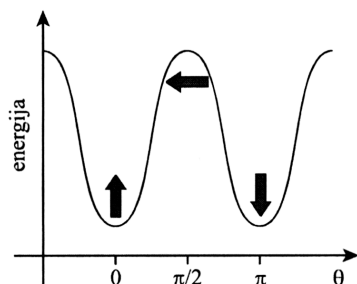
Slika 10-22



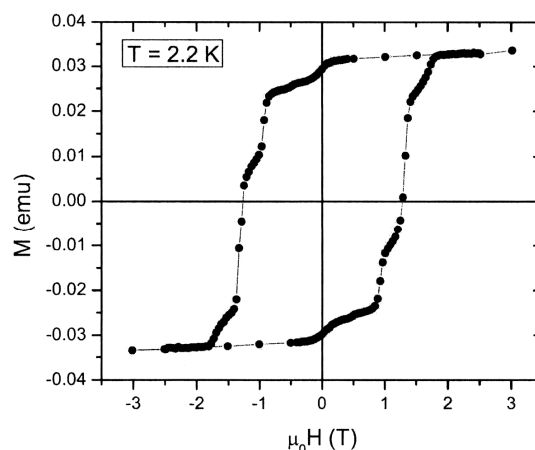
Slika 10-23



Slika 10-24



Slika 10-25



Slika 10-26

### 10.9.2. Supermagneti

Magnetizacija male jednodomske čestice je obično, zbog anizotropije, usmjerena paralelno ili antiparalelno određenoj osi (os lake magnetizacije). Na slici **slici 10-25** prikazana je energija jednodomske čestice kao funkcija orijentacije magnetizacije. Pretpostavimo da imamo mnogo feromagnetskih čestica u nekoj nemagnetskoj matrici, međusobno dovoljno razmaknutih da je interakcija među njima zanemariva. U principu će magnetizacija u odsustvu vanjskog magnetskog polja biti jednaka nuli. Uključivanjem vanjskog magnetskog polja jedan od dva minimuma na **slici 10-25** će se produbiti a drugi podići, pa ćemo dobiti ukupnu magnetizaciju različitu od nule. S obzirom da se ne radi o magnetskim momentima pojedinih atoma već cijele skupine atoma, nanočestice se ponašaju kao feromagneti s magnetskim momentima do 100000 puta većima od magnetskog momenta pojedinog atoma i takvi sustavi se zovu **supermagneti**.

Kod supermagnetskih materijala također se opaža krivulja histereze osim što kod jednodomskih čestica dolazi primjenom vanjskog polja do rotacije cijele magnetizacije prema smjeru polja tako da u tom slučaju histereza nije posljedica ireverzibilnog gibanja domenskih zidova kao u klasičnom feromagnetu, već potječe od spore relaksacije magnetizacije. Primjer supermagneta je spoj  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  gdje nanočestice promjera 8 nm pokazuju punu veću gustoću nego masivni uzorak istog spoja.

### 10.9.3. Jednomolekulski magneti

Usitnjavanjem materijala do veličine nanočestica nije moguće dobiti veliki broj nanočestica koje su međusobno podjednake, odnosno uvijek postoji neka raspodjela veličina čestica. Taj problem se izbjegava sintezom (pripravom) molekula koje pokazuju supermagnetsko ponašanje, a međusobno su jednake. Magnetska svojstva "makroskopskog" sustava takvih jednakih molekula, primjerice u otopini, razmjerna su broju molekula u sustavu. Na taj način mogu se promatrati magnetska svojstva na nivou jedne molekule. Kod jednomolekulskih magneta opaža se zanimljivo svojstvo, a to je kvantno tuneliranje magnetizacije kroz energijsku barijeru.

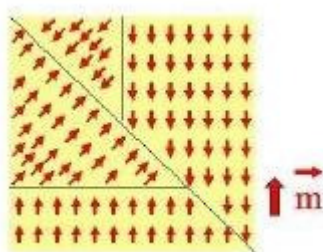
Prvi otkriveni jednomolekulski magnet bio je  $[\text{Mn}_12\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  skraćenog naziva Mn12-acetat. Na **slici 10-26** prikazana je krivulja histereze za Mn12-acetat izmjerena na temperaturi 2,2 K. Kada je ispunjen uvjet da može doći do tuneliranja magnetizacije, proces reorijentacije magnetizacije se ubrzava te se na krivulji histereze pojavljuju stepenice.

Tehnološke primjene magnetskih nanočestica uključuju primjerice magnetske tinte za bankarske čekove, magnetsko pohranjivanje podataka, biomedicinske primjene (unošenje lijekova u organizam preko vezanja lijekova na magnetske čestice koje su dovoljno male da mogu prolaziti kroz kapilarne sustave a da ne uzrokuju krvožilne embolije, kontrastno sredstvo za MRI, uništavanje tumorskog tkiva zagrijavanjem nanočestica u tumoru pomoću promjenljivog magnetskog polja,..). Naravno, za svaku potencijalnu primjenu zahtjeva se određena magnetska i druga svojstva čestica, koja uvelike ovise o postupku dobivanja.

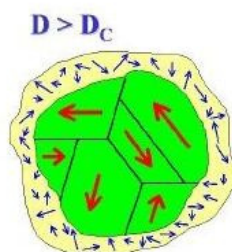
Nikolina Novosel, *Nanomagneti*, Seminarski rad iz kolegija Fizika metala i slitina, Zagreb, 2007.

#### 10.9.4. Superparamagnetizam

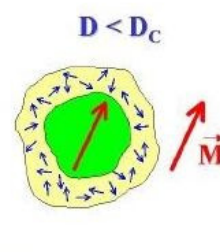
Makroskopski feromagnetski materijal podijeljen je na područja jednake magnetizacije koja se nazivaju magnetske domene. Ukupna magnetizacija uzorka može biti jednaka nuli. Ako nije, onda imamo permanentni magnet magnetizacije  $\vec{m}$  (slika 10-26A), čiji iznos je manji nego suma magnetizacije svih domena, osim u vrlo jakim vanjskim poljima, kada se sve domene nastoje usmjeriti u smjeru vanjskog magnetskog polja. Međutim, ako se materijal smanjuje na nanometarske dimenzije (1 do 10 nm), magnetske domene se smanjuju (slika 10-26B1) i konačno spajaju se u jednu jedinstvenu domenu (slika 10-26B2), nazvanu jedno-domenska čestica. Kritična veličina čestice, kada više-domenska čestica prelazi u jedno-domensku specifična je za svaki materijal. Ako se radi o sfernoj čestici, onda govorimo o kritičnom promjeru. Razlika između masivnih uzorka i jedno-domenske čestice sastoji se u tome, što se ispod Curieve temperature toplinske energija nije dovoljna da mijenja usmjerenje magnetizacije više-domenskog uzorka/čestice, ali može u jedno-domenskoj čestici. Jedno-domenska čestica se ponaša kao paramagnet, ali veliko iznosa susceptibilnosti (superparamagnetizam). Tu moramo razlikovati dva slučaja: (a) jedno-domenske čestice su jako blizu i postoji magnetsko međudjelovanje i materijal se ponaša "klasično"; (b) jedno-domenske čestice su dovoljno razmahnute da nema magnetskog međudjelovanja → u tom slučaju vanjsko magnetsko polje može lakoćom usmjeriti magnetizaciju u smjeru magnetskog polja.



Slika 10-26A



Slika 10-26B1



Slika 10-26B2

$D_C \approx 10 \text{ nm}$

#### 10.10. Gigantsko negativno temperaturno/termičku širenje magnetskih nanokristala ("Giant negative thermal expansion")

Velika većina materijala pokazuju pozitivni koeficijent temperaturnog/termičkog širenja, dok neki pokazuju negativni (primjerice  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ). Termičko širenje s porastom temperature može se također spriječiti u nekim magnetskim materijalima ispod temperature magnetskog uređenja; ta pojava naziva se invar efekt, a primjenjuje se u industriji. Grupa istraživača prevođena H.G. Zhengom otkrila je značajno negativno termičko širenje u magnetskim nanokristalima  $\text{CuO}$  i  $\text{MnF}_2$  (četiri puta veće nego kod  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) ispod temperature magnetskog uređenja. U slučaju većih dimenzija čestica (mikrometarske dimenzije) primijećena je značajna magnetostrikcija (povećanje dimenzije uzorka uslijed vanjskog magnetskog polja) što kompenzira negativno širenje. Autori objašnjavaju pojavu kao posljedicu jake veze između magnetizma i kristalne rešetke.

W. G. Zheng et al., *Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals*, Nature Nanotechnology 3 (2008) 724-726.

#### 10.11. Toplinska vodljivost nanomaterijala

Električna provodnost materijala se proteže preko 20 redova veličine, dok je toplinska provodnost samo preko četiri reda veličine. Toplinsko ponašanje materijala je od izuzetne važnosti za konkretne primjene: slaba vodljivost je potrebna primjerice za turbomlazne motore, a velika za uređaje gdje je potrebno brzo odvođenje topline. Također za što bolje iskorištenje zamrzivača, potrebno je imati materijale sa što manjom toplinskom i što većom električnom vodljivošću. Na sobnoj temperaturi dominantni prijenosnici topline su fononi čija valna duljina je oko 1 do 3 nm i srednji slobodni put iznosi oko 10 do 100 nm. Smanjivanjem veličine kristalita mogli bismo utjecati na toplinsku vodljivost.

U principu, slabu toplinsku vodljivost  $\kappa$  pokazuju slitine uslijed velikog raspršenja fonona. Tipične vrijednosti toplinske vodljivosti čelika, ovisno o vrsti, iznose od 15 do 65 W/Km, a čistih metala do 428 W/Km za srebro.

Metalna stakla, uslijed nepostojanja uređenja dugog reda kristalne rešetke, smanjuju srednji slobodni put fonona, uslijed čega se vodljivost smanjuje (1,3 do 3 W/Km), u usporedbi s kristalnim slitinama istog sastava (5 do 10 W/Km).

Toplinska vodljivost materijala se mijenja primjenom nanožica i nanočestica. U nanožicama, fononi većih valnih duljina se raspršuju na granicama žice, dok se kod nanočestica na granicama kristalita raspršuju fononi srednjih i većih valnih duljina. **Na slici 10-27** je uočljiva činjenica da vodljivost nanožica ovisi o promjeru žice kao i to da je vodljivost nanožica ispod vodljivosti iste slitine u obliku tankog sloja.

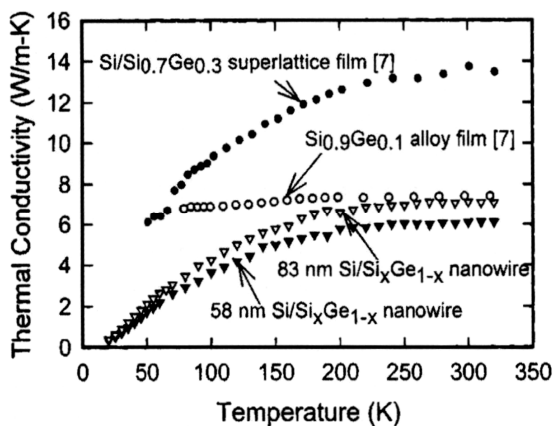
Međutim, višestjenčane nanocjevčice ugljika (MWCNT) i jednostjenčane nanocjevčice ugljika (SWCNT) pokazuju ekstremno povećanje toplinske vodljivosti (**slika 10-28**), te je na sobnoj temperaturi izmjerena vrijednost  $\kappa = 3500$  W/Km, što je veće vrijednost nego za dijamant (3320 W/Km) koji se smatra najboljim vodičem topline. Smatra se da tako velika vodljivost dolazi uslijed veće brzine fonona u ugljikovim nanocjevčicama nego u dijamantu kao i zbog odsustva raspršenja fonona na rubovima cjevčica uslijed njihove posebne strukture. No treba spomenuti i mnogo veću izmjerenu vrijednost za ugljikove nanocjevčice iz 2000.g. koja iznosi oko 6600 W/mK.

S. Berber et al., *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Letters 84 (2000) 4613-4616.

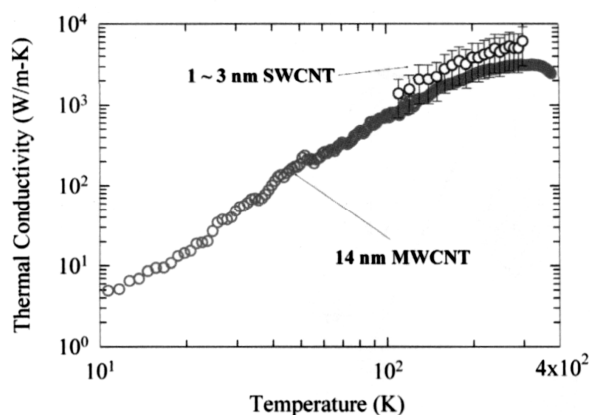
Woochul Kim et al., *Nanostructuring expands thermal limits*, NanoToday 2 (2007) 40-51.

### 10.12. Nanotehnologija i zdravlje: bolje spriječiti nego liječiti

Uz sve veću ekspanziju nanotehnologije i investiranje u razvoj nanomaterijala, posljednjih godina se sve češće pojavljuje pitanje: "koliko je nanotehnologija opasna za ljudsko zdravlje". Pitanje nije bez osnove jer je dobro poznato negativno djelovanje na ljudsko zdravlje azbestnih vlakana (osobe koje su duže u dodiru s tim vlaknima oboljevaju od tzv. azbestoze), a nanocjevčice i nanožice su po dimenzijama vrlo slične azbestnim vlaknima. Zašto su nanomaterijali potencijalno opasni po zdravlje? Zato što čestice veličine oko 70 nm mogu ulaziti u pluća, veličine oko 50 nm mogu prolaziti kroz stanice, a veličine oko 30 nm kroz jezgre stanica. Nema podataka o gibanju kroz ljudski organizam nanočestica manjih od 20 nm. Nanočestice susrećemo u svakodnevnom životu: kozmetički preparati (nanočestice  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}_2$ ), hrana, deterdženti, tekstil (primjerice antibakterijska odjeća) itd; u industriji (proizvodnja nanocjevčica, mljevenje, drobljenje, lemljenje....). Pokusi na miševima primjerice pokazuju da nanočestice Zn veličina oko 40 do 70 nm oštećuju jetra, srčane mišiće i uzrokuju anemičnost. Slično se ponašaju i nanočestice Cu veličine oko 24 nm.



Slika 10-27



Slika 10-28

U principu, nanočestice mogu ulaziti u ljudsko tijelo disanjem, uzimanjem hrane i preko kože. Procjenjuje se da je tipična gustoća nanočestica u zraku (u kubnom centimetru) ovisno o uvjetima slijedeća: prašina u uređima 1 do  $4 \times 10^4$ , prilikom lemljenja oko  $4 \times 10^6$ , prilikom drobljenja  $2 \times 10^5$ , prilikom pušenja više od  $1 \times 10^8$ .

Dobitnici Nobelove nagrade u 1996.g. za sintezu fullerena (R. F. Curl Jr., H. W. Kroto, R. E. Smalley) su među prvima počeli javno upozoravati: "u laboratorijima treba spriječiti kontaminaciju s nanomaterijalima". 2004. g. Royal Society and Royal Academy of Engineering iz Londona izdaje priopćenje da se svaka nanotehnologija koja uključuje čestice manje od 100 nm mora smatrati potencijalno opasnom za ljudsko zdravlje. Sljedeće godine se upozorenje proširuje na veće dimenzije pogotovo na jednostjenčane i višestjenčane ugljikove cjevčice koje se moraju smatrati opasnim ako su i mikrometarskog promjera.

**Predostrožnost:** Prilikom rada, a pogotovo proizvodnje nanomaterijala, strogo se preporučuje nošenje posebnih zaštitnih rukavica i maski za disanje.

A. D. Maynard, *Nanotechnology: assessing the risk*, NanoToday 1 (2006) 22-33.

### 10.13. Primjena nanotehnologije u relativno dalekoj prošlosti

U zadnjih dvadeset godina, zahvaljujući razvoju nanotehnologije, uspjele se objasniti fascinantna fizička svojstva, pogotovo optička i mehanička, nekih proizvoda koji su se koristili već prije nekoliko tisuća godina, a koji se zasnivaju na svojstvima nanočestica odnosno nanokristalita.

#### 10.13.1. Optička svojstava

##### 10.13.1.1. Drevne boje za kosu

U drevnom Egiptu prije više od 4000 godina rabila se crna boja za praktički trajno bojanje kose. Recept priprave sastojao se od mješavine olovnog oksida s kalcijevim hidroksidom, čime se mazala kosa; u roku tri dana kosa je postala izuzetno crna. Suvremena ispitivanja te kose su pokazala da se u kosi nalaze nanokristali olovnog sulfida veličine oko 5 nm, po strukturi vrlo slični galenitu (sulfidni mineral PbS koji kristalizira u kubnom sistemu). Smatra se da je olovni oksid reagirao sa sumporom iz amino kiselina prisutnih u keratinu (keratin je određena vrsta strukturnog proteina koji je glavni sastojak kose) stvarajući nanogalenit. Walter, koji je sproveo istraživanja, napominje u svom članku da su stari Egipćani nesvjesno pronašli način da iz prirodnih materijala priprave PbS kvantne točke.

Arheološki podaci pokazuju da su recept Egipćana koristili i stari Grci i Rimljani. Taj recept se ustvari, u nešto izmijenjenom obliku, koristi i sada.

P. Walter et al., *Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula*. Nano Letters 6 (2006) 2115-2219.

Ivana Delija, *Primjena nanomaterijala u stara vremena*, Seminarski rad iz kolegija Fizika metala i slitina, Zagreb, 2007.

##### 10.13.1.2. Lončarstvo, staklarstvo i premazi

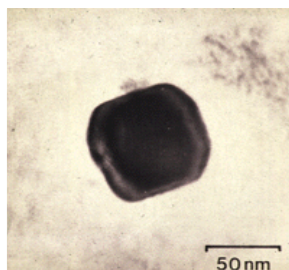
Likurkov bokal ("Lycurgus cup") je tipičan primjer primjene nanotehnologije u davna vremena (**slika 10-29**). Bokal je izrađen u Rimu u 4. stoljeću i prikazuje smrt spartanskog kralja Likurga. Bokal spominjemo uslijed toga jer pod dnevnom reflektiranom svjetlošću izgleda zeleno, a u transmisiji (ako se izvor svjetlosti stavi u bokal) izgleda crveno. Kemijski sastav stakla je skoro identičan današnjim modernim prozirnim staklima ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{CaO}$ ), no TEM-om su u staklu otkrivene metalne nanočestice zlata i srebra u omjeru  $\text{Ag}:\text{Au}=7:3$ . Nanočestice su veličine 5 do 60 nm i smatra se da crvena boja kod transmisije dolazi uslijed navedenih nanočestica ("rubinsko staklo"); **slika 10-29a**.

Spomenuta crvena boja počinje se pojavljivati oko 4. stoljeća i u vitrajima što se i danas može vidjeti u mnogim crkvama (**slika 10-29b**; Canterbury Katedrala-13. stoljeće).

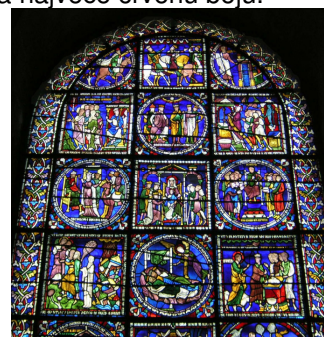
U vitrajima se primjećuje čitav spektar boja, od žarko crvene pa sve do ljubičaste. Uzrok tome su nanočestice, u prosjeku veličine od 2 do 30 nm, te najmanje čestice daju plavu, a najveće crvenu boju.



Slika 10-29



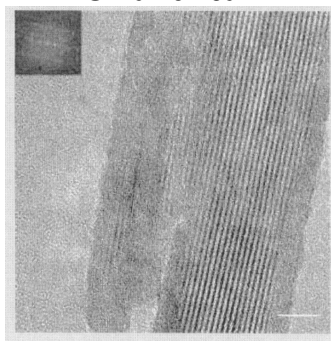
Slika 10-29a



Slika 10-29b



Slika 10-30



Slika 10-31

Glazure na renesansnim keramikama svakako spadaju u područje nanotehnologije. U tim istraživanjima se posebno ističe dr. Bruno Brunetti sa Sveučilišta u Padovi. Sa suradnicima je analizirao uzorke glazura na primjercima keramike iz Derute u Umriji, Italija, gdje je postojala dugogodišnja tradicija keramičarskog obrta s

vrhuncem u 15. i 16. stoljeću. Glazure imaju izuzetno bogat spektar boja; boje se mijenjaju ovisno o kutu gledanja. Modernim tehnikama karakterizacije je pokazano da glazure s dominantnom crvenom i "zlatnom" bojom sadrže nanočestice bakra i srebra, veličine od 5 do 100 nm koje su nastale najvjerojatnije tijekom nekog redukcijuskog procesa za vrijeme taljenja. Recept odnosno tehnika pripreme je opisana u priručnicima iz 16. stoljeća i u osnovi se sastoji u miješanju bakrenih i srebrnih soli s octom, željeznim oksidom i glinom. Smjesa se nanosila na površinu željenog objekta, sve se grijalo do otprilike 600°C, dodavao se ugljik, vjerojatno u obliku ugljena.

I. Borgia et al., *Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery*, Applied surface science 185 (2002) 206-216.

S. Padovani, C. Saada, P. Mazzoldi, *Copper in glazes of renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment*, J. Appl. Physics 93 (2003) 10058-10063.

T. A. Kelf, *Light-Matter Interaction on nano-structured Metallic Films*, Thesis (2006), Faculty of Engineering, Science and Mathematics: School of Physics and Astronomy.

Ivana Delija, *Primjena nanomaterijala u stara vremena*, Seminarski rad iz kolegija Fizika metala i slitina, Zagreb, 2007.

### 10.13.2. Mehanička svojstva

#### 10.13.2.1. Mačevi i bodeži iz Damaska

Za vrijeme križarskih ratova do Evrope su stizale vijesti o iznimno kvalitetnim mačevima, prozvanim mačevi iz Damaska ("Damascus blade"), te su se pojavili mnogi mitovi i priče o vezi tih mačeva. Jednu takvu priču opisao je Walter Scott u knjizi "*Talisman*" gdje opisuje scenu iz 1192. g. kada su se sreli kralj Rikard Lavjeg Srca i Saladin Saracenski s ciljem da okončaju treći križarski rat: "...Rikard je nosio tipičan engleski široki mač, dok je Saladin imao zakrivljenu orijentalnu sablju, uske oštrice, koja se nije sjajila kao obični mačevi već je naprotiv bila zagasito plave boje, ukrašena s bezbroj zakrivljenih linija...".

Najvjerojatnije proizvodnja mačeva datira od oko 500 g. prije Krista, a proizvodili su se iz posebne vrste željeza (ustvari neke vrste čelika), koji se nabavljao iz Indije i zvao se "wootz". Masovna proizvodnja sablji prestala je u 14. stoljeću kada je Damask osvojen i devastiran. Navodno su osvajači pokupili sve sablje i poveli sa sobom preživjele kovače, koji nisu mogli nastaviti proizvodnju uslijed nedostatka "wootza".

Istraživač i sakupljač umjetnina Henri Moser uspio je sakupiti oko 2000 bodeža i sablji (primjer bodeža je **na slici 10-30**) te je iz te zbirke već 1924. g. izdvojio dva bodeža i 4 sablje za znanstvena istraživanja, koja su se nastavila i početkom 21. stoljeća, jer nije bilo zadovoljavajućih znanstvenih objašnjenja. Tek primjenom visoko razlučujuće transmisivne elektronske mikroskopije, pomoću koje su u čeliku mačeva uočene ugljične nanocjevčice (**slika 10-31**) i nanožice cementita (cementit je naziv za željezni karbid Fe<sub>3</sub>C) moglo se donekle proklati u tajne mačeva iz Damaska. Napomenimo da je Moserova kolekcija sada izložena u povijesnom muzeju grada Berna i Švicarskoj.

Vrlo sažeto rezultati istraživanja su slijedeći:

Mačevi su se kovali direktno iz malih briketa čelika, kasnije zvanog "wootz", koji se proizvodio u Indiji iz tamošnje željezne rudače, u kojoj su bili, osim relativno velikog postotka ugljika (do 1.5 masenih%) i elementi vanadij, krom, kobalt, nikel, molibden, niobij, sumpor, .... Smatra se da su vanadij i molibden bili odlučujući elementi za stvaranje cementitnih nanožica koje su bile ovijene ugljikovim nanocijevčicama, što je davalo izuzetnu čvrstoću mačevima. Kovači iz tadašnjeg Damaska su očito pogodili optimalno termičke postupke i kovanje za izradu kvalitetnih mačeva.

Na osnovi kemijske analize i uočene strukture uspjelo se sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća ponovo iskovati "mač iz Damaska", te je praktički slučajno uočeno da je vanadij odlučujuća primjesa za proizvodnju čelika sličnom "wootzu".

Na osnovi iznesenog možemo zaključiti zašto je proizvodnja "mačeva iz Damaska" odjednom nestala krajem osamnaestog stoljeća iako se smatra da su europski kovači znali za recept ali nisu mogli proizvesti dovoljno kvalitetne mačeve. Recept proizvodnje se prenosio generacijama unutar pojedinih obitelji kovača, koji nisu bili svjesni da je osnova recepta posjedovanje indijskog čelika wootz u kojem su male količine vanadija i visoki postotak ugljika bili od primarne važnosti. Tokom stoljeća nalazišta željezne rude u Indiji s pravim sastojcima su se iscrpila, čelik se počeo nabavljati iz drugih izvora i recept proizvodnje odjednom više nije bio dobar. Nakon što su zadnji kovači, koji su znali recept, umrli, nove generacije kovača, ako su i naišli na dobar čelik, to im nije pomoglo jer je recept bio zaboravljen.

M. Reibold et al., *Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, Nature 444 (2006) 286.

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.

Ivana Delija, *Primjena nanomaterijala u stara vremena*, Seminarski rad iz kolegija Fizika metala i slitina, Zagreb, 2007.