

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Pavel Lukáč
Nanokrystaly

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 38 (1993), No. 1, 14--29

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138714>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1993

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Nanokrystaly

Pavel Lukáč, Praha

1. Úvod

Lidé užívají od nepaměti různé typy materiálů. Materiály a technologie jejich přípravy výrazně ovlivnily a ovlivňují rozvoj lidské civilizace. Všimli si toho i historici, kteří určitá období dějin lidstva pojmenovali právě podle materiálu, který v daném období v používání převládal. Hovoříme o době kamenné, době bronzové a době železné. V minulosti obvykle lidé využívali převážně materiály, které se volně vyskytovaly v přírodě, např. dřevo, keramika, šupinky zlata, měď. Později si je přizpůsobovali, využívali empirických znalostí, např. používání bronzu, porcelánu, ocelí atd. V současné době vědecké poznatky a vyspělá technologie umožňují cíleně připravit materiály s velmi užitečnými, resp. požadovanými vlastnostmi. Známymi příklady jsou vysoce vyvinutá keramika, plastické hmoty, kompozitní materiály, slitiny kovů připravené práškovou metalurgií nebo prudkým ochlazením, kovová skla, slitiny s tvarovou pamětí ap.

Mezi nové materiály, které vykazují nové vlastnosti nebo jejichž vlastnosti se výrazně odlišují od vlastností tradičně používaných materiálů, patří i nanokrystaly.

Nanokrystalické materiály jsou jednofázové nebo vícefázové polykrystaly, jejichž průměrná velikost zrna je několik nanometrů; obvykle 1 až 10 nm. Snížení velikosti zrna vede ke zvýšení objemového podílu hranic zrn. U obvykle používaných polykrystalických materiálů o velikosti zrna 1 μm a více je objemový podíl hranic zrn zanedbatelný — menší než 10^{-2} %. U materiálů s velikostí zrna kolem 100 nm hranice zrn tvoří 1 až 3 % objemu, kdežto u polykrystalů s velikostí zrna kolem 10 nm objemový podíl hranic zrn vzroste až na 30 %. Vezmeme-li v úvahu průměrnou velikost zrna u nanokrystalů kolem 5 nm (a tloušťku hranic zrn kolem 0,5 až 1 nm), zjistíme, že přibližně 50 % objemu materiálu připadá na hranice zrn, resp. na fázová rozhraní. Nebo vyjádřeno jinak v nanokrystalickém materiálu je vysoká hustota hranic zrn, popř. mezifázových rozhraní. Dosahuje hodnoty kolem 10^{19} cm^{-3} . Již z tohoto faktu je možno soudit, že vlastnosti nanokrystalických materiálů se budou lišit jak od krystalických, tak od amorfních materiálů.

V učebnicích (např. [1]) se dočteme, že pevná krystalická látka je charakterizována pravidelným periodicky se opakujícím uspořádáním atomů (iontů, strukturních jednotek) v prostoru. Toto uspořádání na dlouhou vzdálenost se liší od uspořádání na krátkou vzdálenost, které je charakteristické pro amorfni látku (např. sklo). Skla mají atomy uspořádané na krátkou vzdálenost řádově rovnou meziatomové vzdálenosti,

Prof. RNDr. PAVEL LUKÁČ, DrSc. (1935), pracuje na katedře fyziky kovů MFF UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2.

tj. několik desetin nm, a tím jsou podobná kapalinám. Z hlediska uspořádání atomů můžeme nanokrystalické materiály zařadit mezi krystalické látky a skla. V tomto článku chceme stručně uvést charakteristické vlastnosti nanokrystalů, zejména kovových. Nebudeme si všímat polovodičových nanokrystalů. Podrobnější popis vlastností nanokrystalických materiálů včetně jejich přípravy a použití je možno nalézt v souborných člancích [2–9].

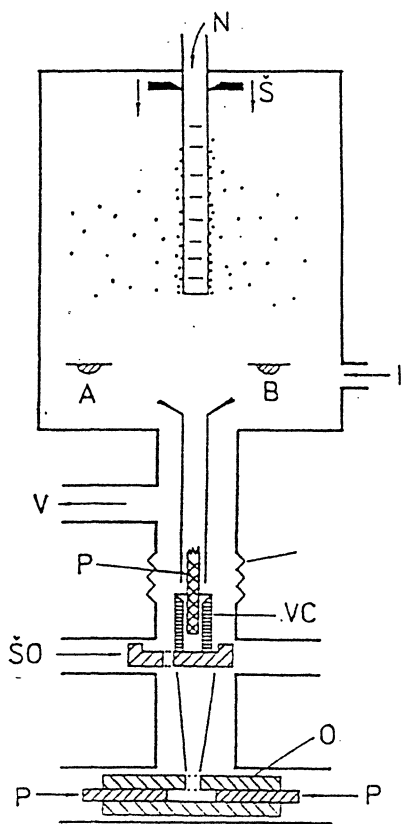
2. Příprava nanokrystalických materiálů

Příprava nanokrystalických materiálů není jednoduchá, zejména pokud chceme mít objemové a ne „jen“ práškové vzorky a tenké vrstvy. K syntéze kovů a keramik se velmi často využívá metody založené na kondenzaci atomů z plynné fáze, tvorbě jejich shluků (klastřů) a na spojování těchto klastřů. Možno předpokládat, že podobný postup se uplatnil v přírodě, kdy po velkém třesku se vytvořily malé shluky hmoty. Svědčí o tom i struktura některých nejstarších meteoritů, která se dá charakterizovat jako nanokrystalický materiál [10, 11]. Gleiter [12] uvádí, že dokonce již staří Egypťané a Číňané připravili a užívali nanokrystalické materiály, když mletím a třením dosáhli toho, že velikost pigmentů jistých barev byla menší než $1 \mu\text{m}$; tím dosahovali intenzivnějších barev.

Postup přípravy objemových vzorků nanokrystalických látek můžeme popsat pomocí schematického obr. 1, kde je znázorněna typická aparatura pro syntézu nanokrystalů metodou kondenzace atomů z plynné fáze [5, 8, 13–15]. Aparatura se skládá z vysokovakuové komory zařízené pro přípravu klastřů, a ze zařízení pro syntézu (spojení) klastřů.

Popišme alespoň stručně přípravu nanokrystalických vzorků. Komora, v níž jsou odporově ohříváné zdroje materiálu a uzavřená trubice naplněná kapalným dusíkem, se nejdříve turbomolekulární pumpou vyčerpá na vysoké vakuum, lepší než 10^{-6} Pa, a pak se naplní vysoce čistým inertním plynem o tlaku několik kPa. Obvykle se používá hélium, ale pro přípravu některých speciálních materiálů, např. keramických nanokrystalů, je možno použít i jiný plyn, popř. směs plynů. Materiál (popř. materiály), z kterého chceme připravit nanokrystalické vzorky, se ve zdrojích (na obr. 1 označených A a B) ohřeje na tak vysokou teplotu, že se vypařuje. Atomy plynu materiálu se srážejí s atomy inertního plynu, ztrácejí tak svoji kinetickou energii a kondenzují v blízkosti zdroje, kde vzniká přesycená oblast. Vytvoří se atomové klastry o velikosti 1 až 15 nm. Velikost klastřů i jejich četnost je určena druhem a tlakem napuštěného plynu a rychlostí vypařování materiálu [16–18]. V důsledku konvekce v inertním plynu se atomové klastry usadí ve formě prášku na uzavřené trubici naplněné kapalným dusíkem. Trubice se může otáčet. Vedle konvekce se může vynutit tok plynu a tím urychlit přenos klastřů na trubici; může se tím snížit velikost klastřů. Velká většina klastřů bude mít stejnou velikost. Inertní plyn se potom vyčerpá a obnoví se opět vysoké vakuum.

Atomové klastry usazené na povrchu trubky se pomocí teflonové škrabky shrábnou přes trychtýř do zařízení pro spojení (kompaktizaci) klastřů ve větší (objemové)



Obr. 1. Aparatura pro kompaktizaci nanokry-
stallických vzorků

N – trubka s kapalným dusíkem,
Š – škrabka, A, B – zdroje,
I – otvor pro napouštění inertního plynu,
V – napojení na vakuový systém,
P – píst,
VC – kovádlina,
ŠO – šoupátko,
O – objímka.

Převzato z [9, 14].

vzorky. Je to vlastně válec s pístem, ve kterém se klastry při pokojové teplotě stlačí pod tlakem 1 až 5 GPa. Pro představu uveďme, že tlak v nejhlubším místě oceánu dosahuje hodnot 0,1 GPa a v centru země má hodnotu kolem 360 GPa. Vytvoří se tak kompaktní vzorky ve tvaru disku o průměru 8 až 9 mm a tloušťce 0,1 až 0,5 mm. Vytvořené nanokrystallické vzorky mají tak hmotnost kolem několika mg.

K vypařování materiálu se často používá jako zdroj tepla odporová pec. Mohou být však použity i jiné způsoby vytváření atomových klastrů, např. pomocí vysokoe-nergetických svazků iontů nebo molekul plynů, či vysokovýkonných impulsních laserů [19–28]. Výše popsaná metoda syntézy nanokrystallických vzorků je velmi vhodná nejen pro kovy a slitiny, ale i pro polovodičové a keramické materiály i pro intermetalické sloučeniny. Metoda je vhodná i pro syntézu nových multikomponentních kompozitních materiálů s mikrostrukturou o velikosti nanometrů.

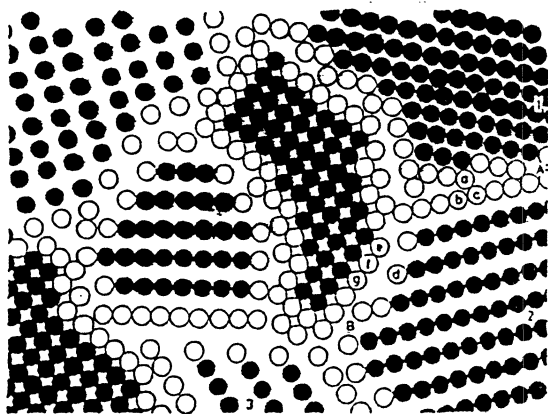
V poslední době se k přípravě nanokrystallických materiálů, hlavně slitin, užívá metoda mechanického legování (anglicky mechanical alloying) [29–38]. Princip metody můžeme popsat takto: Základním materiálem pro mechanické legování jsou prášky, rozdrčené částice kovů připravené v určitém poměru a spojené vhodným chemickým činidlem. Prášky se vloží do kulového mlýna. Tam se částice dostanou mezi ocelové

koule, které se rychle otáčejí a narážejí na sebe. Průměr koulí je 4 až 6 mm. Částice materiálů jsou tak navzájem spojovány, slisovány. Současně s tím dochází i k vysokému zpevnění materiálu. Větší práškové částice se nejen postupně zpevňují, ale i lámou, rozdrobují. Pokud se dosáhne vhodných podmínek uvnitř mlýnu, ustaví se dynamická rovnováha mezi mechanickým spojováním a drcením a výsledná průměrná velikost částic „legovaného“ prášku zůstává prakticky konstantní. Tohoto mechanického legování se dá použít i k přípravě jemně disperzně zpevněných slitin. Prášky připravené mechanickým legováním se dále upravují stlačením za vysokých teplot.

U polovodičů — např. Si, Ge — se k přípravě nanokrystalů používá chemického transportu v nízkotlaké plazmě vodíku [39–41]. Nedávno se začaly připravovat nanokrystalické kovové slitiny krystalizací amorfních slitin [42, 43].

3. Strukturální charakteristiky nanokrystalů

Mikrostruktura nanokrystalických materiálů, především velikost zrna, distribuce velikosti zrn, tloušťka hranic zrn, byla určována pozorováním transmisním elektronovým mikroskopem v tmavém poli [5, 7], pozorováním v elektronovém mikroskopu o vysokém rozlišení [5, 6, 7, 38, 44]. Využívá se i malouhlový rozptyl rentgenových paprsků a neutronů [45]. Všechna strukturální pozorování naznačují, že nanokrystalický materiál je složen ze dvou složek: krystalických zrn a hranic zrn (resp. mezifázových rozhraní). Velikost zrn je menší než 10 nm a tloušťka hranic zrn je mezi 0,5 až 1 nm [46]. Objemové podíly obou složek (tj. „krystalické“ složky a „hraniční“ složky) se tedy příliš neliší. Počet atomů umístěných v zrnech je prakticky stejný jako počet atomů umístěných v hranicích zrn. Jednotlivá zrna mají různou krystalografickou orientaci, a proto i uspořádání atomů v jádrech hranic se liší od hranice k hranici. Přitom střední hustota atomů v hranicích zrn je v průměru o 10 až 30 % nižší než střední hustota atomů uvnitř zrn v závislosti na typu chemické vazby. Vzdálenosti atomů v hranicích zrn jsou různé v různých hranicích a na různých místech téže hranice [44–48].



Obr. 2. Schematické zobrazení atomové struktury nanokrystalických materiálů.

Plně kroužky znázorňují atomy uvnitř zrna (krystalické uspořádání), prázdné kroužky znázorňují atomy v hranicích zrn.

Převzato z [7].

Použijeme-li pro atomy model tuhých koulí, můžeme výše popsanou strukturu nanokrystalických materiálů znázornit schematicky tak, jak je uvedeno na obr. 2 [4–7], zároveň se předpokládá, že všechny atomy jsou chemicky identické. Konfigurace nejbližších sousedů uvnitř zrna odpovídá uspořádání atomů v krystalové mřížce. Pokud se materiál skládá z jednoho druhu atomů, je uspořádání těchto atomů (krystalografická struktura) stejné ve všech zrnech, z kterých je materiál tvořen. Krystalografická orientace jednotlivých zrn se ovšem liší. A právě rozdílnost orientace dvou sousedních zrn je jedním z parametrů, které ovlivňují uspořádání atomů v hranicích zrn. Schematicky je to znázorněno i na obr. 2, kde uspořádání atomů v hranici mezi zrnem 1 a zrnem 2 je rozdílné od uspořádání v hranici mezi zrnem 2 a zrnem 3. Vzdálenosti mezi atomy v hranici mezi zrnem 1 a zrnem 2 (např. vzdálenosti mezi atomy ab , ac na obr. 2) se liší od meziatomové vzdálenosti v hranici zrn mezi zrnem 2 a zrnem 3 (např. vzdálenosti mezi atomy de , df na obr. 2). Rovněž vzdálenosti dvou sousedních atomů i ve stejné hranici zrn mohou být rozdílné; například mezi atomy de a ef na obr. 2. Jestliže nanokrystalický materiál má v 1 cm^3 kolem 10^{19} hranic zrn, potom „hraniční“ složka obsahuje přes 10^{19} rozdílných uspořádání atomů. V žádném případě však mezi všemi možnými atomovými uspořádáními není žádné uspořádání preferované. Struktura atomů v hranicích zrn nevykazuje tedy uspořádání na krátkou vzdálenost. To však neznamená, že hranice zrn jsou neuspořádané. Každá hranice má dvourozměrně uspořádanou strukturu, avšak periodicitu této struktury a meziatomové vlastnosti se liší od hranice k hranici. Podrobnější vyšetřování atomové struktury nanokrystalů pomocí rentgenové difrakce a počítačového modelování [4, 48] ukázalo, že hranice zrn nevykazují uspořádání na krátkou vzdálenost, jak je tomu u skel. Přibližně 30 % objemu nanokrystalických materiálů lze popsat jako neuspořádaní odpovídající plynům. Rovněž pozitronová spektroskopie určuje, že atomová struktura nanokrystalů je mezi strukturou odpovídající krystalovému a amorfnímu stavu [5, 49]. Rozhodně nelze strukturu hranic zrn popsat jako strukturu skel. V každém případě atomová struktura hranic zrn v nanokrystalech je rozdílná od atomové struktury uvnitř zrn, jak to potvrzuje i Mössbauerova spektroskopie na vzorcích nanokrystalů $\alpha\text{-Fe}$ [50] a FeF_2 [51].

4. Některé vlastnosti nanokrystalických materiálů

Atomová struktura a mikrostruktura nanokrystalických látek se liší od struktury skel i krystalů. Je proto přirozené očekávat, že i mnohé strukturálně závislé vlastnosti nanokrystalických materiálů se budou lišit od vlastností těchto materiálů v amorfním nebo krystalickém stavu. Níže uvedeme alespoň některé vlastnosti.

4.1. Hustota a difúze

Hustota nanokrystalických materiálů je nižší než u monokrystalů stejných látek. Obvykle u kovů hustota nanokrystalů má hodnotu rovnou 70 % – 90 % hustoty mo-

nokrytalů. Hustota keramických materiálů je silně závislá na teplotě sintrování. Čím vyšší teplota sintrování, tím vyšší je i hustota nanokrytalů. Nutno však podotknout, že s rostoucí teplotou sintrování roste i velikost zrna. Hustota nanokrytalických vrstev křemíku je prakticky stejná jako krystalických vzorků a vyšší než amorfního křemíku s obsahem vodíku větším než 10 % [52]. Z měření malouhlového rozptylu rentgenovského záření se ukazuje, že hustota v hranicích zrn je kolem 60 % hustoty mřížky. I z tohoto lze odvodit, že uspořádání atomů v hranicích zrn se bude lišit od jejich uspořádání v krystalickém, amorfním či kapalném stavu. Vzdálenosti mezi atomy budou v hranicích zrn největší.

Měření na nanokrystalech mědi [53, 54] ukázala, že dochází k enormnímu zvýšení samodifúze. Koeficient difúze D_n pro nanokrystaly (o velikosti zrna kolem 8 nm) je při pokojové teplotě 10^{19} krát vyšší než koeficient samodifúze v monokrystalech. Koeficient difúze D_n pro nanokrystaly je 100 až 1000 násobně vyšší než koeficient měřený u běžných polykrytalů mědi. Pro srovnání jsou v tabulce I uvedeny hodnoty koeficientů difúze mědi v jednotkách m^2s^{-1} pro nanokrystaly D_n , po hranicích zrn D_h (měřeno na bikrystalech a šířka hranice δ je uvažována 1 nm) a pro mřížku D_m . Uvedeny jsou hodnoty pro tři teploty.

Tabulka I.

Koeficienty difúze v Cu

T/K	D_n	D_h	D_m
293	$2,6 \times 10^{-20}$	$4,8 \times 10^{-24}$	4×10^{-40}
353	$2,0 \times 10^{-18}$	$6,2 \times 10^{-21}$	2×10^{-34}
393	$1,8 \times 10^{-17}$	$2,2 \times 10^{-19}$	2×10^{-31}

Toto enormní zvýšení difuzivity lze vysvětlit tím, že hustota hranic zrn u nanokrytalů je mnohem vyšší než u běžných polykrytalů a že samotná struktura hranic zrn nanokrytalů se podstatně liší od struktury hranic zrn polykrytalů. Zvýšení difuzivity podél hranic zrn u nanokrytalů je jistě způsobeno i tím, že koncentrace příměsí v hranicích zrn nanokrytalů je mnohem nižší než u běžných polykrytalů, a to především v důsledku odlišné přípravy obou struktur.

Zajímavé je i porovnání údajů pro samodifúzi mědi při teplotě 393 K, uvedených v tabulce II. Přitom D_0 udává příslušný předexponenciální faktor, U_{SD} energii samodifúze a D velikost příslušného koeficientu difúze při teplotě 393 K.

Tabulka II.

Údaje o samodifúzi v Cu při 393 K

Systém	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	U_{SD}/eV	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	pramen
nanokrystaly	3×10^{-9}	0,64	$1,8 \times 10^{-17}$	[53]
nanokrystaly	—	0,69	—	[55]
hranice zrn	1×10^{-5}	2,08	$1,7 \times 10^{-19}$	[56]
mřížka	2×10^{-5}	2,04	$1,3 \times 10^{-31}$	[56]

Experimenty zabývající se měřením difúze příměsových atomů chybějí. Na základě měření, která provedli Mütschelle a Kirchheim [46], se dá soudit, že pohyblivost intersticiálních atomů vodíku v nanokrystalickém paládium roste s rostoucí koncentrací atomů vodíku. Lze to vysvětlit tím, že s rostoucí koncentrací intersticiálních atomů se nejdříve zaplňují pasti pro intersticiální atomy v hranicích zrn [57] a zbývající atomy vodíku se pohybují mezi těmito mělkými zaplněnými pastmi.

Je vhodné poznamenat, že difuzivita substitučních atomů stříbra v nanokrystalické mědi je srovnatelná se samodifúzí mědi. Difúze byla měřena v úzkém teplotním intervalu mezi 303 a 373 K [58], což může ovlivnit výsledky. Z naměřených závislostí lze odvodit, že aktivační entalpie pro difúzi stříbra v nanokrystalické mědi je 0,39 eV pro teploty nižší než 343 K a 0,63 eV pro teploty vyšší než 353 K. Předexponenciální faktory mají hodnoty $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pro teploty nižší než 343 K a $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pro teploty vyšší než 353 K. Pro difúzi Ag v Cu mřížce se udává aktivační entalpie 2 eV a pro difúzi Ag podél hranic zrn v Cu 1 eV.

Je zřejmé, že se změnou atomové struktury při přechodu k nanokrystalickému stavu může dojít i ke změně chemického potenciálu a tak i ke zvýšení rozpustnosti prvku A v matici prvku B. Tak se zjistilo [46], že vodík v nanokrystalickém paládium má mez rozpustnosti více než 100 násobně vyšší než v monokrystalech Pd. Podobně se pozoruje, že vizmut, jehož rozpustnost v krystalické mědi při 100° C je menší než 10⁻⁴ %, se rozpouští v nanokrystalické mědi až téměř do 4 % [54, 59], což je 10 000 násobně zvýšení rozpustnosti. Další zajímavý poznatek je, že Bi v nanokrystalickém paládium difundoval intenzivně již při teplotě 395 K (což je pro Pd velmi nízká teplota vzhledem k bodu tání) a vytvářel intermetalickou sloučeninu Pd₃Bi. Zvýšená difuzivita i zvýšená rozpustnost (včetně snížení teplot pro různé termodynamické reakce) nabízí celou škálu možného využití pro přípravu materiálů neobvyklých složení a žádoucích vlastností.

4.2. Tepelné vlastnosti; měrné teplo, teplotní roztažnost

Rupp a Birringer [60] měřili měrné teplo (měrnou tepelnou kapacitu, u nanokrystalů paládium (velikost zrna 6 nm) a mědi (velikost zrna 8 nm) v závislosti na teplotě v intervalu teplot 150 až 300 K. Zjistili, že v obou případech je měrné teplo vyšší než u monokrystalů a polykrystalů. Tak např. u paládium při pokojové teplotě toto zvýšení měrného tepla $\Delta C_p = C_{pnk} - C_{ppk}$, kde C_{pnk} resp. C_{ppk} odpovídá měrnému teplu nanokrystalu, popř. polykrystalu, je přibližně 53 % v porovnání s měrným teplem polykrystalů paládium. Pro srovnání uveďme, že měrné teplo amorfního Pd₇₂ Si₁₈ Fe₁₀ je přibližně o 88 % vyšší než u polykrystalů Pd. ΔC_p roste lineárně s teplotou, a zároveň v uvedeném teplotním intervalu nabývá přibližně 6 až 13 J/molK. Rovněž u nanokrystalické mědi se pozoruje zvýšení měrného tepla vůči polykrystalům; při pokojové teplotě přibližně o 11 %. Při velmi nízkých teplotách je však až několikanásobně větší. Rupp a Birringer [60] usuzují, že toto zvýšení hodnoty měrného tepla pochází především od hranic zrn a to na základě výsledků experimentů, kdy po žihání nanokrystalických vzorků došlo ke snížení hodnoty měrného tepla. Zvýšení měrného tepla u nanokrystalů je pravděpodobně důsledkem změny vibrační nebo konfigurační entropie, resp. změn

obou entropií. Změny entropie lze očekávat proto, že se změní kmity mříže anebo koncentrace mřížkových poruch. Ze zvýšení měrného tepla je možné spočítat zvýšení entropie. Výpočty [61] naznačují, že zvýšení entropie nanokrystalického materiálu při teplotě 300 K je rovno téměř dvojnásobku hodnoty entropie tání pro paládium.

Mění se i Debyeova teplota, která je nižší u nanokrystalických materiálů. Např. u α -Fe pro nanokrystaly $T_D = 345$ K, kdežto jinak se udává 467 K [50]; u nanokrystalů FeF_2 se Debyeova teplota snížila až o 210 K [12]. Pozoruje se i snížení Youngova modulu a modulu pružnosti ve smyku — viz dále.

Koeficient teplotní roztažnosti nanokrystalických materiálů má vyšší hodnotu než byla naměřena na monokrystalech [7]. Tak z měření koeficientu teplotní roztažnosti nanokrystalů mědi v intervalu 110 až 293 K vyplývá, že $\alpha_{nk} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, kdežto pro monokrystaly Cu platí $\alpha_{mk} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Koeficient teplotní roztažnosti pro nanokrystaly je mnohem vyšší než pro amorfni materiály srovnatelného chemického složení [62]. Zvýšení hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti bylo pozorováno i pro nanokrystaly TiO_2 .

4.3. Magnetické vlastnosti

Hodnota nasycené magnetizace M_{snk} měřená na nanokrystalech α -Fe (velikost zrna 6 nm) je přibližně o 40 % nižší než hodnota nasycené magnetizace změřená u běžných polykrystalů. Je zajímavé, že nasycená magnetizace určená pro čisté α -Fe pomocí extrapolace z údajů pro kovová skla na bázi železa má hodnotu pouze přibližně o 3 % nižší než je hodnota nasycené magnetizace čistého železa [54, 63, 64]. Toto snížení nasycené magnetizace je možno interpretovat tak, že je způsobeno odchylkami meziatomových vzdáleností v hranicích zrn nanokrystalů v porovnání s hrubozrnným polykrystalickým železem. Tuto interpretaci lze podpořit výsledky získanými Mössbauerovou spektroskopií na nanokrystalických vzorcích FeF_2 (velikost zrna 10 nm) [51], na kterých se studoval fázový přechod z paramagnetického do antiferomagnetického stavu. Ukázalo se, že zatímco u monokrystalů FeF_2 je teplotní interval přechodu 2 K, u nanokrystalů je to 12 K (od 78 do 66 K), přičemž 78 K odpovídá Néelově teplotě. Protože hranice zrn nanokrystalů se liší od hranic zrn v polykrystalech strukturou i chemickým složením, možno očekávat, že tyto odlišnosti způsobí vznik feromagnetismu v hraničních oblastech nanokrystalických materiálů a to dokonce i v případech, kdy krystalický stav je neferomagnetický.

Jak je známo, reálné polykrystalické vzorky feromagnetických látek jsou složeny z malých oblastí zvaných domény, v nichž je lokální magnetizace nasycena [1]. V nanokrystalických vzorcích doménová struktura nebyla zjištěna [65]. Zdá se, že každé zrno je možno pokládat za feromagnetickou doménu. Orientace magnetizace v sousedních zrnech je určována jak krystalovou anizotropií tak vzájemnou magnetickou interakcí dvou sousedních zrn. A protože krystality vykazují magnetickou anizotropii a jsou krystalograficky náhodně orientované, nedochází ke korelaci na velkou vzdálenost, a tedy ani k tvorbě větších magnetických domén. Lokální magnetizace se mění na nanometrické škále.

Hilzinger [66] provedl nedávno měření koercitivního pole H_c pro různé magneticky měkké materiály. Zjistil, že amorfni slitina Fe-Cu-Nb-Si-B má velmi nízkou hodnotu H_c , přibližně 0,5 A/m. U nanokrystalických vzorků slitiny Fe-CuNb₃(SiB)_{22,5} H_c roste úměrně d^6 , kde d je velikost zrna v rozmezí 10 až 40 nm, takže H_c dosahuje hodnot až kA/m. Pro hrubozrnné polykrystalické materiály – např. pro Fe-6,5 hm % Si, které mají zrna větší než 1 μ m, H_c klesá nepřímo úměrně s velikostí zrna, tj. $H_c \sim 1/d$.

4.4. Elektrický odpor

Podle předběžných výsledků uváděných Gleiterem [15] rezistivita nanokrystalického paládia s klesající velikostí zrna od 25 do 10 nm roste, a to pro všechny teploty z intervalu 4,2 až 300 K. Rezistivita nanokrystalického Pd je několikanásobně větší než klasického polykrystalického paládia. Např. pro polykrystalal paládia rezistivita $\rho < 10^{-7} \Omega\text{m}$ pro 300 K a blíží se k nule pro teplotu 4,2 K. U nanokrystalů s velikostí zrna 12 nm má hodnotu $4,5 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ pro 300 K a kolem $2,5 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ pro 4,2 K. Teplotní koeficient odporu u nanokrystalů klesá s klesající velikostí zrna. Vyšší rezistivitu pro nanokrystalal a závislost teplotního koeficientu odporu na velikosti zrna je možno vysvětlit srovnáním velikosti zrna a střední volné dráhy elektronů. Je-li totiž velikost zrna menší než střední volná dráha elektronů, pak srážky elektronů s hraničními oblastmi převládají.

4.5. Mechanické vlastnosti

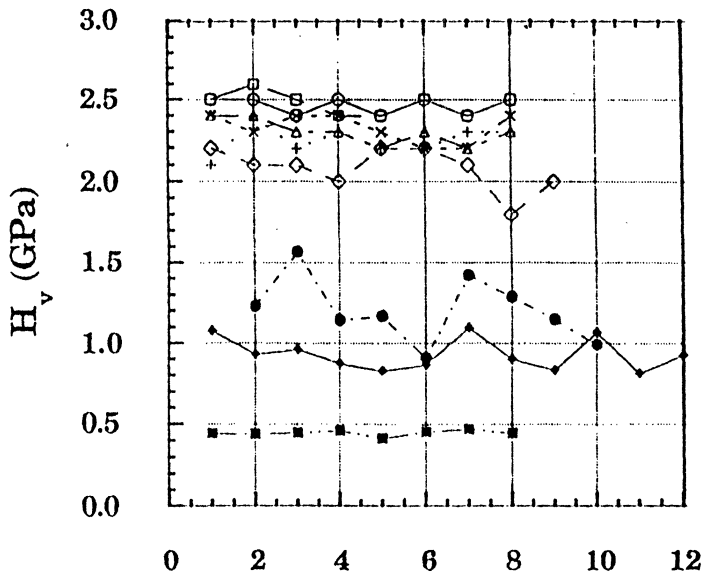
Elastické moduly — Youngův modul E i modul pružnosti ve smyku G — jsou u nanokrystalických kovových materiálů přibližně o třetinu nižší než pro polykrystalal, kdežto u nanokrystalů iontových krystalů a keramik mají elastické moduly hodnoty až o polovinu (v některých případech i více) nižší než u polykrystalů s velkým zrnem. Pro představu uvádíme hodnoty modulů pro Pd a CaF₂ v tabulce III.

Tabulka III.

Elastické moduly [61, 67]

Systém	G/GPa	E/GPa
nanokrystalal Pd	32 až 35	88
polykrystalal Pd	43	123
nanokrystalal CaF ₂	19	38
polykrystalal CaF ₂	42	111

Snížení hodnot elastických modulů se dá vysvětlit předpokladem, že meziatomový potenciál je stejný pro dokonalou mřížku i pro hranice zrn (hraniční oblasti), avšak střední vzdálenost mezi atomy v hranicích zrn nanokrystalů je větší než v mřížce. Nelze



Obr. 3. Mikrotvrdość podle Vickerse pro nanokrystaly mědi v porovnání s hrubozrnným vzorkem (zatížení 100 g po dobu 20 s). Na vodorovné ose je uvedeno pořadové číslo měření. □, ○, ×, + - 6 nm; △ - 8 nm; ◇ - 15 nm, ● - 25 nm, ◆ - 50 nm, ■ - 50 μm. Podle [75].

však vyloučit, že se mění i meziatomový potenciál v hranicích zrn nanokrystalických materiálů. Dosavadní experimenty neumožňují podrobnější rozbor.

Mikrotvrdość podle Vickerse má u nanokrystalů dvou až vícenásobně vyšší hodnotu, a to jak u keramických materiálů [68, 69], tak i u kovů [36, 70–74] — viz obr. 3. Pro hrubozrnné polykrystalické materiály, kdy velikost zrna je vyšší než 1 μm, obvykle platí pro mikrotvrdość H_v , podobně jako pro deformační napětí σ , tzv. Hallův-Petchův vztah

$$(1) \quad H_v = H_0 + k_v d^{-1/2},$$

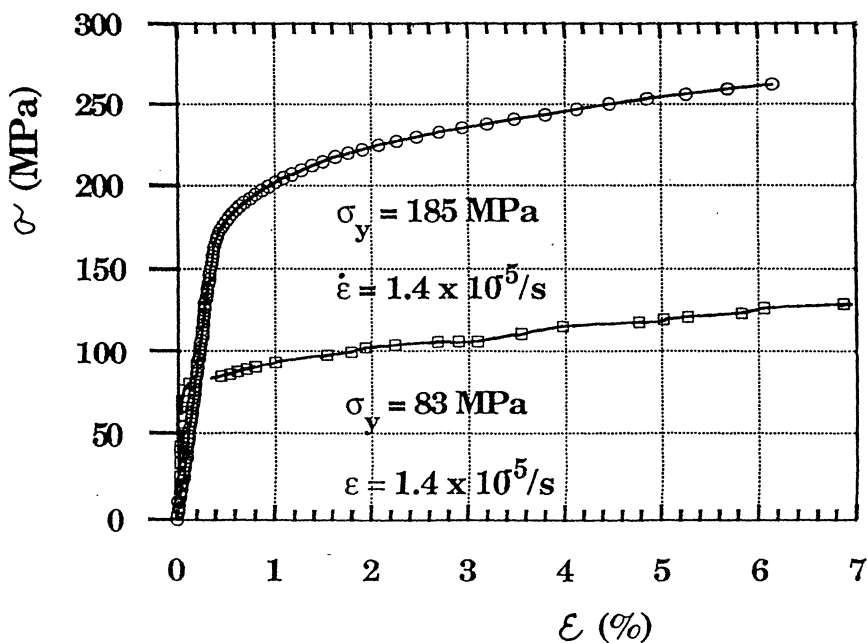
vyjadřující skutečnost, že mikrotvrdość H_v klesá s rostoucí velikostí zrna d . H_0 a k_v v rovnici (1) jsou empirické konstanty, závislé na druhu materiálu a případně teplotě, při které se mikrotvrdość měří. U nanokrystalických materiálů nelze z dosavadních výsledků jednoznačně stanovit, zda mikrotvrdość roste nebo klesá s rostoucí velikostí zrna. Někteří autoři, např. [70, 74], udávají pro závislost mikrotvrdości nanokrystalů H_{vn} na velikosti zrna vztah

$$(2) \quad H_{vn} = H_n - k_n d^{-1/2},$$

kde H_n a k_n jsou rovněž konstanty závislé na druhu materiálu. Jiní autoři např. [36], uvádějí platnost vztahu (1) i pro nanokrystaly.

Na pevnost nanokrystalických materiálů se usuzuje z měření mikrotvrdości a za předpokladu platnosti vztahu $\sigma/H_v = 1/3$.

Plastická deformace nanokrystalických materiálů nebyla podrobně studována především proto, že je obtížné připravit masivnější vzorky vhodné pro plastickou deformaci.



Obr. 4. Deformační křivky pro nanokrystalické (25 nm) – ○ – a hrubozrnné (50 μ m) – □ – vzorky mědi deformované konstantní rychlostí $1,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. σ_y udává hodnoty meze kluzu. Převzato z práce [75].

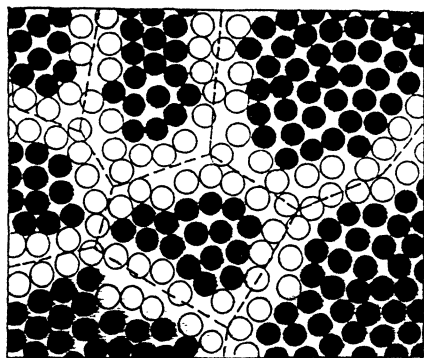
Mezi pozoruhodné patří studium, které provedli Nieman, Weertman a Siegel [75] na nanokrystalických vzorcích Pd (velikost zrna 3 až 21 nm) a Cu (velikost zrna 4 až 50 nm). Z kompaktních disků o průměru 8 až 9 mm a tloušťky 0,15 až 0,45 mm připravili deformační vzorky o délce 2 až 3 mm a šířce 1,4 až 2,0 mm. Deformaci prováděli ve speciálně připravené aparatuře tahem při deformační rychlosti $1,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aparatura neumožňovala větší deformaci než 2,2% resp. 6,3%. Z měření se dá soudit (např. obr. 4), že mez kluzu nanokrystalických materiálů je přibližně dvojnásobně větší než u hrubozrnných polykrystalů Pd (velikost zrna 100 μ m) a Cu (velikost zrna 50 μ m). Pevnost nanokrystalických vzorků je silně ovlivněna nedokonalostmi povrchu, které vznikají při přípravě (kompaktizaci) vzorků. Mechanismus, který rozhoduje o zpevnění nanokrystalů není jasný. Je pravděpodobné, že dochází k omezení dislokační aktivity jak generaci, tak pohyblivosti, přítomností velkého množství hranic zrn.

Z dosavadních výsledků vyplývá, že nanokrystalické keramické materiály např. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , jsou tvárné a plastická deformace dosahuje více než 100% [76–82]. A tak zjemňování zrna způsobuje, že křehké keramické materiály se stávají neuvěřitelně tažné, prodloužení dosahuje až 800% [80–82].

6. Nanoslityny a nanoskla

Metodou kondenzace z plynné fáze, popsanou v části 2, je možno připravit i tzv. „nanokrystalické slitiny“ [63]. Jde vlastně o materiál, který se skládá z krystalů o velikosti nanometrů, přičemž se krystality liší orientací i chemickým složením. V hranicích zrn může docházet k vytvoření tuhých roztoků a to často i látek, u kterých není rozpustnost ani v kapalně fázi např. slitiny Ag-Fe a Cu-Fe [12, 15]. Tak byla získána slitina Ag-30 at % Fe. Z Mössbauerovy spektroskopie lze soudit, že kromě zrn α -Fe s kubickou prostorově centrovanou mřížkou a Ag s kubickou plošně centrovanou mřížkou existuje tuhý roztok Ag-Fe v oblasti mezifázového rozhraní Ag/Fe a v oblastech hranic zrn Fe/Fe a Ag/Ag. Jak jsme se zmínili, lze této metody přípravy využít i k dopování hranice zrn, např. přidáním Bi do Fe nebo Cu, i k přípravě intermetalických sloučenin.

K přípravě nanokrystalických slitin je možno použít i metody mechanického legování. Poslední dobou se využívá této metody k přípravě jemně disperzně zpevněných slitin, které mají široké praktické použití. Tak byla připravena slitina Ni-Cr disperzně zpevněná částicemi Y_2O_3 , které brání zotavení a rekrytalizaci. Mechanickým legováním lze připravit i takové slitiny, které nelze běžným způsobem — legováním do taveniny vůbec vyrobit. Jako příklad je možno uvést slitinu Ti-Mg [38], která vytváří tuhý roztok (6 at % Mg) s metastabilní kubickou plošně centrovanou strukturou. Mechanickým legováním je možno získat slitiny s mnohem vyšším obsahem příměsí než je mez rozpustnosti.



Obr. 5. Schematické zobrazení atomové struktury nanoskel. Pevné kroužky znázorňují umístění atomů odpovídající struktuře skel, prázdné kroužky znázorňují uspořádání atomů rozhraní o různých meziatomových vzdálenostech. Převzato z práce [12].

Gleiter a spolupracovníci [12, 83–85] navrhuji vytvořit nanoskla použitím metody kondenzace z plynné fáze. Při použití stejného zařízení jako na obr. 1 by se velmi rychlým ochlazením místo nanokrystalických shluků připravily částičky o velikosti nanometrů se skelnou strukturou. Jejich kompaktizací by se dal vytvořit „masivní“ vzorek, který by místo krystalických zrn měl zrna amorfni. Situace je znázorněna na obr. 5. Vznikla by tak pevná látka, kde velká část objemu by byla neuspořádaná. Oblast mezi dvěma skelnými zrny by se strukturálně i chemicky lišila od vnitrozrnné oblasti. Toto zjištění je částečně potvrzeno měřením Mössbauerových spekter nanoskel $Pd_{70}Si_{27}Fe_3$ [84].

V poslední době se objevila série článků [86–89], která popisuje strukturu a vlastnosti polykrystalů s velikostí zrn v rozmezí 100 až 1000 nm. Někdy se tyto materiály označují jako submikronové materiály (z anglického submicron grained materials – SMG). Bylo zjištěno, že snížení velikosti zrna na interval 70 až 300 nm způsobilo zvýšení difuzivity v Ni a Al až 1000 násobně. Při snížení velikosti zrna u Ni na 70 nm došlo k snížení Curieovy teploty o 40 K a zvýšení koerzivního pole až šedesátinásobně [88, 89].

7. Závěr

Doposud byly velmi málo prozkoumány vlastnosti kovových a keramických nanokrystalických materiálů a to pouze v několika málo laboratořích. Studiu těchto perspektivních materiálů bude ještě věnováno mnohem více pozornosti. Především je nutno charakterizovat lokální strukturu hranic zrn a rozhraní v těchto materiálech a zlepšit experimentální určení struktury i teoretické modelování hranic zrn. Kromě toho je nutné získat informace o různých fyzikálních vlastnostech těchto materiálů a znalostí využít k přípravě materiálů s požadovanými vlastnostmi.

Nanokrystaly se mohou uplatnit tam, kde se požaduje vysoká difuzivita. Tato vlastnost se dá využít k účinnému dopování příměsemi i při relativně nízkých teplotách. Dopování nanokrystalických polovodičů i izolátorů může ovlivnit strukturu zakázaného pásu, a tím by bylo možné měnit jejich transportní a optické vlastnosti. Jak jsme viděli, je možné připravit nanokrystalické slitiny železa jako nové měkké magnetické materiály, které by vhodně doplnily existující měkké magnetické materiály a našly by široké uplatnění (např. ve vysokofrekvenčních transformátorech). Keramické materiály, které jsou křehké, je možné připravit jako nanokrystalické materiály, které jsou vysoce tvárné, srovnatelné s mnohými kovy.

Širšímu uplatnění nanokrystalů nebrání jen dosavadní stav jejich poznání, ale především náročnost jejich přípravy, lépe řečeno přípravy masivních (objemových) vzorků ve větších množstvích, a to z hlediska technologického i ekonomického. Jistou perspektivu ekonomičtější přípravy, a tím i využití, slibují submikronové materiály. Někteří badatelé pracující ve výzkumu nanokrystalických materiálů srovnávají současný stav využití nanokrystalů s obdobím krátce po objevení kovových skel. Fyzikům však zbývá vysvětlit ještě mnohé vlastnosti, které jsou spojeny s ultrajemnou mikrostrukturou.

L i t e r a t u r a

- [1] C. KITTEL: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- [2] H. GLEITER: in *Deformation of Polycrystals*. (Eds. N. HANSEN, A. HORSEWELL, T. LEFFERS, H. LITHOLT), Riso National Laboratory, Roskilde 1981, s. 15.
- [3] H. GLEITER: *Mater. Sci. Engn.* 52 (1982), 92.
- [4] X. ZHU, R. BIRINGER, U. HERR, H. GLEITER: *Phys. Rev. B* 35 (1987) 9085.
- [5] R. W. SIEGEL, H. HAHN: in *Current Trends in Physics of Materials*. (Ed. M. YUSSOUFF), World Scientific, Singapore 1987, s. 403.

- [6] R. BIRINGER, H. GLEITER: in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. (Ed. R. W. CAHN), Suppl. Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1988, s. 399.
- [7] R. BIRINGER: *Mater. Sci. Engn. A* 117 (1989), 33.
- [8] R. W. SIEGEL: *Mater. Sci. Forum* 37 (1989), 299.
- [9] R. W. SIEGEL: *MRS Bulletin*, 1990, No 10, 60.
- [10] R. S. LEWIS, T. MING, J. F. WACKER, E. ANDERS, E. STEEL: *Nature* 326 (1987) 160.
- [11] J. F. KERRIDGE, M. S. MATTHEWS: *Meteorites and the Early Solar System*. University Arizona Press, Arizona 1988. citováno v [12].
- [12] H. GLEITER: *Nanostructured Mater.* 1 (1992) 1.
- [13] R. BIRINGER, H. GLEITER, H. P. KLEIN, P. MARQUART: *Phys. Lett* 102A (1984), 365.
- [14] R. W. SIEGEL, J. A. EASTMAN: in *Multicomponent Ultrafine Microstructures* (Eds. L. E. MCCANDLISH, D. E. POLK, R. W. SIEGEL, B. H. KEAR). *Mater. Res. Symp. Proc.* 132, MRS, Pittsburg 1989, s. 3.
- [15] H. GLEITER: *Progr. Mater. Sci.* 33 (1989), 223.
- [16] K. KIMOTO, Y. KAMYIA, M. NONOYAMA, R. UYEDA: *Jap. J. Appl. Phys.* 2 (1963), 702.
- [17] C. G. GRANQVIST, R. A. BUHRMAN: *J. Appl. Phys.* 47 (1976), 2200.
- [18] A. R. THÔLÉN: *Acta Metall.* 27 (1979), 1765.
- [19] S. IWAMA, K. HAYAKAWA, T. ARIZUMI: *J. Cryst. Growth* 56 (1982), 265.
- [20] S. IWAMA, K. HAYAKAWA, T. ARIZUMI: *J. Cryst. Growth* 66 (1984), 189.
- [21] P. FAYET, L. WÖSTE: *Z. Phys.* D3 (1986), 177.
- [22] H. HAHN, R. S. AVERBACK: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), 1113.
- [23] Y. LIU, Q. L. ZHANG, F. K. TITTEL, R. F. CURL, R. E. SMALLEY: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), 7434.
- [24] K. LAHING, R. G. WHEELER, W. L. WILSON, M. A. DUNCAN: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), 3401.
- [25] G. M. CHOW, P. R. STRUTT: in *Multicomponent Ultrafine Microstructures* (Eds. L. E. MC CANDLISH, D. E. POLK, R. W. SIEGEL, B. H. KEAR) *Mater. Res. Symp. Proc.* 132, MRS, Pittsburg 1989, s. 61.
- [26] R. S. AVERBACK, H. HAHN, H. J. HÖFLER, J. L. LOGAS, T. C. CHEN: in *Interfaces Between Polymers, Metals, and Ceramics*. (Eds. B. M. DEKOVEN, A. J. GELLMAN, R. ROSENBERG) *Mater. Res. Symp. Proc.* 153, MRS, Pittsburg 1989, s. 3.
- [27] H. HAHN, J. L. LOGAS, R. S. AVERBACK: *J. Mater. Res.* 5 (1990), 609.
- [28] G. M. CHOW, R. L. HOLTZ, A. PATTNAIK, A. S. EDELSTEIN, T. E. SCHLESINGER, R. C. CAMMARATA: *Appl. Phys. Lett* 56 (1990), 1853.
- [29] J. S. BENJAMIN, T. E. VOLIN: *Metall. Trans.* 5 (1974), 1930.
- [30] R. B. SCHWARZ, C. C. KOCH: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986), 149.
- [31] E. HELLSTERN, H. J. FECHT, Z. FU, W. L. JOHNSON: *J. Appl. Phys.* 65 (1989), 305.
- [32] W. SHLUMP, H. GREWE: in *New Materials by Mechanical Alloying Techniques* (Eds. E. ARZT, L. SCHULTZ). DGM, Oberursel 1989, s. 307.
- [33] P. H. SHINGU, B. HUANG, J. KUYAMA, K. N. ISHIHARA, S. NASU: in *New Materials by Mechanical Alloying Techniques* (Eds. E. ARZT, L. SCHULTZ). DGM, Oberursel 1989, s. 319.
- [34] E. HELLSTERN, H. J. FECHT, Z. FU, W. L. JOHNSON: *J. Mater. Res.* 4 (1989), 1292.
- [35] S. C. KOCH, J. S. C. JANG, S. S. GROSS: *J. Mater. Res.* 4 (1989), 557.
- [36] J. S. C. JANG, C. C. KOCH: *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 1599.
- [37] H. J. FECHT, G. HAN, Z. FU, W. L. JOHNSON: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), 1744.
- [38] C. SURYANARAYANA, F. H. FROES: *J. Mater. Res* 5 (1990), 1880.
- [39] S. VEPŘEK, V. MAREČEK: *Solid State Electronics* 11 (1968), 683.
- [40] S. VEPŘEK, Z. IQBAL, H. R. OSWALD, A. P. WEBB: *J. Phys. C* 14 (1981), 295.
- [41] S. VEPŘEK, Z. IQBAL, R. O. KÜHNE, P. CAPEZZUTO, F. A. SAROTT, J. K. GIMZEWSKI: *J. Phys. C* 16 (1983), 6241.
- [42] K. LU, J. T. WANG, *J. Crystal Growth* 94 (1989), 448.

- [43] K. LU, W. D. WEI, J. T. WANG: *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 2319.
- [44] K. I. MERKIE, J. F. REDDY, C. L. WILEY, D. J. SMITH: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), 2887.
- [45] E. JORRA, H. FRANZ, J. PEISL, G. WALLNER, W. PETRY, R. BIRNINGER, H. GLEITER, T. HAUBOLD: *Phil. Mag. B* 60 (1989), 159.
- [46] T. MÜTSCHLE, R. KIRCHHEIM: *Scripta Metall.* 21 (1987), 135 a 1101.
- [47] M. R. FITZSIMMONS, S. L. SASS: *J. Physique* 49 (1989), C5.
- [48] T. HAUBOLD, R. BIRNINGER, B. LENGLER, H. GLEITER: *Phys. Lett. A* 135 (1989), 461.
- [49] H. E. SCHAEFER, R. WÜRSCHUM, M. SCHEYTT, R. BIRNINGER, H. GLEITER: *Mater. Sci. Forum* 15-18 (1987), 955.
- [50] U. HERR, H. JING, R. BIRNINGER, U. GONSER, H. GLEITER: *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987), 472.
- [51] S. RAMASAMY, J. JIANG, R. BIRNINGER, U. GONSER, H. GLEITER: *Solid State Commun.* 74 (1990), 851.
- [52] R. A. ROY, R. ROY: *Mater. Res. Bull.* 19 (1984), 169.
- [53] J. HORVATH, R. BIRNINGER, H. GLEITER: *Solid State Commun.* 62 (1987), 319.
- [54] R. BIRNINGER, H. HAHN, H. J. HÖFLER, J. KARCH, H. GLEITER: in *Diffusion and Defect Data*. Trans. Tech, Aedermannsdorf 1988, s. 17.
- [55] W. DICKENSCHIED, R. BIRNINGER, H. GLEITER, O. KANERT, B. MICHEL, B. GÜNTHER: *Solid State Commun.* 79 (1991), 683.
- [56] I. KAUR, W. GUST, L. KOZMA: *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data. Vol. 1*. Ziegler Press, Stuttgart 1989.
- [57] R. KIRCHHEIM, F. SOMMER, G. SCHULCKEBIER: *Acta Metall.* 30 (1982), 1059.
- [58] S. SCHUMACHER, R. BIRNINGER, R. STRAUSS, H. GLEITER: *Acta Metall.* 37 (1989), 2485.
- [59] H. HAHN, H. J. HÖFLER, R. S. AVERBACK: in *Defect and Diffusion Forum* 66-69 (1989), s. 549.
- [60] J. RUPP, R. BIRNINGER: *Phys. Rev. B* 36 (1987), 7888.
- [61] D. KORN, A. MORSCH, R. BIRNINGER, W. ARNOLD, H. GLEITER: *J. Phys. Colloq. C* 5, 49 (1988), 769.
- [62] J. E. SHELBY: *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979), 111.
- [63] R. BIRNINGER, U. HERR, H. GLEITER: *Trans JIM, Suppl.* 27 (1986) 43.
- [64] F. LUBORSKÝ, J. D. LIVINGSTON, C. Y. CHIN: in *Physical Metallurgy* (Eds. R. W. CAHN, P. HAASEN), North-Holland, Amsterdam 1983, s. 1673.
- [65] W. GEIBEL: Diplomová práce, Saarlandská universita, Saarbrücken (1989) – citováno ve [12].
- [66] H. R. HILZINGER: *Mater. Sci. Forum* 62-64 (1990), 515.
- [67] M. WELLER, J. DIEHL, H. E. SCHAEFER: *Phil. Mag.* 63 A (1991), 527.
- [68] R. W. SIEGEL, H. HAHN, S. RAMASAMY, L. ZONGQUAN, L. TING, R. GRONSKY: *J. Phys. Colloq. C5*, 49 (1988), 681.
- [69] H. J. HÖFLER, R. S. AVERBACK: *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 2401.
- [70] A. H. CHOKSHI, A. ROSEN, J. KARCH, H. GLEITER: *Scripta Metall.* 23 (1989), 1679.
- [71] G. W. NIEMAN, J. R. WEERTMAN, R. W. SIEGEL: *Scripta Metall.* 23 (1989), 2013.
- [72] G. W. NIEMAN, J. R. WEERTMAN, R. W. SIEGEL: *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 145.
- [73] G. O. HUGHES, S. D. SMITH, C. S. PANDE, H. R. JOHNSON, R. W. ARMSTRONG: *Scripta Metall.* 20 (1986), 93.
- [74] K. LU, W. D. WEI, J. T. WANG: *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 2319.
- [75] G. W. NIEMAN, J. R. WEERTMAN, R. W. SIEGEL: *J. Mater. Res.* 6 (1991), 1012.
- [76] J. H. KARCH, R. BIRNINGER, H. GLEITER: *Nature* 330 (1987), 556.
- [77] A. H. HEUER, D. J. SELLERS, W. H. RHODES: *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969), 468.
- [78] K. R. VENKATACHARI, R. RAJ: *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986), 135.

- [79] F. WAKAI, S. SAKAGUCHI, Y. MATSUNO: *Adv. Ceram. Mat.* 1 (1986), 259.
- [80] F. WAKAI, H. KATO: *Adv. Ceram. Mat.* 2 (1987), 21.
- [81] T. G. NIEH, C. M. McNALLY, J. WADSWORTH: *Scripta Metall.* 22 (1988), 1297.
- [82] T. G. NIEH, C. M. McNALLY, J. WADSWORTH: *Scripta Metall.* 23 (1989), 457.
- [83] H. GLEITER: *Europhysics News* 20 (1989), 130.
- [84] J. JING, A. KRÄMER, R. BIRNINGER, H. GLEITER, N. GONSER: *J. Non-Cryst. Solids* 113 (1989), 167.
- [85] J. WEISMÜLLER, R. BIRNINGER, H. GLEITER: *Phys. Lett A* 145 (1990), 130.
- [86] R. Z. VALIEV, R. R. MULYUKOV, KH. YA. MULYUKOV, V. I. NOVIKOV, L. I. TRUSOV: *Žurn. techn. fiz.* 15 (1989), 78.
- [87] R. Z. VALIEV, Y. D. VISHNYAKOV, R. R. MULYUKOV, G. S. FAINSTEIN: *Phys. stat. sol. (a)* 117 (1990), 549.
- [88] KH. YA. MULYUKOV, G. F. KORZNIKOVA, R. Z. VALIEV: *Mater. Sci. Forum* 62-64 (1990), 627.
- [89] KH. YA. MULYUKOV, G. F. KORZNIKOVA, R. Z. VALIEV: *Phys. stat. sol. (a)* 125 (1991), 609.

Je lepšie hrať ruletu alebo blackjack?

Filip Guldán, Bratislava

Medzi najčastejšie hrané hry v hazardných herniach patria ruleta a blackjack. Medzi týmito dvoma hrami je pre hráča z hľadiska stratégie hry diametrálny rozdiel. Kým v rulete stredná hodnota výhry, resp. prehry hráča vôbec nezávisí od spôsobu jeho hry (napriek existencii množstva rôznych systémov), ale len od výšky vkladu, u hry blackjack je naopak značne ovplyvnená spôsobom jeho hry.

Je všeobecne známe medzi ľuďmi so znalosťami základov pravdepodobnosti, že ak vsadíme v rulete, v priemere získame v každej hre nazad len 36/37 vkladu. Je to dané tým, že na rulete je 37 čísel (1 až 36 a 0), ale vyplácaná výhra pri uhádnutí je len 36-násobok vkladu. Tento istý pomer je zachovaný aj pri všetkých ostatných kombinovaných stávkach. Napríklad šanca uhádnúť pár je 18:37 (0 sa nepočíta v rulete medzi párne čísla), ale výhra je len dvojnásobok vkladu. Hoci bolo vymyslených nesčíslené veľa systémov, ako vyhrať v rulete, pri regulárnej rulete (kde sú padajúce čísla náhodné, rovnomerne rozložené a kolá sú samozrejme navzájom nezávislé) v dlhodobom priemere vždy prehrávame na každej stávke $1/37 = 2,7\%$ vsadeného vkladu. Z toho vyplýva, že ak sa chceme spofahnúť na svoje šťastie a hrať, nemali by sme hrať príliš dlho, pretože pri dostatočne dlhej hre každý hráč prehrá všetky svoje peniaze, aj keď je výhoda bankára relatívne veľmi malá.

RNDr. FILIP GULDÁN, CSc., pracuje v Ústave aplikovanej kybernetiky, Hanulova 5a, 844 16 Bratislava.