

## 1.1 Kristalizacija amorfnih slitina

Metalna stakla možemo smatrati pothlađenim tekućinama odnosno taljevinama zbog čega su potencijalno podložna procesu kristalizacije. Kristalizacija stakla je mnogo sporiji proces nego kristalizacija taljevine te ga možemo po želji prekinuti ili usporiti reguliranjem temperature. Na taj način je moguće dobiti željenu strukturu radi postizanja određenih fizičkih svojstava koja se koriste u komercijalne svrhe.

Ukoliko metalno staklo grijemo u blizini, ali ispod temperature staklastog prijeleza  $T_g$ , staklo evoluira prema novom metastabilnom stanju<sup>1</sup> čime mu se mijenjaju mnoga fizička svojstva (gustoća, modul elastičnosti, dobra magnetska svojstva...). Taj proces nazivamo opuštanje (relaksacija).

Postoje četiri načina kristalizacije stakala:

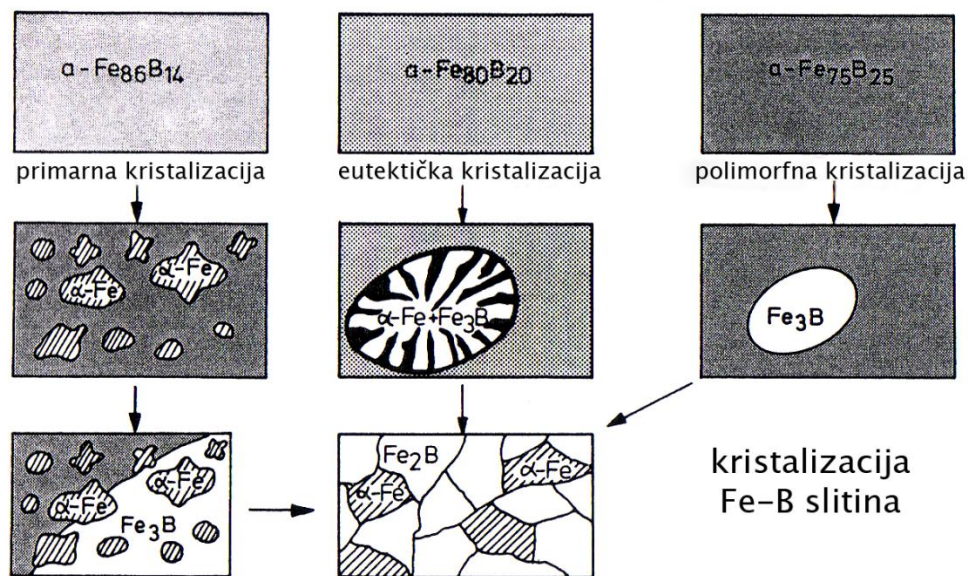
*Polimorfna kristalizacija* prilikom koje dolazi do razvoja jednofazne kristalne faze koja ima istu koncentraciju kao i amorfni materijal. Primjer ovakve kristalizacije je slitina  $\alpha - Fe_{75}B_{25}$  gdje dolazi do nastanka  $Fe_3B$ .

*Primarna kristalizacija* daje jednofaznu kristalnu fazu sastava koji se razlikuje od kemijskog sastava stakla. Kao primjer navedimo  $\alpha - Fe_{86}B_{14}$  unutar koje nastaju kristalići  $\alpha - Fe$  iz čega je vidljivo da početna amorfna slitina mijenja sastav, odnosno postaje siromašnija atomima željeza.

*Eutektička kristalizacija* tijekom koje dolazi do simultanog nastanka dviju kristalnih faza. Kao i kod polimorfne kristalizacije, tijekom ovog procesa ne dolazi do promjene sastava amorfne slitine. Primjer je  $\alpha - Fe_{80}B_{20}$  gdje kristalizacijom nastaju  $\alpha - Fe$  i  $Fe_3B$ . Zbrajanjem doprinosa obje faze vidimo da ne dolazi do promjene u sastavu početne amorfne slitine.

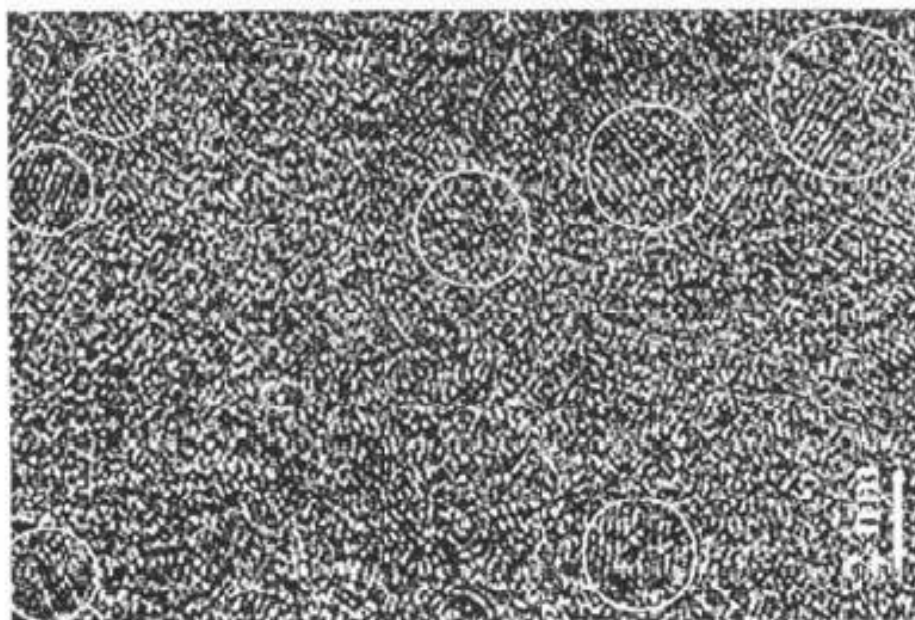
---

<sup>1</sup> Termodinamički može biti stabilna samo kristalna struktura



2.1 Kristalizacija Fe - B slitina

*Nanokristalna kristalizacija* gdje dolazi do razvoja nanokristalne strukture u početnim stadijima. Nanokristaliti mogu rasti sve dok se čitava amorfna faza ne kristalizira, ili nakon početne nanokristalizacije preostala amorfna faza počinje kristalizirati u neku drugu kristalnu strukturu različitog sastava i strukture od početne nanokristalne.



2.2 Nanokristalna kristalizacija (označena kružićima)

## 2 Vodljivost metalnih stakala

Električnu vodljivost materijala općenito određuju dva fenomena – raspršenje elektrona na nepravilnostima rešetke u što ubarajamo i nečistoće u kemijskom sastavu i raspršenja elektrona na fononima (modovi titranja čvorova rešetke usljed termičkog pobuđenja).

Otpor ovisi dakle o samoj strukturi materijala i temperaturi. Bitna razlika između amorfni i kristaliničnih materijala jest ovisnost otpora o temperaturi. Kristalinične materijale karakterizira pozitivni i veliki temperaturni koeficijent otpora dok je ta ovisnost kod amorfni anomalna u širom temperaturnom području.

Mehanizam električne vodljivosti je suviše složen da bi se mogao egzaktno opisati pa taj problem tretiramo pomoću raznih aproksimativnih metoda.

### 2.1 Drudeov model

Prema ovom modelu uzrok otporu su raspršenja elektrona na atomima rešetke. Kada na elektron ne djeluje vanjsko polje svi su smjerovi gibanja ravnopravni pa vektorski zbroj elektronskog mnoštva je jednak nuli. Ukoliko se uspostavi vanjsko električno polje dolazi do promjene brzine elektrona što možemo izraziti jednadžbom gibanja:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (2.1)$$

gdje  $m$  predstavlja masu elektrona,  $e$  iznos elektronskog naboja.

Integracijom jednadžbe (2.1) od  $t_1$  do  $t_2$  uz oznake

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \vec{v}(t_2) - \vec{v}(t_1) \\ \Delta t &= t_2 - t_1 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dobivamo:

$$\vec{u} = -\frac{e}{m} \vec{E}(t_2 - t_1) \quad (2.3)$$

Ukupna brzina elektrona jednaka je zbroju brzine kojom se elektron gibava van vanjskog polja i doprinosa od vanjskog polja  $\vec{v}' = \vec{v} + \vec{u}$ .  $\vec{u}$  je usmjerena brzina

čiji smjer ovisi o smjeru djelovanja vanjskog polja a nazivamo je driftna brzina (brzina zanošenja).

S obzirom da se elektroni raspršuju oni gube ubrzanje dobiveno od vanjskog polja. Kada ne bi postojalo raspršenje na elektrone bi djelovala samo električna sila pa bi vodljivost neograničeno rasla.

Vrijeme efektivnog ubravanja elektrona jednako je vremenskom razmaku između dva uzastopna sudara. To vrijeme nazivamo relaksacijskim vremenom i označavamo ga sa  $\tau$ . U tom slučaju, prosječna driftna brzina je dana izrazom:

$$\bar{u} = -\frac{e}{m} \bar{E} \tau \quad (2.4)$$

Kako je brzina zanošenja ovisna o sredini u kojoj se giba elektron i o električnom polju definiramo veličinu neovisnu o polju čiji je brojčani iznos jednak iznosu prosječne vrijednosti brzine zanošenja u jediničnom polju.

$$\mu \equiv \frac{|\bar{u}|}{E} = \frac{e\tau}{m} \quad (2.5)$$

Gustoća struje jednaka je umnošku driftne brzine i gustoće elektronskog naboja:

$$\vec{j} = e \cdot n \cdot \bar{u} = n \frac{e^2 \tau}{m} \vec{E} \quad (2.6)$$

Gdje nam  $n$  predstavlja gustoću mobilnih naboja.

Konstanta proporcionalnosti između električnog polja i gustoće struje je vodljivost. Recipročna vrijednost vodljivosti je otpornost:

$$\sigma = \rho^{-1} = n \frac{e^2 \tau}{m} = en\mu \quad (2.7)$$

Na relaksacijsko vrijeme utječe stupanj uređenosti sustava. Kod sustava sa niskim stupnjem neuređenosti strukture relaksacijsko vrijeme je relativno dugo. Kao primjer možemo uzeti bakar čije relaksacijsko vrijeme iznosi  $\tau = 10^{-9}$  s, a slobodni put elektrona  $l = 0.3$  m pri temperaturi  $T = 4$  K.

## 2.2 Boltzmannov model

Ovaj model uzima u obzir i valnu prirodu elektrona pored činjenice da se elektroni raspršuju na nepravilnostima kristalne rešetke. Veliki iznos srednjeg slobodnog puta glavna je pretpostavka za ovaj model.

Impuls elektrona definiramo kao umnožak reducirane Planckove konstante i valnog vektora:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.8)$$

Djelovanje sile na elektron definiramo kao promjenu impulsa:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (2.9)$$

Kako sila ovisi o električnom polju kao  $\vec{F} = e\vec{E}$ , imamo:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \quad (2.10)$$

Ukoliko elektronska stanja prikažemo u recipročnom prostoru poslagana unutar Fermijeve sfere tada se promjena impulsa zbog djelovanja vanjskog polja može predstaviti kao pomicanje takve sfere.

U tom slučaju, promjenu valnog vektora tijekom relaksacijskog vremena možemo zapisati putem relacije:

$$\delta k_x = \frac{eE\tau}{\hbar} \quad (2.11)$$

Doprinos infinitezimalnog dijela Fermijeve površine ukupnom iznosu gustoće struje možemo onda zapisati u obliku:

$$dj = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} dS e^2 E \tau v \cos^2 \theta \quad (2.12)$$

Kut  $\theta$  u prethodnoj relaciji je kut između valnog vektora i njegove projekcije u x – smjeru.

Kvocijent gustoće struje i električnog polja nam daje vodljivost:

$$d\sigma = \frac{dj}{E} = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} dS e^2 \tau v \cos^2 \theta \quad (2.13)$$

Ukupna vodljivost dobiva se sumacijom preko cijele Fermijeve plohe:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2 \hbar} \int e^2 l \cos^2 \theta dS \quad (2.14)$$

gdje  $l$  predstavlja srednji slobodni put elektrona ( $l = v\tau$ ). Tako za otpornost imamo:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{12\pi^3 \hbar}{S_F e^2 l} \quad (2.15)$$

Površinu fermijeve sfere određuje najveći iznos valnog vektora kojeg nazivamo Fermijevim valnim vektorom

$$S_F = 4\pi k_F^3 \quad (2.16)$$

Pa za konačan izraz otpornosti dobivamo:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^2 \hbar}{k_F e^2 l} \quad (2.17)$$

## 3 Eksperimentalne metode

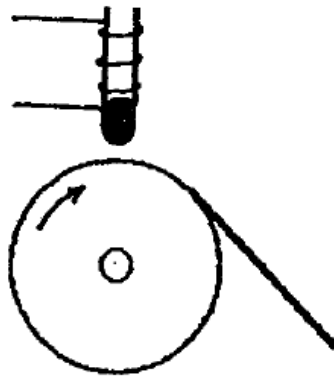
### 3.1 Pripravljanje uzorka

Proizvodnju metalnih stakala uvelike otežavaju velike brzine hlađenja koje moramo primjeniti na početnu slitinu. Prvo metalno staklo ( $Al_{80}Si_{20}$ ) prizveo je Pol Duwez 1957. godine hlađenjem početne taline brzinom megakelvina po sekundi. U počecima proizvodnje metalnih stakala koristio se postupak izbacivanja kapljice na hladnu podlogu.

Početakom 70 – ih godina došlo je do razvoja tehnika hlađenja izbacivanjem kapljica na hladnu rotirajuću podlogu. Učinkovitost ovakvog načina proizvodnje metalnih stakala rezultiralo je kasnijim poboljšavanjem ove tehnike te se danas koriste tri inačice ove tehnike brzog kaljenja.

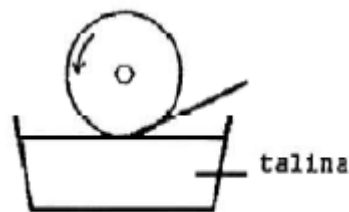
Prva inačica uključuje kapilaru u kojoj se nalazi početni uzorak. Oko kapilare je namotana zavojnica kroz koju prolazi visokofrekventni signal koji tali uzorak (slika 3.1). Nakon taljenja kapljica pada na rotirajući korač. Cijeli proces se odvija u

atmosfera inertnog plina. Konačni uzorak dobiven ovim postupkom ima oblik trake.



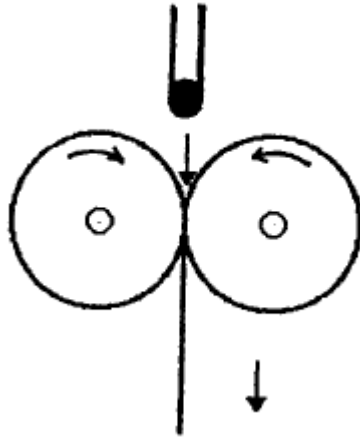
3.1 Padanje taline na rotirajući kotač

Druga metoda funkcionira na bazi rotirajućeg kotača koji tangira površinu taline smještene u posudi (slika 3.2).



3.2 „Melt – extraction“ metoda

Treća metoda funkcionira na principu mlina kojeg sačinjavaju dva kotača koji rotiraju u suprotnim smjerovima. Kotači se gotovo dodiruju a u taj tanki procijep se ubaciva kapljica taline koju želimo prevesti u amorfni oblik (slika 3.3).

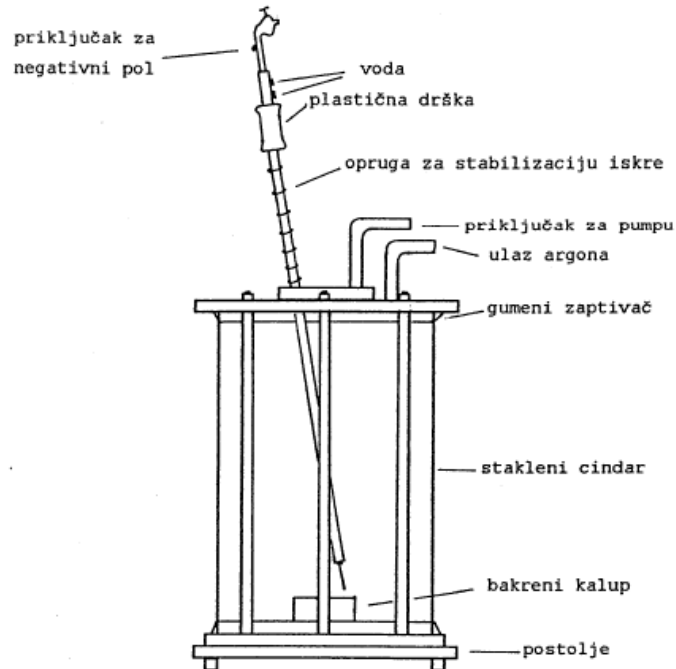


3.3 Mlin za brzo kaljenje

Bitno je napomenuti da se staklo ne mora nužno dobiti hlađenjem taline. Destruktivno djelovanje na kristalnu strukturu može se ostvariti bombardiranjem kristaliničnih materijala visokoenergetskim ionima. U tom slučaju, atomi više ne zauzimaju pravilan raspored u materijalu te materijal prelazi iz kristaliničnog u amorfno uređenje.

Fazi pripravljanja amornog uzorka prethodi spravljanje početne slitine. Početnu slitinu možemo dobiti korištenjem argonske peći (slika 3.4). Peć je sastavljena od postolja na kojem se nalazi stakleni cilindar unutar kojeg je bakreni kalup. Cijeli uređaj je zatvoren poklopcem koji ima dva dovoda – jedan za dovođenje inertnog plina a drugi za vakuumsku pumpu. Kroz poklopac je provučena i cijev koja je spojena na električni izvor tako da njezin vrh predstavlja negativnu elektrodu. Cijev je moguće zakretati unutar cilindra kako bi postigli što bolji položaj elektrode. Na postolje stavljamo komponente od kojih želimo napraviti slitinu na koje djelujemo iskrom iz elektrode te ih tako talimo. Na taj način dobivamo slitinu koju hladimo integriranim uređajima za hlađenje koji su smješteni u postolju.



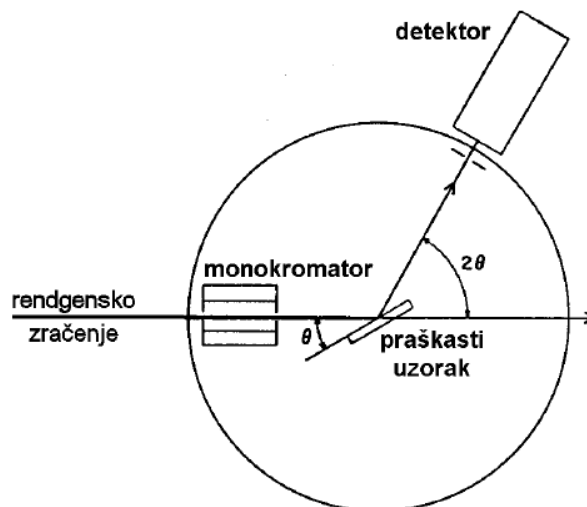


3.4 Argonska peć

## 3.2 Rendgenska difrakcijska analiza

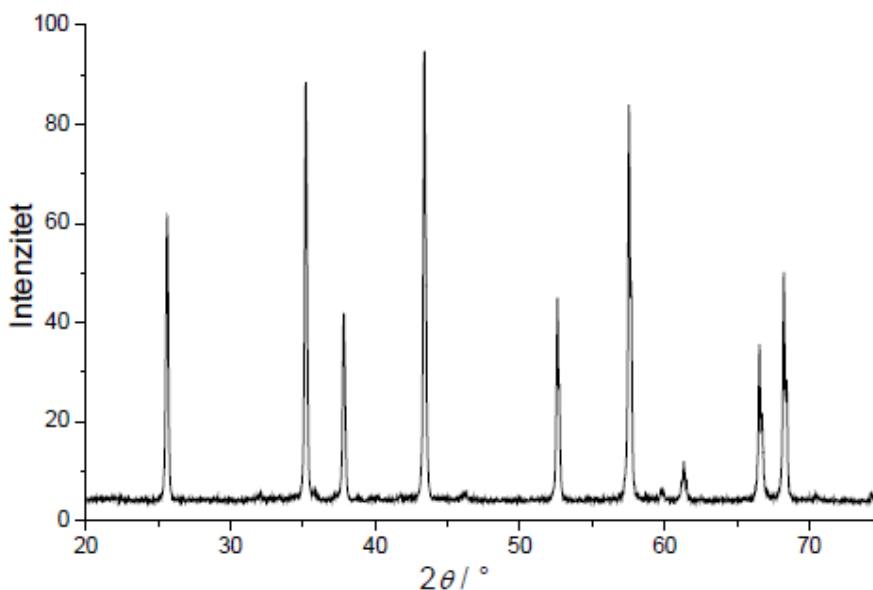
Rendgensku difrakcijsku analizu koristimo za analiziranje kristaličnih uzoraka. Uz pomoć ove metode možemo identificirati koji polimorfi kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima, otkriti koja je struktura kristala, defekti i sl. a moguća je i kvantitativna analiza.

Instrumenti koji se koriste za ovakvu analizu se nazivaju difraktometrima. Uz pomoć goniometra (slika 3.5) mijenjamo upadni, odnosno difrakcijski kut zračenja  $\vartheta$ .



3.5 Shema goniometra s označenim difrakcijskim kutom ( $\vartheta$ ) i kutom zakretanja goniometra ( $2\vartheta$ )

Detektor radi na principu ionizirajuće komore a služi za mjerenje intenziteta difraktiranog zračenja. Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na računalo koje daje difraktogram<sup>2</sup> (slika 3.6).



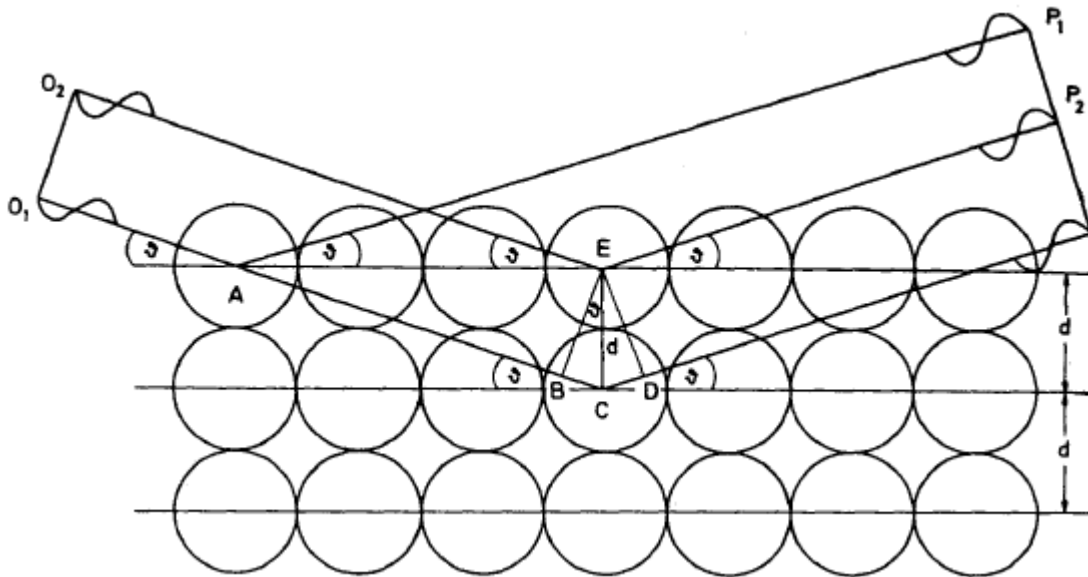
3.6 Difraktogram Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Položaji difrakcijskih maksimuma na difraktogramu ovise o geometriji kristalne ćelije a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma. Svaku tvar

<sup>2</sup> Grafička ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu

karakterizira svojstveni difraktogram pa na temelju toga određujemo nepoznate kristalične tvari.

Bitno je napomenuti da se kvalitativna rendgenska analiza zasniva na Braggovoj interpretaciji maksimuma na difraktogramu. Prema njemu, refleksija rendgenskog zračenja se odvija na ekvidistantnim plohama u kristalu. Shematski prikaz je dan na slici 3.7.



3.7 Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka

Da bi došlo do konstruktivne interferencije pomak u fazi  $x$  mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine  $\lambda$  ( $2x = BC + CD$ ,  $BC = CD = x$ ):

$$2x = n\lambda \quad (3.1)$$

Korištenjem trigonometrijskih funkcija, pomak u fazi možemo izraziti preko razmaka ekvidistantnih ploha,  $d$ , i difrakcijskog kuta  $\vartheta$ :

$$x = d \sin \vartheta \quad (3.2)$$

što ukupno daje Braggovu relaciju:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (3.3)$$

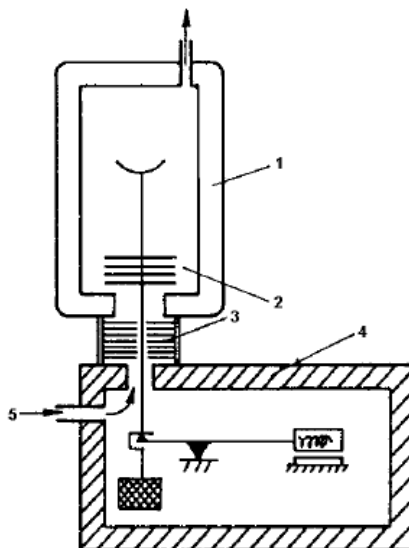
koja nam omogućuje određivanje međuplošnog razmaka ekvidistantnih ploha iz poznate valne duljine rendgenskog zračenja i izmjerenog difrakcijskog kuta pri kojem se javlja difrakcijski maksimum.

### 3.3 Toplinska analiza

Metode kojima se na osnovu ovisnosti o temperaturi određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari nazivaju se metodama toplinske analize. Najčešće korištene metode toplinske analize su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (DMTA). Ove metode se koriste za određivanje tališta, staklastog prijelaza, toplinskog kapaciteta, toplinske postojanosti materijala, njegove reaktivnosti, faznih dijagrama itd.

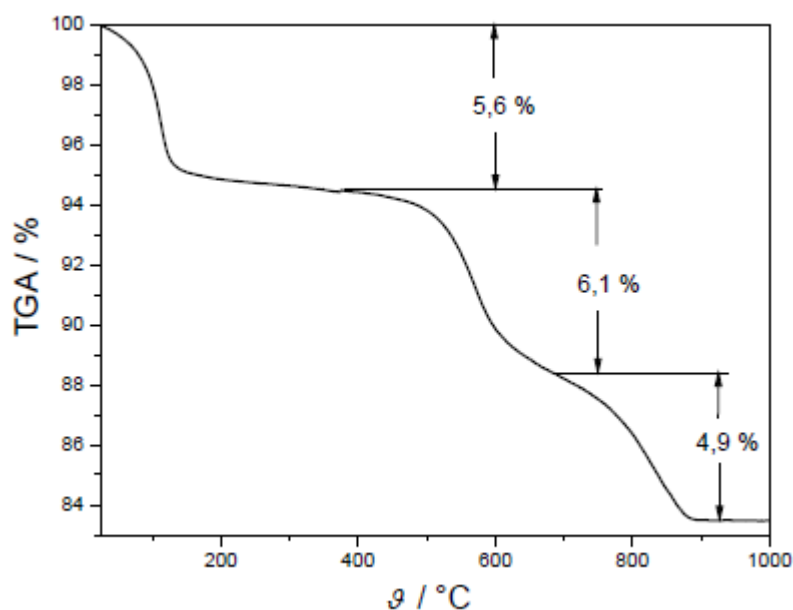
#### 3.3.1 Termogravimetrijska analiza

Ova metoda mjeri promjenu mase uzorka (gubitak mase raspadom uzorka, povećanje usljed oksidacije itd.). Mjerenje se vrši termovagom (slika 3.8) koja radi na principu kontroliranog zagrijavanja uzorka u zdjelici.



3.8 Shema termovage, (1) peć, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina

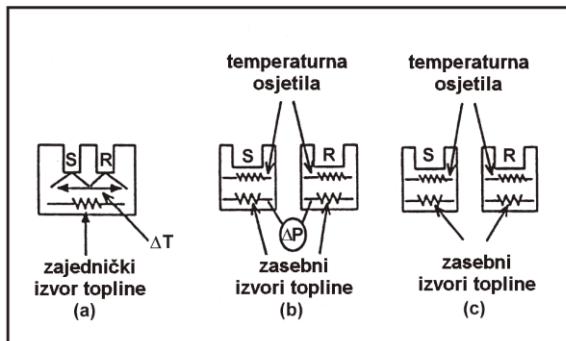
Ovakvi uređaji imaju veliku preciznost (osjetljivost od 0.1 mg ili manje) koja se održava zaštitom vage toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište. Nadalje moguće je regulirati i atmosferu u peći, tako da se reakcije mogu provoditi u inertnoj, reaktivnoj (npr. oksidativnoj) atmosferi ili pak vakuumu. Tipična krivulja gubitka mase dana je na slici 3.9.



3.9 TGA krivulja s tri stupnja guzbitka mase

### 3.3.2 DTA i DSC

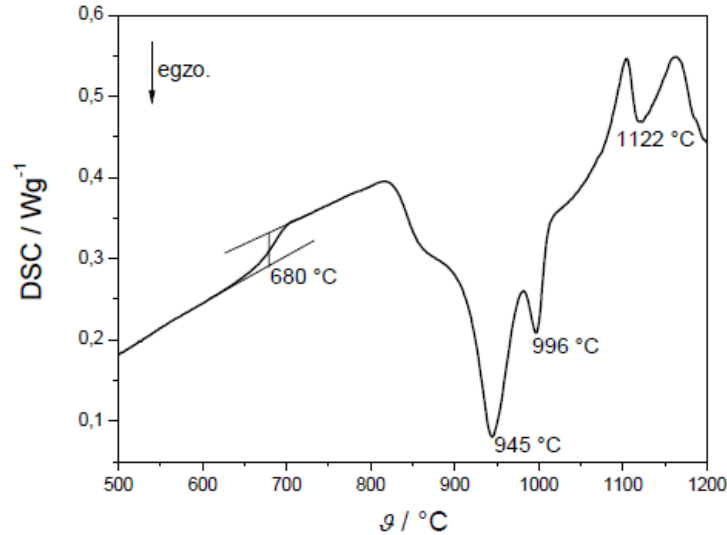
Ove metode su komparativne što znači da uzorak koji se ispituje porede s referentnim uzorkom. Bitno je napomenuti da referentni uzorak ne smije prolaziti kroz fazne promjene u mjernom temperaturnom području. DTA mjeri razliku temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka. DSC mjeri snagu,  $dH/dt$ , potrebnu da se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka svede na nulu. Prema principu rada ovakvi instrumenti se dijele na: DSC na principu toplinskog toka i DSC na principu kompenzacije snage. Kod prvih se mjeri toplinski tok između uzoraka zbog temperaturne razlike među njima, a kod drugih razlika snaga grijača koji održavaju uzorke na identičnim temperaturama.



3.10 Shema uređaja: (a) DTA, (b) DSC na principu kompenzacijske snage, (c) DSC na principu toplinskog toka; S – ispitni uzorak, R – referentni uzorak Error! Reference source not found.

Mogućnost rada s većim uzorcima, visoka osjetljivost i mogućnost rada na temperaturama iznad  $800^{\circ}\text{C}$  glavne su prednosti instrumenata koji rade na principu toplinskog toka a nedostatak je neupotrebljivost pri velikim brzinama grijanja. Prednosti instrumenata koji rade na principu kompenzacije snage jest da ne zahtijevaju kalibraciju jer se toplina može izravno odrediti iz električne energije dovedene referentnom ili ispitivanom uzorku te postoji mogućnost rada s velikim brzinama grijanja. Nedostatci ovakvih uređaja jesu nužnost uporabe osjetljive elektronike (zbog čega se ne mogu koristiti na temperaturama iznad  $800^{\circ}\text{C}$ ) te iznimna osjetljivost na promjene u okolišu.

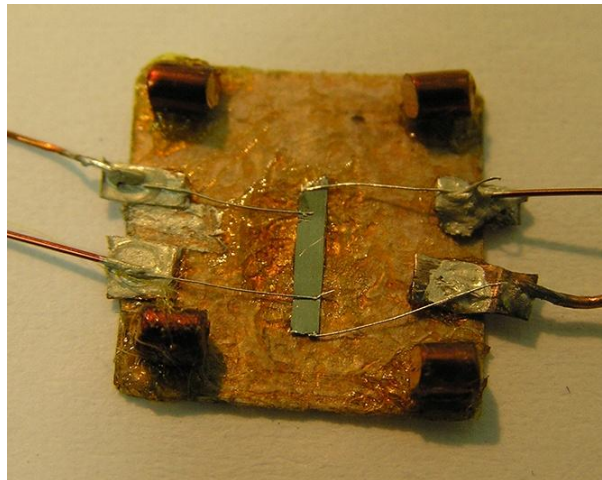
DTA i DSC metodom možemo odrediti fazne prijelaze ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. Kombiniranjem ovih metoda sa TGA možemo dobiti i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Za endotermne reakcije u uzorku DTA bilježi negativan otklon u signalu jer uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije zbog čega njegova temperatura pada u odnosu na referentni uzorak. DSC pak, bilježi pozitivan otklon jer se uzorku dovodi toplina da bi mu se temperatura održavala na jednakoj vrijednosti kao kod referentnog uzorka. Za egzotermne reakcije otkloni su suprotni. U grafičkom prikazu dogovorno prikazujemo egzotermne reakcije negativnim predznakom.



3.11 Primjer DSC krivulje sa tri egzotermna maksimuma

### 3.4 Mjerenje električne otpornosti

Metoda koju koristimo za mjerenje otpora je metoda četiri kontakta (slika 3.12).



3.12 Princip mjerenja metodom četiri kontakta

Na nepoznati otpor postavljaju se dva kontakta. Dva kontakta (vanjska) služe za dovod istosmjernje, konstantne struje poznate vrijednosti a unutarnji kontakti služe za mjerenje razlike potencijala. Kroz sklop teče struja  $I$  koja na otporu  $R$  stvara pad napona  $U$ . Poznavanjem vrijednosti struje i napona iz Ohmovog zakona lako dobivamo vrijednost nepoznatog otpora.

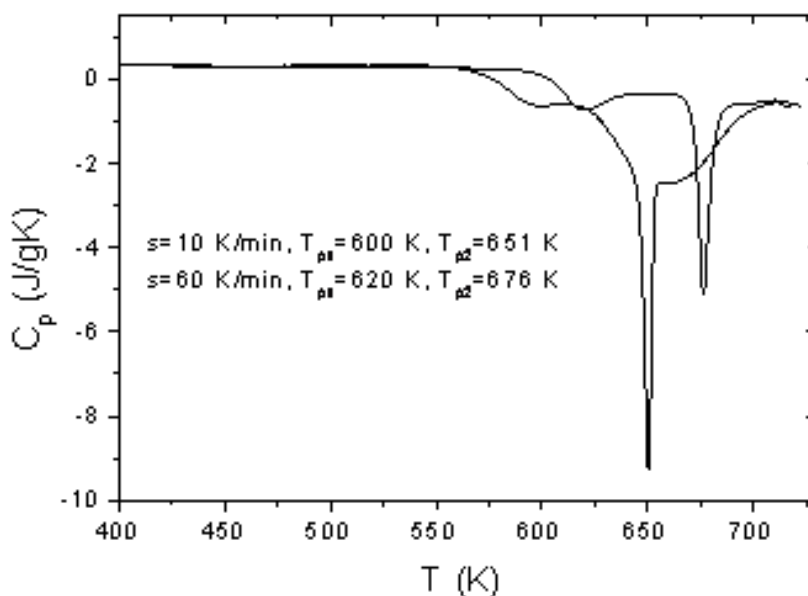
### 3.5

## 4 Rezultati mjerenja i obrada podataka

U ovom poglavlju razmatramo utjecaj termičkog opuštanja na uređenost kratkog doseg a u  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnim staklima putem diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, difrakcije x – zraka, električne otpornosti i temperature supravodljivog prijelaza  $T_c$ .

### 4.1 Analiza DSC postupka i promjene amorfne strukture

Vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta,  $c_p$ , dobivena iz DSC mjerenja  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnog stakla, u temperaturnom rasponu od 400 – 723 K brzinama grijanja od 60 K/min i 10 K/min prikazana su na slici 4.1.



4.1 Temperaturna ovisnost  $C_p$  za  $Zr_{80}Co_{20}$  metalno staklo u temperaturnom rasponu od 400 do 723 K pri brzinama grijanja  $s = 60$  K/min i  $s = 10$  K/min

Na slici 4.1 su vidljiva dva egzotermna vrha. Temperature kristalizacije vrhova  $T_{p1}$  i  $T_{p2}$  koje odgovaraju prvom, odnosno drugom maksimumu egzoterme, dobivene su brzinama grijanja od  $s = 10$  K/min i  $60$  K/min. Ovisnosti temperatura  $T_{p1}$  i  $T_{p2}$  o brzinama grijanja  $s$  se koriste za izračun aktivacijskih energija

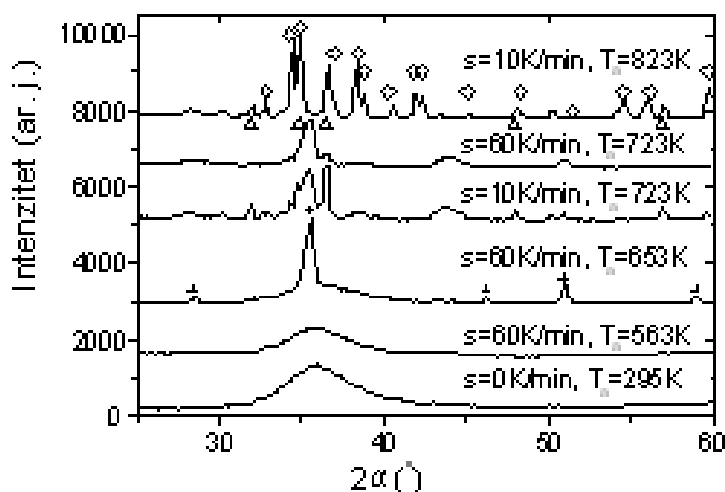


kristalizacije  $E_{a1}$  i  $E_{a2}$ . U tu svrhu koristi se metoda Kissingera prema kojoj je brzina grijanja  $s$  povezana s temperaturom kristalizacije putem relacije

$$s = AT_{p1,p2}^2 \exp\left[-\frac{E_{ai}}{k_B T_{p1,p2}}\right] \quad (4.1)$$

Gdje je  $A$  konstanta proporcionalnosti. Vrijednosti aktivacijskih energija su  $E_{a1} = (2.67 \pm 0.05) \text{ eV}$  i  $E_{a2} = (2.51 \pm 0.05) \text{ eV}$ .

Za detaljnije proučavanje kristalizacijskog procesa, uzorci  $\text{Zr}_{80}\text{Co}_{20}$  podvrgnuti su brzinama grijanja 60 i 10 K/min od 298 K do malo ispod prve egzoterme na 563 K i malo iznad prve egzoterme (653 i 723 K) nakon čega je grijanje zaustavljeno i uzorci brzo ohlađeni do 298 K. Intenzitet difrakcije x – zraka kao funkcija raspršnog kuta  $2\alpha$  dan je na slici 4.2.



**4.2 Intenzitet difrakcije x – zraka kao funkcija raspršnog kuta  $2\alpha$  za  $\text{Zr}_{80}\text{Co}_{20}$  metalnog stakla termalno opuštenog do  $T_a$  sa brzinom grijanja  $s$ : (+)  $\omega$ -Zr, ( $\Delta$ )  $\alpha$ -Zr i ( $\diamond$ )  $\text{Zr}_3\text{Co}$ .**  
Reference source not found.

Difrakcijska slika  $\text{Zr}_{80}\text{Co}_{20}$  metalnog stakla pokazuje širok maksimum smješten na  $2\alpha = 36.1^\circ$  sa širinom  $\Delta w = 5.4^\circ$  što se podudara s amorfnom fazom. Prema Scherreovoj formuli

$$D = 0.9\lambda / (\Delta w \cos \alpha) \quad (4.2)$$

Gdje  $D$  predstavlja veličinu kristalita a  $\lambda$  valnu duljinu x – zraka, za efektivnu veličinu nanokristala dobijamo  $D = 1.7 \text{ nm}$  što je uobičajeno za ovakve staklaste slitine.

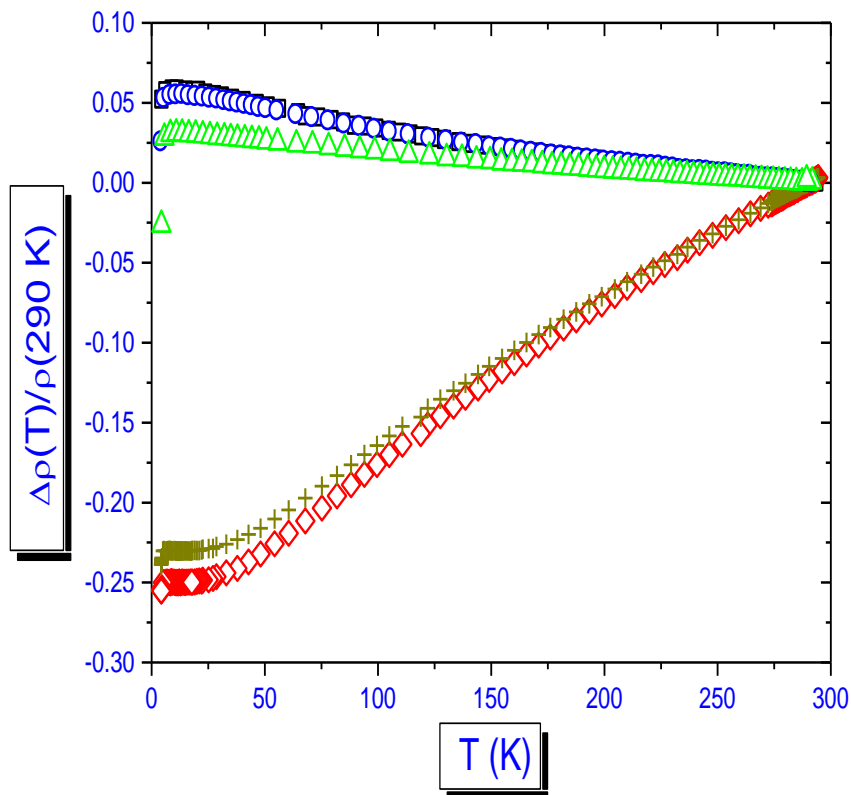
Iz slike 4.2 vidimo da ne postoji značajniji utjecaj termičkog opušanja  $\text{Zr}_{80}\text{Co}_{20}$  metalnog stakla do 563 K sa brzinama grijanja 60 i 10 K/min. Uzorci koji su bili podvrgnuti brzinama grijanja 60 i 10 K/min do temperatura 653 i 618 K pokazuju drugačiju strukturu svojim difraktogramima x – zraka (slika 4.2). Prvi vrh je oštrije i pomaknut prema manjem kutu raspršenja  $2\alpha$ . Maksimum mu je smješten u  $2\alpha = 35.5^\circ$  i ima širinu  $\Delta w = 0.8^\circ$  što prema Scherrerovoj realciji daje za efektivnu veličinu nanokristala  $D = 9.8 \text{ nm}$ . To nam ukazuje da je došlo do promjene u topološkoj strukturi. Položaj maksimuma vrha ( $2\alpha = 35.5^\circ$ ) odgovara  $\omega$ -Zr fazi.

Difrakcijska slika uzoraka koji su podvrgnuti grijanju od 60 i 10 K/min pokazuje veliki vrh sa maksimumom na  $2\alpha = 35.1^\circ$  i mali vrh na  $2\alpha = 36.1^\circ$ . Detaljnijim promatranjem da se mali vrh povećava smanjivanjem brzine grijanja. XRD uzoraka grijanih do 823 K se sastoje od dva oštra vrha kojima odgovara  $\alpha$ -Zr i  $\text{Zr}_3\text{Co}$  kristalna faza **Error! Reference source not found..**

Na temelju DSC i XRD eksperimentalnih podataka zaključujemo o fazama koje se pojavljuju tijekom tretmana  $\text{Zr}_{80}\text{Co}_{20}$  metalnog stakla do temperature 823 K. Prvo dolazi do razvoja  $\omega$ -Zr faze, koja koegzistira sa Co – obogaćenom nanokristalnom matricom, nakon čega se se  $\omega$ -Zr faza transformira u stabilniju  $\alpha$ -Zr i  $\text{Zr}_3\text{Co}$  kristalnu fazu.

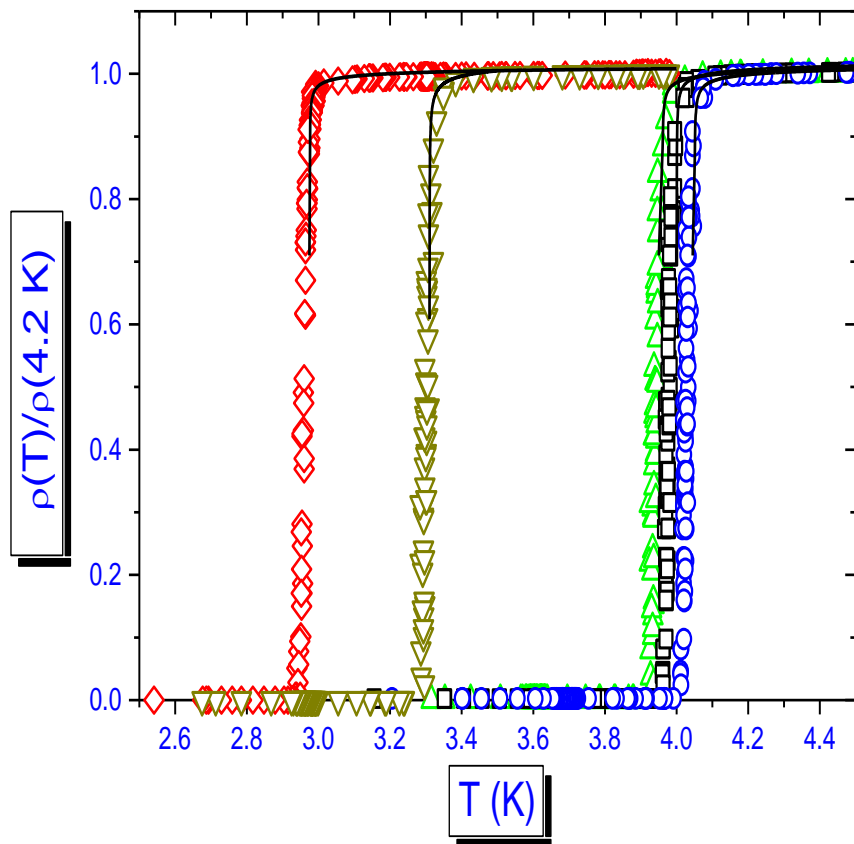
## 4.2 Električna otpornost

Na slici 4.3 je prikazana promjena električne otpornosti u odnosu na njenu vrijednost pri 290 K. Temperaturni koeficijent otpornosti (TCR) uzoraka termički opuštenih u rasponu temperatura 298 – 563 K je negativan. TCR postaje pozitivan za temperature veće od  $T_{p1}$  i raste kako se temperatura grijanja povećava.



4.3 Relativna promjena otpornosti  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnog stakla u odnosu na vrijednost na 290 K [neopušteno ([]), TR do 563 K TR sa  $s=60$  K/min (O), TR do 563 K sa  $s=10$  K/min ( $\Delta$ ), TR do 618 K sa  $s=10$  K/min (+), TR do 653 K sa  $s=60$  K/min ( $\diamond$ )]

Temperaturna ovisnost električne otpornosti u odnosu na njenu vrijednost pri 4.2 K  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnog stakla u blizini  $T_c$  prikazana je na slici 4.4.  $T_c$  se određuje kao sredinišnja točka u odnosu otpornosti i temperature prijelaza.



4.4 Ovisnost otpornosti o temperaturi  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnog stakla u odnosu na vrijednost na 4.2 K [neopušteno (□), TR do 563 K TR sa  $s=60$  K/min (○), TR do 563 K sa  $s=10$  K/min (△), TR do 618 K sa  $s=10$  K/min (▽), TR do 653 K sa  $s=60$  K/min) (◇)]

$T_c$  ozoraka koji su termalno opušteni do temperatura ispod prve egzoterme malo se mijenjaju sa smanjivanjem brzine grijanja.  $T_c$  termalno opuštenih  $Zr_{80}Co_{20}$  metalnih stakala koja su bili podloženi brzinama grijanja od 60 K/min do malo ispod prve egzoterme (slika 4.1) je viša nego u neopuštenih metalnih stakala, dok kod svih ostalih termički opuštenih uzoraka  $T_c$  se smanjuje smanjivanjem brzina grijanja i povećavanjem temperatura do kojih se griju.

$T_a$	$s$	$\rho(290K)$	$(1/\rho)\partial\rho/\partial T$	$T_c$	$\xi_0$
$\pm 1$		$\pm 5$	$\pm 0.1 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0.01$	$\pm 5$
K	K/min	$\mu\Omega cm$	1/K	K	$10^{-10}$
295	0	170	$-3.3 \cdot 10^{-4}$	3.98	42
563	60	168	$-3.3 \cdot 10^{-4}$	4.03	42
563	10	160	$-1.9 \cdot 10^{-4}$	3.95	43
618	10	132	$18.9 \cdot 10^{-4}$	3.30	52
653	60	115	$-20.9 \cdot 10^{-4}$	2.95	58

4.1 Tablica eksperimentalnih podataka

Promjena u uređenju kratkog doseg zbog grijanja iznad prve kristalizacijske egzoterme dovodi do razvoja  $\omega - Zr$  faze koja koegzistira sa Co – obogaćenom kristalnom matricom što je bitno za određivanje  $T_c$  termički opuštenih uzoraka podvrgnutih različitim brzinama grijanja. Njihova supravodljiva svojstva karakterizira nešto oštrij prijelaz u električnoj otpornosti u odnosu na nerelaksirane uzorke (tablica 4.1). To upućuje na zaključak da su termički opušteni uzorci homogeni na skali koja je manja od nulte temperaturne duljine koherencije  $\xi_0$ . Vrijednosti  $\xi_0$  određujemo podešavanjem/fitanjem eksperimentalnih podataka sa slike 4.4 prema jednadžbi (4.3). Rezultati fitanja prikazani su kao linije na slici 4.4. Promjena u vodljivosti u blizini  $T_c$  se sastoji od dva izraza: Aslamazov – Larkin izraza koji potječe od virtualnih Cooperovih parova stvorenih termalnim promjenama i Maki – Thomsonovog koji dolazi od međudjelovanja običnih vodljivih elektrona i superfluida.

$$\frac{\rho(T)}{\rho(4.2K)} = A - \frac{e^2 T_c^{1/2} \rho(4.2K)}{32 \xi_0 (T - T_c)} \times \left( 1 + \frac{4}{1 + (C/(T - T_c))^{1/2}} \right) \quad (4.3)$$

Gdje je  $A$  slobodni parametar,  $e^2 = 2.43 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ ,  $C = \pi \hbar / 8 k_B \tau_i$  i  $\tau_i = \alpha_i T^{-2}$  neelastično vrijeme raspršenja. Vrijednost dobivena iz fitanja  $\alpha_i = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{-10} s K^2$  se dobro slaže sa vrijednošću dobivenom mjerenjem električne otpornosti na višim temperaturama.