

11. НАНОМАТЕРИЈАЛИ

Постоји више различитих термина који се користе за монофазне или вишефазне поликристалне материјале са кристалним зрнима величине реда неколико или неколико десетина нанометара. То су: нанофазни материјали, ултраситнозрни материјали, ултрафине микроструктуре и најчешће коришћен појам наноматеријали¹. То су савремени материјали на које је први пут указао Глајтер (Н. Gleiter), 1981. године.

За добијање наноматеријала неопходна је посебна технологија којом се синтеза материјала остварује тако што се уграђује атомски слој по слој или по групама атома да би се добила одговарајућа, механичка, електрична или магнетна својства која се класичним, традиционалним техникама не би могла добити. То значи да се особине наноматеријала знатно разликују од особина кристалног или аморфног материјала истог хемијског састава. Те разлике, не само да се могу јасно запазити, већ су у појединим случајевима одређени физички параметри већи или мањи чак за неколико редова величине у односу на аналогно кристално или аморфно стање.

Материјал се, дакле, може сматрати "наноматеријалом" уколико његове релевантне димензије (или бар једна) морају бити испод 100 nm да би се својство тог материјала разликовало у односу на одговарајући кристални или аморфни материјал. Уочено је да су физичка својства поликристалног материјала мање-више иста, без обзира на величину кристалита, све док се геометријске димензије не смање на нанометарске величине, када физичка својства почињу драстично да се мењају.

Познато је да физичка својства материјала јако зависе од густине и координационог броја, односно броја најближих суседа, који утичу на јачину краткодметних међуатомских сила. То значи да је интеракција између најближих суседа један од кључних фактора који утиче на особине материјала. Један од карактеристичних примера ових тврдњи је случај угљеника који је у модификацији дијаманта најтврђи од свих материјала, крт и изолатор, а у модификацији графита јако мекан и електропроводан.

¹Префикс "нано" означава да се ради о структурним јединицама које су реда величине нанометра (10^{-9} m), по правилу мање од 100 nm.

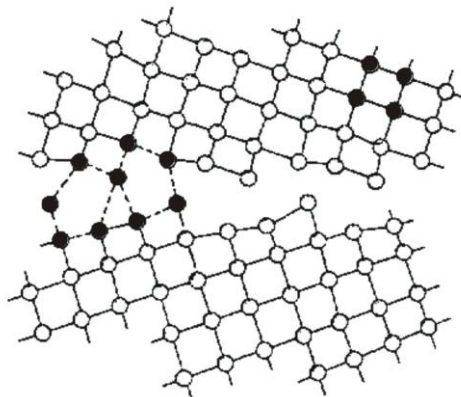
Треба нагласити да су графит и дијамант само најпознатије форме угљеника, а да постоје и друге алотропске модификације, међу којима су графен, фулерен, аморфни угљеник, угљеничне наноцеви итд.

11.1. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИЈАЛА

У погледу структуре биће разматрани нанокристални и наноаморфни материјали, као и наночестице и кластери.

11.1.1. Нанокристални и наноаморфни материјали

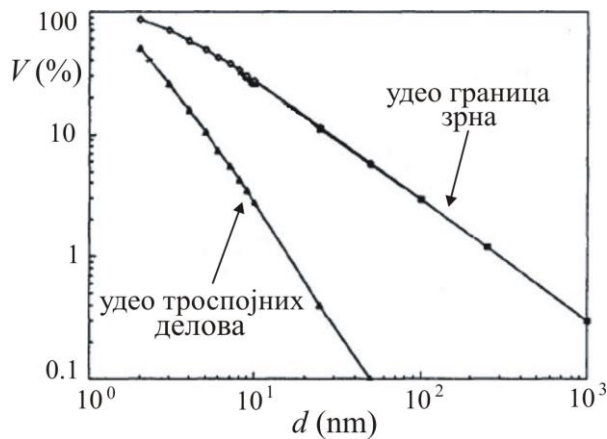
За нанокристалне и наноаморфне материјале може се користити заједнички назив наноматеријали или наноструктуре. У структури нанокристалног материјала можемо разликовати атоме у кристалној решетки зрна и атоме у границама зрна. Нанокристални материјали се одликују границама зрна које садрже јако велики удео атома у односу на укупан број атома у узорку. Наиме, како се величина зрна смањује, све већи број атома се налази у границама зрна. Шематски приказ области између два кристална зрна кубне структуре, који је направљен на основу HRTEM снимка никал оксида NiO, дат је на слици 11.1. (поједини атоми означени су пуним кружићима, како би се уочила разлика у слагању атома у решеткама кристалних зрна и у области границе зрна).



Слика 11.1. Шематски приказ границе зрна код никал оксида NiO.

У граници зрна густина и координациони број се знатно разликују у односу на кристалне решетке зрна. Густина материјала у граници износи око (75-90)% густине кристалне матрице, а структура се разликује и од кристалне и од аморфне. Често се каже да је структура граница зрна налик "разређеној" аморфној структури, односно да чини неко треће стање структуре материјала.

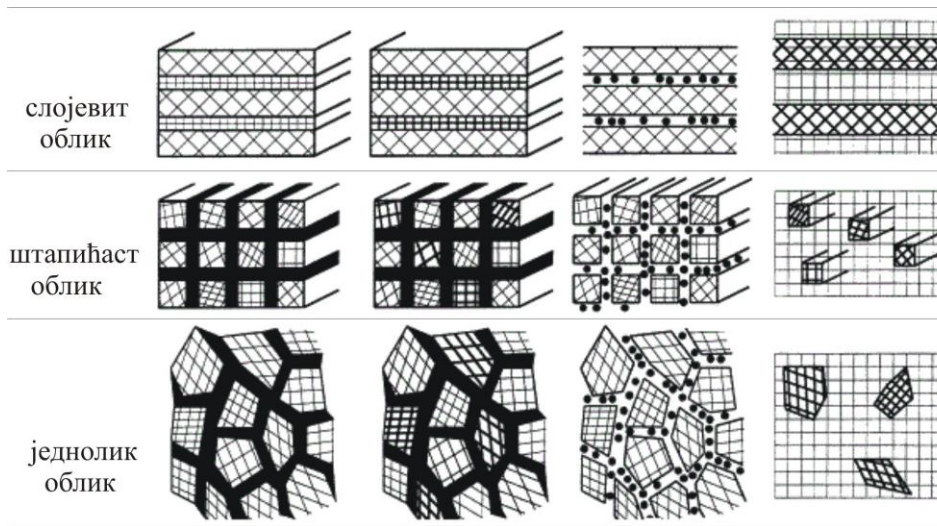
Промена запреминског удела $V(\%)$ граница зрна и троструких спојева (енг. triple-junctions) у зависности од величине зрна је приказана на слици 11.2. Под претпоставком да зрна имају облик сфере или коцке, запремински удео прелазних области, односно области између кристалних зрна може да се процени као $3D/d$ (D -просечна дебљина прелазних области и d -просечни пречник зрна). Ако се претпостави да су границе зрна широке 1 nm , онда на пример, за материјал са просечном величином кристалита од 5 nm , запремински удео прелазних области може износити 50% . Са повећањем величине зрна запремински удео се смањује и износи 30% за величину зрна 10 nm и око 3% за зрна величине 100 nm .



Слика 11.2. Утицај величине зрна на израчунату вредност запреминског удела прелазних међукристалних области за ширину границе зрна 1 nm .

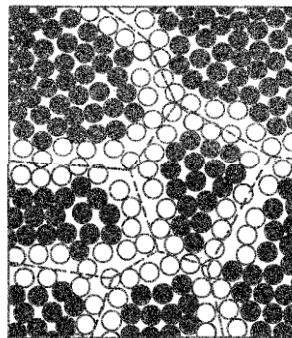
Глајтер је 2000. године предложио да се наноматеријали разврстају према облику, саставу и расподели нанокристалне компоненте у 12 група, као што је приказано на слици 11.3. За поделу су коришћена три основна облика кристалита, слојевит (приказан у првом реду), штапићаст (други ред), и једнолики (трећи ред) и четири врсте по хемијском саставу.

У првој колони кристалити и границе зрна имају исти хемијски састав, у другој колони кристалити су различитог хемијског састава, у трећој колони хемијски састав кристалита и граница се разликује, а у четвртој колони имамо нанокристалите различитих облика распршене у матрици различитог хемијског састава. Дакле, материјали у првој колони припадају монофазним нанокристалима, док материјали у осталим колонама спадају у вишефазне нанокристалне материјале.



Слика 11.3. Класификација наноматеријала по Глајтеру.

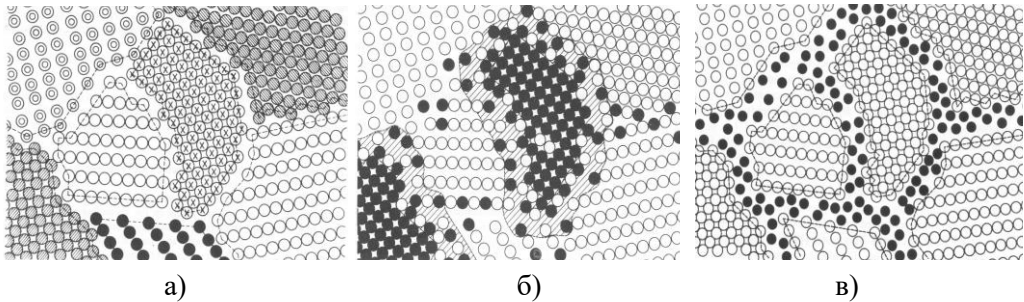
Материјал у трећем реду прве колоне, где су кристалисти и границе зрна истог хемијског састава, може бити и наноаморфни материјал. Шематски приказ таквог материјала дат је на слици 11.4. и може се претпоставити да је настао сједињавањем наночестица аморфног материјала. Унутрашња структура наночестица аморфног материјала различита је од распореда атома у границама. Границе су сличне границама код нанокристалних материјала, што значи да имају мању густину и другачију координацију најближих суседа. У границама, дакле, постоји аналогија између микроструктуре нанокристалног и наноаморфног материјала.



Слика 11.4. Структура монофазног наноаморфног материјала.

Ова претпоставка потврђена је мерењима Месбауеровом спектроскопијом (Mössbauer) на наноаморфном материјалу гвожђа, која су показала да постоји разлика у структури матрице и граница, као и да је структура у границама наноаморфног материјала идентична са структуром граница нанокристалног материјала.

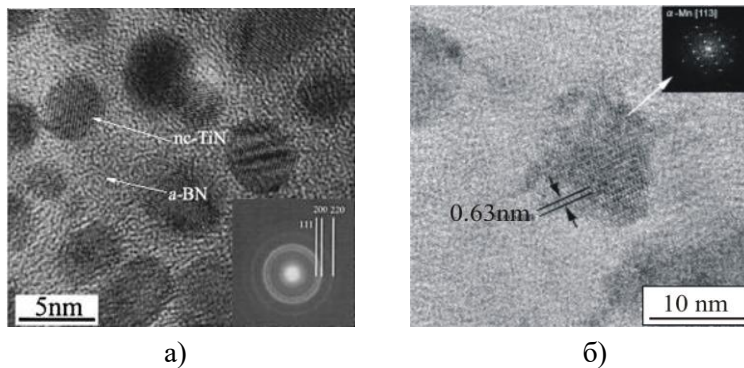
На слици 11.5. приказана је структура различитих вишефазних наноматеријала. На примеру вишефазног наноматеријала из друге колоне уочава се пет хемијски различитих нанокристалита, као и да кристалисти истог хемијског састава имају различиту кристалну оријентацију, што је карактеристично за поликристалне материјале (слика 11.5.а). Међутим, може се десити да у вишефазном наноматеријалу постоји мешање атома у границама, као што је приказано на слици 11.5.б), где су атоми различитих елемената означени пуним и празним кружићима.



Слика 11.5. Структура: а) вишефазног наноматеријала, б) вишефазног наноматеријала са мешањем атома у границама, в) вишефазног нанокристалног материјала у коме се хемијски састав кристалита и граница разликује.

Пример вишефазног нанокристалног материјала из треће колоне са границама чији се хемијски састав разликује од састава самих кристалита приказан је на слици 11.5.в). Уочава се вишеслојна неуређена граница потпуно другачијег хемијског састава у односу на матрицу, каква се добија, нпр. допирањем нанокристалног волфрама галијумом.

У четвртој колони (слика 11.3.) налазе се материјали са нанокристалитима распршеним у матрици различитог хемијског састава, која може бити кристална или аморфна. Примери оваквих материјала дати су на слици 11.6.



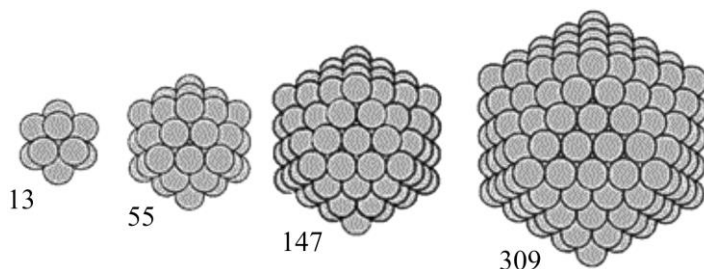
Слика 11.6. HRTEM снимак: а) нанокристалита TiN у аморфној матрици BN, б) нанокристалита у аморфној матрици $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$.

На слици 11.6.а) је приказан HRTEM снимак нанокристала титанијум нитрида величине (4–5) nm у аморфној матрици бор нитрида, док је на слици 11.6.б) дат снимак аморфне матрице $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ у којој се у процесу грејања појављују нанокристали величине око 10 nm, другачијег хемијског састава. Растојање између кристалних равни износи 0.63 nm, а дифракциона слика у горњем десном углу јасно показује да је наночестица један кристалит. Показало се да се консолидацијом нанокристалита постиже много боља кохезија између појединих кристалних зрна него у случају консолидације микрокристала.

11.1.2. Наночестице и нанокластери

Индивидуални самостални кристалит називамо честицом (енг. particle), а ако је димензија кристалита мања од 100 nm, наночестицом (енг. nanoparticle). Наночестица садржи до 10^8 атома или молекула и смањивањем димензија престаје бити наночестица оног тренутка када јој је кристална структура различита од структуре масивног узорка. У том случају се ради о нанокластеру или једноставно кластеру.

Да би се ови појмови боље разумели може се узети почетни атом и око њега слагати структура у облику слојева, односно љуски, али тако да се слагање врши најгушће могуће, као што је у површински центрираној кубној или хексагонално компактно пакованој структури са 12 најближих суседа. Прва љуска око централног атома ће имати 12 атома, односно кластер ће садржати 13 атома, друга љуска ће имати 42 атома, а кластер укупно 55 атома итд. (слика 11.7.). Слагање може да се настави до врло великог броја атома, али скуп од рецимо 10^8 атома се сигурно не може назвати кластером.



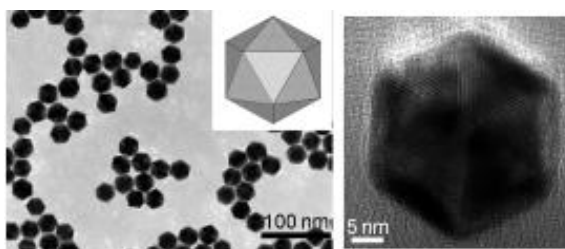
Слика 11.7. Формирање кластера.

Број атома у n -тој љусци може се израчунати према релацији $10n^2 + 2$. Укупан броја атома кластера после попуњавања одређених љуски, проценат атома који се налазе на површини кластера, као и пречник кластера дати су у Табели 11.1.

Табела 11.1. Укупан броја атома кластера, проценат површинских атома и пречник кластера.

број љуски	укупан број атома	површински атоми (%)	пречник (10^{-10} m)
1	(1+12) = 13	92	1.1
2	(+42) = 55	76	1.6
3	147	63	2.2
4	309	52	2.7
5	561	45	3.3
6	923	39	
7	1415	35	

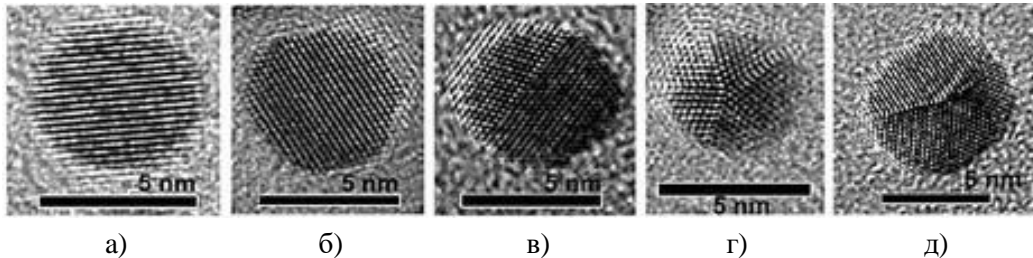
Слагање кластера се може јавити у две модификације, а то су у случају 55 атома додекаедарска или икосаедарска која је стабилнија. Икосаедарска модификација се добија, на пример, кондензацијом или очвршћавањем из гасне фазе. На слици 11.8. приказан је ТЕМ снимак икосаедарских наночестице паладијума Pd.



Слика 11.8. Икосаедарска модификација нанокластера.

На примеру злата може се показати да кластери могу имати различиту структуру у односу на наночестице. Наиме, кластери величине (3–5) nm имају икосаедарску структуру уместо уобичајене површински центриране кубне коју има злато. Структурно гледано, може се закључити да је граница између наночестица и нанокластера она величина кластера за коју можемо добро дефинисати кристалну средину (на пример видети мрежне равни под електронским микроскопом), што бисмо онда звали наночестица или индивидуални нанокристалит. То би могле бити величине кристалита веће од 2 nm и на пример, код алуминијума са ивицама 2 nm, такав нанокристал би имао око 100 атома. Скупови атома мањи од 1 nm би спадали у групу кластера.

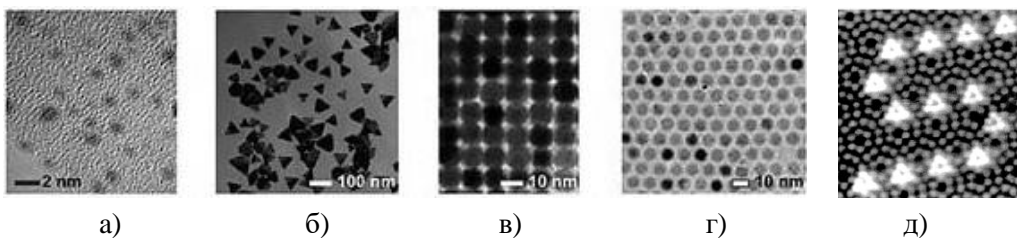
Примери наночестица злата Au и сребра Ag величине око 5 nm приказани су на слици 11.9. Може се уочити да кристална наночестица може бити само један кристалит (слика 11.9.а-в), а може да садржи и више кристалита (слика 11.9.г) и д).



Слика 11.9. HRTEM снимак наночестица атома злата и сребра.

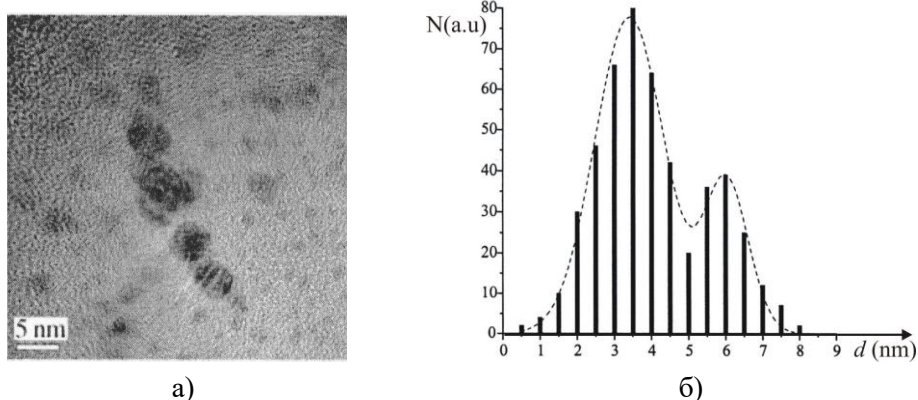
Са становишта физике може се рећи да скупови атома чија су физичка својства различита од макроскопских узорака, али се могу са њима упоређивати, јесу наноматеријали, док мали скупови који имају својства која се не могу упоређивати са масивним узорцима представљају нанокластере. На пример, нанокластери галијума Ga и антимиона Sb имају много више температуре топљења него масивни узорци, што указује на то да су међуатомске везе у нанокластерима другачије него у масивним узорцима.

На слици 11.10.а) приказани су нанокластери атома злата Au величине 1 nm, док су на слици 11.10.б) приказане наночестице сребра Ag облика призме са ивицама дужине 90 nm. Наночестице се могу слагати и у тзв. суперрешетке, што је приказано на сликама 11.10.в) и г), где су дати снимци квадратне суперрешетке наночестица сребра величине 10 nm и хексагоналне суперрешетке наночестица злата величине 6 nm, респективно. На слици 11.10.д) могу се уочити идентични нанокластери атома индијума In у облику троугла са по 6 атома, депонованих на површину силицијума тако да чине слово S.



Слика 11.10. а) Нанокластери атома Au, б) наночестице атома Ag, в) кубна суперрешетка наночестица Ag, г) хексагонална суперрешетка наночестица Au, д) нанокластери атома индијума In депоновани на површини силицијума.

Композитни наноматеријали су изузетно технолошки занимљиви материјали због својих специфичних особина и могућности нових примена. Металне наночестице (Au, Ag, Cu) уграђене у диелектричну матрицу, на пример у силикатно стакло, показују веома интересантне особине услед специфичне оптичке апсорпције што би могло да се искористи за њихову примену у фотоничким уређајима. На слици 11.11.а) приказан је HRTEM снимак наночестица сребра Ag убачених методом јонске имплантације у силикатно стакло, док је расподела имплантираних честица по величини дата на слици 11.11.б). Може се уочити да су честице груписане око две средње димензије 3.5 nm и 6 nm, као и да има знатно више мањих честица него већих.



Слика 11.11. а) HRTEM снимак наночестица Ag имплантираних у силикатно стакло, б) расподела имплантираних честица по величини.

Данашња технологија омогућава производњу наночестица различитих материјала. Производе се: наночестице Pd_2Sn димензија око 20 nm, наночестице CdS димензија (200 – 450) nm; наночестице Ag и Au димензија (10 – 30) nm, као и нанокластери алуминијума Al са 45 до 47 атома.

Наночестичне суперрешетке

Већ је речено да се наночестице могу уредити у правилне структуре, тзв. суперрешетке. Структура наночестичне суперрешетке се може дефинисати као правилно кристално уређење у коме свака индивидуална наночестична компонента садржи од неколико стотина до десет хиљада атома.

Основни принцип добијања бинарне наночестичне суперрешетке (енг. binary nanoparticle superlattice-BNSL) се састоји у потапању подлоге у колоидни раствор (нпр. толуен-хлороформ) у који се умешају претходно припремљене наночестице. Запремински удео наночестица у раствору не сме бити мањи од 55%. Током испаравања раствора на ниским

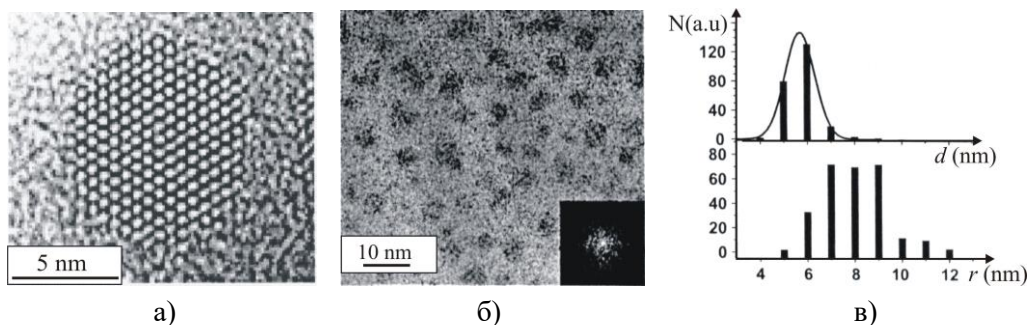
температурама од око $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и притиску од 3.2 kPa , формира се распоред наночестица у облику који је налик суперструктурама. Димензије BNSL за сада добијених материјала износе до $1\text{ }\mu\text{m}$. Занимљиво је да се поједине наночестичне компоненте понашају као чворови кристалне решетке. Појављују се мотиви изоструктурни са NaCl , AlB_2 и сл.

Како се међусобно могу комбиновати различити материјали: полупроводници, метали, магнетни материјали, фeroелектрични, диелектрични, итд., очекује се да би BNSL материјали могли да се користе за магнетне меморије, соларне ћелије и термоелектричне уређаје.

11.1.3. Квантне тачке

Истраживања наночестица и нанокластера, као и метода њиховог добијања су све актуелнија због потенцијално применљивих особина. Посебно интересовање изазивају тзв. квантне тачке (енг. quantum dot). На слици 11.12.а) дат је ТЕМ снимак једне квантне тачке олово телурида PbTe , депоноване на подлогу силицијум диоксида SiO_2 методом пулсне ласерске депозиције (енг. pulsed laser deposition-PLD). ТЕМ снимак више квантних тачака депонованих PLD техником на угљеникову подлогу приказан је на слици 11.12.б), док је њихова расподела по величини, као и расподела међусобних удаљености квантних тачака дата на слици 11.12.в).

Квантне тачке, структурно посматрано, представљају кристалне наночестице или нанокластере, типичне величине $(2-10)\text{ nm}$ са око 50 атома и више, уграђене у кристалну или аморфну матрицу неког другог материјала. Посебно је интересантно понашање квантних тачака израђених од полупроводничких материјала.

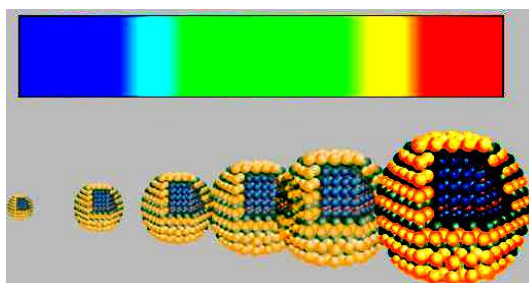


Слика 11.12. а) ТЕМ снимак квантне тачке PbTe , депоноване на подлогу SiO_2 , б) ТЕМ снимак више квантних тачака депонованих на угљеникову подлогу, в) расподела квантних тачака по величини и расподела међусобних удаљености квантних тачака.

Класични полупроводници се одликују добро дефинисаним енергетским процепом, односно одређеном минималном енергијом потребном за побуђивање електрона из валентне у проводну зону. Настала шупљина у валентној зони и побуђени електрон, представљају екситон, а просечни међусобни размак шупљине и побуђеног електрона, односно тзв. Боров екситонски радијус је различит за различите материјале. Енергетски нивои електрона у класичним полупроводницима су јако блиски да се практично могу сматрати континуираним. Приликом враћања електрона у валентну зону, најчешће са дна проводне зоне на врх валентне, полупроводници емитују релативно фиксне фреквенције, које зависе од ширине забрањене зоне.

Када се ради о нанокристалу од полупроводничког материјала у матрици другачијег параметра решетке и када је димензија полупроводничког нанокристалита довољно мала и приближна екситонском радијусу, енергетски нивои се више не могу сматрати континуираним већ дискретним. Ова појава се назива квантно ограничење или квантно конфинирање (енг. quantum confinement), а полупроводнички кристалит се назива квантна тачка. Услед дискретних нивоа у квантној тачки, додавање или одузимање неколико атома мења ширину забрањене зоне. Ширина забрањене зоне је, у принципу, увек већа код квантне тачке него код масивног узорка, услед чега се емитовано зрачење квантне тачке помера према мањим таласним дужинама, тзв. плави помак (енг. blue shifted).

То значи да се променом димензија квантне тачке може прецизно контролисати таласна дужина емитованог зрачења, односно може се произвести полупроводнички материјал који зрачи жељену боју. На слици 11.13. показано је на који начин се са променом величине, односно броја атома квантне тачке мења боја емитованог зрачења. Може се уочити да што је квантна тачка већа зрачење ће се померати ка већим таласним дужинама, односно ка црвеној боји и обрнуто, што је мања квантна тачка више долази до изражаја плави помак.



Слика 11.13. Промена боје емитованог зрачења у зависности од величине квантне тачке.

Група истраживача са Универзитета у Илиноису (Urbana, Illinois, USA) је успела да направи полупроводнички материјал који садржи квантне тачке димензија $(2 - 10) \text{ nm}$, које када се озраче ултраљубичастом светлошћу флуоресцирају у подручју видљиве светлости. У последње време поједини научници сматрају да би и облик квантне тачке могао утицати на боју емитованог зрачења, али то још увек није експериментално потврђено.

11.2. ДОБИЈАЊЕ НАНОМАТЕРИЈАЛА

Методе за добијање наноматеријала могу се поделити у две групе. У првој су методе засноване на производњи наноматеријала "атом по атом" или "слој по слој" (енг. bottom-up approach), где спадају:

- кондензација инертним гасом (inert gas condensation-IGC),
- електродепозиција (electro-deposition-ED) и
- магнетронско распрашивање (magnetron sputtering)

У другу групу спадају методе засноване на ломљењу микроструктуре у наноструктуру (енг. top-down approach) и то су:

- механичко мљење/легирање (mechanical milling/alloying-MM/MA),
- кристализација из аморфне фазе,
- интензивна пластична деформација масивних узорака (severe plastic deformation-SPD) и
- посебне хемијске методе (на пример sol-gel).

Прве и уједно највише коришћене методе су: кондензација инертним гасом и механичко мљење/легирање. Код сваке од ових метода могу се уочити одређени недостаци. Узорци добијени IGC методом су порозни и количине су прилично мале у поређењу са високом ценом уређаја, док узорци произведени MM/MA методом садрже приличне количине нечистоћа услед хабања куглица и посуда за мљење. Иако се ове методе најчешће користе за припрему узорака за научна истраживања, због поменутих недостатака све се више тежи проналажењу нових метода за добијање узорака које не би укључивале наведене недостатке.

У последње време пажња је усмерена на методу електродепозиције ED и методу интензивне пластичне деформације SPD. Основна предност SPD методе је добијање релативно великих и неконтаминираних узорака, док је главни недостатак ове методе врло нехомогена расподела величине кристалита. Наиме, овом методом се добијају узорци са величином

кристалита од (100 – 1000) nm у једном истом узорку. Због овакве расподеле величине кристалита и немогућности добијања кристалита величине испод 100 nm, као и високе цене уређаја, SPD метода за сада нема ширу научну употребу. ММ/МА метода је и даље остала најзначајнија метода за добијање наноматеријала.

11.3. ОСОБИНЕ НАНОМАТЕРИЈАЛА

Објашњење разлике многих физичких својстава наночестица и нанокластера у поређењу са масивним узорцима истог материјала је чињеница да наночестице и нанокластери имају уочљиво већи број површинских атома у односу на целу запремину. Уколико претпоставимо да је N број атома кластера, који има запремину V и полупречник R , као и да запремина која припада сваком поједином атому полупречника a износи V_0 , онда ће укупна запремина кластера износити:

$$V \approx \frac{4\pi}{3} R^3 = V_0 N \quad (11.1)$$

где је $V_0 = \frac{4\pi}{3} a^3$, а веза између полупречника кластера и полупречника атома биће дата изразом:

$$R = a N^{1/3} \quad (11.2)$$

Како је за већину кластера $a \approx 0.1 \text{ nm}$, за кластер који има око 10^3 атома добија се да његов полупречник износи $R \approx 1 \text{ nm}$. Још једна важна величина је површина кластера S . Ако са S_0 означимо површину која припада једном атому на површини кластера и ако је број таквих атома на површини N_S , онда је површина кластера одређена изразом:

$$S \approx S_0 N_S = 4\pi a^2 N_S \quad (11.3)$$

како је:

$$S \approx 4\pi R^2 = 4\pi a^2 N^{2/3} \quad (11.4)$$

добија се:

$$\frac{N_S}{N} = \frac{S V_0}{S_0 V} = \frac{3 V_0}{R S_0} = \frac{a}{R} = \frac{1}{N^{1/3}} \quad (11.5)$$

Из задње једначине се може закључити да удео површинских атома у укупном броју атома кластера брзо расте са смањењем величине кластера. Сматра се да утицај површине постаје доминантан за кластере чија је величина испод 100 nm .

11.3.1. Механичке особине наноматеријала

Основне механичке величине које карактеришу поједини материјал су Јангов модул, напон течења, тврдоћа, отпорност на хабање (енг. wear resistance), суперпластично обликовање (енг. superplastic formability) и отпорност на кривање (енг. fracture strenght).

Механичке особине нанокристалних материјала

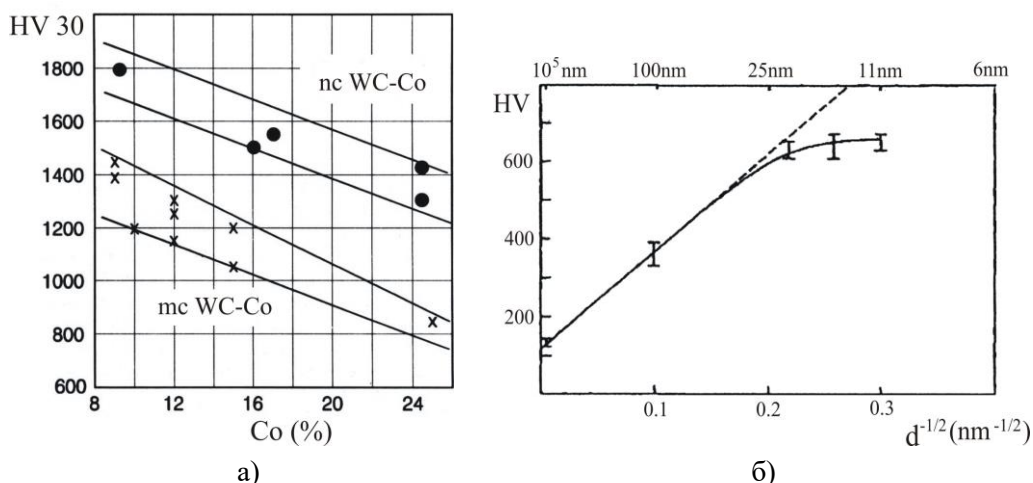
Поређење механичких особина нанокристалних материјала са грубозрним материјалима показује уочљиве разлике. Хол-Печова релација, која показује да чврстоћа и тврдоћа материјала расту са смањењем кристалита, све до производње нанокристала могла је да се тестира само на материјалима чија величина зрна није мања од 500 nm . Пошто је та релација заснована на механизму гомилања дислокација (енг. pile up) на границама кристалита, подразумевало се да би она морала важити до величине зрна од 30 nm . Наиме, за мања зрна механизам гомилања дислокација се више не опажа и границе кристалита би требало да утичу на вредности чврстоће и тврдоће материјала. Производња наноматеријала омогућила је тестирање важења ове релације до нанометарских димензија.

На слици 11.14.а) дат је график зависности Викерсове тврдоће (HV 30) легура WC-Co у зависности од процентуалне заступљености кобалта Co за грубозрности²-тс (тачке x на графику) и нанокристални-пс узорак исте легуре (тачке • на графику). Уочљиве су веће вредности тврдоће код нанокристалног узорка за све задате процентуалне заступљености кобалта.

Тврдоћа за нанокристални (пс) никал у зависности од величине кристалних зрна приказана је на слици 11.14.б). Може се уочити одступање од очекиване линеарности како се величина кристалита смањује испод 30 nm . Одступање постаје све израженије како се величине

²У литератури је најчешће усвојена следећа терминологија: нанокристални материјали (пс) са просечном величином кристалита испод 100nm; ултрафини кристални материјали (уфс) са просечном величином кристалита између 100nm и 1 μ m; и микрокристални (тс) или грубозрности материјали са просечном величином кристалита већом од 1 μ m. Често се производе материјали мешаног типа, нпр. пс/уфс, где је величина кристалита у интервалу од (50-150) nm.

кристалита приближавају димензијама од око 5 nm . У литератури се ово одступање најчешће назива "breakdown of Hall-Petch scaling".



Слика 11.14. Тврдоћа: а) грубозрнастог-мс и нанокристалног-нс узорка легуре WC-Co у зависности од процентуалне заступљености Co, б) нанокристалног-нс никла у зависности од величине кристалита.

Показало се да код неких наноматеријала линеарност постоји све до око 8 nm . За сада не постоји адекватно објашњење за такво понашање тих материјала јер "pile up" механизам не би смео да важи испод 30 nm . Тврдње појединих аутора да је механизам гомилања дислокација у границама зрна оперативан до око 8 nm , нису прихваћене, јер испод 20 nm практично нема дислокација у кристалитима. У новије време појављују се објашњења одступања од линеарности заснована на претпоставкама да испод 10 nm механичка својства наноматеријала почињу да се приближавају својствима аморфних легура.

Када се ради о пластичним особинама микрокристалних материјала њихова тзв. суперпластичност се објашњава међусобно кооперативним клизањем зрна, где је процес клизања дуж граница зрна од примарне важности. Теоријска разматрања су предвиђала да би се смањивањем величине кристалита на нанометарске димензије могле побољшати суперпластичне особине. Међутим, експериментално је утврђен сасвим супротан ефекат, да се суперпластичност смањује са смањењем кристалита. Очигледно је да су код кристалита нанометарских димензија вероватноћа клизања дуж граница, као и процес акомодације другачији у односу на микрокристалне материјале.

Механичке особине наноаморфних материјала

Претходна разматрања односила су се на нанокристалне материјале. Када се ради о аморфним материјалима, вишегодишњим испитивањима установљено је да аморфни материјали имају већу границу еластичности у односу на грубозрнасте кристалне материјале или чак и у односу на нанокристалне истог састава. Они такође, показују и много већу тврдоћу у односу на одговарајуће поликристалне материјале.

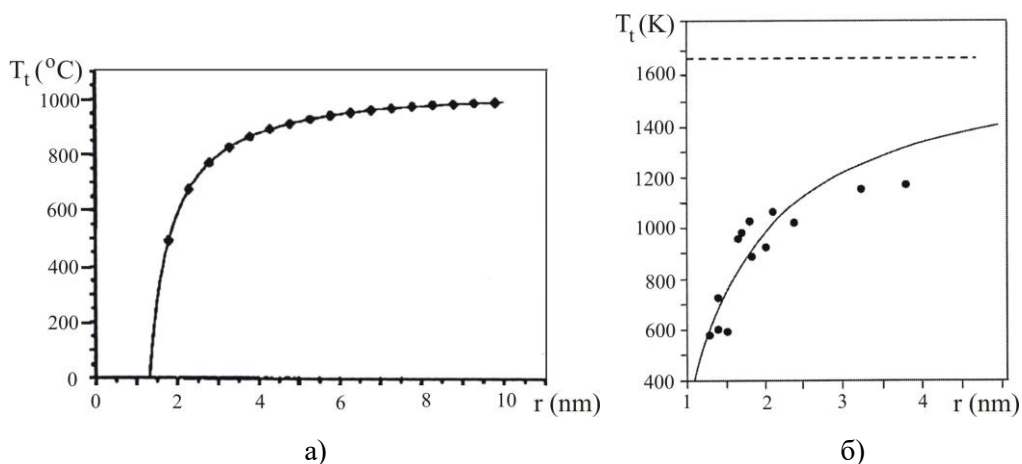
У општем случају, аморфни материјали су врло крти што је неповољно за њихову примену. Међутим, тај проблем је успешно решен када се уочило да у почетним стадијумима кристализације обично долази до излучивања неке фазе у облику мање-више хомогено распоређених нанокристала. Материјали тада осим веће вредности границе еластичности, постају и пластичнији. То се може показати на примеру аморфне легуре Al-Ni-Y (уместо итријума Y користи се и лантан La или церијум Ce), која има вредности границе еластичности око 1000 МПа. Када током кристализације почну да се појављују нанокристали чврстог растопа α -Al, долази до повећања границе еластичности и материјал постаје пластичнији.

Појава и производња масивних металних стакала (енг. bulk metallic glass-BMG) утицала је на повећање интереса за проучавање механичких особина аморфних легура. Метална стакла се одликују великом вредношћу напона попуштања, а на почетку деформације уочавају се контуре смицања (енг. shear bands) које се шире у узорку привидно без отпора. За овакву појаву нема адекватног објашњења јер се у аморфним материјалима не могу дефинисати ни дислокације ни границе зрна, што значи да се не би могле појављивати ни контуре смицања. Међутим, како ипак долази до пластичне деформације, мора доћи и до померања атома за време деформације, па се покушало са проналажењем одговарајућих модела који би могли описати ову појаву.

Најчешће се користе следећа два модела у недостатку других који би на адекватнији начин описали дату појаву. Први модел је заснован на некој врсти колективног помераја групе или кластера атома (од неколико до 100 атома). Таква група атома названа је трансформациона зона смицања (енг. shear transformation zone-STZ). Трансформациона зона смицања не представља структурни дефект у аморфном материјалу, већ ју је боље дефинисати као неку прелазну групу атома која се у неком тренутку помери, јер у следећем тренутку то може бити нека друга група са различитим бројем атома на том месту која се помера. Други модел је модел слободне запремине (енг. free volume model), где празна места не треба поистоветити са празнинама у кристалној структури.

11.3.2. Топлотне особине наноматеријала

Топлотне особине наноматеријала се, такође, битно разликују у односу на одговарајуће масивне узорке. То је посебно изражено код **температуре топљења** нанокристала. Уочено је да температура топљења јако зависи од величине наночестица без обзира на то да ли се ради, о металима или полупроводницима. На основу великог броја резултата истраживања зависности температуре топљења од величине наночестица за честице приближно сферног облика, показало се да температура топљења нагло опада чим честице достигну критични пречник. Вредност критичног пречника је обично мања од 50 nm за уобичајене инжењерске метале. Зависност температуре топљења од радијуса наночестица за злато Au и кадмијум сулфид CdS приказана је на сликама 11.15.а) и б), респективно³.



Слика 11.15. Тачка топљења у зависности од радијуса наночестица за:
а) злато Au, б) кадмијум сулфид CdS.

Може се запазити нагли пад температуре топљења код злата када се величина наночестица смањи испод вредности од око (3–5) nm. Слично понашање уочава се и код кадмијум сулфида (испрекидана линија се односи на тачку топљења за крупнозрнасти узорак материјала).

Осим величине наночестица на тачку топљења утиче и њихов облик. Наиме, ивице и одступања од савршеног облика сфере доводе до промене типичне криве зависности тачке топљења од величине честица. Промена облика утиче на број површинских атома у односу на целу запремину, што доводи до промене кохезионе енергије и топлотних особина

³A.K.Chawla, R. Chandra, Synthesis and structural characterization of nanostructured copper, J. Nanoparticles Research 11 (2009) 297-302.

наноматеријала. Теоријски предвиђена тачка топљења наночестица у зависности од њихове величине и облика може се одредити следећом једначином:

$$T_M(d) = T_{MB} \left(1 - \frac{c}{z d}\right) \quad (11.6)$$

где је $T_M(d)$ -тачка топљења наночестица, T_{MB} -тачка топљења масивног узорка, c -константа материјала, z -параметар облика честице и d -пречник честице. Параметар облика износи 1 за сферу и 3/2 за веома дугачке жице, што указује да је опадање тачке топљења мање код наножица у односу на наночестице.

Топлотна проводност наноматеријала има велики значај за конкретне примене. Слаба проводност је потребна, на пример, за турбомлазне моторе, а велика за уређаје где је потребно брзо одвођење топлоте. На собној температури, доминантни преносиоци топлоте су фонони, тако да се смањивањем величине кристалита може утицати на топлотну проводност.

Типичне вредности топлотне проводности челика, у зависности од врсте, износе од (15 – 65) W/(Km), док код чистих метала износе до 428 W/(Km), колика је вредност топлотне проводности сребра. Метална стакла, услед непостојања дугодометне уређености кристалне решетке имају мањи средњи слободни пут фонона, услед чега се топлотна проводност смањује.

Топлотна проводност материјала може се променити применом наночестица и наножица. У наножицама долази до расејања фонона већих таласних дужина на границама жице, док се код наночестица, на границама кристалита расејавају фонони средњих и већих таласних дужина. Проводност наножица зависи од њихових димензија, а наноцевчице угљеника (једнослојне и вишеслојне), показују екстремно повећање топлотне проводности. Сматра се да се тако велика топлотна проводност постиже услед веће брзине фонона на рубовима цевчица услед њихове посебне структуре.

11.3.3. Електричне особине наноматеријала

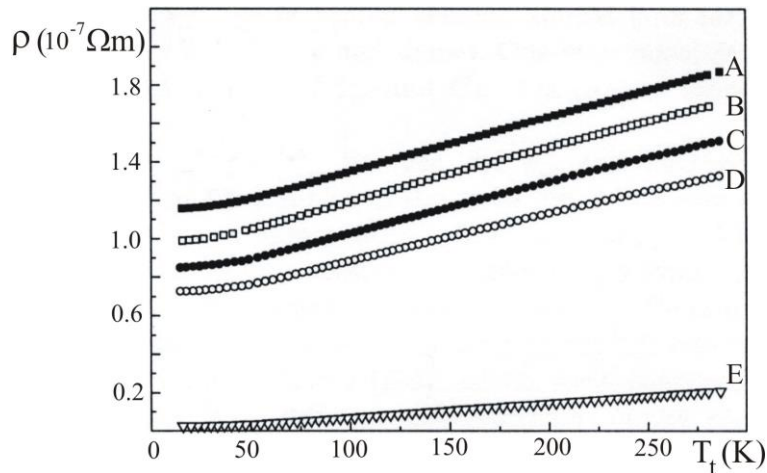
Пре него што су произведени наноматеријали, истраживачи су испитивали на који начин зависи електрична отпорност од величине кристалита код поликристалних материјала. Различите вредности добијених електричних отпорности објашњаване су различитом микроструктуром узорака, која је подразумевала различит удео нечистоћа,

број дислокација, дезоријентације кристалита итд. Повећање електричне отпорности објашњавано је расејањем електрона на поменутиим дефектима. Међутим, мерећи отпорност, на пример, нанокристалног-пс бабра, који је добијен магнетронским распршивањем, уочена је велика зависност отпорности од микродеформација. Смањењем микродеформација смањује се отпорност, што је приказано у Табели 11.2. и на слици 11.16.

Табела 11.2. Величина кристалита, микродеформација и електрична отпорност: нанокристалног бабра (А, В, С и D) и грубозрнастог бабра (Е).

узорак	d (nm)	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	ρ_0 (Ωm)
A	19	0.242 ± 0.006	$1.15 \cdot 10^{-7}$
B	21	0.206 ± 0.007	$9.79 \cdot 10^{-8}$
C	22	0.163 ± 0.005	$8.41 \cdot 10^{-8}$
D	22	0.141 ± 0.006	$7.18 \cdot 10^{-8}$
E	350	0	$2.49 \cdot 10^{-9}$

На слици се може уочити да је електрична отпорност већа код нанокристалног бабра (узорци А, В, С и D) у односу на грубозрнасти бакар (узорак Е), чија је вредност близу прихваћене отпорности грубозрнастог бабра из литературе која износи $1.67 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}$. Уочава се и зависност од температуре, наиме, постоји линеаран пад са температуром све до 70К, одакле настаје одступање од линеарности.



Слика 11.16. Зависност електричне отпорности од температуре за различите узорке нанокристалног бабра.

Разлика електричне отпорности поликристалних, нанокристалних и аморфних материјала може се показати на примеру тантала Та, који има врло високу тачку топљења $T = 3000$ °C и велику чврстоћу чак и на високим температурама, па се користи, на пример, у ракетној и авионској индустрији. Масивни Та има запремински центрирану кубну структуру (α -Та), али у танким филмовима, добијеним магнетронским распрашивањем, тантал се појављује као метастабилна тетрагонална фаза β -Та која има 30 атома у јединичној ћелији. β -Та има већу отпорност него α -Та, практично као аморфни Та. Како кристални дефекти, као што су дислокације, границе кристалита, међуфазне границе итд., делују као центри расејања за проводне електроне и доприносе повећању отпорности метала, очекује се да ће велики запремински удео међуграничних подручја у нанокристалним металима значајно утицати на расејање електрона и повећавати отпорност.

Сматрајући да је структура међуграничних подручја квази слична аморфној структури, упоређујући отпорност аморфног Та и β -Та може се закључити да је отпорност нанокристалног β -Та последица доприноса међуграничних подручја. Међутим, изненађује да температурна зависност отпорности β -Та има негативни нагиб и нема задовољавајућег објашњења за такво понашање.

Када се говори о електричним особинама наноматеријала, свакако треба поменути и полупроводнике, који се карактеришу повећањем ширине забрањене зоне са смањењем величине честица, што је детаљно објашњено када је било речи о квантним тачкама.

11.4. ПРИМЕНА НАНОМАТЕРИЈАЛА

Због јединствених могућности, нанотехнологија задире у сва подручја људске делатности. Од рачунара и електронике, преко роботике и нових лекова све до текстилне индустрије. Поједини наноматеријали који су откривени или направљени последњих деценија превасходно за научне сврхе, већ налазе место у свакодневном животу људи, док се на неким још увек интензивно ради и стварају се услови како би се добиле њихове најбоље особине у циљу примене у науци и техници.

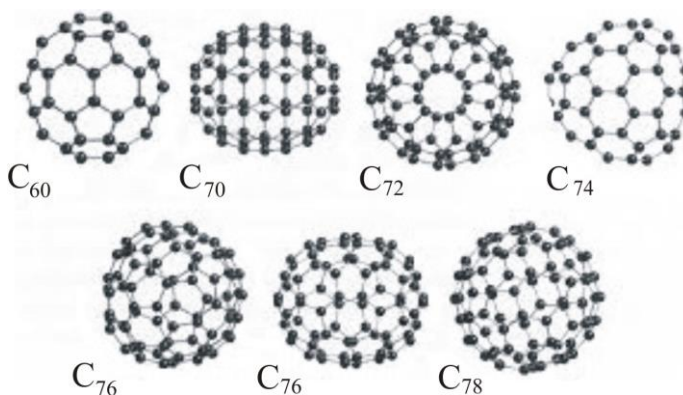
Интензивно се истражује примена квантних тачака за хемијске гасне детекторе, у нелинеарној оптици и оптоелектроници, телекомуникацијама и рачунарској технологији. Велика очекивања примене квантних тачака су и за израду инфрацрвених детектора и камера, ласера, диода и соларних ћелија. На примеру соларних ћелија могу се уочити све предности

квантних тачака у односу на класичне полупроводнике. За разлику од класичних полупроводника код којих постоји само један енергетски процеп, тако да се може постићи коефицијент ефикасности максимално до 30%, применом квантних тачака различитих величина у истом материјалу, може се повећати коефицијент ефикасности и преко 50%, због присуства више енергетских процепа.

Посебно интересовање влада у вези примене нових посебних наноматеријала, где спадају: фулерени, фулерити, фулериди, графен, наноцевчице и наножице, фотонички материјали, метаматеријали, нанопорозни материјали итд.

11.4.1. Фулерени

Конвенционални кристални материјали засновани на угљенику су: графит и дијамант о којима је већ било речи. Молекул C_{60} је трећа алотропска модификација угљеника, која је ласерски синтетизована 1985. године на Рајс Универзитету у САД. Молекул садржи 60 атома који су распоређени по површини сфере у пентагоне и хексагоне. Касније је пронађено још шест комбинација са различитим бројем угљеникових атома: 70, 72, 74, две варијанте са по 76 атома и молекул са 78 атома, а фулерен је заједнички назив за све (слика 11.17.). Данас се фулеренима назива читава класа затворених сферичних угљеникових структура.



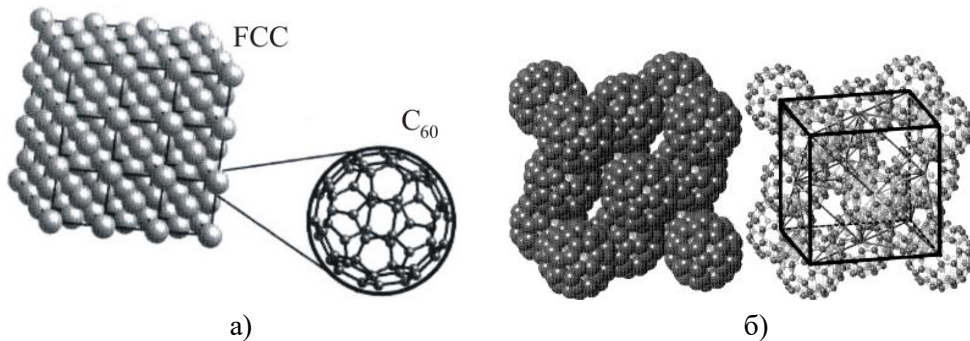
Слика 11.17. Структура фулерена.

Молекул C_{60} гради кристалну структуру која по својој симетрији спада у највиши ранг уређености и припада тачкастој групи икосаедра који има 12 елемената симетрије. Атоми су распоређени у 12 пентагона и 20 хексагона, док виши хомологи чланови низа имају константан број пентагона и променљив број хексагона. Као индивидуални молекул, C_{60}

је чвршћи од дијаманта, међутим када кристалише, кристална решетка је мека скоро као код графита.

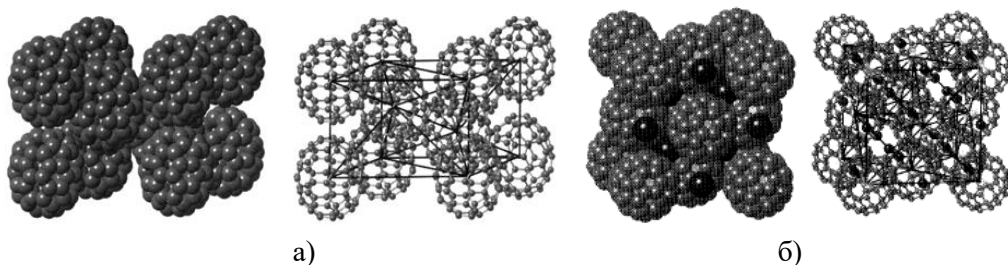
Веома значајно откриће је било и то да допирани фулерени показују суперпроводна својства, тако да је за фулерен допиран калајем, критична температура $T_C = 18 \text{ K}$. Касније су произведени допирани фулерени са још вишом тачком суперпроводног прелаза (до сада је највиша $T_C = 40 \text{ K}$).

Током истраживања фулерена произведени су нанокристали и кластери површински центриране кубне структуре (FCC) са молекулом C_{60} , као атомом у Бравеовој FCC решетки (слика 11.18.а) и б). Решетка има просторну групу симетрије $Fm\bar{3}m$ са константом решетке $a = 14.17 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ и растојањем $10.18 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ између два најближа суседа. Оваква структура има малу густину паковања и допушта допирање атомима алкалних метала.



Слика 11.18. Површински центрирана кубна структура са молекулом C_{60} .

Произведена је и хексагонално компактно пакована структура HCP са молекулом C_{70} , приказана на слици 11.19.а). Овакви материјали названи су **фулерити**.

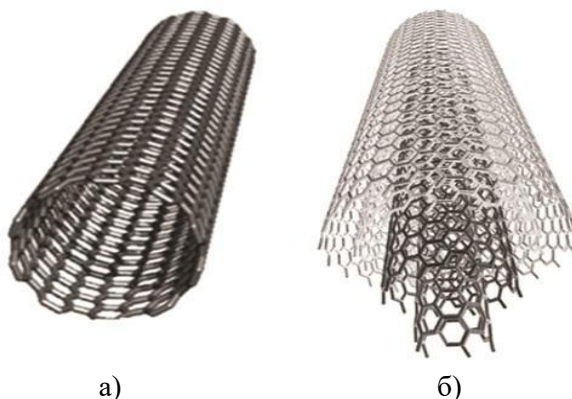


Слика 11.19. а) Структура фулерита, б) структура фулерида.

Допирањем молекула C_{60} са 1 до 6 атома алкалних метала, добијени су материјали који су названи **фулериди** (слика 11.19.б). Они се означавају

са A_xC_{60} , где је А, на пример, калијум К, рубидијум Rb или цезијум Cs. Електричне особине фулерида јако зависе од стехиометрије допираног метала, тако да се на собној температури A_3C_{60} понаша као метал и добар је проводник, док A_6C_{60} показује изолаторска својства. Посебно је значајан A_3C_{60} због појаве суперпроводности. Сви алкални метали фулерида који су суперпроводни кристалишу у ову структуру са потпуним попуњавањем октаедарских и тетраедарских положаја. Нема структурне промене приликом хлађења за алкалне метале чија је стехиометрија $x \leq 3$, док за веће стехиометрије структура подлеже промени од *FCC* до *BCC*.

Као „нупродукт“ истраживања фулерена, 1991. године, откривене су вишеслојне и двослојне наноцевчице угљеника (енг. multi-wall carbon nanotube-MWCNT и double-wall carbon nanotube-DWCNT) пречника (2–50) nm. Две године касније откривена је једнослојна наноцевчица угљеника (енг. single-wall carbon nanotube-SWCNT) пречника (0.5–2) nm синтетисана мотањем половине молекула C_{60} . На слици 11.20.а) и б) приказане су SWCNT и MWCNT, респективно.



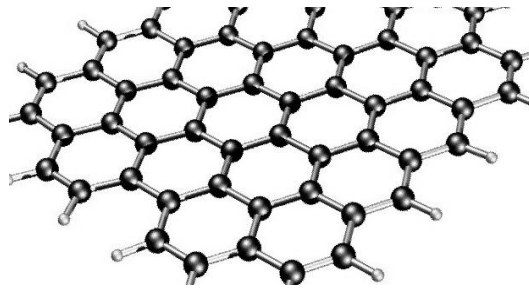
Слика 11.20. Наноцевчица угљеника: а) SWCNT, б) MWCNT.

Сматра се да угљеничне наноцевчице, посебно SWCNT, могу имати примену за неке нове материјале од којих ће се правити уређаји за конверзију сунчеве енергије у електричну.

11.4.2. Графен

Када се једнослојна наноцевчица одмота, добија се структура слична дводимензионалном изгледу пчелињег саћа (слика 11.21.). Наноматеријал таквог изгледа назива се графен. Синтетисан је 2004. године из парчета графита помоћу лепљиве траке, а захваљујући својим својствима има широку примену. Добар је проводник електричне струје и топлоте, а

такође има и веома високу тачку топљења па се може користити и на веома високим температурама. Графен је један од најчвршћих материјала.



Слика 11.21. Структура графена.

Од почетка открића графена, сматрало се да је то потенцијални полупроводнички материјал за нову генерацију чипова. Како је графен добар проводник, тек је крајем 2007. године синтетисан епитаксијални слој графена на подлози силицијум карбида (SiC) који се понаша као полупроводник. Ширина забрањене зоне овако добијеног полупроводника износи 0.26 eV . Са повећањем броја слојева енергетски процеп се смањује и са четвртим слојем нестаје. Показало се да двослојни графен има полупроводничка својства, а касније је направљен и транзистор радне фреквенције 26 GHz . Иако су силицијумски транзистори и до десет пута бржи, у то време је то био добар резултат за тек откривен наноматеријал.

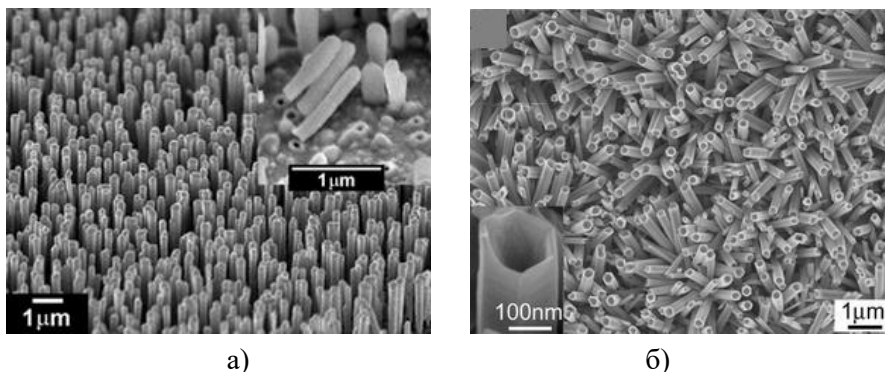
Почетком 2009. године, направљен је графен у облику танке фолије која се може савијати, при чему савијање не утиче на оптичка својства, што пружа могућност његове примене у електронским уређајима.

11.4.3. Наноцевчице и наножице

Наноцевчице показују својства која се веома разликују од оних које показују масивни узорци сличног хемијског састава. То се посебно односи на транспортна и магнетна својства. У почетку је постојао проблем немогућности производње наноцевчица већих дужина, али је пронађена метода којом се могу спајати наноцевчице чак и различитих димензија, тако да се данас производе наноцевчице разних материјала, дужина и изнад $100\text{ }\mu\text{m}$.

Сада се успешно производе наноцевчице као и наножице разних материјала, као на пример SiO_2 и Si, пречника $(5-1000)\text{ nm}$ и дужина $(1-5000)\text{ }\mu\text{m}$. Полупроводничке наноцеви са добро контролисаним димензијама, саставом и кристалном структуром представљају нове материјале са потенцијалним применама. Израђују се од силицијума, GaN,

GaN, AlN, InN, InP, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS и CdSe. Произведене наноцеве имају одговарајућу атомску структуру, морфологију и карактеристике потребне за специфичне захтеве нових технологија. На слици 11.22.а) и б) приказане су наноцевчице галијум нитрида GaN и цинк оксида ZnO, респективно⁴.



Слика 11.22. SEM снимак наноцевчица: а) галијум нитрида GaN и б) цинк оксида ZnO.

Под великим оптерећењем угљеничне наноцевчице се савијају. Те деформације су еластичне јер након престанка напона, деформација нестаје. Наноцевчице се могу савијати у облику нано-опруга које су јако круте за мала оптерећења, док за велика постају мекане. У перспективи би се од наноцевчица могли израђивати предмети који би након великих деформација, престанком оптерећења, попримили свој првобитни облик (енг. memory-shape nanotubes).

Теоријски би једнослојне наноцевчице могле да се продуже до 20% своје дужине, али у пракси је то могуће свега 6%. Међутим, на вишим температурама наноцевчице се понашају суперпластично и могу се продужити до 280%, уз истовремено стањивање за око 15 пута, пре него што пукну током истезања⁵. Сматра се да су угљеничне наноцевчице једини кандидати који би могли да замене силицијумске чипове, који неће моћи још дуго да се израђују у све мањим димензијама.

Наноцевчице се могу користити као оштри врхови у скенирајућој тунел микроскопији. Највећи проблем за ширу примену наноцевчица и наножица је у контроли раста, неједнакој структури, допирању као и у повезивању са силицијумом.

⁴J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.J. Choi, P. Yang, Single-crystal gallium nitride nanotubes, Nature, Vol. 422, 2003.

⁵J. Y. Huanh, et al, Superplastic carbon nanotubes, Nature 439 (2006) 281.

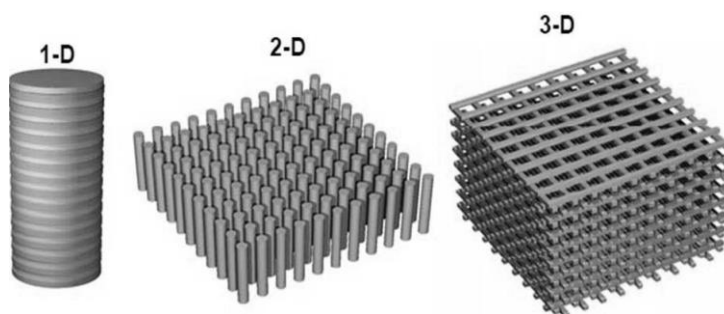
11.4.4. Фотонички материјали

Фотонички кристали су периодичне наноструктуре, направљене тако да утичу на кретање фотона на исти начин као што периодични потенцијал у полупроводничком кристалу утиче на кретање електрона одређујући дозвољена и забрањена електронска енергетска стања.

Први фотонички кристал је направио Јабланович 1991. године, тако што је избушио рупице димензије $1\text{ }\mu\text{m}$, у материјалу са индексом преламања 3.6. Овако направљен фотонички материјал спречавао је ширење микроталаса у свим смеровима. Материјал је касније по њему добио назив "Јаблановит".

Најпре се почело од идеје, да би тродимензионални фотонички процеп, у коме електромагнетни таласи не могу да се шире у свим правцима, могао да се оствари помоћу тродимензионалне периодичне диелектричне структуре. Уколико се замисле фотони који пролазе кроз прозирни диелектрични материјал који има правилно распоређене уске рупице фотони ће прелазити из дела (материјал) са већим индексом преламања, у део са мањим индексом преламања, и долазиће до расејања за одређене таласне дужине (слично Брагвом расејању фотона на кристалној решетки). Показало се да је пролаз фотона таласних дужина величине рупице забрањен, док остали фотони несметано пролазе.

Фотонички кристали се углавном деле на основу природе периодичне структуре на: једнодимензионалне, дводимензионалне и тродимензионалне фотоничке кристале, чији је шематски приказ дат на слици 11.23.



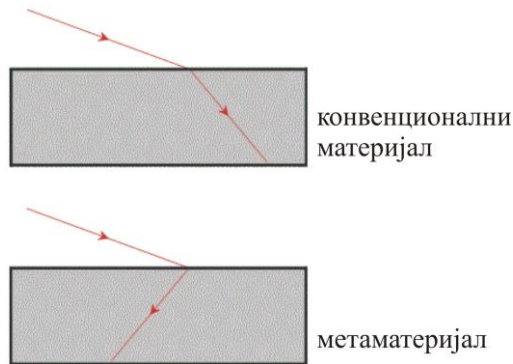
Слика 11.23. Шематски приказ једнодимензионалног, дводимензионалног и тродимензионалног фотоничког кристала.

Тек након десет година од открића првог фотоничког кристала, направљен је фотонички материјал који има енергетски процеп и у инфрацрвеном ($780\text{ nm} - 3\text{ }\mu\text{m}$) и у видљивом ($400\text{ nm} - 750\text{ nm}$) подручју.

Фотонички материјали су нашли примену код мобилних телефона, као и у спречавању ширења зрачења према глави приликом разговора. Најновија истраживања показују да фотонички материјали нису ограничени само на кристалне материјале, већ се могу добити и од аморфних.

11.4.5. Метаматеријали

Метаматеријали су материјали са негативним индексом преламања. Индекс преламања средине дефинише се преко електричне и магнетне пермеабилности, $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$. Негативне вредности ϵ_r и μ_r постоје у природи, али не истовремено. У свакодневном животу се срећу само материјали са позитивним индексом преламања (слика 11.24.).



Слика 11.24. Индекс преламања метаматеријала.

Да би индекс преламања био негативан истовремено и ϵ_r и μ_r морају имати негативне вредности:

$$n = \sqrt{(-\epsilon_r)(-\mu_r)} = \sqrt{(e^{-j\pi})} \sqrt{(e^{-j\pi})} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} = e^{-j\pi} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} = -1 \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (11.7)$$

Питање, да ли постоје фундаментални разлози који спречавају постојање материјала са негативним индексом преламања (енг. negative-index material-NIM), први је поставио, 1960. године, руски физичар Виктор Веселаго. Убрзо након тога, објавио је теоријски рад о електромагнетним својствима материјала са негативним индексом преламања где је закључио да код материјала са негативним индексом преламања, фазна брзина и брзина преноса енергије таласа морају бити супротног смера.

Тек крајем 20. века, Смит (David Smith, University of California, San Diego) је успео да конструише бакарни магнетни резонатор, посебне геометрије, који се с обзиром на преламање микроталаса понашао као да има негативни индекс преламања. Пре објављивања, овај рад је најпре био

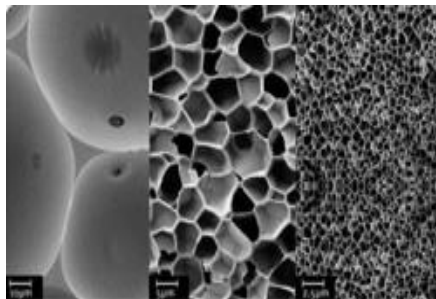
одбијен у *Physical Review Letters*, са образложењем да је постојање негативног индекса преламања немогуће.

Име метаматеријал, иначе потиче од Валсера, који је 1999. године дефинисао метаматеријал као вештачки добијен материјал тродимензионалне периодичне ћелијске структуре, који има посебна својства, а не постоји у природи. Израђени су од скупова елемената, израђених од конвенционалних материјала, као што су метали или пластике. Њихова периодична структура је често на микроскопском нивоу или на мањим размерама које су мање од таласне дужине појаве на коју утичу. Карактеристичне особине метаматеријала не потичу од особина основних материјала, већ из њихове структуре, односно њиховог облика, геометрије, величине, оријентације и распореда.

Потенцијалне примене метаматеријала су разноврсне и обухватају даљинске примене у ваздухопловству, радио техници, посебно у изради антена, сензора итд. Метаматеријали представљају потенцијал за стварање суперсочива која би могла да формирају слику и испод дифракционе границе.

11.4.6. Нанопорозни материјали

Нанопорозни материјали су порозни кристални материјали, састављени од нанокристала између којих постоје поре. Један такав материјал, нанопорозни зеолит, приказан је на слици 11.25.



Слика 11.25. Снимак нанопорозног зеолита.

У почетку су порозним материјалима називане углавном мембране које су у зависности од величина пора, могле селективно пропуштати одређене молекуле. Сада се користе масивни нанопорозни материјали на бази зеолита (алуминосиликати), силицијум и други.

Нанопорозни материјали се у основи деле на нанопорозне мембране и масивне нанопорозне материјале, који се према величини пора деле на

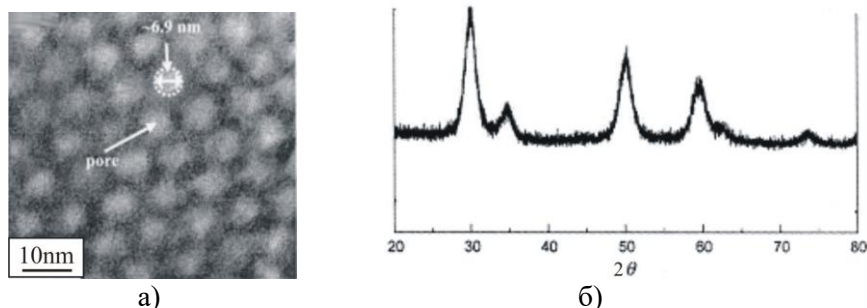
микропорозне (0.2 – 2) nm, мезопорозне (2 – 50) nm и макропорозне (50 – 100) nm.

Због посебне структуре, нанопорозни материјали могу имати технолошку примену као катализатори или као материјали за апсорпцију гасова и течности, а могу имати и посебна електрична и оптичка својства. Стављањем других материјала у поре могу се променити физичка својства, а накнадним уклањањем основног материјала могу се добити наноцевчице од материјала који је био унутар пора.

Зеолити представљају групу кристалних алуминосиликата који се појављују у природи у 48 различитих врста, а синтетисаних има преко 150. Према величини пора спадају у микропорозне материјале. Користе се као катализатори у хемијској индустрији за пречишћавање воде, у пољопривреди, а најширу примену имају јер су један од главних састојака прашка за прање рубља.

Аеросоли су чврсти материјали произведени сол-гел техником. Један од најпознатијих је на бази силицијумовог диоксида. То је чврст материјал врло мале густине, где поре чине око 99% запремине. Користи се као одличан топлотни изолатор, а услед велике способности упијања течности користи се у нафтној индустрији за сакупљање проливане нафте.

Цирконијум оксид стабилизован итријум оксидом, ако се произведе као нанопорозни материјал може се користити као електролит у горивним ћелијама, затим у сензорима за детекцију кисеоника код издувних гасова. ТЕМ снимак овог нанопорозног материјала дат је на слици 11.26.а) где се може уочити добро дефинисани хексагонални распоред пора димензија око 6.9 nm између којих се налази нанокристални материјал, величине кристалита око 4.8 nm ⁶.



Слика 11.26. Нанопорозни $ZrO_2 - 16\% \text{ mol } Y_2O_3$ а) ТЕМ снимак, б) рендгенска дифракциона слика.

⁶Н. 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.

Да су нанопорозни материјали заиста нанокристални, може се показати рендгенском дифракционом сликом мезопорозног $\text{ZrO}_2 - 16\% \text{ mol } \text{Y}_2\text{O}_3$, која је дата на слици 11.26.б).