

**3.5. TRANSPORTNA MJERENJA****3.5a) električna otpornost i Hallov efekt****3.5b) termosnaga (Thermopower), Peltierov efekt i toplinska vodljivost****3.6. MAGNETSKA MJERENJA****3.6a) Fonerov magnetometar****3.6b) Faradayeva vaga****3.6c) AC most****3.6d) Supravodljivi kvantni interferentni uređaj/interferometer (Superconducting Quantum Interference Device-SQUID)\*\*\*\*****3.7. REZONANTNE TEHNIKE****3.7a) Nuklearna magnetska rezonancija (Nuclear magnetic resonance-NMR)\*\*\*\***

Napomena: u novije doba se iz naziva često ispušta "nuklearna" i jednostavno zove "magnetska rezonancija".

**3.7b) Elektronska spinska rezonancija (Electron Spin Resonance-ESR)\*\*\*****Elektroska paramagnetska rezonancija (Electron Paramagnetic Resonance-EPR)\*\*\*\***

ESR (EPR) se u fizici materijala može između ostalog koristiti za istraživanje nanouglikovih materijala ("nanocarbon materials"), primjerice za strukturne fazne pretvorbe u fulleridima (H. Huang, *Electron spin resonance (ESR) in nanocarbon research*, JEOL News 38 (2003) 18-23), kao i za magnetska svojstva nanokompozita (K. H. Wu et al., *EPR and SQUID studies on magnetic properties of SiO<sub>2</sub>-doprd Ni-Zn ferrite nanocomposites*, Materials Research Bulletin 40 (2005) 2080-2088).

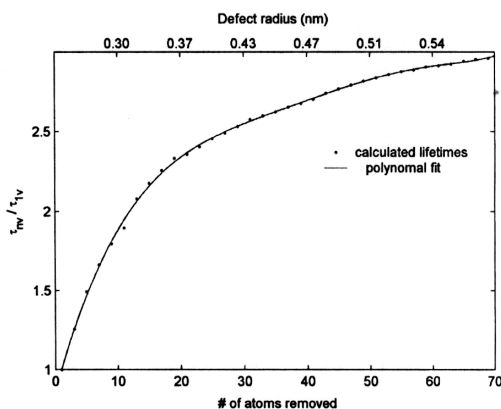
**3.7c) Dvostruka nuklearna elektronska rezonancija (Electron Nuclear Double Resonance-ENDOR) \*\*\*\*****3.7d) Nuklearna kvadrupolna rezonancija (Nuclear Quadruple Resonance-NQR)\*\*\*\*\*****3.7e) Rezonancija površinskih plazmona (Surface Plasmon Resonance-SPR)****3.8. TEHNIKE KOJE UKLJUČUJU ELEMENTARNE ČESTICE****3.8a) Spektroskopija anihilacije pozitrona (Positron Annihilation Spectroscopy-PAS)**

Pozitron je antičestica elektrona, iste mase ali suprotnog naboja i magnetskog momenta (s obzirom na spin). Postojanje pozitrona je predvidio Dirac 1928.g., a eksperimentalno je potvrđena 1932. u kozmičkim zrakama. Prvi podaci o poništenju pozitrona s elektronima u čvrstim tijelima datiraju iz 1940.g. što danas služi kao izuzetna tehnika u istraživanju defekata u čvrstim tijelima. Ulaskom u materijal pozitroni se termaliziraju (usporavaju) i to traje oko 25 ps. Mogu "putovati" do 100 nm u materijalu. Susretom s elektronima se poništavaju pri čemu se pojavljuje  $\gamma$ -foton.

Kako su pozitroni pozitivno nabijeni, oni izbjegavaju područja s visokim pozitivnim potencijalom, kao što je ion u kristalnoj rešetki i nastoje se smjestiti što dalje iona. Ako u rešetki postoje pogreške (praznine, granice kristalita, "triple junctions", nakupine praznina ili klasteri praznina-"nanovoids" 10 do 30 nm, odnosno veća prazna mjesta ili rupe ("extended nanovoids")) pozitroni se vole smještati na ta mjesta, kao i na mjesto dislokacije. Tipično vrijeme poluživota pozitrona u praznini je oko 160 ps, a zanimljiva je činjenica da je vrijeme života u dislokaciji kraće. Znači, dio pozitrona se poništava s elektronima u "savršenoj" kristalnoj rešetki, a dio biva uhvaćen u spomenute defektne zamke. Vrijeme života pozitrona jako je osjetljivo na mikro/nano defekte, tako da postaju vrlo pogodni za ispitivanje nano defekata u kristalima. Vrijeme raspada po jedinici volumena je proporcionalno vjerojatnosti da se i elektron i pozitron nađu u nekom volumenu. Ako je pozitron uhvaćen u mjesto defekta, postoji manja vjerojatnost za poništenjem, tako da dolazi do promjene u spektru detektiranog gama zračenja.

U nanokristalnim (nc) materijalima se uočavaju tri vremena relaksacije: nekoliko praznina, nanoklasteri praznina od 10 do 30 nm kao i veća prazna mjesta-"extended free volume". Veća prazna mjesta se ne primjećuju u nc materijalima koji su dobro kompaktirani/sinterirani. Nanoklasteri praznina se ne primjećuju u nc materijalima nastalim kristalizacijom amorfne strukture. Nanoklasteri praznina kao i veća prazna mjesta mogu se uočiti i TEM-om, ali ne i manja tako da se može samo nagađati/pretpostavljati da se onda radi o nakupinama od nekoliko praznina kao i "triple junction" praznim mjestima.

Na **sluci 3.7-1** prikazana je ovisnost vremena života pozitrona (omjer života u klasteru  $\tau_{nv}$  i života u jednoj praznini  $\tau_{1v}$ ) u ovisnosti o veličini klastera odnosno broju atoma "kojih nema" što čini klaster za nc-Ni. Krivulja pokazuje da uzorak sadrži dislokacije (omjer  $\tau_{nv}/\tau_{1v}<1$ ), što je potvrđeno TEM-om, da postoje dvostruke praznine kao i veće (makro) nakupine praznina. Pomoću TEM-a su makro nakupine praznina stvarno uočene (bolje bi bilo reći prazan volumen) dimenzija od nekoliko nm, što bi trebalo odgovarati krajnjem desnom rubu krivulje.



Slika 3.7-1

PAS mjerenja također ukazuju na postojanje nano-praznih mjesta u metalnim staklima. Ne možemo govoriti o nanoklasterima praznina jer praznine ne postoje u staklima te ne možemo reći da su to nanoklasteri praznina. S. V. Petegem et al., *Free volume in nanostructure Ni*, Scripta Materialia 48 (2003) 17-22.

Kao izvor pozitrona najčešće se koristi  $\beta^+$  radioaktivni izotop  $^{22}\text{Na}$ , uslijed njegove jednostavne laboratorijske proizvodnje, relativno niske cijene i relativno male opasnosti kontaminacije/zagađenja, jer je vrijeme poluživota jako kratko, samo nekoliko dana.

M. C. Zhang, et al., *Atomic vacancies in  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  ribbons and its effect on the magnetostriction*, J. Alloys and Comp. 450 (2008) 28-30.

A. Dupasquier et al., *Studies of light alloys by positron annihilation techniques*, Acta Materialia 52 (2004) 4707-4726. <http://www.positronannihilation.net/index.htm>

### 3.8b) Spektrometrija precesije muona (*Muon Precession Spectrometry- $\mu\text{PS}$* )

Koristi se za proučavanje prostornih nehomogenosti magnetskog polja unutar kristala.

## 3.9. TOPLINSKE (TERMIČKE) ANALIZE

### 3.9a) Termogravimetrija (*Thermogravimetry-TG*)

### 3.9b) Diferencijska termička analiza (*Differential Thermal Analysis-DTA*)

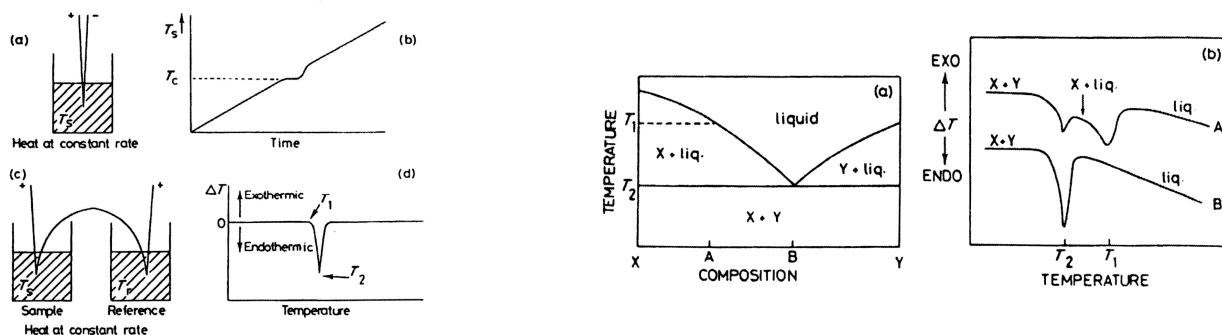
### 3.9c) Diferencijska pretražna kalorimetrija (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*)

Toplinske analize uključuju mjerenje određenih fizičkih veličina odnosno svojstava (entalpija, toplinski kapacitet i koeficijent toplinskog rastezanja) kao funkcija temperature.

Termogravimetrijom mjeri se promjena mase uzorka kao funkcija temperature ili vremena, DTA se koristi za mjerenje razlike u temperaturi između uzorka i standarda kao funkcija temperature; dakle mjeri se razlika u toplini što je dovedena/odvedena uzorku i standardu. U DSC se kvantitativno mjeri promjena u entalpiji.

U DTA temperatura uzorka se uspoređuje sa nekim inertnim standardom za vrijeme programiranog grijanja. Ako dođe primjerice do fazne transformacije, dolazi do endotermne ili egzotermne promjene što se uočava na grafu (Slika 3.9-1). Metoda je relativno neosjetljiva za male promjene i više se spominje radi historijske važnosti jer se masovno koristila za određivanje faznih dijagrama zajedno s rentgenskom difrakcijom. Primjer je na slici 3.9-2.

DSC je vrlo slična metoda osim što se posebnom ćelijom nastoji održavati temperatura uzorka i standarda konstantna, dakle mjeri se toplina koju treba dodati ili oduzeti uzorku da ne dođe do promjene temperature i mnogo je osjetljivija, te danas praktički zamjenjuje DTA.



The DTA method. Graph (b) results from the set-up shown in (a) and graph (d), a typical DTA trace, results from the arrangement shown in (c)

Slika 3.9-2

Slika 3.9-1

### 3.10. MEHANIČKA MJERENJA

#### 3.10a) Test/pokus razvlačenjem (*Tension Test*)

#### 3.10b) Test/pokus komprimiranjem (*Compression Test*)

#### 3.10c) Test/pokus vibracijom (*Vibration Test*)

#### 3.10d) Test/pokus tvrdoće (*Hardness Test*); Test/pokus mikrotvrdoće (*Micro-hardness Test*); Test/pokus nanotvrdoće (*Nano-hardness Test*); Test/pokus nanoindentacijom (*Nano-indentation Test*)

Najjednostavnija definicija pokusa mjerenja tvrdoće sastoji se u mjerenju otpora/protivljenja kojim se materijal suprotstavlja prodiranju probe u materijal. Postoji nekoliko metoda (slika 3.10-2).

a) Rokwellova metoda:

1. standardna: utisci u vremenu od nekoliko sekundi načinjeni silom 60N, 100 N, itd. se uspoređuju s početnim utiskom napravljenim silom 10 N te se mjeri razlika.

2. površinska: kao gore samo su opterećenja manja (početno 3 N uspoređuje se s 15 N, 30 N, itd.)

b) Brinellova metoda: utisci se rade silom od 500 N do 3000 N u vremenu 10 do 30 sekundi pomoću kuglice od tvrdog čelika ili volframovog karbida, promjera 5 ili 10 mm.

c) Vickersova metoda: pomoću dijamantne piramide s kutom "otvora"  $136^\circ$  i silom od 1 N do 500 N. Tom metodom mogu se testirati praktički svi materijali, tako da ima najširu upotrebu. Uz korištenje dijamantne probe istih dimenzija mogu se međusobno uspoređivati vrijednosti tvrdoće materijala izmjerene u raznim laboratorijima.



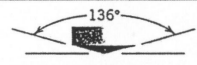

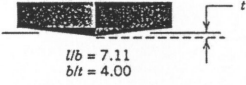

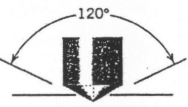
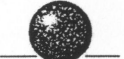


d) Knoopova metoda: razlika prema Vickersovoj je u piramidnoj dijamantnoj probi koja u bazi ima oblik romba.

Primjerice, prema Vickersu dijamant ima tvrdoću  $H_V=115$  GPa, a prema Knoopu 63 GPa.

Pomoću navedenih metoda može se mjeriti tvrdoća i na povišenim temperaturama, ali maksimalno do temperature  $0,3 T_m$  ( $T_m$  je temperatura taljenja). Najjedostavnije je mjeriti tvrdoću metala i slitina dok se primjerice kod vrlo krutih materijala (keramika i staklo) javljaju problemi uslijed česte pojave pukotina.

Dimenzije utiska mjere se optičkim mikroskopom i pomoću posebne formule za svaku metodu dobiva se "hardness number". Nije lako uspoređivati rezultate dobivene raznim metodama mjerenja tvrdoće. Postoje pokušaji pretvaranja vrijednosti "hardness number" između različitih metoda (primjerice ASTM standard E140: "Standard hardness conversion tables for metals"), i smatra se da su tablice donekle primjenjive samo za čelike.

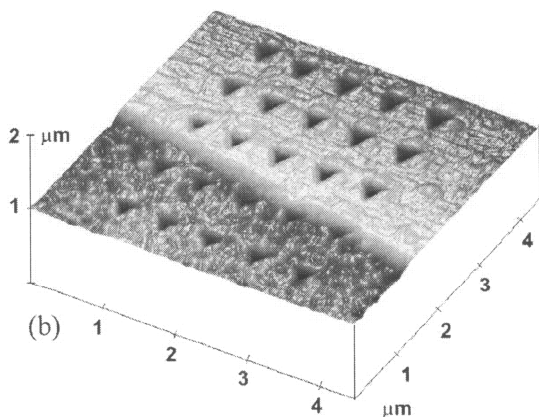
Pojavom nanomaterijala počelo se pisati o nanoindentaciji (**nanoindeentation**), pogotovo tankih filmova nanometarskih debljina, te se pokazuje potreba za što manjim probama/ticalima ("nanoindeenters") kako bi se moglo "pogađati" pojedine kristalite. Berkovitzeva proba je trokutna piramida (najčešće iz volframovog karbida) i sile su od 0.1 nN do 100 nN. Točnost je oko 1  $\mu$ N. Nanotesteri nisu jeftini jer moraju biti zaštićeni od vanjskih vibracija i s njima treba jako pažljivo rukovati. Ta vrste testova se često naziva MAM ("mechanical properties microprobe"). Poseban problem su nanofilmovi jer treba pažljivo birati silu (trebaju biti vrlo plitki tragovi) kako se svojstva filmova ne bi miješala sa svojstvima podloge na koju je nanešen tanki film.

Test	Indenter	Shape of Indentation	
		Side View	Top View
Brinell	10-mm sphere of steel or tungsten carbide		
Vickers microhardness	Diamond pyramid		
Knoop microhardness	Diamond pyramid		
Rockwell and Superficial Rockwell	{ Diamond cone 1/16, 1/8, 1/4, 1/2 in. diameter steel spheres	 	 

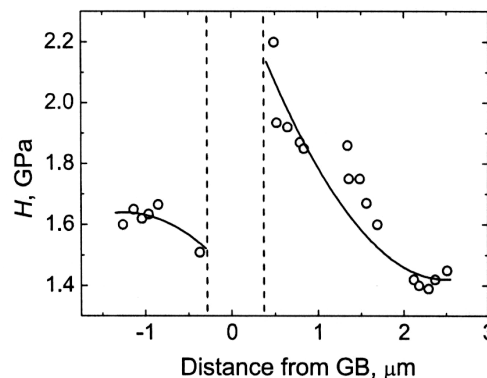
Slika 3.10-2

Za vrhunska mjerenja se često koristi AFM s odgovarajućim šiljkom/ticalom, a nisu više rijetki ni slučajevi da se nanoindenter ugrađuje u TEM. Primjer mjerenja/ispitivanja nano-tvrdoće u blizini granica kristalita u nanokristalnom bakru prikazano je na **slici 3.10-3**. Dobro su vidljivi nanootisci, a krivulja na **slika 3.10-4** pokazuje kako se mijenja tvrdoća približavanjem granici kristalita. Uočava se različito ponašanje tvrdoće u dva kristalita približavanjem granici (približavanjem granici, u jednom kristalitu imamo povećanje, a u drugom smanjenje tvrdoće). Nema odgovarajućeg objašnjenja za uočeno ponašanje.

Y.M. Soifer, *Nanohardness of copper in the vicinity of grain boundaries*, Scripta Materialia 47 (2002) 799-804.



**Slika 3.10-3**

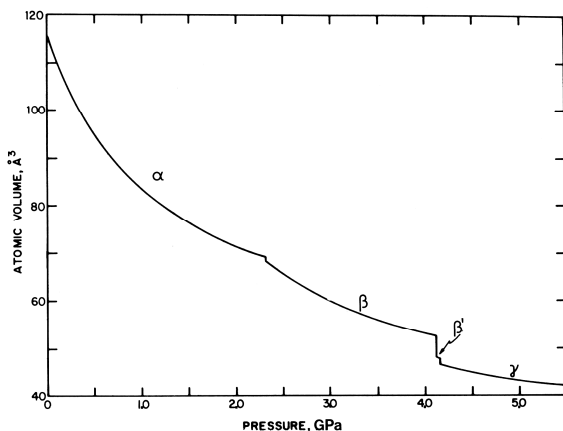
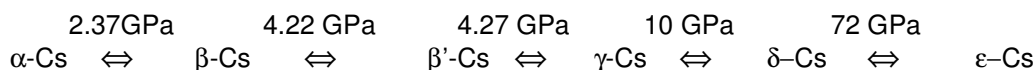


**Slika 3.10-4**

### 3.10e) Test/pokus ekstremno visokim tlakom (*Extreme High Pressure Test*)

Metoda se zasniva na jednostavnoj relaciji  $p=F/A$  i nije pobuđivala pretjerani interes uslijed nemogućnosti postizavanja visokih tlakova sve do početka 20. stoljeća kada P.W. Bridgmann uspio izraditi visokotlačnu ćeliju iz wolfram-karbida (WC) i uspio dobiti tlakove od nekoliko GPa. Međutim, razvojem visokotlačne ćelije u NBS-u (National Bureau of Standards) krajem 1950. godina, primjenom dvaju nasuprot postavljena konusa polikristalnog dijamanta (DAC- "diamond anvil cell") uspjelo se primjenjivati sve više tlakove, sve do preko 350 GPa upotriejbom monokristala dijamanta, čime se omogućuje postizanje tlakova koji vladaju prema u blizini središta Zemlje.

Primjenom ekstremno visokih tlakova dobivaju se potpuno nove strukture posebnih svojstava. Primjerice, atomski volumen Cs smanjuje se povećanjem tlaka (uslijed prelaska elektrona iz s u d stanje), čime se javlja više alotropskih formi (**sl. 3.10-5**):



**Slika 3.10-5**

Mnogi elementi postaju supravodljivi pod visokim tlakovima. Primjerice fosfor, koji nije supravodljiv pod normalnim uvjetima, postaje supravodljiv primjenom tlakova do 250 GPa s temperaturom prijelaza  $T_c$  do 22 K što je mnogo više od olova koji ima najvišu temperaturu supravodljivog prijelaza od svih elemenata u normalnim uvjetima ( $T_c = 7.196\text{ K}$ ).

Istovremenom primjenom visokih tlakova (oko 30 GPa) i visokih temperatura (oko 3000 K) mogu se sintetizirati ekstremno tvrdi materijali (primjerice  $\text{BC}_2\text{N}$ ) Vickersove tvrdoće oko 76 GPa, i samo dijamant ima veću tvrdoću.

Tipični visoko-tlačni eksperimenti sastoje se u istovremenoj kompresiji materijala i primjeni rentgenske difrakcije kako bi se moglo pratiti promjene strukture uzorka. Prema potrebi uzorak se može istovremeno grijati, primjerice laserom.

**3.10f) Dilatometrija (*Dilatometry*)**

Uslijed svoje jednostavnosti bila je to vrlo korištena metoda (uslijed nepostojanja drugih metoda) u istraživanjima materijala, pogotovo slitina. Naime, vanjske promjene dimenzije materijala uslijed grijanja, nisu uzrokovane samo promjenom međuatomskih razmaka, već i drugim faktorima kao što su defekti (pogotovo dislokacije), promjenama kristalne stukture (polimorfne pretvorbe), magnetskim pretvorbama (paragnetizam ↔ feromagnetizam), itd.