

# Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov utjecaj na supravodljivost magnezijeva diborida

---

**Novosel, Nikolina**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2012**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:165125>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Nikolina Novosel

**Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov  
utjecaj na supravodljivost magnezijeva diborida**

Doktorska disertacija  
predložena Fizičkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB

FACULTY OF SCIENCE

PHYSICS DEPARTMENT

Nikolina Novosel

**Magnetic properties of the selected nanoparticles  
and their influence on superconductivity of  
magnesium diboride**

Doctoral thesis

submitted to the Physics Department,  
Faculty of Science, University of Zagreb

for the academic degree of  
doctor of natural sciences (physics)

Zagreb, 2012.



*Ova disertacija izrađena je u laboratorijima na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Kreše Zadre i prof. dr. sc. Emila Babića u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog svučilišnog studija fizike, smjer fizika kondenzirane materije.*



# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Doktorska disertacija

## Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov utjecaj na supravodljivost magnezijeva diborida

NIKOLINA NOVOSEL

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Istraživali smo magnetska svojstva odabranih nanočestica (nanočestica nikal-kobalt-bor slitine, NiCoB, neoklopljenih i oklopljenih u SiO<sub>2</sub> omotač, i nanočestica nikla, Ni, oklopljenih ugljikom) te elektromagnetska svojstva žica supravodiča magnezij diborida, MgB<sub>2</sub>, nedopiranog i dopiranog istim nanočesticama. Neoklopljene i oklopljene NiCoB nanočestice amorfne su strukture i veličine 15 – 20 nm. Na niskim temperaturama vrijeme relaksacije magnetizacije NiCoB čestica dulje je od vremena mjerenja magnetizacije te se njihovo magnetsko ponašanje može opisati modelom jednodomenskih čestica kod kojih magnetski moment čestice mijenja smjer termičkom aktivacijom preko barijere anizotropije. Superparamagnetsko ponašanje na sobnoj temperaturi, relativno velika magnetizacija na niskoj temperaturi i u visokom polju te relativno malo koercitivno polje promatranih čestica (NiCoB i Ni) pogodni su za magnetsko zapinjanje magnetskih vrtloga u supravodiču. Elektromagnetska svojstva MgB<sub>2</sub> dopiranog magnetskim česticama rezultat su natjecanja negativnog utjecaja magnetskih primjesa u supravodiču i poboljšanja zapinjanja vrtloga koje se ostvaruje dopiranjem nanočestica. Iako je temperatura prijelaza,  $T_c$ , niža u dopiranim uzorcima, na niskim temperaturama i visokim poljima dopirani uzorci imaju veće vrijednosti gustoće kritične struje,  $J_c$ . U području malih polja ireverzibilno polje,  $B_{irr}$ , uzoraka dopiranih Ni česticama povećano je u odnosu na čisti MgB<sub>2</sub> što se može povezati s poboljšanjem zapinjanja vrtloga do kojeg dolazi zbog privlačnog magnetskog međudjelovanja čestica i vrtloga u supravodiču.

(170 stranice, 44 slike, 9 tablica, 140 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, PMF – Fizički odsjek, Bijenička c. 32, Zagreb

Ključne riječi: magnetske nanočestice, superparamagnetizam, supravodič MgB<sub>2</sub>, transportna svojstva, magnetsko zapinjanje vrtloga

Mentori: Prof. dr. sc. Krešo Zadro, Prirodoslovno-matematički fakultet

Prof. dr. sc. Emil Babić, Prirodoslovno-matematički fakultet

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Antonije Dulčić, Prirodoslovno-matematički fakultet

Dr. sc. Mladen Prester, Institut za fiziku

Prof. dr. sc. Slaven Barišić, Prirodoslovno-matematički fakultet

Radnja prihvaćena: 2012.





# BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Physics Department

Doctoral thesis

## **Magnetic properties of the selected nanoparticles and their influence on superconductivity of magnesium diboride**

NIKOLINA NOVOSEL

University of Zagreb, Faculty of Science, Physics Department

We have investigated magnetic properties of the selected nanoparticles (nanoparticles of the nickel-cobalt-boron, NiCoB, alloy, uncoated and coated with SiO<sub>2</sub> and nanoparticles of nickel, Ni, coated with carbon) and electromagnetic properties of the superconducting magnesium diboride, MgB<sub>2</sub>, wires, undoped and doped with these nanoparticles. Uncoated and coated NiCoB nanoparticles are in an amorphous state and size of the particles is 15 – 20 nm. Relaxation time of magnetization of the NiCoB particles is longer than time of the measurement of magnetization at low temperature. The magnetic behaviour of the particles is described within the model of singledomain particles with thermal activation of the magnetic moment of the particle over the anisotropy barrier. Superparamagnetic behaviour of the particles at room temperature, relatively high magnetization at low temperature and in high field, as well as relatively small coercive field of the selected particles (NiCoB i Ni) are favourable for magnetic pinning of the magnetic vortices in superconductor. Electromagnetic properties of the MgB<sub>2</sub> doped with magnetic particles are the result of the competition of the negative influence of the magnetic particles inside superconductor and enhancement of the flux pinning, which is achieved by nanoparticle doping. Although transition temperature,  $T_c$ , is lower in doped samples, higher values of the critical current density,  $J_c$ , are achieved in doped samples at low temperatures and high field region. At low field region, the irreversibility field,  $B_{irr}$  of the samples doped with Ni nanoparticles is enhanced with respect to undoped sample, which can be related to the flux pinning enhancement via attractive magnetic interaction between particles and vortices in superconductor.

(170 pages, 44 figures, 9 tables, 140 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, Faculty of Science – Department of Physics, Bijenička c. 32, Zagreb

Keywords: magnetic nanoparticles, superparamagnetism, superconductor MgB<sub>2</sub>, transport properties, magnetic pinning of vortices

Supervisors: Prof. dr. sc. Krešo Zadro, Faculty of Science  
Prof. dr. sc. Emil Babić, Faculty of Science

Reviewers: Prof. dr. sc. Antonije Dulčić, Faculty of Science  
Dr. sc. Mladen Prester, Institute of Physics  
Prof. dr. sc. Slaven Barišić, Faculty of Science

Thesis accepted: 2012.



# Zahvaljujem...

Voditeljima: prof. dr. sc. Kreši Zadri, pod čijim sam mentorstvom nakon diplomskog rada nastavila raditi kao znanstveni novak, na motivaciji za istraživanja, prenesenom znanju, brojnim prijedlozima i pitanjima koja su rezultirala širenjem znanstvenih spoznaja te na neizostavnom optimizmu i svakoj drugoj pomoći u pisanju ove disertacije i prof. dr. sc. Emilu Babiću, čije je znanje i iskustvo stečeno u dugoj i uspješnoj znanstvenoj karijeri, koje je uvijek bio spreman podijeliti sa svojim suradnicima, bilo stalna motivacija za istraživački rad i neprocjenjiva pomoć u razumijevanju fizikalnih pojava i procesa, na svesrdnoj pomoći u znanstvenom radu i pisanju ove disertacije.

Zahvaljujem cijenjenom povjerenstvu: prof. dr. sc. Antoniju Dulčiću, dr. sc. Mladenu Presteru i prof. dr. sc. Slavenu Barišiću koji su svojim komentarima doprinijeli kvaliteti ove doktorske disertacije.

Srdačno zahvaljujem doc. dr. sc. Damiru Pajiću na godinama uspješne suradnje, zajedničkom eksperimentalnom radu, mnogobrojnim raspravama, koje su razjašnjavale postojeća i otvarala nova pitanja te na poticajnom optimizmu i prijateljstvu. Također zahvaljujem dipl. ing. Stipi Galiću na pomoći u laboratorijskom radu, raspravama koje su podjednako davale odgovore i postavljale nove znanstvene izazove i na podršci i prijateljstvu. Suradnicima doc. dr. sc. Željku Skoki i Ivani Lončarek, prof. srdačno zahvaljujem na strukturnoj karakterizaciji uzoraka koja je neizostavan dio ove disertacije. Zahvaljujem studentima, koji su u našim laboratorijima izradili diplomske radove, dipl. ing. Jerku Šišku, dipl. ing. Miljenku Rudanu, Katici Stjepanek, prof. i Ernestu Jurišiću. Hvala i kolegama iz laboratorija za fiziku niskih temperatura prof.

dr. sc. Mariu Basletiću i dr. sc. Emilu Tafri na korisnim savjetima u eksperimentalnom radu te Marku Šušku, prof. na pomoći u radu s kriogenim tekućinama. Kolegicama i kolegama sa Fizičkog odsjeka PMF-a zahvaljujem za različite oblike suradnje, za širenje znanja iz raličitih područja fizike te za godine provedene u ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem tvrtki L'Oréal Adria d.o.o. i Hrvatskom povjerenstvu za UNESCO pri Ministarstvu kulture Republike Hrvatske, koji su moj znanstveni rad nagradili stipendijom *Za žene u znanosti* 2012.

Veliko hvala prijateljima i kolegama još iz studentskih dana, koji su danas djelatnici znanstvenih institucija na Bijeničkoj cesti, ali i širom Hrvatske i svijeta, na korisnim savjetima, razumijevanju, podršci i druženju uz obilje smijeha i zabave. Svim ostalim prijateljima također zahvaljujem na strpljenju i podršci kada mi je bila najpotrebnija i što su obogatili moj život.

Mojoj obitelji, roditeljima Dragici i Vladimiru i sestri Suzani, neizmjereno hvala na razumijevanju, bezuvjetnoj podršci i ljubavi!

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Osnove magnetizma i supravodljivosti</b>	<b>7</b>
2.1	Magnetizam . . . . .	7
2.1.1	Magnetizam u materijalima . . . . .	7
2.1.2	Magnetske domene . . . . .	13
2.1.3	Jednodomenske magnetske čestice . . . . .	16
2.2	Supravodljivost . . . . .	24
2.2.1	Fenomenologija supravodljivosti . . . . .	24
2.2.2	Ginzburg-Landauova teorija supravodljivosti . . . . .	26
2.2.3	BCS teorija supravodljivosti . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Kritična struja supravodiča II vrste</b>	<b>35</b>
3.1	Magnetski vrtlozi u supravodičima II vrste . . . . .	35
3.2	Disipacija u supravodičima II vrste . . . . .	36
3.3	Mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga . . . . .	40
3.3.1	Magnetsko zapinjanje vrtloga u supravodičima II vrste . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Supravodič magnezij diborid</b>	<b>51</b>

4.1	Dopiranje MgB <sub>2</sub> magnetskim česticama . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Eksperimentalni uređaji i postupci</b>	<b>65</b>
5.1	Magnetska mjerenja . . . . .	65
5.1.1	SQUID magnetometar . . . . .	65
5.1.2	Postupci mjerenja magnetizacije . . . . .	68
5.2	Transportna mjerenja . . . . .	69
5.2.1	Eksperimentalni postav za mjerenje magnetootpora . . . . .	71
5.2.2	Mjerenje kritičnih struja $I_c(T, B)$ . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Uzorci</b>	<b>77</b>
6.1	Magnetske nanočestice . . . . .	77
6.1.1	Sinteza magnetskih čestica . . . . .	77
6.1.2	Struktura magnetskih čestica . . . . .	78
6.2	Žice magnezijevog diborida . . . . .	81
6.2.1	Priprava MgB <sub>2</sub> /Fe žica . . . . .	81
6.2.2	Struktura nedopiraninog i dopiranih MgB <sub>2</sub> supravodiča . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Magnetske nanočestice</b>	<b>89</b>
7.1	Rezultati mjerenja . . . . .	90
7.1.1	NiCoB nanočestice . . . . .	90
7.1.2	Ni/C nanočestice . . . . .	98
7.2	Analiza rezultata mjerenja . . . . .	100
7.2.1	Temperatura ukočivanja NiCoB čestica . . . . .	100
7.2.2	Raspodjela veličina NiCoB čestica . . . . .	103
7.2.3	$M(H)$ krivulje NiCoB čestica . . . . .	106

7.2.4	Utjecaj toplinske obrade na NiCoB čestice . . . . .	111
7.2.5	Magnetski parametri Ni/C čestica . . . . .	113
<b>8</b>	<b>Supravodljive žice</b>	<b>115</b>
8.1	Rezultati mjerenja . . . . .	116
8.1.1	Magnetska svojstva MgB <sub>2</sub> uzoraka . . . . .	116
8.1.2	Transportna svojstva MgB <sub>2</sub> uzoraka . . . . .	119
8.2	Analiza rezultata mjerenja . . . . .	121
8.2.1	Osnovni parametri MgB <sub>2</sub> supravodiča . . . . .	121
8.2.2	Linije ireverzibilnosti i gornje kritično polje . . . . .	124
8.2.3	Gustoća kritične struje . . . . .	133
8.2.4	Gustoća sile zapinjanja . . . . .	142
8.3	Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja . . . . .	146
<b>9</b>	<b>Zaključak</b>	<b>149</b>
	<b>Literatura</b>	<b>153</b>





# Poglavlje 1

## Uvod

Sinteza novih materijala i istraživanje njihovih svojstava motivirani su stalnom težnjom znanstvene zajednice za unaprjeđivanjem postojećih tehnologija i otkrivanjem novih. Također, istraživanje fizikalnih procesa u materijalima omogućuje nam njihovo bolje razumijevanje i predviđanje svojstava novih materijala. U ovom radu proveli smo sveobuhvatno istraživanje postupaka pripreme magnetskih čestica, magnetskog ponašanja novosintetiziranih nanočestica i njihovog utjecaja na elektromagnetska svojstva supravodiča magnezij diborida uključujući i osnovnu strukturnu karakterizaciju pripremljenih nanočestica i supravodiča.

Magnetske čestice nanometarskih dimenzija već su mnogo godina predmet intenzivnog istraživanja radi njihove velike potencijalne primjene u informatičkoj industriji (zapisivanje podataka, kvantna računala) [1] i biomedicini (ciljana dostava lijekova, uništavanje tumorskog tkiva zagrijavanjem, povećanje MRI kontrasta itd.) [2, 3]. Već su u prvoj polovici 20. stoljeća uočena nova svojstva nanometarskih magnetskih materijala, bitno drugačija u odnosu na masivne uzorke istih materijala. Uočeno je da kada se veličina magnetski uređenog materijala smanji ispod određene kritične veličine, koja ovisi o materijalu, a uglavnom je manja od 100 nm, magnetska struktura prelazi iz višedomenske u jednodomensku [4]. Jedna takva čestica može se opisati vektorom magnetskog momenta. Iznos magnetskog momenta mnogo je veći od mag-

netskog momenta atoma te se ne mijenja sve dok je temperatura mnogo niža od temperature na kojoj dolazi do uspostavljanja magnetskog uređenja u materijalu. Zbog anizotropne kristalne strukture u ovakvim materijalima također postoji energijska barijera koja razdvaja stanja povoljne orijentacije magnetskog momenta. Kvalitativno različito ponašanje skupa ovakvih čestica opaža se kada je termička energija mnogo manja, odnosno veća od energije barijere. Tako se na niskim temperaturama uočava ukočivanje magnetskog momenta i spora relaksacije magnetizacije, a na visokim temperaturama opaženo ponašanje analogno je paramagnetskom (zbog toga i zbog vrlo velikog momenta ovakvih čestica one se nazivaju superparamagneti).

Želimo li proizvesti magnetske čestice, čija bi svojstva bila pogodna za određenu primjenu, mnogo pažnje potrebno je posvetiti postupku sinteze. Također, mijenjanjem parametara sinteze (kao što su koncentracija reaktanata, temperatura, vrijeme trajanja reakcije itd.) može se ostvariti fino ugađanje njihovih svojstava. Na magnetska svojstva čestica utječe mnogo čimbenika: kemijski sastav čestica, kristalna struktura, anizotropija, veličina i oblik čestica itd. Amorfni materijali mogu imati značajno različita svojstva u odnosu na kristalinične materijale istog sastava. Pored strukturnog nereda, koji je prisutan u amorfnim materijalima, potrebno je razmotriti i površinske efekte koji doprinose neredu. Kod čestica nanometarskih dimenzija omjer atoma, koji se nalaze na površini čestice i onih u unutrašnjosti, je značajan. U površinskom sloju periodičko uređenje spinova je narušeno, a može doći i do narušenja kemijske strukture zbog nemogućnosti ostvarivanja svih kemijskih veza. Zbog velikog udjela površine, može doći i do povećane oksidacije čestica, čime se također mijenja njihov kemijski sastav (oksidacija se nastoji izbjeći sintezom u inertnoj atmosferi argona). Oklapanje magnetskih čestica određenim materijalima može imati višestruk utjecaj na njihova svojstva: utječe na uređenje površine čestica, na kemijsku stabilnost i reaktivnost čestica (posebno na visokim temperaturama), a može i međusobno izolirati čestice smanjivanjem njihovog magnetskog međudjelovanja.

Magnezij diborid,  $MgB_2$ , je spoj koji je poznat još od 50-ih godina prošlog stoljeća, no supravodljivost u  $MgB_2$  otkrivena je tek 2001. godine [5].  $MgB_2$  je međumetalni

spoj koji u svojoj klasi materijala ima najvišu temperaturu prijelaza u supravodljivo stanje ( $T_c = 39$  K). Otkrićem supravodljivosti u  $\text{MgB}_2$  javlja se velik interes znanstvenika širom svijeta za ovaj spoj zbog velikih mogućnosti praktične primjene (npr. za magnete za MRI uređaje bez korištenja kriogenih tekućina [6]), ali i zbog fundamentalnog istraživanja mehanizma supravodljivosti jer je  $\text{MgB}_2$  za sada jedini supravodič u kojem je utvrđeno postojanje dva supravodljiva energijska procjepa. Temperatura prijelaza u supravodljivo stanje  $\text{MgB}_2$  mnogo je niža od visokotemperaturnih supravodiča ( $\sim 100$  K), ali je dovoljno visoka da je moguće hlađenje u kriogenim sustavima zatvorenog tipa. Pored toga,  $\text{MgB}_2$  ima jednostavnu kristalnu strukturu, dobru povezanost kristalnih zrna, veliku duljinu koherencije, relativno veliku gustoću kritične struje ( $J_c \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup> na 4.2 K u vlastitom polju). Nedostatak  $\text{MgB}_2$  je relativno slabo zapinjanje magnetskih vrtloga što za posljedicu ima relativno malo ireverzibilno polje  $B_{irr}(4.2 \text{ K}) \sim 10$  T (ovisi o načinu pripreme uzorka) i jaku ovisnost gustoće kritične struje o magnetskom polju. S obzirom na malu cijenu polaznog materijala i relativno jednostavan postupak proizvodnje žica,  $\text{MgB}_2$  je vrlo zanimljiv materijal za tehnološku primjenu te se vrše intenzivna istraživanja da bi se poboljšala njegova svojstva. U tu svrhu nastoji se povećati zapinjanje magnetskih vrtloga, a da se istovremeno ne smanji gustoća kritične struje. Povećanje zapinjanja magnetskih vrtloga ostvaruje se uvođenjem određenih nehomogenosti u materijal koji služe kao centri zapinjanja magnetskih vrtloga. Pritom se primjenjuju različite metode, koje uključuju zračenje česticama, termo-mehaničko procesiranje  $\text{MgB}_2$  žica, a najznačajnija metoda je dopiranje nanočesticama što može rezultirati zamjenom atoma Mg i/ili B atomima drugih elemenata u kristalnoj strukturi  $\text{MgB}_2$  te dodavanjem čestica unutar i/ili između zrna  $\text{MgB}_2$ . Proteklih godina korišteno je nekoliko desetaka različitih dopanada među kojima su različiti elementi, oksidi metala, nitridi, boridi, silicidi, organski spojevi, ugljik i anorganski spojevi s ugljikom [7]. Do sada najbolja elektromagnetska svojstva pokazuju uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani amorfnim SiC nanočesticama, kod kojih je određeno značajno povećanje gornjeg kritičnog polja i gustoće kritične struje ( $J_c(5 \text{ K}, 10 \text{ T}) = 2 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) [8]. Slični rezultati

postizu se i za  $\text{MgB}_2$  uzorke dopirane određenim spojevima s ugljikom (npr. dopiranje jabučnom kiselinom  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  [9]). Dopiranje  $\text{MgB}_2$  magnetskim nanočesticama do sada je slabo istraženo te ne postoji jasna slika o utjecaju magnetskih nanočestica na elektromagnetska svojstva  $\text{MgB}_2$ . Teorija predviđa mogućnost poboljšanja zapinjanja magnetskih vrtloga uvođenjem dodatnog mehanizma zapinjanja koje se ostvaruje uslijed magnetskog međudjelovanja magnetskih vrtloga i magnetskih nanočestica [10]. Za razliku od zapinjanja na nemagnetskim defektima, koje je učinkovito na udaljenostima reda veličine duljine koherencije  $\xi$ , magnetska sila zapinjanja djeluje na udaljenostima reda veličine dubine prodiranja  $\lambda$  te stoga u supravodičima II vrste kod kojih je  $\kappa \gg 1$  ( $\lambda \gg \xi$ ) ima mnogo veći doseg. Dosadašnji eksperimentalni rezultati uglavnom upućuju na pozitivne rezultate dopiranja magnetskim nanočesticama [10, 11, 12, 13], no postoje i suprotna opažanja [14, 15]. Većina istraživanja, u kojima je opaženo poboljšanje gustoće kritične struje u  $\text{MgB}_2$  uzorcima dopiranim magnetskim česticama, temelje se na posrednom određivanju gustoće kritične struje iz mjerenja magnetske histereze supravodiča te takvi rezultati nisu sasvim vjerodostojni. Pouzdani zaključci mogu se iznositi samo na osnovu direktnog mjerenja transportnih kritičnih struja, što je jedna od metoda koju koristimo u karakterizaciji naših uzoraka. Također, do sada nije provedeno sustavno istraživanje elektromagnetskih svojstava  $\text{MgB}_2$  dopiranog magnetskim česticama u širokom rasponu temperatura i polja koje bi omogućilo razumijevanje utjecaja magnetskih čestica na supravodljiva svojstva  $\text{MgB}_2$ .

Ovaj rad napravljen je u okviru sustavnog istraživanja utjecaja magnetskih čestica na elektromagnetska svojstva  $\text{MgB}_2$  supravodiča. U tu svrhu sintetizirana je 41 vrsta magnetskih nanočestica i 105  $\text{MgB}_2$  žica. Magnetske nanočestice obuhvaćaju različite boride ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeCoB}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{NiCoB}$ ) koji su sintetizirani bez i sa  $\text{SiO}_2$  okloptom te ferite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) oklopljene dekstrinom ( $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ), a korištene su i komercijalne čestice metala Fe, Co i Ni oklopljene ugljikom. Zatim su sintetizirane nedopirane  $\text{MgB}_2$  žice i žice dopirane navedenim magnetskim česticama u različitim koncentracijama. Pored osnovne strukturne karakterizacije pripremljenih

čestica i supravodiča, provedena su detaljna mjerenja magnetskih svojstava sintetiziranih čestica te mjerenja magnetskih i transpornih svojstava supravodiča. Iako su u ovom istraživanju sintetizirane s ciljem dopiranja  $\text{MgB}_2$  supravodiča, magnetske čestice mogu naći svoju primjenu i u drugim tehnologijama. Supravodič  $\text{MgB}_2$  danas se već nalazi u primjeni, no poboljšanjem njegovih svojstava moglo bi doći i do proširenja opsega njegove primjene. Ovaj rad doprinos je u istraživanju adekvatnih materijala koji bi poboljšali svojstva  $\text{MgB}_2$ , ali i boljem razumijevanju utjecaja magnetskih čestica na supravodljiva svojstva  $\text{MgB}_2$ .

Disertacija je organizirana na sljedeći način: nakon *Uvoda* (Poglavljje 1) u Poglavljju 2 *Osnove magnetizma i supravodljivosti* dan je pregled osnovnih pojmova teorije magnetizma i supravodljivosti. U Poglavljju 3 *Kritična struja supravodiča II vrste* detaljnije su obrađeni mehanizmi disipacije u supravodičima II vrste te mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga s posebnim naglaskom na magnetsko zapinjanje vrtloga. Osnovna svojstva supravodiča magnezij diborida, čija se elektromagnetska svojstva istražuju u ovom radu te pregled istraživanja dopiranja  $\text{MgB}_2$  magnetskim česticama iz literature opisana su u Poglavljju 4 *Supravodič magnezij diborid*. Opis eksperimentalnih uređaja, koji su korišteni u istraživanju, i postupaka mjerenja dani su u Poglavljju 5 *Eksperimentalni uređaji i postupci*. Uzorci, koji će se istraživati, uključuju novosintetizirane magnetske čestice i nedopirane i dopirane  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žice te su u Poglavljju 6 *Uzorci* opisani postupci sinteze uzoraka i njihova osnovna strukturna karakterizacija. Rezultati mjerenja i rasprava magnetskog ponašanja sintetiziranih čestica nalazi se u Poglavljju 7 *Magnetske nanočestice*, dok su rezultati mjerenja i analiza elektromagnetskih svojstava nedopiranih i dopiranih  $\text{MgB}_2$  žica dani u Poglavljju 8 *Supravodljive žice*. U *Zaključku* (Poglavljje 9) istaknuti su glavni rezultati provedenih istraživanja magnetskih čestica i supravodiča  $\text{MgB}_2$  dopiranog magnetskim česticama.



# Poglavlje 2

## Osnove magnetizma i supravodljivosti

### 2.1 Magnetizam

#### 2.1.1 Magnetizam u materijalima

Prema Bohr-van Leeuweninom teoremu<sup>1</sup> magnetizam je isključivo kvantna pojava. Može se pokazati da je magnetski moment klasičnoga sustava u termičkoj ravnoteži, čak i u prisustvu vanjskog magnetskog polja, uvijek jednak nuli.

Sve tvari pokazuju svojstvo dijamagnetizma koje se javlja kao odgovor sustava na primjenu vanjskog magnetskog polja. Vanjsko magnetsko polje utječe na orbitalno gibanje elektrona u atomu. Klasično gledano, uključivanjem vanjskog magnetskog polja, inducira se magnetski moment čiji je smjer, prema Lentzovom pravilu, suprotan vanjskom magnetskom polju. Klasični i kvantni račun daju isti izraz za dijamagnetsku

---

<sup>1</sup>Niels Henrik David Bohr (1885.–1962., danski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1922. godine za doprinos istraživanju strukture atoma i zračenja koje potječe od atoma) i Hendrika Johanna van Leeuwen (1887.–1974., nizozemska fizičarka) nezavisno su dokazali teorem u svojim doktorskim disertacijama 1911., odnosno 1919. godine.



susceptibilnost [16]:

$$\chi_d = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle, \quad (2.1)$$

gdje je  $\mu_0$  permeabilnost vakuumu,  $N$  broj atoma u jedinici volumena,  $Z$  broj elektrona u atomu,  $e$  naboj elektrona,  $m_e$  masa elektrona i  $\langle r^2 \rangle$  očekivana vrijednost kvadrata udaljenosti elektrona od jezgre. Dijamagnetizam je slab efekt (tipične vrijednosti dijamagnetske susceptibilnosti su  $\sim 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/mol) te je često zasjenjen jačim magnetskim efektima.

Atomi mogu imati i trajni magnetski moment koji postoji i u odsustvu vanjskog magnetskog polja. Vezani elektroni u atomu imaju ukupnu kutnu količinu gibanja  $\vec{J}$  koja je jednaka zbroju orbitalne  $\vec{L}$  i spinske  $\vec{S}$  kutne količine gibanja. Ako je  $\vec{J} \neq 0$ , atomu je pridružen magnetski moment  $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$ , gdje je  $g$  spektroskopski faktor cijepanja, a  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \cdot 10^{-24}$  J/T Bohrov magneton. U odsustvu vanjskog magnetskog polja magnetski momenti pojedinih atoma usmjereni su nasumično zbog čega je magnetizacija sustava takvih atoma približno jednaka nuli. Primjenom magnetskog polja  $B$  energija magnetskog momenta se mijenja ( $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ) te se oni nastoje orijentirati u smjeru polja. Usmjerenju magnetskih momenata suprotstavlja se termička energija  $k_B T$ , gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Prema tome, ukupna magnetizacija sustava ovisi o omjeru energije magnetskog polja i termičke energije (preko omjera magnetskog polja i temperature  $B/T$ ), a dana je sljedećim izrazom

$$M = NgJ\mu_B \left[ \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} \cdot \frac{gJ\mu_B B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} \cdot \frac{k_B T}{gJ\mu_B B} \right) \right], \quad (2.2)$$

gdje je  $N$  broj atoma u jedinici volumena. Izraz u uglatoj zagradi je Brillouinova funkcija. U graničnom slučaju kada  $J \rightarrow \infty$  tj. za velike vrijednosti magnetskog momenta atoma  $\mu$ , Brillouinova funkcija prelazi u Langevinovu funkciju i izraz za magnetizaciju sustava postaje:

$$M = N\mu \left( \coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right). \quad (2.3)$$

U slučaju  $\mu_B B/k_B T \ll 1$  razvojem u red dobiva se izraz za paramagnetsku susceptibilnost  $\chi_p \sim 1/T$ , što je Curiev<sup>2</sup> zakon. [16, 17]

Osim vezanih elektrona i vodljivi elektroni pokazuju dijamagnetizam i paramagnetizam. Vodljivi elektroni u metalu čine slobodni elektronski plin te jednoliko popunjavaju stanja do Fermijeve razine pri čemu se u svakom stanju valnog vektora  $\vec{k}$  nalaze dva elektrona suprotnih spinova. Primjenom magnetskog polja energija elektrona sa spinom u smjeru polja se smanjuje za  $\mu_B B$ , a energija elektrona sa spinom suprotnim od smjera polja se povećava za isti iznos. Dio elektrona antiparalelne orijentacije spina mijenja svoju orijentaciju radi postizanja stanja najniže ukupne energije. Uzimanjem u obzir da je energija magnetskog momenta elektrona u magnetskom polju  $\mu_B B$  tri do četiri reda veličina manja od prosječne energije elektrona, dolazi se do izraza za paramagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona koju je 1927. godine izveo Pauli<sup>3</sup>:

$$\chi_{p,Pauli} = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_F}, \quad (2.4)$$

gdje je  $N$  broj elektrona u jedinici volumena, a  $\epsilon_F$  je Fermijeva energija u odsustvu polja na temperaturi  $T = 0$  K. [16, 18]

Dijamagnetizam vodljivih elektrona javlja se zbog kvantizacije elektronske staze u magnetskom polju. Dijamagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona odredio je Landau<sup>4</sup> 1930. godine i ona je jednaka:

$$\chi_d = -\frac{N\mu_B^2}{2\epsilon_F}. \quad (2.5)$$

Ukupna susceptibilnost elektronskog plina jednaka je zbroju izraza (2.4) i (2.5), odnosno  $N\mu_B^2/\epsilon_F$ , a po iznosu je usporediva s dijamagnetskom susceptibilnosti atoma

<sup>2</sup>Pierre Curie (1859.–1906.), francuski fizičar. Zajedno sa suprugom Marijom Skłodovskom-Curie i Antoineom Henrijem Becquerelom dobio je Nobelovu nagradu za fiziku 1903. godine za doprinos istraživanju radioaktivnosti.

<sup>3</sup>Wolfgang Ernst Pauli (1900.–1958.), austrijsko-švicarski matematičar i fizičar, dobitnik Nobelove nagrade 1945. godine za otkriće principa isključenja (koji se naziva i Paulijev princip).

<sup>4</sup>Lev Davidovich Landau (1908.–1968.), ruski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1962. godine za postavljanje teorija u fizici kondenzirane materije, posebno za tekući helij.

sa zatvorenim ljuskama.

Za razliku od dijamagnetskih i paramagnetskih materijala, kod kojih do usmjeravanja magnetskih momenata dolazi uslijed djelovanja vanjskog magnetskog polja, postoje i materijali kod kojih se uređenje magnetskih momenata javlja i u odsustvu vanjskog polja. Spontano uređivanje magnetskih momenata u neku pravilnu strukturu posljedica je određenog međudjelovanja između magnetskih momenata te može rezultirati konačnom magnetizacijom materijala u odsustvu vanjskog polja (npr. feromagnet). Također, postoje i materijali (npr. antiferomagnet) čija je magnetizacija, usprkos uređenju magnetskih momenata, jednaka nuli.

Proces spontanog magnetskog uređivanja u materijalu može se razumjeti i bez poznavanja točne prirode međudjelovanja između magnetskih momenata. Ovakav pristup naziva se teorija srednjeg polja, a prvi ju je za prijelaz u uređeno magnetsko stanje razvio Weiss<sup>5</sup> 1907. godine. Osnovna ideja je da svaki magnetski moment u materijalu osjeća srednje polje, koje je proporcionalno magnetizaciji i zbog kojeg se magnetski momenti usmjeravaju u istom smjeru bez primjene vanjskog polja. Termička energija protivi se takvom usmjeravanju te će na određenoj kritičnoj temperaturi uređenje biti uništeno. Prema tome, na niskoj temperaturi magnetski momenti su uređeni i materijal u odsustvu polja ima konačnu spontanu magnetizaciju. Povećavanjem temperature magnetizacija materijala se smanjuje, ali magnetsko uređenje postoji sve do temperature prijelaza koja se naziva Curieva temperatura. Na temperaturama većima od Curieve materijal se ponaša kao paramagnet. Na sličan način prijelaz iz paramagnetskog stanja u feromagnetsko objašnjava se i unutar Landauove teorije faznih prijelaza [17].

Susceptibilnost feromagneta na temperaturama većima od Curieve temperature određena je Curie-Weissovom zakonom  $\chi \propto 1/(T - T_c)$ . U blizini prijelaza točniji izraz za susceptibilnost je  $\chi \propto 1/(T - T_c)^\gamma$ , gdje su različite vrijednosti eksponenta  $\gamma$  izmjerene za različite materijale [16], a tipične vrijednosti su između 1.3 i 1.4 [19]. Spontana magnetizacije najveća je na temperaturi  $T = 0$  K te se smanjuje povećanjem tempera-

---

<sup>5</sup>Pierre-Ernest Weiss (1865.–1940.), francuski fizičar.

ture. Na temperaturama mnogo nižima od Curieve temperature razlika magnetizacije na konačnoj temperaturi i magnetizacije na temperaturi 0 K dana je Blochovim<sup>6</sup> zakonom  $M(0) - M(T) \propto T^{3/2}$  koji se slaže s eksperimentalnim podacima u području niskih temperatura. U blizini temperature prijelaza magnetizacija je proporcionalna s  $(T_c - T)^\beta$ , gdje se kritični eksponent  $\beta$  također razlikuje za različite materijale, a ima vrijednosti između 0.33 i 0.37 [19]. Navedeni kritični eksponenti  $\gamma$  i  $\beta$ , osim o vrsti materijala, značajno ovise i o dimenzionalnosti sustava. Eksperimentalno je opažena promjena kritičnih eksponenata prilikom prijelaza iz dvodimenzionalnog sustava (tankog filma) u trodimenzionalni uzorak istog materijala [20].

Iako teorija srednjeg polja daje određena točna predviđanja, preostaje odrediti prirodu međudjelovanja koje je odgovorno za spontano magnetsko uređivanje. Iako se može pokazati [19] da je magnetsko dipolno međudjelovanje dva magnetska momenta preslabo da uzrokuje magnetsko uređenje na temperaturama koje su eksperimentalno utvrđene. Magnetsko uređivanje u biti je posljedica elektrostatskog međudjelovanja između dva elektrona. Princip po kojem dolazi do spontanog usmjeravanja elektronskih spinova može se pokazati na primjeru sustava od dva elektrona. Ukupan spin ovakvog sustava može biti  $S = 0$  (singletno stanje u kojem su spinovi elektrona antiparalelni) i  $S = 1$  (tripletno stanje u kojem su spinovi elektrona paralelni). Singletno i tripletno stanje imaju različite energije, a razlika energija jednaka je integralu izmjene  $J$ :

$$E_s - E_t = 2J. \quad (2.6)$$

Integral izmjene zapravo je matični element između dva stanja koja se razlikuju samo po zamjeni koordinata dva elektrona, a uključuje samo elektrostatsko međudjelovanje dva elektrona. Iako međudjelovanje dva elektrona nije ovisno o spinu, već je elektrostatske prirode, Hamiltonijan dvoelektronskog sustava može se napisati pomoću

---

<sup>6</sup>Felix Bloch (1905.–1983.), švicarski fizičar, zajedno s Edwardom Millsom Purcellom dobio Nobelovu nagradu 1952. godine za fiziku za razvoj eksperimentalnih metoda nuklearne magnetske rezonancije.

skalarnog umnoška spinova dva elektrona:

$$\mathbf{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.7)$$

gdje su  $\vec{S}_1$  i  $\vec{S}_2$  spin prvog, odnosno drugog elektrona. Hamiltonijan (2.7) naziva se Heisenbergov<sup>7</sup> ili spinski Hamiltonijan. Ako je  $J > 0$ , paralelna orijentacija spinova ima nižu energiju od antiparalelne te će se spinovi u osnovnom stanju sustava urediti u paralelnu konfiguraciju. Moguće je napraviti poopćenje za trodimenzionalni sustav s  $N$  elektrona. Tada Heisenbergov Hamiltonijan pišemo u obliku:

$$\mathbf{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.8)$$

gdje se sumacija obično provodi samo po prvim susjedima.

Heisenbergov model odnosi se samo na lokalizirane elektrone, a za objašnjenje feromagnetskih svojstava materijala poput željeza, kobalta i nikla potrebno je razmatrati i vodljive elektrone. Feromagnetizam vodljivih elektrona opisan je Stonerovim<sup>8</sup> modelom u kojem se Hamiltonijanu elektronskog plina u prisustvu magnetskog polja dodaje i član energije izmjene koji favorizira paralelno uređenje spinova. Paulijeva susceptibilnost slobodnih elektrona tada postaje:

$$\chi = \frac{\mu_B^2 n(\epsilon_F)}{1 - \frac{1}{2}Un(\epsilon_F)}, \quad (2.9)$$

gdje je  $n(\epsilon_F)$  gustoća stanja na Fermijevoj razini, a  $U$  je energija izmjene. U slučaju kada je  $\frac{1}{2}Un(\epsilon_F) > 1$  sustav postaje nestabilan te dolazi do prijelaza u feromagnetsko stanje [21].

Antiferomagnetsko uređenje javlja se, ako je integral izmjene  $J < 0$ , što znači da se najniža energija postiže za antiparalelnu konfiguraciju spinova. Magnetizacija antiferomagneta jednaka je nuli jer su susjedni magnetski momenti usmjereni antiparalelno.

---

<sup>7</sup>Werner Karl Heisenberg (1901.–1976.), njemački fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1932. godine za razvoj kvantne mehanike.

<sup>8</sup>Edmund Clifton Stoner (1899.–1968.), britanski fizičar.

Na temperaturama većima od temperature prijelaza u uređeno antiferomagnetsko stanje susceptibilnost materijala je dana s  $\chi \propto 1/(T + T_N)$ , gdje je  $T_N$  Néelova<sup>9</sup> temperatura.

Drugi način promatranja antiferomagnetskog uređenja je podjela sustava na dvije podrešetke unutar kojih su magnetski momenti uređeni u istom smjeru, ali suprotno u odnosu na drugu podrešetku. Ako su iznosi pojedinih magnetskih momenata jednaki, zbrajanjem dvije podrešetke ukupna magnetizacija iščezava. No, ako magnetski momenti u podrešetkama nisu jednaki, ukupna magnetizacija takvog sustava je različita od nule. Materijali, kod kojih je vezanje susjednih magnetskih momenata antiferomagnetsko, a zbog njihovog različitog iznosa imaju konačnu magnetizaciju, nazivaju se ferimagneti.

## 2.1.2 Magnetske domene

Poznata je činjenica da je komad željeza na sobnoj temperaturi često demagnetiziran, odnosno da mu je magnetizacija jednaka nuli, iako je na temperaturi mnogo nižoj od temperature prijelaza u magnetski uređeno stanje (Curieva temperatura željeza je 1043 K). Razlog tome je težnja sustava za postizanjem stanja minimalne slobodne energije zbog čega u odsustvu vanjskog magnetskog polja unutar uzorka magnetski uređenog materijala dolazi do podjele na područja jednolike magnetizacije tzv. domene. Magnetizacije pojedinih domena usmjerene su nasumično tako da je ukupna magnetizacija uzorka približno jednaka nuli. Da bi razumjeli proces stvaranja domena, potrebno je razmotriti doprinose ukupnoj slobodnoj energiji sustava, a to su: magnetostatska energija, energija izmjene i energija anizotropije. Odnos između pojedinih doprinosa ukupnoj energiji određuje domensku strukturu danog uzorka u osnovnom stanju. [22]

U slučaju da se cijeli uzorak sastoji od jedne domene jednolike magnetizacije, mag-

---

<sup>9</sup>Louis Eugène Félix Néel (1904.–2000.), francuski fizičar, kodobitnik Nobelove nagrade 1970. godine za fiziku za fundamentalna otkrića u području antiferomagnetizma i feromagnetizma koja su omogućila značajne primjene u fizici čvrstog stanja.

netski moment je maksimalan. Energija magnetskog polja, koje u prostoru stvara takav uzorak, također je maksimalna. Podjelom uzorka na dvije domene suprotno usmjerenih magnetskih momenata smanjuje se ukupni magnetski moment uzorka, a time i energija magnetskog polja. S druge strane, za stvaranje graničnog područja između dvije domene tzv. domenskog zida, potrebno je utrošiti energiju. Domeniski zid ima određenu debljinu s obzirom da se promjena smjera magnetizacije između dvije domene ne događa u jednom koraku, već postepeno preko više atomskih ravnina. Unutar domenskog zida susjedni spinovi ne nalaze se u međusobno energijski najpovoljnijoj orijentaciji (paralelnoj) što vodi na porast energije izmjene. Porast energije izmjene je manji što je debljina domenskog zida veća jer je tada odmak od paralelne konfiguracije spinova najmanji. S druge strane, debljina domenskog zida ograničena je energijom anizotropije koja raste kada spinovi nisu orijentirani u smjeru jedne ili više preferiranih osi u kristalu. Odnos između energije izmjene i energije anizotropije određuje debljinu domenskog zida [4, 22, 23]. Promatrajući ukupnu energijsku bilancu feromagnetskog materijala podjela uzorka na domene prestaje kada energija, koju je potrebno utrošiti za stvaranje novog domenskog zida, postane veća od dobitka u energiji magnetskog polja.

Energiji anizotropije u najvećoj mjeri doprinosi magnetokristalinična energija koja povezuje smjer magnetizacije s kristalnim osima. Porijeklo magnetokristalinične energije je vezanje spina i staze elektrona. Susjedni atomi u kristalu stvaraju kristalno elektrostatsko polje koje djeluje na orbitalno gibanje elektrona. Kristalno polje jako je ovisno o simetriji lokalnog okruženja. Međudjelovanjem elektrona s kristalnim poljem simetrija kristala prenosi se na elektronske staze, a posredstvom vezanja spina i staze ista simetrija prenosi se i na spinski magnetski moment što uzrokuje magnetsku anizotropiju u kristalu [24]. Usko povezana s magnetokristaliničnom energijom je magnetoelastična energija koja također doprinosi energiji anizotropije. Porijeklo magnetoelastične energije je također vezanje spina i staze elektrona, a javlja se zbog deformacija kristalne rešetke koje su uzrokovane mehaničkim naprezanjima u kristalu. S obzirom da kod amorfni materijala atomi nisu smješteni u pravilnu

kristalnu strukturu, već su raspoređeni nasumično, očekuje se izotropno ponašanje vektora magnetizacija. Međutim, amorfni materijali također pokazuju anizotropna magnetska svojstva, a anizotropija se može povećati hlađenjem u magnetskom polju te određenim termičkim i mehaničkim postupcima [25]. Anizotropija povezana s oblikom uzorka i površinska anizotropija posebno su značajne kod magnetskih materijala nanometarskih dimenzija (o čemu će biti više riječi u sljedećem poglavlju), a kod masivnih uzoraka njihov doprinos ukupnoj anizotropiji je zanemariv. Posljedica magnetske anizotropije je postojanje jedne ili više osi duž koje/kojih se kristal najlakše može magnetizirati. Zbog toga se ove osi zovu osi lake magnetizacije. Analogno, osi duž kojih je najteže magnetizirati kristal nazivaju se osi teške magnetizacije. Razlika energija, koje je potrebno utrošiti za magnetiziranje duž teške, odnosno lake osi magnetizacije naziva se energija anizotropije.

Stavljanjem nemagnetiziranog feromagnetskog uzorka u vanjsko magnetsko polje dolazi do pomicanja domenskih zidova i/ili rotacije magnetizacije domena zbog čega se magnetizacija uzorka u smjeru vanjskog polja povećava [17, 19]. Porast magnetizacije u početku je spor i reverzibilan, zatim postaje brži i ireverzibilan te u konačnici opet postaje reverzibilan i spor sve do postizanja magnetskog zasićenja [23]. Početnim uključivanjem vanjskog polja volumen domena s magnetizacijom u smjeru polja se povećava na račun volumena domena s nepovoljnom orijentacijom magnetizacije koji se smanjuje. Pritom dolazi do pomicanja domenskih zidova koje je reverzibilno za male vrijednosti primijenjenog polja. Daljnjim povećavanjem vanjskog polja domenski zidovi se sve više pomiču pri čemu prelaze preko različitih strukturnih nehomogenosti u materijalu. Isključivanjem vanjskog polja domenski zidovi ostaju zapeti na nehomogenostima pa se magnetizacija uzorka neće vratiti u prvobitno stanje. Ireverzibilno pomicanje domenskih zidova očituje se u pojavi magnetske histereze. Da bi se magnetizacija uzorka smanjila na nulu potrebno je primijeniti određeno polje u suprotnom smjeru i to polje nazivamo koercitivno polje. Za vrlo velike vrijednosti primijenjenog polja magnetizacija uzorka raste zbog okretanja magnetizacije pojedinih domena prema smjeru vanjskog polja. U ovom slučaju energija vanjskog



polja je dovoljna za svladavanje energije anizotropije koja favorizira određeni smjer magnetizacije domene.

### 2.1.3 Jednodomenske magnetske čestice

Kao što je već bilo rečeno, domenska struktura magnetski uređenog materijala određena je odnosom pojedinih doprinosa ukupnoj slobodnoj energiji sustava. Kada se dimenzije materijala smanjuju, mijenjaju se i pojedini doprinosi ukupnoj energiji. Konkretno, energija domenskih zidova postaje sve značajnija u odnosu na energiju magnetskog polja. Ispod kritične vrijednosti dimenzije materijala energijski je nepovoljno stvaranje domena tako da cijeli uzorak postaje jedna domena. Kritična dimenzija ovisi o svojstvima materijala (magnetizacija zasićenja, gustoća energije anizotropije i jakost međudjelovanja izmjene), a tipične vrijednosti su 10 – 100 nm [4]. Frenkel i Dorfman su prvi teorijski predvidjeli postojanje jednodomenskih čestica, a Elmore je eksperimentalno uočio jednodomenske čestice magnetita promjera oko 20 nm [4].

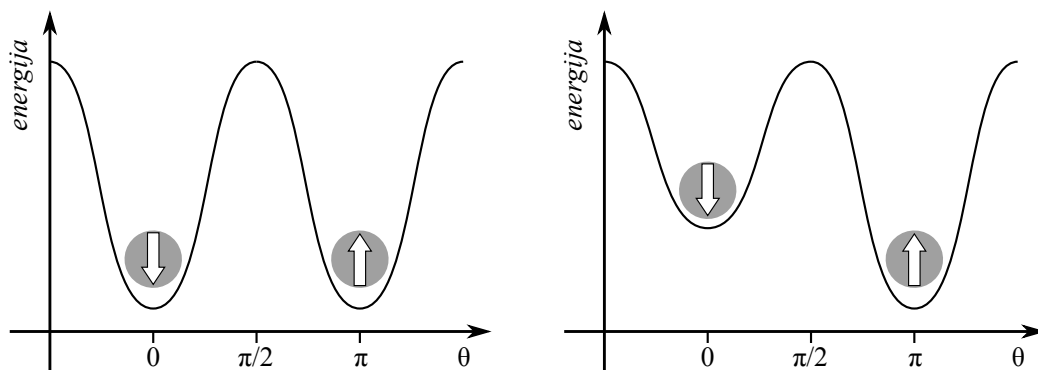
Jednodomenska magnetska čestica karakterizirana je vektorom magnetskog momenta. Ako česticu promatramo na temperaturama mnogo manjima od Curieve temperature za dani materijal, magnetski moment čestice je stalnog iznosa te je zato prikladna veličina za opis čestice. Smjer vektora magnetskog momenta čestice može se mijenjati npr. primjenom vanjskog magnetskog polja i pritom dolazi do koherentne rotacije spinova unutar čestice.

Kao što je opisano u prethodnom poglavlju, materijali obično nisu izotropni, već postoji jedna ili više preferiranih osi duž koje je energijski najpovoljnije usmjeriti vektor magnetskog momenta čestice. U slučaju jednoosne anizotropije i u odsustvu vanjskog magnetskog polja energija čestice može se opisati izrazom

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (2.10)$$

gdje je  $K$  efektivna gustoća energije anizotropije,  $V$  volumen čestice i  $\theta$  kut između magnetskog momenta čestice i osi lake magnetizacije. Ovisnost energije čestice u odsustvu vanjskog magnetskog polja o kutu  $\theta$  prikazana je na slici 2.1 lijevo. Iz relacije (2.10) očito je da postoje dva stanja minimalne energije (za  $\theta = 0$  i  $\theta = \pi$ ) koja su odvojena energijskom barijerom, čiji je iznos u odsustvu polja jednak razlici maksimalne i minimalne energije čestice  $U_0 = KV$ . Primjenom vanjskog magnetskog polja energija stanja, u kojem je magnetski moment čestice paralelan polju, postaje manja, a energija stanja, u kojem je magnetski moment čestice antiparalelan polju, postaje veća (slika 2.1 desno). Za magnetsko polje primijenjeno u smjeru osi lake magnetizacije, energija čestice jednaka je:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta. \quad (2.11)$$



**Slika 2.1:** Energija čestice magnetskog momenta  $\mu$  u ovisnosti o kutu između magnetskog momenta i osi lake magnetizacije  $\theta$  u odsustvu vanjskog magnetskog polja (lijevo) i u slučaju da je vanjsko magnetsko polje primijenjeno u smjeru osi lake magnetizacije (desno).

Primjenom polja energijska barijera  $U$ , koju čestica treba savladati za prelazak iz stanja lokalnog minimuma energije (za  $\theta = 0$  na slici 2.1 desno) u stanje najniže energije za  $\theta = \pi$  na slici 2.1 desno), se smanjuje i jednaka je razlici maksimalne energije i energije višeg minimuma. Određivanjem ekstrema funkcije (2.11) i tražene razlike maksimalne energije i energije višeg minimuma dobije se da energijska barijera

ovisi o primijenjenom magnetskom polju na sljedeći način:

$$U = KV \left( 1 - \frac{\mu H}{2KV} \right)^2. \quad (2.12)$$

Ponašanje skupa ovakvih magnetskih čestica ovisi o odnosu termičke energije  $k_B T$  i visine energijske barijere  $U$ . Ako je termička energija  $k_B T$  mnogo veća od energijske barijere  $U$ , magnetski moment fluktuirá preko barijere brzo u odnosu na vrijeme opažanja te sustav postiže stanje termičke ravnoteže u vremenu koje je kraće od mjerenja magnetizacije sustava. Prema tome, u odsustvu vanjskog magnetskog polja oba stanja najniže energije su podjednako naseljena i ukupni magnetski moment skupa čestica je približno jednak nuli. Primjenom vanjskog polja jedno stanje postaje energijski povoljnije pa je njegova naseljenost u termičkoj ravnoteži veća i sustav ima konačan magnetski moment. Pokazuje se [26] da je ponašanje skupa ovakvih čestica analogno atomskom paramagnetizmu, uz razliku da magnetski moment  $\mu$  nije moment jednog atoma, već moment čestice koja se sastoji od velikog broja ( $\sim 10^5$ ) atoma koji su feromagnetski vezani. Zbog toga se ovakve čestice nazivaju *superparamagneti*.

Smanjivanjem temperature termička energija postaje usporediva s visinom barijere, a frekvencija pokušaja preskoka magnetskog momenta čestice preko barijere postaje sve manja. Proces promjene smjera magnetskog momenta jednodomenskih magnetskih čestica s jednoosnom anizotropijom prvi su proučavali Néel 1949. godine [27] i Brown 1963. godine [28] polazeći od pretpostavke da do promjene smjera magnetskog momenta čestice dolazi zbog koherentne rotacije spinova unutar čestice. Frekvencija preskoka magnetskog momenta preko barijere na temperaturi  $T$  dana je Arrheniusovim zakonom:

$$f = f_0 e^{-U/k_B T}, \quad (2.13)$$

gdje se za  $f_0$  obično uzima Larmorova frekvencija koja je reda veličine  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  [28]. U skladu s relacijom (2.13) magnetizacija sustava superparamagnetskih čestica relaksira

prema ravnotežnoj vrijednosti, a vrijeme relaksacije je određeno izrazom:

$$\tau = \tau_0 e^{U/k_B T}, \quad (2.14)$$

gdje je  $\tau_0 = f_0^{-1} \approx 10^{-10}$  s [29]. U Néel-Bownovom modelu frekvencija  $f_0$  je stalna za dani materijal i ne ovisi o veličini i obliku čestice. U novije vrijeme provedeno je istraživanje procesa promjene smjera magnetskog momenta vrlo malih čestica željeza (manje od 100 atoma) u ovisnosti o veličini i obliku čestica [30]. Za razliku od Néel-Bownovog modela, u kojem do promjene smjera magnetskog momenta čestice dolazi zbog koherentne rotacije spinova, u ovom istraživanju utvrđeno je da do promjene smjera magnetskog momenta može doći i drugačijim mehanizmom: u malom području čestice rotacijom nekoliko spinova stvara se domena sa suprotno usmjerenom magnetizacijom, koja je od ostatka čestice odvojena domenskim zidom. Domenski zid može propagirati duž čestice, što rezultira promjenom smjera magnetskog momenta. Ovaj proces također slijedi Arrheniusov zakon (2.14), ali u ovom slučaju  $\tau_0$  značajno ovisi o veličini i obliku čestice.

Na niskim temperaturama je  $k_B T \ll U$  pa je vrijeme relaksacije dugo, što znači da sustav neće postići stanje termičke ravnoteže za vrijeme opažanja te će dio čestica ostati blokiran, odnosno ukočen s jedne strane barijere. Temperatura, pri kojoj je vrijeme relaksacije magnetizacije jednako vremenu mjerenja magnetizacije, naziva se temperatura ukočivanja  $T_B$  (engl. *blocking temperature*) te razdvaja dva režima ponašanja skupa superparamagnetskih čestica. Temperatura ukočivanja ovisi o primijenjenom magnetskom polju, s obzirom da magnetsko polje smanjuje energijsku barijeru, ali i o metodi mjerenja magnetizacije sustava koja određuje vrijeme opažanja.

U prethodnim relacijama  $K$  je efektivna gustoća energije anizotropije za dani materijal. Kao što je bilo rečeno u poglavlju 2.1.2, postoji nekoliko doprinosa energiji anizotropije danog materijala. Iako se često uzima da je  $K$  jednak gustoći magnetokristalinične anizotropije, u slučaju nanometarskih magnetskih čestica potrebno je uzeti u obzir i anizotropiju povezanu s oblikom čestica te površinske efekte.

Kod magnetskih čestica nanometarskih dimenzija udio atoma, koji se nalaze na površini, je značajan u odnosu na atome koji se nalaze u unutrašnjosti čestice. Na površini čestice dolazi do narušenja pravilne kristalne strukture zbog čega dolazi do promjene simetrije, koordinacijskog broja (broja prvih susjeda) i međuatomske udaljenosti u odnosu na unutrašnjost čestice. Zbog toga se i magnetska struktura površinskog sloja čestice razlikuje od magnetske strukture istog masivnog materijala, odnosno unutrašnjosti čestice. Posebno treba razmotriti utjecaj promjene kristalne strukture na površini čestice na magnetizaciju ionskih i metalnih spojeva. Kod metala vodljivi elektroni odgovorni su za feromagnetizam materijala te iznos magnetskog momenta po atomu ovisi o strukturi energijskih vrpca. Teorijski izračuni i eksperimentalni rezultati [31, 32] pokazuju da je magnetski moment po atomu nanočestica feromagnetnih metala (Fe, Co, Ni) nešto veći od odgovarajuće vrijednosti masivnih uzoraka. Magnetski moment po atomu najveći je kod najmanjih čestica te se smanjuje povećanjem dimenzija čestica približavajući se vrijednosti masivnih uzoraka.

Suprotno tome, kod ionskih kristala s lokaliziranim magnetskim momentima opažene su manje vrijednosti magnetizacije zasićenja nanometarskih čestica u odnosu na masivne uzorke istih materijala. Smanjenje magnetizacije uzrokovano je narušenjem magnetskog uređenja u površinskom sloju čestica. Osim smanjenja magnetizacije zasićenja u ovakvim sustavima eksperimentalno je uočena i ireverzibilnost u visokim poljima te pomak petlji histereze. Sva opažanja mogu se vrlo dobro objasniti postojanjem magnetski neuređenog površinskog sloja čestica u kojem se mogu realizirati različite spinske konfiguracije, slično kao kod spinskog stakla. Zbog toga se ovakvi sustavi obično opisuju jezgra-omotač modelom (engl. *core-shell*) u kojem je jezgra čestice magnetski uređena, a u površinskom sloju dolazi do narušenja uređenja spinova koje može rezultirati različitim spinskim konfiguracijama ovisno o temperaturi, primijenom polju i načinu hlađenja (bez polja ili u polju) [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Na osnovu teorijskih modela jezgra-omotač strukture nanometarskih magnetskih čestica napravljene su računalne simulacije magnetske strukture ovakvih čestica koje se dobro slažu s eksperimentalnim rezultatima. Modeli pretpostavljaju da je jezgra čestice

magnetski uređena na jednak način kao masivni uzorci istog sastava i jednodomenska te pokazuje tipično superparamagnetsko ponašanje. U površinskom sloju (omotaču) zbog smanjenog koordinacijskog broja i nemogućnosti ostvarivanja svih kemijskih veza energija izmjene između susjednih spinova je manja nego u jezgri čestice. Pored toga, zbog promjene kristalne simetrije u površinskom sloju dolazi i do promjene anizotropije. Dok je anizotropija jezgre obično jednoosna (postoji jedna laka os magnetizacije), anizotropija površinskog sloja nastoji orijentirati spinove okomito na površinu čestice. I u ovom slučaju konačna magnetska konfiguracija površine čestice rezultat je natjecanja u pojedinim energijskim doprinosima. Na visokim temperaturama površinski sloj čestice je magnetski neuređen jer energija izmjene nije dovoljno velika da se ostvari uređenje spinova. Zbog toga se u mjerenim  $M(H)$  krivuljama opaža paramagnetski doprinos zbog kojeg se ne postiže zasićenje ni u najvišim poljima. Smanjivanjem temperature u površinskom sloju čestica stvaraju se male magnetski uređene nakupine čija magnetizacija ne mora biti u smjeru magnetizacije jezgre (međudjelovanju izmjene između spinova u jezgri i spinova na dodiru jezgre i omotača čestice, koja nastoji orijentirati spinove u smjeru magnetizacije jezgre, suprotstavlja se energija anizotropije koja nastoji orijentirati površinske spinove okomito na površinu). Magnetski uređene nakupine u površinskom sloju čestica dovoljno su velike da je njihovo ponašanje superparamagnetsko, odnosno obično se na niskoj temperaturi opaža se još jedan maksimum krivulje magnetizacije mjerene nakon hlađenja u odsustvu polja (pored maksimuma koji se javlja zbog superparamagnetskog ponašanja jezgre čestica) koji se povezuje s ukočivanjem ovih nakupina. Na niskim temperaturama i primjenom vanjskog polja volumen magnetski uređenih nakupina u površinskom sloju raste, odnosno one se spajaju s jezgrom te se opaža porast magnetizacije zasićenja. Magnetski neuređena površina čestica znatno doprinosi efektivnoj gustoći energije anizotropije promatranih čestica. U različitim sustavima magnetskih nanočestica (čestice metala i ionskih kristala) utvrđena je ovisnost gustoće energije anizotropije o veličini čestica. Vrijednosti gustoće energije anizotropije kod nanometarskih magnetskih čestica veće su (često i za red veličine veće) od vrijednosti

gustoće magnetokristalinične energije danih materijala [32, 37, 40, 41]. Porastu efektivne gustoće anizotropije doprinosi upravo magnetski neuređena površina čestica.

Osim modela jezgra-omotač (koji se najčešće koristi u opisu magnetske strukture nanometarskih čestica) gdje se pretpostavlja da je jezgra čestice uređena na jednak način kao i masivni uzorci istih materijala, u literaturi se pronalaze i istraživanja u kojima se opaža da je pored površinskog sloja i unutrašnjost čestice u određenoj mjeri magnetski neuređena. U nedavno objavljenim istraživanjima [42] nanometarskih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica u obliku kuglica i kockica eksperimentalno je određena manja vrijednost magnetizacije čestica u usporedbi s magnetizacijom masivnog uzorka istog materijala. Smanjenje magnetizacije javlja se zbog postojanja magnetski neuređenog površinskog sloja čestica, ali i zbog manjeg magnetskog momenta po atomu u unutrašnjosti čestica. U površinskom sloju dolazi do naginjanja spinova (engl. *spin canting*) od smjera primijenjenog magnetskog polja, što efektivno smanjuje magnetizaciju u površinskom sloju. Debljina magnetski neuređenog površinskog sloja uvelike ovisi o obliku čestice. Manja vrijednost magnetskog momenta po atomu u unutrašnjosti čestica u odnosu na masivne uzorke sugerira da su spinovi u određenoj mjeri neuređeni i u unutrašnjosti čestice, što može biti posljedica malih promjena u stehiometriji ili naprezanja kristalne rešetke. Naginjanje spinova u unutrašnjosti  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica uočeno je i u [43], a povezuje se sa strukturnim neredom unutar čestica i ne ovisi nužno o veličini čestica.

Pored površinskih efekata, koji se često ne mogu zanemariti prilikom analize magnetskog ponašanja skupa superparamagnetskih čestica, dodatnu složenost ovom problemu daje nehomogena raspodjela veličina čestica te njihovo međusobno magnetsko dipolno međudjelovanje. U realnim sustavima nanočestica, koje su dobivene bilo kemijskom sintezom ili usitnjavanjem danog materijala, uvijek postoji određena raspodjela po veličinama čestica. Raspodjela po veličinama uzrokuje raspodjelu po njihovim magnetskim momentima i energijskim barijerama. U takvim sustavima za dani eksperiment temperatura ukočivanja nije jedinstveno određena jer manje čestice zbog manje energijske barijere na nižoj temperaturi postižu stanje termodinamičke ravnoteže, odnosno nalaze se u odblokiranom režimu, u odnosu na veće čestice s

većom barijerom. Prema tome, raspodjela po veličinama se odražava u raspodjeli temperatura ukočivanja. Nadalje, magnetske čestice međudjeluju dipolnim magnetskim međudjelovanjem što dodatno otežava postavljanje teorijskog modela ponašanja ovakvih čestica. Uzimajući u obzir raspodjelu veličina superparamagnetskih čestica, međudjelovanje između čestica te površinske efekte nekoliko teorijskih modela za ponašanje ovakvih sustava je postavljeno te su rezultati uspoređivani s eksperimentalnim rezultatima i računalnim simulacijama [44].



## 2.2 Supravodljivost

### 2.2.1 Fenomenologija supravodljivosti

Supravodljivost je prvi put opazio Heike Kamerlingh Onnes<sup>10</sup> 8. travnja 1911. u Sveučilištu u Leidenu kada je izmjerio nagli pad (praktički na nulu) otpora žive<sup>11</sup> [45]. Ovim eksperimentom otkriveno je prvo važno svojstvo supravodiča: električni otpor supravodiča naglo pada na nulu hlađenjem materijala ispod kritične temperature prijelaza  $T_c$  u supravodljivo stanje. Drugim riječima, materijali u supravodljivom stanju imaju savršenu vodljivost.

Fritz Walther Meissner<sup>12</sup> i Robert Ochsenfeld<sup>13</sup> otkrili su 1933. godine da se malo magnetsko polje, koje postoji u supravodiču u normalnom stanju, izbacuje iz unutrašnjosti supravodiča prilikom hlađenja ispod temperature prijelaza [46]. Magnetsko polje izbacuje se iz unutrašnjosti supravodiča neovisno o načinu hlađenja supravodiča (u primijenjenom magnetskom polju ili u odsustvu polja) ispod temperature prijelaza. Ova pojava naziva se Meissnerov efekt, a savršeni dijamagnetizam druga je važna karakteristika supravodiča. Pojava izbacivanja magnetskog toka iz unutrašnjosti supravodiča ne može se objasniti savršenom vodljivošću materijala.

Supravodič se ponaša kao dijamagnet sve do određene kritične vrijednosti primijenjenog magnetskog polja  $H_c$  kada prelazi u normalno stanje. Kritično termodinamičko magnetsko polje  $H_c$  određeno je uvjetom da je razlika energija normalnog i supravodljivog stanja jednaka energiji magnetskog polja:

$$F_n - F_s = \frac{\mu_0 H_c^2}{2}. \quad (2.15)$$

---

<sup>10</sup>Heike Kamerlingh Onnes (1853.–1926.), nizozemski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1913. godine za istraživanja materijala na niskim temperaturama i ukapljivanje helija.

<sup>11</sup>Osim zabilješke u laboratorijskom dnevniku da je otpor žive pao praktički na nulu, isti dan H. K. Onnes je zabilježio i da je na najnižoj temperaturi (oko 1.8 K) vrenje tekućeg helija prestalo te da je nastupilo isparavanje helija samo sa površine tekućine. Ovo opažanje opisuje suprafluidni prijelaz tekućeg helija. Zapanjujuća je činjenica da su dva kvantna fenomena po prvi put opažena u istom laboratoriju na isti dan! [45]

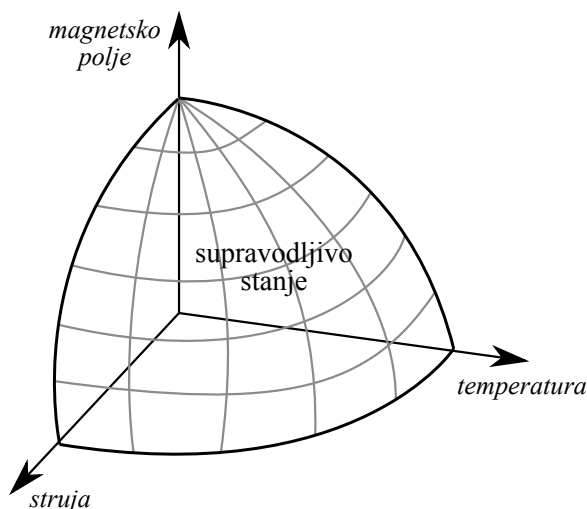
<sup>12</sup>Fritz Walther Meißner (1882.–1974.), njemački fizičar.

<sup>13</sup>Robert Ochsenfeld (1901.–1993.), njemački fizičar.

Supravodiči koji pokazuju ovakvo ponašanje u magnetskom polju nazivaju se supravodiči I vrste. Supravodiči II vrste nalaze se u Meissnerovom stanju savršenog dijamagnetizma do vrijednosti primijenjenog polja  $H_{c1}$ . Za polja veća od donjeg kritičnog polja  $H_{c1}$  magnetsko polje prodire u unutrašnjost supravodiča u obliku linija magnetskog toka (magnetskih vrtloga), ali materijal ostaje u supravodljivom stanju. Za primijenjeno polje jednako gornjem kritičnom polju  $H_{c2}$  materijal prelazi u normalno stanje.

Osim kritične temperature i kritičnog polja, postojanje supravodljivog stanja određeno je i trećim parametrom, kritičnom strujom koja može teći kroz supravodič. Oko vodiča, kojim teče struja, stvara se magnetsko polje. Kada magnetsko polje struje, koja teče supravodljivom žicom, na površini žice postane jednako kritičnom polju, dolazi do uništavanja supravodljivosti. Prethodno vrijedi za supravodiče prve vrste, dok je kod supravodiča druge vrste situacija nešto kompliciranija. Iako supravodljivost u supravodičima druge vrste postoji sve do gornjeg kritičnog polja  $H_{c2}$ , kritična struja je ona koja stvara polje  $H_{c1}$  na površini supravodiča. Kao što je bilo rečeno, iznad polja  $H_{c1}$  u supravodiču postoje magnetski vrtlozi. Kada supravodičem teče struja, na magnetske vrtloge djeluje sila koja uzrokuje njihovo gibanje zbog čega se u supravodiču inducira električno polje te dolazi do disipacije energije. Prema tome, da bi supravodičem druge vrste mogla teći struja (veća od struje koja stvara polje  $H_{c1}$ ) bez disipacije nužno je spriječiti gibanje magnetskih vrtloga što se postiže uvođenjem određenih nehomogenosti u supravodič. Na taj način ostvaruju se dovoljno velike vrijednosti gustoće kritične struje (npr. NbTi žice imaju  $J_c \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup>) čime se omogućava tehnološka primjena supravodiča [47].

Dakle, supravodljivost u danom materijalu može postojati samo unutar površine određene s tri kritična parametra: temperatura, magnetsko polje, gustoća struje (kao što je prikazano na slici 2.2). Eksperimentalno istraživanje supravodljivih materijala u velikoj je mjeri motivirano težnjom da se različitim postupcima ova površina poveća što je više moguće da bi materijali bili pogodni za tehnološku primjenu [48].



**Slika 2.2:** Shematski prikaz kritičnih parametara (temperatura, magnetsko polje, struja) koji odvajaju supravodljivo stanje od normalnog.

## 2.2.2 Ginzburg-Landauova teorija supravodljivosti

Braća Fritz<sup>14</sup> i Heinz<sup>15</sup> London prvi su pokušali 1935. godine teorijski objasniti elektromagnetska svojstva supravodiča [46]. Njihove jednadžbe objasnile su Meissnerov efekt. S obzirom da se u supravodičima naboji gibaju bez disipacije, Londonova teorija polazi od pretpostavke da se Ohmov zakon  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$  u supravodiču zamijeni Newtonovim zakonom  $\partial \vec{J} / \partial t = (n_s e^{*2} / m^*) \vec{E}$ , gdje je  $n_s$  gustoća supravodljivih elektrona,  $e^*$  i  $m^*$  su naboj i masa nosioca naboja, respektivno (kasnije se pokazuje da je  $e^* = 2e$  i  $m^* = 2m_e$ ). Primjenom Maxwellove jednadžbe  $\nabla \times \vec{E} + \partial \vec{B} / \partial t = 0$  dolazi se do jednadžbe  $(\partial / \partial t) [\nabla \times \vec{J} + (n_s e^{*2} / m) \vec{B}] = 0$ , što znači da je veličina u zagradi očuvana. Budući da je u unutrašnjosti supravodiča  $\vec{J} = 0$  i  $\vec{B} = 0$ , veličina u zagradi jednaka je nuli te primjenom Maxwellovih jednadžbi  $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$  i  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  slijedi diferencijalna jednadžba  $\nabla^2 \vec{B} - (\mu_0 n_s e^{*2} / m) \vec{B} = 0$  (Londonova jednadžba). Iz rješenja Londonove jednadžbe slijedi da magnetsko polje prodire u supravodič samo

<sup>14</sup>Fritz Wolfgang London (1900.–1954.), njemački fizičar.

<sup>15</sup>Heinz London (1907.–1970.), njemački fizičar.

u tankom površinskom sloju koji je određen Londonovom dubinom prodiranja:

$$\lambda = \left( \frac{m}{\mu_0 n_s e^* 2} \right)^{1/2}. \quad (2.16)$$

Iako Londonova teorija uspješno objašnjava Meissnerov efekt u supravodičima, ne daje odgovore na eksperimentalna opažanja da primjenom dovoljno velikog magnetskog polja ili puštanjem dovoljno velike struje kroz supravodič dolazi do uništavanja supravodljivosti, niti je, u okviru Londonove teorije, moguće izračunati površinsku energiju na dodiru supravodljive i normalne faze.

Vitaly Lazarevich Ginzburg<sup>16</sup> i Lev Davidovich Landau objavili su 1950. godine fenomenološku teoriju supravodljivosti (GL teorija) koja se temelji na općoj teoriji faznih prijelaza drugog reda, koju je postavio Landau 1934. godine. Osnovna ideja GL teorije je da je prijelaz iz normalnog u supravodljivo stanje u odsustvu magnetskog polja fazni prijelaz drugog reda te da postoji neki parametar uređenja koji je jednak nuli u normalnom stanju, a u supravodljivom stanju ima vrijednost različitu od nule. Kao parametar uređenja unutar GL teorije uvodi se kompleksna valna funkcija  $\psi(\vec{r})$  koju možemo napisati u obliku  $\psi(\vec{r}) = |\psi| e^{i\varphi(\vec{r})}$ . Kvadrat apsolutne vrijednosti ove valne funkcije  $|\psi(\vec{r})|^2$  odgovara gustoći supravodljivih elektrona  $n_s(\vec{r})$ . Osnovna pretpostavka GL teorije je da je u blizini temperature prijelaza valna funkcija  $\psi$  mala i da se sporo mijenja u prostoru. Tada se gustoća slobodne energije  $F$  može razviti u red:

$$F = F_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla - e^* \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\mu_0 H^2}{2} \quad (2.17)$$

gdje je  $F_{n0}$  slobodna energija u normalnom stanju,  $\alpha$  i  $\beta$  su temperaturno ovisni koeficijenti, a četvrti član predstavlja kinetičku energiju.

Jednadžba (2.17) sadrži dvije nepoznate funkcije  $\psi(\vec{r})$  i  $\vec{A}(\vec{r})$ . Iz zahtjeva da slobodna energija bude minimalna, standardnim varijacijskim postupkom dolazi se do dvije vezane diferencijalne jednadžbe. Minimiziranjem jednadžbe (2.17) po  $\psi^*$  uz  $\psi$  stalno,

---

<sup>16</sup>Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916.–2009.), ruski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 2003. godine zajedno s A. A. Abrikosovim i A. J. Leggettom za doprinos teoriji supravodljivosti i suprafluidnosti.

dobivamo prvu Ginzburg-Landau jednadžbu:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla - e^*\vec{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (2.18)$$

S druge strane, minimiziranjem jednadžbe (2.17) po  $\vec{A}$  i uzimanjem u obzir da je  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  i  $\mu_0\vec{J} = \nabla \times \vec{B}$ , dobivamo drugu Ginzburg-Landau jednadžbu:

$$\mu_0\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*}\vec{A}|\psi|^2 \quad (2.19)$$

U izvodu GL jednadžbi koristi se Coulombovo baždarenje  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$  i rubni uvjet, koji osigurava da struja ne teče kroz površinu supravodiča, oblika  $\hat{n} \cdot \left( -i\hbar\nabla - e^*\vec{A} \right) \psi = 0$ , gdje je  $\hat{n}$  jedinični vektor okomit na površinu supravodiča. Prethodni rubni uvjet odnosi se na kontakt supravodiča i vakuuma ili izolatora, a u slučaju kontakta supravodiča i metala desna strana jednadžbe jednaka je  $ia\psi$ , gdje je  $a$  realan broj prostorne dimenzije. Rješavanjem Ginzburg-Landauovih jednadžbi (2.18) i (2.19) može se odrediti parametar uređenja  $\psi(\vec{r})$  i vektorski potencijal  $\vec{A}$  koji opisuju svojstva supravodljivog stanja.

Da bi odredili parametre  $\alpha$  i  $\beta$ , promotrimo jednadžbu (2.17) u odsustvu polja i gradijenta valne funkcije, što znači da se nalazimo duboko unutar supravodiča gdje se gustoća supravodljivih elektrona ne mijenja u prostoru. Tada se jednadžba (2.17) svodi na:

$$F_s - F_n = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \quad (2.20)$$

Jednadžba (2.20) izgleda kao razvoj u red po  $|\psi|^2$  gdje su zadržana samo prva dva člana. Ovakav razvoj u red je opravdan samo u blizini temperature prijelaza gdje parametar uređenja, odnosno gustoća supravodljivih elektrona  $n_s = |\psi|^2 \rightarrow 0$ . Parametar  $\beta$  u jednadžbi (2.20) mora biti pozitivan jer bi u protivnom slobodna energija bila minimalna za proizvoljno veliku vrijednost  $|\psi|^2$ . Nadalje, parametar  $\alpha$  može biti pozitivan i negativan. U slučaju  $\alpha > 0$  slobodna energija je minimalna za  $|\psi|^2 = 0$ , što odgovara normalnom stanju. S druge strane, u slučaju da je  $\alpha < 0$ , minimum

slobodne energije se javlja za  $|\psi|^2 = |\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ , gdje je  $\psi_0$  valna funkcija duboko u unutrašnjosti supravodiča. Uvrštavanjem prethodnog izraza u jednadžbu (2.20) dobije se

$$F_s - F_n = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (2.21)$$

gdje je iskorištena definicija termodinamičkog kritičnog polja  $H_c$ . Iz prethodnog razmatranja slijedi da parametar  $\alpha(T)$  mijenja svoju vrijednost iz pozitivne u negativnu na temperaturi prijelaza  $T_c$ , s obzirom da u normalnom stanju  $|\psi|^2 = 0$  daje minimalnu slobodnu energiju, a za  $T < T_c$  tj. u supravodljivom stanju minimum se postiže za  $|\psi|^2 \neq 0$ . Razvojem u red  $\alpha(T)$  i zadržavanjem samo linearnog člana dobiva se temperaturna ovisnost oblika  $\alpha(t) = \alpha_0(t - 1)$ , gdje je  $\alpha_0 > 0$  i  $t = T/T_c$ . Također slijedi da je temperaturna ovisnost parametra uređenja linearna  $|\psi|^2 \propto (1 - t)$ , što vrijedi samo u blizini  $T_c$ .

Elektromagnetska svojstva supravodiča mogu se opisati dvjema karakterističnim duljinama: *duljinom koherencije*  $\xi$ , koja opisuje prostorne promjene parametra uređenja, i *dubinom prodiranja*  $\lambda$ , koja opisuje prostorne promjene magnetskog polja. Ove veličine izvode se iz GL teorije na sljedeći način.

U odsustvu polja parametar uređenja se ne mijenja u prostoru pa se jednadžba (2.19) svodi na:

$$\mu_0 \vec{J} = -\frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\psi_0|^2 \quad (2.22)$$

Na analogan način kao u Londonovoj teoriji dolazi se do izraza za dubinu prodiranja:

$$\lambda = \left( \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\psi_0|^2} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

S obzirom da je temperaturna ovisnost parametra uređenja u blizini  $T_c$  linearna,  $|\psi_0|^2 \sim (T_c - T)$ , slijedi da je temperaturna ovisnost dubine prodiranja  $\lambda \sim (T_c - T)^{-1/2}$  te da divergira na temperaturi prijelaza  $T_c$ .

U slučaju da se ne nalazimo duboko unutar supravodiča, gradijent valne funkcije može biti različit od nula. Razmatrajući situaciju u odsustvu polja ( $\vec{A} = 0$ ), drugu

GL jednadžbu možemo napisati u sljedećem obliku (uz pretpostavku da je  $\psi$  realna i uvođenjem normalizirane valne funkcije  $f = \psi/\psi_0$ , gdje je  $\psi_0 = -\alpha/\beta > 0$ ):

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0 \quad (2.24)$$

Nadalje, možemo definirati karakterističnu duljinu  $\xi$ :

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \quad (2.25)$$

Uz pretpostavku da se  $\psi$  ne mijenja puno od vrijednosti  $\psi_0$  funkcija  $f(x)$  se može napisati kao  $f(x) = 1 + g(x)$ , gdje je  $g(x) \ll 1$ . Tada je rješenje linearizirane jednadžbe (2.24) oblika  $g(x) \sim e^{\pm\sqrt{2}x/\xi}$ . Slijedi da će odmak valne funkcije  $\psi$  od vrijednosti  $\psi_0$  utrnuti na karakterističnoj duljini  $\xi$ , koju nazivamo duljina koherencije. Duljinu koherencije danu izrazom (2.25) možemo povezati s dubinom prodiranja  $\lambda$  i termodinamičkim kritičnim poljem  $H_c$  koristeći relacije (2.21) i (2.23) te dobivamo izraz:

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\mu_0 H_c e^* \lambda}. \quad (2.26)$$

Iz relacije (2.25) slijedi da je temperaturna ovisnost duljine koherencije  $\xi \sim (T_c - T)^{-1/2}$  u blizini  $T_c$ , ista kao i temperaturna ovisnost dubine prodiranja. Prema tome, omjer ove dvije karakteristične duljine bit će temperaturno neovisan:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}. \quad (2.27)$$

Parametar  $\kappa$  nazivamo Ginzburg-Landau parametar i on je fundamentalno svojstvo danog supravodiča.

Pomoću GL teorije može se izračunati površinska energija na granici supravodljivog i normalnog područja. U računu površinske energije koristimo Gibbsovu slobodnu energiju  $G = F - \mu_0 h H$ , gdje je  $h$  lokalno magnetsko polje. Slijedi da je površinska

energija na granici supravodljivog i normalnog područja jednaka:

$$\gamma = \frac{\mu_0 H_c}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{h}{H_c} \right)^2 - \left( \frac{\psi}{\psi_0} \right)^4 \right] dx \quad (2.28)$$

U jednadžbi (2.28) prvi član je dijamagnetska energija, koja je pozitivna, a drugi član je negativan i dolazi od energije kondenzacije u supravodljivo stanje. Proizlazi da je površinska energija pozitivna za  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ , a negativna za  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ . Površinska energija je pozitivna za supravodiče I vrste kod kojih je supravodljivo stanje stabilno i magnetsko polje ne prodire u unutrašnjost supravodiča sve do kritične vrijednosti  $H_c$  kada materijal prelazi u normalno stanje. Negativna površinska energija sugerira da se unutar supravodiča pojavljuju područja, koja sadrže određeni magnetski tok, što je prvi uočio Alexei Alexeyevich Abrikosov<sup>17</sup> 1957. godine i ovakve supravodiče nazvao supravodiči II vrste. Kod supravodiča II vrste magnetsko polje prodire u supravodič ispod vrijednosti polja  $H_{c2} = \sqrt{2}\kappa H_c$  u obliku linija magnetskog toka, koje su kvantizirane. Jedan kvant magnetskog toka iznosi:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2. \quad (2.29)$$

Maksimalno polje za koje je materijal u supravodljivom stanju je gornje kritično polje  $H_{c2}$ . Također se definira i donje kritično polje  $H_{c1}$  za koje magnetski tok počinje prodirati u supravodič. Prema tome, kod supravodiča II vrste (za koje je  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ) u intervalu primijenjenog polja  $H_{c1} < H < H_{c2}$  magnetsko polje prodire u supravodič u obliku linija magnetskog toka i on se tada nalazi u tzv. miješanom stanju (engl. *intermediate state*). Za vrijednosti primijenjenog polja manje od  $H_{c1}$  supravodiči II vrste pokazuju Meissnerov efekt tj. magnetsko polje je u potpunosti izbačeno iz unutrašnjosti supravodiča. Može se pokazati da su donje i gornje kritično polje dani

---

<sup>17</sup>Alexei Alexeyevich Abrikosov (1928.), ruski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 2003. godine zajedno s V. L. Ginzburgom i A. J. Leggettom za doprinos teoriji supravodljivosti i suprafluidnosti.



izrazima:

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa = \frac{\mu_0 H_c}{\sqrt{2\kappa}} \ln \kappa \quad (2.30)$$

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{4\pi\lambda^2\mu_0^2 H_c^2}{\Phi_0} = \sqrt{2\kappa}\mu_0 H_c \quad (2.31)$$

Dosadašnja analiza i prethodno izvedeni izrazi za duljinu koherencije, dubinu prodiranja i kritična polja vrijede za izotropne supravodiče. Mnogi visokotemperaturni supravodiči, a također i MgB<sub>2</sub> imaju anizotropnu strukturu zbog čega masa elektrona nije skalar, već tenzor s dvije glavne vrijednosti:  $m_c$  duž  $c$  osi i  $m_{ab}$  u  $ab$  ravnini. U skladu s tim postoje i dvije vrijednosti duljine koherencije i dubine prodiranja:

$$\xi_c = \frac{h}{\sqrt{2m_c\alpha}}, \quad \xi_{ab} = \frac{h}{\sqrt{2m_{ab}\alpha}}, \quad (2.32)$$

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{m_c}{\mu_0 n_s e^2}}, \quad \lambda_{ab} = \sqrt{\frac{m_{ab}}{\mu_0 n_s e^2}}. \quad (2.33)$$

Rješavanjem anizotropnih GL jednadžbi kao funkcije kuta  $\theta$  (kut između  $c$ -osi i magnetskog polja) za gornje kritično polje se dobije [49]:

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi(\xi_{ab})^2} (\cos^2 \theta + \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}, \quad (2.34)$$

gdje je  $\epsilon = \xi_c/\xi_{ab} = \lambda_{ab}/\lambda_c$ . Granične vrijednosti su:

$$\mu_0 H_{c2}^c = \frac{\Phi_0}{2\pi(\xi_{ab})^2} \text{ za } H \parallel c, \quad (2.35)$$

$$\mu_0 H_{c2}^{ab} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \text{ za } H \perp c. \quad (2.36)$$

Za donje kritično polje dobije se:

$$\mu_0 H_{c1}^c = \frac{\Phi_0}{4\pi(\lambda_{ab})^2} \ln \frac{\lambda_{ab}}{\xi_{ab}} \text{ za } H \parallel c, \quad (2.37)$$

$$\mu_0 H_{c1}^{ab} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c} \ln \left( \frac{\lambda_{ab}\lambda_c}{\xi_{ab}\xi_c} \right) \text{ za } H \perp c. \quad (2.38)$$

### 2.2.3 BCS teorija supravodljivosti

Mikroskopsku teoriju supravodljivosti objavili su John Bardeen<sup>18</sup>, Leon Neil Cooper<sup>19</sup> i John Robert Schrieffer<sup>20</sup> (BCS teorija) 1957. godine [50]. Osnovna ideja BCS teorije je da Fermijevo more elektrona postaje nestabilno zbog privlačnog međudjelovanja između elektrona, bez obzira koliko je to međudjelovanje slabo te da dolazi do stvaranja vezanog para elektrona tzv. Cooperovog para. Privlačno međudjelovanje između elektrona može biti posljedica elektron-fonon međudjelovanja. Prva indikacija da pojava supravodljivosti ima veze sa međudjelovanjem elektrona s kristalnom rešetkom pojavila se 1950. godine kada je otkriven izotopni efekt tj. eksperimentalno je utvrđena ovisnost temperature prijelaza o masi izotopa danog elementa ( $T_c \propto M^{-1/2}$ ) [45].

Unutar BCS teorije pokazuje se da je osnovno stanje sustava Fermijevog mora elektrona uz prisustvo slabog privlačnog međudjelovanja između elektrona na dovoljno niskim temperaturama supravodljivo stanje te da je ono odvojeno od najnižeg pobuđenog stanja energijskim procjepom [46]. Razlika energija supravodljivog i normalnog stanja tj. energija kondenzacije na temperaturi 0 K dana je izrazom:

$$U_s(0) - U_n(0) = -\frac{1}{2}n(0)\Delta^2(0), \quad (2.39)$$

gdje je  $n(0)$  gustoća stanja na Fermijevoj razini, a energijski procjep  $\Delta(0)$  je dan izrazom:

$$\Delta(0) = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh [1/V_0n(0)]} \cong \frac{\hbar\omega_D}{2}e^{-1/V_0n(0)} \quad (2.40)$$

gdje je  $\omega_D$  Debyeva frekvencija i  $V_0$  efektivni elektron-elektron potencijal, a posljednja jednakost vrijedi u granici slabog vezanja  $V_0n(0) \ll 1$ . Temperatura prijelaza  $T_c$  iz supravodljivog u normalno stanje određena je uvjetom iščezavanje energijskog procjepa. BCS teorija daje rezultat  $\Delta(0) = 1.764k_B T_c$ , što je i eksperimentalno potvrđeno.

<sup>18</sup>John Bardeen (1908.–1991.), američki fizičar, dobitnik dvije Nobelove nagrade za fiziku: 1956. godine s W. Shockleyem i W. Brattainom za otkriće tranzistora i 1972. godina sa L. N. Cooperom i J. R. Schriefferom za mikroskopsku teoriju supravodljivosti.

<sup>19</sup>Leon Neil Cooper (1930.), američki fizičar.

<sup>20</sup>John Robert Schrieffer (1931.), američki fizičar.

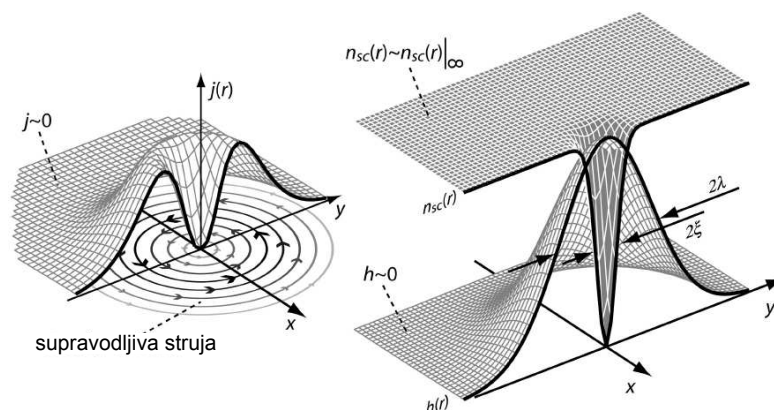
Temperaturna ovisnost energijskog procjepa u blizini temperature prijelaza je  $\Delta(T) \approx 1.74\Delta(0)(1 - T/T_c)^{1/2}$ .

## Poglavlje 3

# Kritična struja supravodiča II vrste

### 3.1 Magnetski vrtlozi u supravodičima II vrste

Kao što je već bilo rečeno, za vrijednosti primijenjenog magnetskog polja  $H_{c1} < H < H_{c2}$  magnetsko polje prodire u supravodič u obliku linija magnetskog toka ili magnetskih vrtloga čiji je iznos kvantiziran. Promotrimo jedan izolirani magnetski vrtlog unutar supravodiča II vrste s velikom vrijednosti parametra  $\kappa$  ( $\xi \ll \lambda$ ). Magnetski vrtlog se sastoji od srednjice polumjera  $\sim \xi$  koja je u normalnom stanju i u kojoj je parametar uređenja jednak nuli. Oko srednjice teku supravodljive struje, koje zasjenjuju magnetsko polje vrtloga, do udaljenosti  $\sim \lambda$  od središta vrtloga, čiji se iznos smanjuje eksponencijalno s udaljenošću od središta vrtloga. Struktura jednog magnetskog vrtloga prikazana je na slici 3.1.



**Slika 3.1:** Struktura magnetskog vrtloga. Prikazane su supravodljive struje oko vrtloga  $j(r)$ , lokalno magnetsko polje  $h(r)$  i gustoća supravodljivih elektrona  $n_{sc}(r)$ . Slika je preuzeta iz [48].

Ako je primijenjeno magnetsko polje malo veće od  $H_{c1}$ , magnetski vrtlozi nalaze se daleko jedan od drugoga te nema međudjelovanja između vrtloga. Kako se povećava vanjsko polje, sve više vrtloga ulazi u supravodič i njihova gustoća postaje sve veća te dolazi do međudjelovanja između magnetskog polja jednog vrtloga i struje koja teče oko drugog vrtloga. Međudjelovanje između magnetskih vrtloga je odbojno tako da vrtlozi nastoje zauzeti takav položaj u kojem su maksimalno udaljeni jedan od drugoga. Može se pokazati da u blizini  $H_{c2}$  magnetski vrtlozi čine pravilnu heksagonalnu rešetku te da je udaljenost između dva susjedna vrtloga jednaka:

$$a = \left( \frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}, \quad (3.1)$$

gdje je  $B$  primijenjena magnetska indukcija [46].

## 3.2 Disipacija u supravodičima II vrste

Važan čimbenik za tehnološku primjenu supravodiča je maksimalna struja koja može teći supravodičem. Na primjer, ukoliko se od neke supravodljive žice radi zavojnica koja treba dati određeno polje, supravodič mora imati kritično polje veće od maksi-

malnog polja takvog magneta i u tom polju mora voditi struju bez otpora. Primjenom GL teorije može se izračunati struja pri kojoj dolazi do rasparivanja Cooperovih parova tzv. struja rasparivanja i ona iznosi:

$$J_d = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{H_c}{\lambda}. \quad (3.2)$$

Uzimajući u obzir da su kod supravodiča druge vrste tipične vrijednosti kritičnog polja  $\mu_0 H_c \sim 0.1$  T i dubine prodiranja  $\lambda \sim 1000$  Å, proizlazi da je maksimalna teorijska vrijednost gustoće kritične struje  $J_c \sim 10^8$  A/cm<sup>2</sup> uz uvjet da je gibanje magnetskih vrtloga u potpunosti spriječeno. U realnim materijalima stvarna gustoća kritične struje je jedan do dva reda veličine manja te iznosi  $J_c \sim 10^6 - 10^7$  A/cm<sup>2</sup> [47].

Na iznos gustoće kritične struje supravodiča druge vrste u velikoj mjeri utječe gibanje magnetskih vrtloga, odnosno mehanizmi njihovog zapinjanja u danom materijalu. Ako promotrimo supravodič II vrste koji se nalazi u magnetskom polju  $\vec{B}$ , on se nalazi u miješanom stanju tj. magnetsko polje prodire u supravodič u obliku magnetskih vrtloga. Ako supravodičem teče struja  $\vec{J}$ , na magnetske vrtloge djeluje Lorentzova sila po jedinici duljine:

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{\Phi}_0, \quad (3.3)$$

zbog koje se oni gibaju brzinom  $\vec{v}$ . Zbog gibanja magnetskih vrtloga, dolazi do induciranja elektromotorne sile, a s obzirom da je električno polje  $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$  paralelno struji  $\vec{J}$ , dolazi do pojave otpora. Prema tome, da bi se izbjegla disipacija, nužno je spriječiti gibanje magnetskih vrtloga. Magnetski vrtlozi zapinju na različitim strukturnim defektima i nehomogenostima u materijalu kao što su dislokacije, vakancije, greške u slaganju, granice zrna, primjese drugih materijala itd. Međudjelovanje vrtloga i centara zapinjanja suprotstavlja se Lorentzovoj sili te sprječava gibanje vrtloga. Ako gustoća struje postane dovoljno velika, Lorentzova sila poprimit će kritičnu vrijednost za koju počinje gibanje vrtloga. U tom slučaju Lorentzova sila jednaka je

gustoći sile zapinjanja:

$$\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}. \quad (3.4)$$

U supravodiču, u kojem je zapinjanje vrtloga slabo u odnosu na Lorentzovu silu, dolazi do tečenja magnetskih vrtloga (engl. *flux flow*). Gibanju vrtloga suprotstavlja se sila koja je, slično kao kod viskoznosti, proporcionalna brzini. Brzina gibanja vrtloga  $v$  može se odrediti izjednačavanjem Lorentzove sile i sile “viskoznosti” (sila zapinjanja je u ovom slučaju mnogo manja i može se zanemariti):

$$J\Phi_0 = \eta v, \quad (3.5)$$

gdje je  $\eta$  koeficijent viskoznosti za koji je eksperimentalno pokazano da ne ovisi o struji i da se ne mijenja značajno s magnetskim poljem. Gibanje vrtloga uzrokuje disipaciju energije, a pripadna otpornost jednaka je

$$\rho_{ff} = B \frac{\Phi_0}{\eta}. \quad (3.6)$$

U Bardeen-Stephenovom modelu procesa disipacije energije prilikom gibanja magnetskih vrtloga pretpostavlja se da je srednjica vrtloga u potpunosti u normalnom stanju i u njoj se javlja omski otpor, a za otpornost  $\rho_{ff}$  dobije se:

$$\rho_{ff} = \rho_n \frac{H}{H_{c2}}, \quad (3.7)$$

gdje je  $\rho_n$  otpornost materijala u normalnom stanju [51].

Do disipacije u supravodiču II vrste može doći i u slučaju da je zapinjanje vrtloga relativno jako. Ako je struja jednaka nuli ili manja od struje koja uzrokuje tečenje magnetskih vrtloga, vrtlozi su zapeti na centrima zapinjanja u supravodiču, ali mogu preskakati s jednog centra zapinjanja na drugi uslijed termičkih fluktuacija. Ovakvo preskakivanje magnetskih vrtloga (ili snopova magnetskih vrtloga) naziva se puzanje magnetskih vrtloga (engl. *flux creep*) te također vodi na pojavu disipacije. Prvu

teoriju puzanja magnetskih vrtloga dali su Anderson i Kim [52] u kojoj su pokazali da snopovi magnetskih vrtloga preskaču kao cjelina s obzirom da je doseg  $\lambda$  odbojnog međudjelovanja između vrtloga veći od udaljenosti između magnetskih vrtloga, što preferira njihovo kolektivno gibanje. U odsustvu vanjske struje centar zapinjanja može se opisati potencijalnom energijom zapinjanja  $U = J_c B V a$ , gdje je  $J_c$  gustoća kritične struje koja uzrokuje otpinjanje vrtloga,  $V$  je volumen rešetke vrtloga koja okružuje centar zapinjanja, a  $a$  je udaljenost koju prijeđe snop vrtloga u jednom preskoku. Ako supravodičem teče struja  $J$  na vrtloge će djelovati Lorentzova sila zbog koje će barijera u smjeru sile biti manja, a u suprotnom smjeru veća za iznos rada  $W = J B V a$ . Tada je učestalost preskoka dana formulom:

$$R = \omega_0 \left( \exp \left( -\frac{U - W}{k_B T} \right) - \exp \left( -\frac{U + W}{k_B T} \right) \right), \quad (3.8)$$

gdje je  $\omega_0$  frekvencija titranja linija magnetskog toka ( $\sim 10^5 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). Brzina gibanja linija toka je  $v = R a$  zbog čega se inducira električno polje  $E = B v$ . Primjenom prethodnih jednakosti dolazi se do izraza za otpornost ( $\rho = E/J$ ):

$$\rho = \frac{2B\omega_0 a}{J} \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right) \sinh \frac{W}{k_B T}. \quad (3.9)$$

Puzanje magnetskih vrtloga posebno je izraženo za gustoće struje kroz supravodič dovoljno blizu  $J_c$ . Kod visokotemperaturnih supravodiča puzanje magnetskih vrtloga opaža se i za gustoće struje  $J \ll J_c$ . Iako je princip isti kao kod puzanja magnetskih vrtloga, ovaj režim disipacije naziva se termički potpomognuto tečenje magnetskih vrtloga (engl. *thermally assisted flux flow* – TAFF) s obzirom da se javlja u području vrlo male gustoće struje kroz supravodič. U ovom slučaju otpornost je jednaka:

$$\rho = \frac{2B^2\omega_0 V a^2}{k_B T} \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right). \quad (3.10)$$



### 3.3 Mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga

Kada se magnetski vrtlog nađe na mjestu neke nehomogenosti u materijalu, njegova energija se mijenja. Gradijent energije vrtloga odgovara sili na vrtlog, koja djeluje u smjeru smanjenja energije te se suprotstavlja djelovanju Lorentzove sile i uzrokuje njegovo zapinjanje na određenom centru zapinjanja. Makroskopska gustoća sile zapinjanja vrtloga  $F_p$  općenito ovisi o elementarnoj sili zapinjanja na pojedini vrtlog  $f_p$  (koja ovisi o temperaturi), gustoći centara zapinjanja  $N_p$  i o gustoći magnetskih vrtloga tj. primijenjenom magnetskom polju. Ovisnost  $F_p$  o spomenutim parametrima je prilično složena te se pokazuje da je  $F_p$  obično manja od direktnog zbroja elementarnih sila zapinjanja  $F_p = N_p f_p$ . Pored toga, elastična svojstva rešetke magnetskih vrtloga imaju značajan utjecaj na iznos  $F_p$ . Ako je rešetka magnetskih vrtloga kruta i zapinjanje slabo, sile zapinjanja na nasumično raspoređenim centrima zapinjanja su usmjerene nasumično te se poništavaju dajući  $F_p = 0$ . U slučaju jakog zapinjanja rešetka magnetskih vrtloga se deformira i magnetski vrtlozi zauzimaju položaje određene centrima zapinjanja, a makroskopska sila zapinjanja se približava vrijednosti koju daje direktno zbrajanje elementarnih sila zapinjanja. Problem zbrajanja elementarnih sila zapinjanja i određivanja gustoće sile zapinjanja za slučaj slabog zapinjanja prvi su uspješno riješili Larkin i Ovchinnikov [51]. Njihova teorija slabog kolektivnog zapinjanja vrtloga primjenjuje se za slabe nasumično raspoređene centre zapinjanja i elastičnu rešetku magnetskih vrtloga bez dislokacija. U tom slučaju se pokazuje da dugodosežno uređenje rešetke magnetskih vrtloga nije realizirano, ali da kratkodosežno uređenje postoji unutar tzv. korelacijskog volumena  $V_c$  tako da je rešetka magnetskih vrtloga podijeljena na elastični neovisna područja volumena  $V_c$ . Unutar  $V_c$  elementarne sile zapinjanja usmjerene su nasumično, ali se ne poništavaju u potpunosti, već je njihov zbroj reda veličine fluktuacija i iznosi:

$$F_{V_c} = \sqrt{n_p V_c \langle f_p^2 \rangle}. \quad (3.11)$$

Gustoća sile zapinjanja jednaka je sili (3.11) podijeljenoj s korelacijskim volumenom  $V_c$ :

$$F_p = \sqrt{\frac{n_p \langle f_p^2 \rangle}{V_c}}. \quad (3.12)$$

Korelacijski volumen iznosi  $V_c = R_c^2 L_c$ , gdje je  $L_c$  dimenzija u smjeru primijenjenog polja, a  $R_c$  dimenzija u ravnini okomitoj na primijenjeno polje. Omjer ove dvije veličine jednak je

$$\frac{L_c}{R_c} = \left( \frac{C_{44}}{C_{66}} \right)^{1/4}, \quad (3.13)$$

gdje je  $C_{44}$  modul nagiba, a  $C_{66}$  modul posmika rešetke magnetskih vrtloga.

Kao što je rečeno na početku poglavlja, zapinjanje magnetskih vrtloga na određenim mjestima u supravodljivom materijalu posljedica je postojanja prostornih varijacija u slobodnoj energiji, koje se javljaju zbog postojanja različitih nehomogenosti u materijalu koje djeluju kao centri zapinjanja. Centri zapinjanja mogu biti normalne primjese u supravodljivom materijalu, granice zrna, dislokacije, praznine i ostali defekti kristalne strukture.

Zapinjanje magnetskih vrtloga na normalnim precipitatima u materijalu javlja se zbog uštede u energiji kondenzacije. Srednjica vrtloga je u normalnom stanju pa je u njoj izgubljena energija kondenzacije. S obzirom da je i primjesa u supravodiču u normalnom stanju, postavljanjem srednjice magnetskog vrtloga na normalnu primjesu sprječava se dvostruki gubitak u energiji kondenzacije i ostvaruje zapinjanje vrtloga.

Zapinjanja vrtloga na granicama zrna nešto je složenije od zapinjanja na normalnim primjesama u supravodiču s obzirom da može uključivati nekoliko različitih procesa. Na granicama zrna dolazi do promjene strukture na atomskoj razini što utječe na raspršenje elektrona i elastično međudjelovanje, a može doći i do promjena u stehiometrijskom sastavu supravodiča, odnosno do stvaranja nesupravodljivog sloja na granicama zrna koji zatim djeluje kao centar zapinjanja. Međutim, pokazuje se da je zapinjanje zbog raspršenja elektrona dominantan mehanizam zapinjanja na granicama zrna [51].

Teoriju zapinjanja na granicama zrna zbog raspršenja elektrona prvi je dao Zerweck [51]. Na granicama zrna potencijal, u kojem se gibaju elektroni, nepravilno se mijenja što uzrokuje njihovo raspršenje. Prema tome, u blizini granice zrna srednji slobodni put elektrona postaje kraći, a time i duljina koherencije manja. Kada normalna srednjica magnetskog vrtloga naiđe na granicu zrna, njezin polumjer se smanjuje zbog čega se mijenja energija vrtloga. Granice zrna privlačno međudjeluju s magnetskim vrtlozima, a jakost zapinjanja ovisi o iznosu promjene duljine koherencije. Duljina koherencije u blizini granice zrna dana je izrazom:

$$\xi(T = 0) = \frac{\xi_0}{\left(1 + 1.44 \frac{\xi_0}{l}\right)^{1/2}}, \quad (3.14)$$

gdje je  $l$  srednji slobodni put elektrona u blizini granice zrna, a  $\xi_0$  BCS duljina koherencije neovisna o temperaturi. Promjena duljine koherencije zbog promjene srednjeg slobodnog puta elektrona ovisi o stupnju nečistoće supravodiča, koji se može opisati parametrom nečistoće:

$$\alpha = \frac{0.882\xi_0}{l_b}, \quad (3.15)$$

gdje je  $l_b$  srednji slobodni put elektrona u masivnom uzorku istog materijala. Za jedan izolirani magnetski vrtlog Zerweckova teorija [51] daje izraz za elementarnu silu zapinjanja na granici zrna po jedinici duljine vrtloga:

$$f = \frac{\pi}{2} \xi_b \mu_0 H_c^2 \left\langle \frac{d\xi}{dx} \right\rangle_{max}, \quad (3.16)$$

gdje je  $\xi_b$  duljina koherencije u masivnom uzorku supravodiča (daleko od granica zrna), a  $\left\langle \frac{d\xi}{dx} \right\rangle_{max}$  je maksimalna vrijednost srednje promjene duljine koherencije (srednja vrijednost promjene između  $x = 0$  i  $x = \xi_b$ ).

Iznos sile zapinjanja na granicama zrna značajno ovisi o parametru nečistoće supravodiča  $\alpha$ . Za “čiste” supravodiče (mala vrijednost parametra  $\alpha$ ) i za “nečiste” supravodiče (velika vrijednost parametra  $\alpha$ ) sila zapinjanja je mala. Maksimalna vri-

jednost sile zapinjanja postiže se za  $\alpha \sim 1.4$  kada je promjena duljine koherencije maksimalna. Na osnovu Zerweckove teorije Yetter i sur. izračunali su silu zapinjanja u slučaju velikog primijenjenog polja kada magnetski vrtlozi formiraju rešetku [51]. Istovremeno su koristili eksperimentalno dobivenu formulu za duljinu koherencije u blizini granice zrna umjesto relacije (3.14). Njihov rezultat se kvalitativno slaže s Zerweckovim, ali se maksimum sile zapinjanja postiže za vrijednost parametra  $\alpha$  oko 10. Konačnu debljinu granice zrna (u prethodnim računima pretpostavlja se da je granica zrna beskonačno tanka) u račun sile zapinjanja uključio je Welch te je dobio da je sila zapinjanja najveća za debljinu granice zrna  $\approx 1.5\xi$  [51].

U slučaju jednodimenzionalnih defekata, kao što su dislokacije, do zapinjanja magnetskih vrtloga dolazi zbog međudjelovanja magnetskih vrtloga s unutarnjim deformacijama u materijalu koja postoje u području takvih defekata. S obzirom da je srednjica magnetskog vrtloga u normalnom stanju i da je specifični volumen normalnog područja manji od specifičnog volumena okolnog supravodljivog područja, oko srednjice vrtloga postoji naprezanje. Međudjelovanje tog naprezanja i bridne dislokacije uzrokuje silu na vrtlog koja se povećava sa smanjenjem udaljenosti između vrtloga i dislokacije. Može se pokazati da je sila zapinjanja zbog dislokacija u materijalu znatno slabija od sile zapinjanja na normalnim precipitatima. Okolina precipitata obično zbog naprezanja ima povećanu gustoću dislokacija pa se učinci precipitata na zapinjanje vrtloga još povećavaju. Osim promjene specifičnog volumena i elastična svojstva su različita u normalnoj srednjici u odnosu na supravodljivu okolinu. Elastična konstanta normalne jezgre je veća od okolnog supravodljivog područja pa je prema tome elastična energija veća kada se vrtlog nalazi u blizini defekta. Može se izračunati energija međudjelovanja i sila zapinjanja između magnetskog vrtloga i vijčane dislokacije. Dobije se da je sila odbojna, a iznos joj se povećava sa smanjenjem udaljenosti između vrtloga i dislokacije [51].

Različite centre zapinjanja promatrao je Dew-Hughes [53] te je postavio model prema kojem se mogu izračunati gustoća sile zapinjanja. U Dew-Hughesovom modelu centri zapinjanja kategorizirani su prema svojim dimenzijama u odnosu na razmak između

magnetskih vrtloga u supravodiču  $d$ , koji ovisi o primijenjenom magnetskom polju. Volumni centri zapijanja imaju sve tri dimenzije veće od  $d$ , plošni imaju dvije dimenzije veće od  $d$ , a točkasti centri zapijanja su u svim smjerovima manji od  $d$ . Nadalje, posebno se promatra zapijanje na normalnim centrima zapijanja, odnosno nesupravodljivim česticama unutar supravodiča i zapijanje zbog malih fluktuacija u parametru  $\kappa$ ,  $\Delta\kappa$ , do kojeg dolazi zbog malih promjena u otpornosti u normalnom stanju zbog fluktuacija u sastavu supravodiča ili nejednoliko raspoređenih dislokacija. Gustoće sile zapijanja u ovisnosti o vrsti centara zapijanja i mehanizmu zapijanja dane su u tablici 3.1.

**Tablica 3.1:** Gustoće sile zapijanja prema Dew-Hughesu. Koriste se oznake:  $h = H/H_{c2}$ , gdje je  $H$  primijenjeno polje,  $S_v$  je površina po jedinici volumena projicirana na smjer Lorentzove sile,  $V_f$  je volumni udio supravodiča i  $a$  je prosječna dimenzija centra zapijanja.

geometrija centra zapijanja	tip zapijanja	gustoća sile zapijanja
volumni (3D)	normalno	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 (1-h)^2}{5.34 \kappa^2}$
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 h (1-h) \Delta\kappa}{2.67 \kappa^3}$
plošni (2D)	normalno	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 h^{1/2} (1-h)^2}{4 \kappa^2}$
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 S_v H_{c2}^2 h^{3/2} (1-h) \Delta\kappa}{2 \kappa^3}$
točkasti (1D)	normalno	$\frac{\mu_0 V_f H_{c2}^2 h (1-h)^2}{4.64 a \kappa^2}$
	$\Delta\kappa$	$\frac{\mu_0 V_f H_{c2}^2 h^2 (1-h) \Delta\kappa}{2.32 a \kappa^3}$

Pored spomenutih mehanizama zapijanja vrtloga, moguće je ostvariti i tzv. magnetsko zapijanje vrtloga, koje potječe od privlačnog međudjelovanja magnetskog dipola, koji se nalazi unutar supravodiča na određenoj udaljenosti od vrtloga, i struja, koje teku oko vrtloga. Magnetsko međudjelovanje vrtloga i magnetskog dipola ima doseg reda veličine dubine prodiranja  $\lambda$ . Kod tipičnih visokotemperaturnih supravodiča vrijedi  $\lambda \gg \xi$  pa je najveća moguća gustoća magnetskih dipola potrebna za

učinkovito zapinjanje vrtloga mnogo manja od gustoće nemagnetskih primjesa [48]. Nadalje, magnetska sila zapinjanja vrtloga ovisi o veličini i obliku magnetskih čestica u supravodiču, ali i o njihovom magnetskom uređenju pri čemu se maksimalana sila zapinjanja očekuje za jednodomenske magnetske čestice [48]. S obzirom da se supravodljivost i magnetizam međusobno isključuju, na dodiru takva dva materijala javit će se i brojni drugi efekti koje je potrebno uzeti u obzir prilikom opisa sustava magnetskih objekata unutar supravodiča [54, 55, 56].

### 3.3.1 Magnetsko zapinjanje vrtloga u supravodičima II vrste

Magnetske čestice smještene u blizinu i/ili unutar supravodiča II vrste uzrokuju nove efekte u supravodiču i međudjeluju s magnetskim vrtlozima što može uzrokovati poboljšanje zapinjanja vrtloga te povećanje gustoće kritične struje supravodiča. Bolje razumijevanja mehanizama zapinjanja vrtloga na magnetskim primjesama u supravodiču i dinamike rešetke magnetskih vrtloga omogućilo bi razvoj metoda za poboljšanje svojstava supravodiča, a u konačnici i njihovu veću tehnološku primjenu.

Utjecaj feromagnetskih čestica raspršenih unutar masivnih uzoraka niskotemperaturnih supravodiča II vrste na njihova supravodljiva svojstva proučavan je još 60-ih godina prošlog stoljeća [57, 58]. Tada je uočeno [57] da dodavanje jednodomenskih čestica željeza u slitinu Hg-13% In uzrokuje povećanje širine magnetske histereze koja je prema Beanovom modelu [59] proporcionalna gustoći kritične struje. Povećanje širine histereze veće je u slučaju paralelne orijentacije magnetizacije čestica i primjenjenog magnetskog polja u odnosu na antiparalelnu orijentaciju što je povezano s privlačnim, odnosno odbojnim međudjelovanjem magnetskih čestica i vrtloga u supravodiču. Usporedba jakosti zapinjanja magnetskih vrtloga na magnetskim i nemagnetskim primjesama u Nb supravodiču učinjena je pripremom uzoraka s približno jednakim koncentracijama feromagnetskog gadolinija i paramagnetskog itrija [58]. Uočeno je približno jednako povećanje širine magnetske histereze te približno 20 puta veće vrijednosti  $J_c$  u oba dopirana uzorka u odnosu na čisti Nb [58]. Razlog efektivno

jednakog zapinjanja vrtloga na magnetskim i nemagnetskim centrima zapinjanja, kao ni mehanizmi zapinjanja u pojedinim uzorcima nisu razjašnjeni. U novije vrijeme učinkovitost nanometarskih feromagnetskih centara zapinjanja (Ni i/ili Fe) uočena je i u NbTi žicama [60]. Pokazalo se da NbTi žice s 2 vol.% Ni imaju jednaku gustoću kritične struje kao komercijalne NbTi žice koje sadrže 17–20 vol% nemagnetskih Ti čestica koje služe kao centri zapinjanja vrtloga. Razlog tome navodi se svojstvo feromagneta da značajno smanjuje parametar uređenja u supravodiču te time stvara efektivno veći volumen za zapinjanje magnetskih vrtloga. S druge strane, uz površinu metalnog feromagneta u kontaktu sa supravodičem se induciraju Cooperovi parovi i time to postaje magnetski “mrtvi” sloj, odnosno veličina magnetskog momenta se smanjuje [61] tako da ukupni učinak nije jasan, osim u slučaju izolatorskih feromagnetskih čestica. S obzirom na veću učinkovitost magnetskih centara zapinjanja po vol.% dodanih čestica, otvara se mogućnost postizanja većih  $J_c$  u žicama s većom količinom dodanog Ni.

Utjecaj magnetskih čestica nasumično raspoređenih unutar trodimenzionalnog (masivnog) uzorka na elektromagnetska svojstva supravodiča izrazito je složen problem te postoji mali broj radova koji nastoje teorijski opisati takve sustave. Ipak, međudjelovanje magnetskog vrtloga unutar beskonačnog supravodiča II vrste i sferne magnetske čestice opisane magnetskim momentom te sila zapinjanja vrtloga kao posljedica tog međudjelovanja izračunati su u Londonovoj aproksimaciji [10]. Proizlazi da je sila između magnetskog vrtloga i magnetske čestice privlačna i maksimalna kada su magnetski moment čestice i magnetsko polje vrtloga paralelni. Pred toga, magnetska sila zapinjanja djeluje na prostornoj udaljenosti dubine prodiranja, što je mnogo veće od zapinjanja na nemagnetskim primjesama koje je efikasno na udaljenosti duljine koherencije. Slijedi da je za poboljšanje zapinjanja vrtloga odgovorno magnetsko međudjelovanje magnetske čestice i vrtloga, dok se efekti smanjenja parametra uređenja u supravodiču zbog dodira s metalnom česticom ne smatraju značajnima (u slučaju izolatorskih magnetskih čestica taj efekt ne može objasniti povećanje sile zapinjanja). U istom radu eksperimentalno je opaženo povećanje gustoće kritične struje

u supravodiču  $\text{MgB}_2$  dopiranim magnetskim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  česticama u odnosu na gustoću kritične struje uzorka dopiranog nemagnetskim  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  česticama slične veličine i koncentracije, iako direktan dokaz da je za opaženo poboljšanje odgovoran teorijski pretpostavljen mehanizam ipak nedostaje.

Za razliku od zapinjanja na normalnim nemagnetskim precipitatima u supravodiču, zapinjanje na magnetskim česticama znatno je složeniji problem za eksperimentalno i teorijsko proučavanje jer, osim o veličini i obliku čestica, ovisi i o njihovoj magnetskoj strukturi i smjeru magnetskog momenta čestice. Energija međudjelovanja magnetskog vrtloga i magnetske čestice volumena  $V_F$  dana je izrazom:

$$E_p(\vec{r}) = - \int_{V_F} \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{B}_v(\vec{r} - \vec{r}') d^3r, \quad (3.17)$$

gdje je  $\vec{B}_v$  magnetsko polje vrtloga. Iz relacije (3.17) slijedi da je magnetsko zapinjanje manje učinkovito za višedomenske čestice te da se maksimalno magnetsko zapinjanje ostvaruje za jednodomenske magnetske čestice. Primjenom vanjskog magnetskog polja lako se može ostvariti prijelaz višedomenskih čestica u jednodomensku magnetsku strukturu te se na taj način mogu proučavati promjene u jakosti magnetskog zapinjanja.

Za razliku od relativno malog broja istraživanja masivnih uzoraka supravodiča s magnetskim česticama, brojna eksperimentalna istraživanja provedena su na supravodljivim tankim filmovima s pravilnom rešetkom magnetskih čestica na površini ili u površinskom sloju tankog filma [62]. Iako se u tankim filmovima (2D sustavima) u odnosu na 3D sustave efekti zapinjanja vrtloga mogu lakše uočiti te se može postaviti veza između rešetke magnetskih vrtloga i magnetskih čestica, zbog velikog broja parametara, koji utječu na zapinjanje vrtloga (kao što su veličina, magnetska svojstva, međusobna udaljenost magnetskih čestica, međudjelovanje između magnetskih vrtloga, njihova brzina itd.), stjecanje jasne slike o mehanizmu ili mehanizmima zapinjanja na magnetskim česticama je otežano, a često je teško razdvojiti efekte zapinjanja na magnetskim česticama od zapinjanja na ostalim defektima prisutnim u



materijalu. Velik broj eksperimentalnih radova motivirao je i teorijsko razmatranje utjecaja feromagneta na svojstva tankih filmova supravodiča II vrste [54]. Nastajanje magnetskih vrtloga u supravodiču pod utjecajem magnetskih objekata smještenih u blizini supravodiča te međudjelovanje vrtloga i magneta teorijski je razmatrano za beskonačne tanke filmove supravodiča i različite dimenzije magneta (magnetski dipoli i magneti konačnih dimenzija različitih oblika) i za njihove različite međusobne orijentacije [63, 64, 65, 66, 67].

Jedan od detaljno eksperimentalno istraživanih sustava je tanki film supravodiča Nb koji se nalazi na pravilnoj rešetki magnetskih čestica Ni [68, 69, 70]. Mjerenjem otpornosti ovog sustava u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju uočeni su minimumi otpornosti koji se javljaju u jednakim intervalima primijenjenog polja. Minimum otpornosti odgovara manjoj disipaciji u supravodiču zbog povećanja zapinjanja magnetskih vrtloga. Minimumi otpornosti javljaju se za one vrijednosti primijenjenog polja (tzv. polja podudaranja) za koje je gustoća magnetskih vrtloga jednaka gustoći magnetskih čestica, odnosno kada se cijeli broj magnetskih vrtloga nalazi u jediničnoj ćeliji rešetke magnetskih čestica. Jakost zapinjanja vrtloga na rešetki magnetskih čestica ovisi o temperaturi, odnosno sa smanjenjem temperature postaje manje od jakosti zapinjanja na nasumičnim defektima u materijalu [70]. Najefikasnije zapinjanje ostvaruje se na temperaturama u blizini temperature prijelaza  $T_c$  kada je duljina koherencije približno jednaka polumjeru magnetskih čestica. Također je primijećeno da se minimumi otpornosti na vrijednostima polja podudaranja opažaju samo u određenom rasponu gustoća struje kroz supravodič za koje je zapinjanje na magnetskim česticama značajnije od zapinjanja na ostalim defektima u materijalu, čime je pokazana važnost dinamičkog uređenja rešetke magnetskih vrtloga. Poboljšanje zapinjanja vrtloga povezuje se s magnetskom prirodom Ni čestica, a kao mogući mehanizmi navode se magnetsko međudjelovanje magnetskih vrtloga i magnetskog momenta čestica Ni i lokalno uništavanje supravodljivosti u području oko magnetske čestice zbog utjecaja magnetskog polja čestice i kontakta supravodljivog materijala s metalnom feromagnetskom česticom. Kao mogući, ali manje značajan

mehanizam zapinjanja povezan s magnetskim karakterom čestica navodi se i veća permeabilnost magnetskih čestica zbog čega će se magnetski tok smjestiti na području čestice.

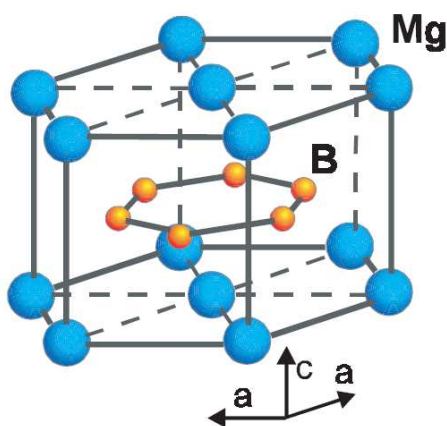
Tanki filmovi Pb supravodiča s pravilnom rešetkom magnetskih Co čestica eksperimentalno su proučavani u [71, 72, 73, 74]. U svrhu istraživanja utjecaja smjera magnetskog momenta čestica na supravodljiva svojstva tankog filma pripremljeni su uzorci u kojima se magnetski moment Co čestica nalazi u ravnini, odnosno okomito na ravninu tankog filma. Utjecaj iznosa magnetskog momenta čestica također se ispituje kod uzoraka kod kojih se magnetski moment Co čestica nalazi se u ravnini tankog filma budući da se Co čestice početno nalaze u višedomenskom stanju, a primjenom vanjskog polja moguće ih je magnetizirati pri čemu njihova magnetska struktura prelazi u jednodomensku i magnetizacija raste. U svim eksperimentima magnetsko polje primijenjeno je okomito na ravninu tankog filma, a mjerene su krivulje magnetske histereze  $M(H)$ . Kod svih tankih filmova supravodiča s pravilnom rešetkom magnetskih Co čestica na temperaturama u blizini temperature prijelaza opaženo je povećanje širine magnetske histereze, što je posljedica jačeg zapinjanja magnetskih vrtloga, a također su opaženi i efekti podudaranja. Kod uzoraka kod kojih je magnetizacija čestica u ravnini tankog filma opaženo je da je zapinjanje vrtloga jače, a efekti podudaranja izraženiji nakon magnetiziranja čestica, odnosno da veća magnetizacija čestica u supravodiču uzrokuje jače zapinjanje vrtloga što je u skladu s relacijom 3.17. Kod uzoraka s magnetskim momentom čestica okomitim na ravninu tankog filma supravodiča izmjerene su asimetrične  $M(H)$  krivulje, a jače zapinjanje vrtloga opaženo je u slučaju paralelne orijentacije magnetskog momenta čestice i primijenjenog polja. Asimetrične petlje histereze izmjerene su i u tankom filmu supravodiča Nb s pravilnom rešetkom čestica Ni koje su magnetizirane okomito na ravninu filma (paralelno ili antiparalelno primijenjenom polju) pri čemu je jače zapinjanje vrtloga također ostvareno za paralelnu orijentaciju magnetskog momenta čestica i primijenjenog polja [75]. Ovi eksperimentalni rezultati upućuju da se zapinjanje vrtloga ostvaruje uslijed privlačnog magnetskog međudjelovanja magnetskog vrtloga i magnetskog momenta

čestice u slučaju njihove međusobne paralelne orijentacije.

## Poglavlje 4

# Supravodič magnezij diborid

Supravodljivost u magnezij diboridu otkrivena je 2001. godine kada je eksperimentalno potvrđeno postojanje Meissnerovog efekta i iščezavanje električnog otpora ispod temperature prijelaza  $T_c = 39$  K [5].

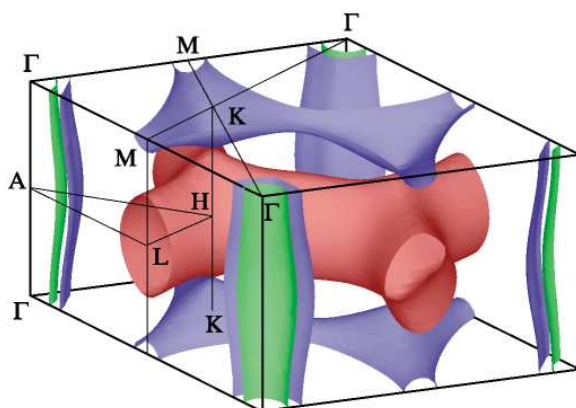


**Slika 4.1:** Kristalna struktura magnezij diborida. Slika je preuzeta iz [76].

$\text{MgB}_2$  ima heksagonalnu kristalnu strukturu tipa  $\text{AlB}_2$  (prostorna grupa  $P6/mmm$ ). Kristalna struktura  $\text{MgB}_2$  prikazana je na slici 4.1, a parametri heksagonalne jedinične ćelije su:  $a = 3.086$  Å i  $c = 3.524$  Å. Atomi bora čine slojeve koji imaju strukturu pčelinjeg saća (poput grafita). Atomi magnezija nalaze se između slojeva bora u središtu šesterokuta kojeg čine atomi bora. Udaljenost između atoma dva bora unutar

jednog sloja otprilike je jednaka polovini udaljenosti između dva atoma bora koji se nalaze u susjednim slojevima.

Gustoći elektronskih stanja na Fermijevoj razini doprinose dvije  $\sigma$  vrpce i dvije  $\pi$  vrpce.  $\sigma$  vrpce nastaju uslijed  $sp^2$  hibridizacije  $sp_xp_y$  orbitala bora, lokalizirane su u ravninama bora te su dvodimenzionalnog kovalentnog karaktera. Trodimenzionalne  $\pi$  vrpce nastaju od  $p_z$  orbitala bora te su metalnog karaktera. Fermijeva površina  $MgB_2$  prikazana je na slici 4.2.



**Slika 4.2:** Fermijeva površina  $MgB_2$ . Zeleni i plavi dijelovi Fermijeve površine u obliku cilindra nastaju od  $p_{xy}$  vrpce, a plavi i crveni dijelovi Fermijeve površine nastaju od  $p_z$  vrpce. Slika je preuzeta iz [77].

Magnezij diborid je za sada jedini supravodič u kojem je pouzdano utvrđeno postojanje dva supravodljiva energijska procjepa. Do otvaranja energijskih procijepa dolazi uslijed vezanja elektronskih stanja u  $\sigma$  i  $\pi$  vrpcama s  $E_{2g}$  fononima (vibracijski mod atoma bora u ravninama borovih atoma). Elektron-fonon vezanje jače je za elektronska stanja u  $\sigma$ -vrpcama te rezultira energijskim procjepom  $\Delta(0) \approx 6.8$  meV, dok energijski procjep za  $\pi$ -vrpce iznosi  $\Delta(0) \approx 1.8$  meV. Oba energijska procjepa imaju temperaturnu ovisnost u skladu s BCS teorijom te se pomoću relacije  $\Delta(0) = 1.764k_B T_c$  može izračunati temperatura prijelaza  $T_c$ . Za pojedine procjepe dobivaju se temperature prijelaza 45 K, odnosno 15 K, ali zbog konačnog vezanja između vrpce oba procjepa iščezavaju na istoj temperaturi prijelaza  $T_c \approx 40$  K [78, 79].

Prva eksperimentalna potvrda postojanja dva energijska dobivena je mjerenjem spe-

cifičnog toplinskog kapaciteta [78]. Eksperimentalni podatci nisu se mogli objasniti u okviru BCS teorije s jednim procjepom, a izvrsno slaganje eksperimenta i teorije dobiveno je uz pretpostavku postojanja dva procjepa. Dva supravodljiva energijska procjepa utvrđena su i različitim spektroskopskim metodama: pretražnom točkastom spektroskopijom (engl. *point-contact spectroscopy*) [80], pretražnom tunelirajućom spektroskopijom (engl. *scanning tunneling spectroscopy*) [81], Ramanovom spektroskopijom (engl. *Raman spectroscopy*) [82], visokorazlučujućom fotoelektronskom spektroskopijom (engl. *high-resolution photoemission spectroscopy*) [83].

Zbog svoje kristalne strukture,  $\text{MgB}_2$  ima anizotropna elektromagnetska svojstva. Gornje kritično polje  $H_{c2}$  monokristala  $\text{MgB}_2$  za magnetsko polje okomito na  $ab$  ravninu iznosi  $H_{c2}^{\perp ab}(0) \cong 3 - 5$  T, dok je za magnetsko polje paralelno  $ab$  ravnini  $H_{c2}^{\parallel ab}(0) \cong 15 - 19$  T. Relativno male vrijednosti  $H_{c2}$  (u usporedbi s npr.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  čije je  $H_{c2}(0) \simeq 30$  T [84]) nisu obećavajuće za tehnološku primjenu ovog supravodiča. No, vrijednosti  $H_{c2}$  moguće je višestruko povećati dopiranjem  $\text{MgB}_2$  nemagnetskim primjesama. Za supravodiče s jednim energijskim procjepom gornje kritično polje na temperaturi 0 K određeno je relacijom  $H_{c2}(0) = 0.69T_c(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ , pri čemu je  $(dH_{c2}/dT)_{T_c} \propto \rho_n$ , gdje je  $\rho_n$  otpornost u normalnom stanju, što znači da se  $H_{c2}$  može povećati dodavanjem nemagnetskih primjesa supravodiču zbog kojih se povećava raspršenje elektrona i otpornost u normalnom stanju. Kod  $\text{MgB}_2$  ne postoji jednostavna veza između otpornosti u normalnom stanju i  $H_{c2}$  zbog postojanja dva energijska procjepa i konačnog vezanja između  $\sigma$  i  $\pi$  vrpca.  $\text{MgB}_2$  uzorci dopirani određenim nemagnetskim primjesama imaju višestruko veće vrijednosti  $H_{c2}$  na niskim temperaturama, nego što predviđa teorija za supravodiče s jednim energijskim procjepom. Temperaturna ovisnost gornjeg kritičnog polja  $H_{c2}(T)$  u  $\text{MgB}_2$  može se objasniti uzimanjem u obzir raspršenja unutar i između  $\sigma$  i  $\pi$  vrpca te se pokazuje da se značajno povećanje  $H_{c2}$  postiže na niskim temperaturama uvođenjem dodatnog raspršenja, osobito u  $\pi$  vrpcama [84].

Jedno od zanimljivih svojstava  $\text{MgB}_2$  je temperaturna ovisnost parametra anizotropije gornjeg kritičnog polja  $\gamma_{H_{c2}} = H_{c2}^{\parallel ab}/H_{c2}^{\parallel c}$  koja je utvrđena eksperimentalno

različitim metodama mjerenja [85, 86, 87, 88]. Na niskim temperaturama parametar anizotropije ima maksimalnu vrijednost  $\gamma_{Hc2} \simeq 6$  koja se smanjuje s povećanjem temperature te u blizini  $T_c$  iznosi  $\gamma_{Hc2} \simeq 2$ . Opažena ovisnost  $\gamma_{Hc2}$  o temperaturi objašnjava se postojanjem dva slabo vezana procjepa u  $\text{MgB}_2$ , a teorijski proračuni u skladu su s eksperimentalnim rezultatima [89, 90]. Velika vrijednost  $\gamma_{Hc2}$  na niskim temperaturama posljedica je anizotropije  $\sigma$  procjepa. Povećanjem temperature vezanje  $\sigma$  i  $\pi$  procjepa postaje značajnije, a anizotropija  $\gamma_{Hc2}$  se smanjuje zbog većeg doprinosa izotropnog  $\pi$  procjepa.

Vrijednosti donjeg kritičnog polja navedene u literaturi razlikuju se ovisno o uzorku i načinu određivanja, a uglavnom su u rasponu od 20 mT do 280 mT [91]. U novije vrijeme [48] navodi se vrijednost  $\mu_0 H_{c1} = 241$  mT. Za razliku od gornjeg kritičnog polja, donje kritično polje je približno izotropno na niskim temperaturama ( $\gamma_{Hc1} \sim 1$ ), a anizotropija se povećava s povećanjem temperature.

Duljina koherencije u  $\text{MgB}_2$  može se odrediti primjenom relacija  $H_{c2}^{\perp ab} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}^2$  i  $H_{c2}^{\parallel ab} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}\xi_c$ , gdje je  $\Phi_0$  kvant magnetskog toka. Slijedi da su duljine koherencije  $\xi_{ab}(0) \sim 8$  nm i  $\xi_c(0) \sim 2$  nm. Dubina prodiranja  $\lambda$  je gotovo izotropna i iznosi približno 40 nm [91, 92].

U vrlo čistim monokristalima  $\text{MgB}_2$  realizira se nova vrsta supravodljivog stanja koja je nazvana supravodljivost 1.5 vrste [93]. Dvije komponente parametra uređenja u čistim uzorcima pokazuju različito ponašanje:  $\pi$  komponenta ima svojstva supravodljivosti I vrste ( $\kappa_\pi < 1/\sqrt{2}$ ), a  $\sigma$  komponenta ima svojstva supravodljivosti II vrste ( $\kappa_\sigma > 1/\sqrt{2}$ ), zbog čega se takvi uzorci nalaze u stanju koje nije ni I vrste ni II vrste. Eksperimentalno je utvrđeno da se u području malih primijenjenih polja u materijalu realiziraju vrlo neobične konfiguracije magnetskih vrtloga, što je posljedica natjecanja između kratkodosežnog odbojnog međudjelovanja i dugodosežnog privlačnog međudjelovanja vrtloga. Ovakvo ponašanje vidljivo je samo u vrlo čistim uzorcima zbog čega se inače  $\text{MgB}_2$  svrstava u supravodiče II vrste.

Gustoća struje rasparivanja  $J_d$  u  $\text{MgB}_2$  iznosi  $\sim 10^8$  A/cm<sup>2</sup> na temperaturi 0 K. U

monokristalima  $\text{MgB}_2$  zapinjanje magnetskih vrloga je slabo zbog čega su vrijednosti gustoće kritične struje relativno male. Na niskim temperaturama i u vlastitom polju za monokristal  $\text{MgB}_2$  izmjereno je  $J_c \approx 10^5 \text{ A/cm}^2$ . Također, gustoća struje se vrlo brzo smanjuje s povećanjem magnetskog polja tako da je manja od  $10^3 \text{ A/cm}^2$  već u polju oko 1 T. Najveća vrijednost gustoće kritične struje izmjerena je na monokristalima  $\text{MgB}_2$  koji su zračeni neutronima i iznosi  $\leq 5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  [91]. Gustoća kritične struje mnogo je veća u tankim filmovima. Na niskim temperaturama i u vlastitom polju  $J_c > 10^7 \text{ A/cm}^2$ . Najveće vrijednosti  $J_c$  izmjerene su u čistim tankim filmovima sa visokom temperaturom prijelaza i malom otpornosti. Masivne  $\text{MgB}_2$  žice imaju za otprilike red veličine manje vrijednosti  $J_c$  u odnosu na tanke filmove. Najbolje  $\text{MgB}_2$  žice tipično imaju  $J_c \sim 10^5 - 10^6 \text{ A/cm}^2$  na 4.2 K u vlastitom polju i  $J_c \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$  na 4.2 K u 10 T.

Na iznos gustoće kritične struje u masivnim  $\text{MgB}_2$  žicama utječe mnogo faktora: udio faze  $\text{MgB}_2$  i prisustvo primjesa, veličina zrna, povezanost zrna, gustoća, poroznost, zapinjanje magnetskih vrtloga itd. Za razliku od visokotemperaturnih supravodiča, granice zrna, na kojima nema primjesa drugih faza, ne djeluju kao slaba spojišta koja bi sprječavala prolazak struje. Štoviše, zapinjanje magnetskih vrloga na granicama zrna je dominantan mehanizam zapinjanja u  $\text{MgB}_2$  [94, 95]. U  $\text{MgB}_2$  uzorcima s manjim zrnima, odnosno većim udjelom granica zrna izmjerene su veće vrijednosti  $J_c$ . S druge strane, na povezanost zrna negativno utječe prisustvo drugih faza (kao što su  $\text{MgO}$  i/ili oksidi bora) na granicama zrna koje smanjuju povezanost zrna, a time i  $J_c$ . Gustoća  $\text{MgB}_2$  žica pripremljenih *in-situ* postupkom obično je za oko 50% manja od teorijske vrijednosti  $2.6 \text{ g/cm}^3$ , što znači da je poroznost ovakvih uzoraka relativno velika, što dodatno smanjuje vrijednosti  $J_c$  i glavno je ograničenje  $J_c$  u malim poljima. Uzorci pripremljeni *ex-situ* postupkom imaju nešto veću gustoću od uzoraka pripremljenih *in situ* postupkom, a gustoća se dodatno može povećati i primjenom tlakova ( $\sim \text{GPa}$ ), što pozitivno utječe na  $J_c$  takvih žica [96, 97]. Promjenom temperature i vremena trajanja sinteze  $\text{MgB}_2$  uzorka također se može utjecati na veličinu  $\text{MgB}_2$  zrna i količinu i sastav primjesa.



Uz navedene različite postupke pripreme i obrade  $\text{MgB}_2$  žica, kojima se uglavnom nastoji povećati gustoća, odnosno smanjiti poroznost te postići optimalna veličina  $\text{MgB}_2$  zrna i spriječiti pojavljivanje drugih faza (kao što je  $\text{MgO}$ ) na granicama  $\text{MgB}_2$  zrna, gustoća kritične struje uglavnom se nastoji povećati uvođenjem određenih nehomogenosti u materijal koji služe kao centri zapinjanja vrtloga. Najznačajnija metoda, koja se primjenjuje u tu svrhu, je dopiranje određenim nanočesticama. Dopiranjem se postiže zamjena atoma bora ili magnezija atomima drugih elemenata te dodavanje određenih elemenata i/ili faza između ili unutar kristalnih zrna  $\text{MgB}_2$ . Zamjenom B ili Mg atoma atomima drugih elemenata dolazi do izobličenja kristalne rešetke, promjene kristaliničnosti uzorka te promjene elektronskih stanja što može rezultirati povećanjem gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}$  i ireverzibilnog polja  $B_{irr}$ . Dodavanje nanočestica unutar kristalne strukture  $\text{MgB}_2$  i između kristalnih zrna  $\text{MgB}_2$  ima značajan utjecaj na rast kristalnih zrna i njihovu povezanost što utječe na zapinjanje magnetskih vrtloga na granicama zrna. Nemagnetske primjese, jednoliko raspoređene između  $\text{MgB}_2$  zrna, služe i kao centri zapinjanja magnetskih vrtloga čime se povećava gustoća kritične struje. U proteklim godinama korišteno je nekoliko desetaka različitih dopanada: spojevi koji sadrže ugljik (nano-ugljik, ugljikove nanocjevčice,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ), ugljikohidrati (šećer  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , jabučna kiselina  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ), različiti elementi (Ag, Al, Cd, Cu, Fe, La, Ti, Zn, Zr), oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), spojevi sa silicijem ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{MgSi}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), spojevi s borom ( $\text{WB}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{Nb}_x\text{B}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ) [7, 98]. Najbolji rezultati (do sada) su postignuti dopiranjem  $\text{MgB}_2$   $\text{SiC}$  nanočesticama [8] i maličnom kiselinom ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ) [9] u kojima je izmjerena transportna  $J_c \sim 2.5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  na 4.2 K i 10 T.

Najbolja svojstva imat će  $\text{MgB}_2$  žice u kojima je na određen način istovremeno ostvareno više pozitivnih utjecaja na različite parametre  $\text{MgB}_2$ . Na primjer, dopiranje  $\text{SiC}$  nanočesticama uzrokuje povećanje  $B_{c2}$  zbog zamjene B atoma atomima C što vodi na povećanje elektronskog raspršenja, a istovremeno nanočestice (reakcijom Si s Mg nastaju čestice  $\text{Mg}_2\text{Si}$  zbog čega se uzorci često pripremaju s većim udjelom Mg od stehiometrijskog) dodane između  $\text{MgB}_2$  zrna služe kao centri zapinjanja vrtloga.

Ako ove uzorke sintetiziramo na relativno niskim temperaturama ( $650^{\circ}\text{C}$ ), čime se ograničava rast  $\text{MgB}_2$  zrna, dobivena  $\text{MgB}_2$  žica imat će velike vrijednosti gustoće kritične struje zbog kombiniranog efekta povećanja  $B_{c2}$  i efikasnog zapinjanja vrtloga na granicama zrna i normalnim primjesama [8]. Na sličan način u ovom radu ispituje se je li moguće ostvariti dodatno zapinjanje magnetskih vrtloga uslijed njihovog privlačnog magnetskog međudjelovanja s magnetskim česticama kojima dopiramo supravodič. Osim toga, dopiranjem  $\text{MgB}_2$  magnetskim česticama, koje su oklopljene slojem ugljika, nastoji se, uz mogućnost magnetskog zapinjanja vrtloga ostvariti i pozitivne učinke dopiranja ugljikom.

## 4.1 Dopiranje $\text{MgB}_2$ magnetskim česticama

Dok su svojstva  $\text{MgB}_2$  dopiranog npr. ugljikom ili spojevima koji sadrže ugljik vrlo detaljno istražena i mehanizmi zapinjanja vrtloga razjašnjeni, manji broj istraživanja bavi se utjecajem magnetskih čestica na elektromagnetska svojstva  $\text{MgB}_2$  i magnetskim zapinjanjem vrtloga u  $\text{MgB}_2$ . Velik broj parametara, koji utječu na magnetsko zapinjanje vrtloga (kao što su veličina čestica, iznos i smjer magnetskog momenta čestica), doprinosi složenosti takvih istraživanja te se u literaturi (do sada) ne pronalazi sustavno istraživanje dopiranja  $\text{MgB}_2$  magnetskim česticama iz kojeg bi bilo jasno pod kojim uvjetima se ostvaruje magnetsko zapinjanje vrtloga u  $\text{MgB}_2$  i koji su dopandi pritom najučinkovitiji obzirom na veličinu i magnetska svojstva.

Utjecaj dopiranja nanočesticama nikla na transportna svojstva  $\text{MgB}_2$  do sada je vrlo malo istraživano te se u literaturi pronalazi svega nekoliko radova. Uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani su relativno velikim česticama nikla (promjer  $\sim 60 \mu\text{m}$ ) u različitim udjelima dopiranja, a temperatura sinteze uzoraka iznosila je  $750^{\circ}\text{C}$  [99]. Pokazano je da dopirani uzorci sadrže fazu  $\text{MgNi}_{2.5}\text{B}_2$ , dok prisustvo Ni ili drugih faza koje sadrže Ni, kao ni zamjena atoma Mg atomima Ni u kristalnoj strukturi  $\text{MgB}_2$  nije utvrđena. Prisustvo čestica  $\text{MgNi}_{2.5}\text{B}_2$  uzrokovalo je smanjenje  $T_c$  i povećanje otpornosti dopiranih uzoraka. Gustoća kritične struje  $J_{cm}$  određena je iz mjerenja magnetske histereze

$M(H)$  na 20 K. Uzorak s većim udjelom dopiranja (6 at.%) ima manje vrijednosti  $J_{cm}$  u cijelom području primijenjenog polja u odnosu na nedopirani  $MgB_2$ , dok je  $J_{cm}$  uzorka s manjim udjelom dopiranja (4 at.%) smanjena samo u području većih polja. Smanjenje  $J_{cm}$  pripisuje se relativno velikim ( $> 30$  nm) zrnima  $MgNi_{2.5}B_2$  smještenim uglavnom unutar zrna  $MgB_2$ . U uzorku s većim udjelom dopiranja faza  $MgNi_{2.5}B_2$  nalazi se i na granicama zrna  $MgB_2$  zbog čega se smanjuje njihova povezanost i dodatno smanjuje  $J_{cm}(B)$ . Posebnim postupkom pripreme uzoraka [100] izbjegnuto je stvaranje faze  $MgNi_{2.5}B_2$  te dobiveni uzorci  $MgB_2$  dopirani Ni česticama pokazuju nešto bolju povezanost zrna u odnosu na prethodno istraživanje, no i dalje manju u odnosu na nedopirani uzorak. U skladu s tim,  $J_{cm}$  na 20 K tek je vrlo malo poboljšana u području niskih polja, ali je i dalje manja od nedopiranog uzorka. Negativan utjecaj na svojstva dopiranog uzorka ima i velika količina faze  $MgO$ . Supravodljiva svojstva uzoraka  $MgB_2$  dopiranih nanočesticama nikla u različitim udjelima (od 0.5 tež.% do 5 tež.%) istraživana su u [101]. Ovi uzorci sinterirani su na relativno visokoj temperaturi (800°C). Pokazuje se da dopiranje  $MgB_2$  niklom ima mali utjecaj na smanjenje  $T_c$  što se objašnjava činjenicom da su Ni čestice smještene između zrna  $MgB_2$ , a ne unutar njih. Gustoća kritične struje određena je iz magnetskih mjerenja,  $J_{cm}$ , pri čemu je korištena prosječna veličina zrna  $MgB_2$ , umjesto uzorka. Na niskoj temperaturi (5 K) uočeno je povećanje  $J_{cm}$  u cijelom području primijenjenog magnetskog polja pri čemu je povećanje najveće za uzorak s najmanjim udjelom nanočestica Ni (0.5 tež.%) te se smanjuje s povećanjem udjela nanočestica Ni.

Utjecaj dopiranja  $MgB_2$  česticama koje sadrže Co na njegova elektromagnetska svojstva istraživana je dopiranjem  $MgB_2$  česticama  $Co_3O_4$  prosječne veličine 20 – 25 nm te su u tu svrhu pripremljeni uzorci u obliku pločica [13] i traka [102]. U slučaju pločica pripremljeni su uzorci  $MgB_2$  s 2, 4 i 6 tež.% čestica  $Co_3O_4$  te su sinterirani na temperaturi 750°C. Pokazuje se da dopiranje praktički nije utjecalo na smanjenje  $T_c$ , a uzorci dopirani s manjim udjelom čestica (2 i 4 wt.%) pokazuju poboljšanje  $J_{cm}$  na  $T \leq 10$  K. Osim različitih molarnih udjela čestica  $Co_3O_4$  dodanih  $MgB_2$  trakama (0.2–1 mol.%), pripremljeni uzorci sinterirani su i na različitim temperaturama

(600 – 900°C) [102]. Kod dopiranih uzoraka uočeno je smanjenje  $T_c$  što se povezuje sa zamjenom atoma Mg atomima Co u kristalnoj strukturi  $MgB_2$  (takva zamjena nije utvrđena u [13]). Dopirani uzorci sinterirani na visokoj temperaturi 900°C pokazuju brži porast ireverzibilnog polja sa smanjenjem temperature i veće vrijednosti  $J_{cm}$  na 4.2 K u odnosu na nedopirani uzorak sintetiziran na istoj temperaturi. Prema ovim rezultatima (nedostaju transportna mjerenja  $J_c$ ),  $Co_3O_4$  imaju pozitivan utjecaj na zapinjanje vrtloga u  $MgB_2$  iako točni mehanizmi zapinjanja nisu navedeni. Osim toga, sinteriranjem nedopiranog uzorka na visokoj temperaturi (900°C) njegovi  $B_{irr}$  i  $J_{cm}$  se znatno smanjuju te nije jasno jesu li svojstva dopiranog uzorka bolja od nedopiranog uzorka sinteriranog na 600°C.

Dopiranjem  $MgB_2$  nanočesticama željeza ili spojeva koji sadrže željezo uglavnom je postignut negativan utjecaj [14, 15, 103, 104] na  $J_c(B, T)$ , iako postoje i suprotna opažanja [10, 11, 12, 13]. Dopiranje  $MgB_2$  sfernim česticama Fe prosječne veličine  $\approx 25$  nm istraživano je u [14] i [15] pri čemu su pripremljeni uzorci u obliku pločica, tankih filmova i traka. U svim slučajevima opaženo je značajno smanjenje temperature prijelaza, manje vrijednosti ireverzibilnog polja i gustoće kritične struje te brže smanjenje  $J_c$  s porastom polja dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirani. U navedenim radovima magnetska i transportna mjerenja  $J_c$  daju međusobno konzistentne rezultate. Ovakav izrazito negativan utjecaj dopiranja česticama Fe objašnjava se djelomičnom zamjenom Mg atoma Fe atomima u kristalnoj strukturi  $MgB_2$  (utvrđeno je da do zamjene dolazi do udjela dopiranja  $< 1\%$ ) i postojanjem magnetskih čestica između zrna  $MgB_2$  koje zbog svoje magnetske prirode smanjuju parametar uređenja u volumenu koji je veći od samih čestica. Također, prilikom sinteze došlo je do stvaranja FeB čestica (u većim udjelima dopiranja i  $Fe_2B$ ) koje su relativno velike (oko 100 nm) zbog čega se volumen supravodljivog materijala smanjuje na račun magnetskih čestica. U našem ranijem istraživanju dopirali smo  $MgB_2$  česticama  $Fe_2B$  (veličine  $\approx 80$  nm) i česticama  $Fe_2B$  oklopljenim u  $SiO_2$  omotač (veličine  $\approx 150$  nm) [103]. Za obje vrste čestica opaženo je značajno smanjenje  $T_c$ ,  $B_{irr}(T)$  i  $J_c(B)$  uz konzistentne rezultate magnetskih i transportnih mjerenja. Dokazi o dodatnom mehanizmu za-

pinjanja (uz dominantan mehanizam zapinjanja na granicama zrna) nisu pronađeni, a lošija elektromagnetska svojstva vjerojatno su posljedica negativnog utjecaja magnetskog polja čestica u supravodiču uz problem nehomogene raspodjele čestica unutar  $\text{MgB}_2$  uzorka.

$\text{MgB}_2$  dopiran je i različitim oksidima željeza i feritima, kao što su:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [12],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10] i  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [104]. U radu [10] poseban je naglasak stavljen na usporedbu svojstava  $\text{MgB}_2$  dopiranog magnetskim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s nedopiranim uzorkom i uzorkom dopiranim nemagnetskim  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  česticama te na provjeru postavljenog modela magnetskog zapinjanja vrtloga. U ovom radu uzorci nisu napravljeni sintezom na povišenoj temperaturi, već sono-mehaničkim postupkom (ultrazvuk) što je rezultiralo nanodomenama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ugrađenim u  $\text{MgB}_2$  matricu. Rezultati mjerenja magnetske histereze upućuju na veće vrijednosti  $J_c$  uzorka dopiranog magnetskim česticama (šira petlja histereze), no detaljniju kvalitativnu i kvantitativnu usporedbu nije moguće provesti jer nedostaju direktna mjerenja  $J_c$  i mjerenja u širem rasponu temperatura i primijenjenog polja (u radu su prikazana samo  $M(H)$  mjerenja na 5 K i primijenjenim poljima  $\mu_0 H \leq 0.5$  T). Iako mehanizmi zapinjanja u pojedinim uzorcima nisu analizirani, opaženo povećanje  $J_{cm}$  u uzorku dopiranom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  česticama povezuje se sa magnetskim međudjelovanjem čestica i vrtloga prema pretpostavljenom modelu.

Usporedba utjecaja dopiranja  $\text{MgB}_2$  česticama SiC (veličine  $\approx 20$  nm) i magnetskim česticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (veličine 30 – 50 nm) na  $J_c(T, B)$  urađena je u [12]. U tu svrhu pripremljeni su uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani s 5 tež.% i 10 tež.% SiC, odnosno  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čestica i sinterirani na visokoj temperaturi 950°C. Kao što je poznato, dopiranje  $\text{MgB}_2$  česticama SiC značajno povećava njegov  $B_{irr}$  i  $J_c$  na niskim temperaturama i visokim poljima [8] te i u ovom istraživanju uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani SiC česticama imaju veće vrijednosti  $J_{cm}$  na niskim temperaturama od uzoraka dopiranih česticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No, na visokim temperaturama (25 i 30 K) uzorci dopirani česticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  imaju značajno veće vrijednosti  $J_{cm}$ , što se objašnjava (ali bez direktnog dokaza) različitim mehanizmima zapinjanja vrtloga u  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i SiC dopiranim uzorcima, odnosno postojanjem magnetskog privlačnog međudjelovanja između čestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i

magnetskih vrtloga koje povećava ukupnu silu zapinjanja vrtloga u uzorcima dopiranim magnetskim česticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dopiranje  $\text{MgB}_2$  nanočesticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veličine 20 nm provedeno je u [105] gdje su pripremljeni uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani s 0.5 – 6 at.% nanočestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sinterirani na temperaturi 750°C. Za razliku od [12], gdje je u dopiranim uzorcima  $\text{MgB}_2$  utvrđeno postojanje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  faze, u ovom radu za veće udjele dopiranja (4 i 6 at.%) pokazano je da su se  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čestice raspale te da je došlo do formiranja Fe-B faze. Dopiranje  $\text{MgB}_2$  česticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nije značajno utjecalo na smanjenje  $T_c$  osim za najveći udio dopiranja (6 at.%). Mjerene su  $M(H)$  krivulje iz kojih je određena  $J_{cm}$  te se pokazalo da je na niskim temperaturama ( $< 20$  K) i malim poljima ( $< 2$  T)  $J_{cm}$  uzorka dopiranog s 0.5 at.% čestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veća u odnosu na nedopirani uzorak, dok se  $J_{cm}$  značajno smanjuje s povećanjem udjela dopiranja. Rezultati naših istraživanja uzoraka  $\text{MgB}_2$  dopiranih različitim feritnim česticama ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [104] u suprotnosti su sa istraživanjima [10] i [12] te pokazuju izrazito negativan utjecaj korištenih magnetskih čestica na  $T_c$ ,  $B_{irr}(T)$  i  $J_c(B)$  dopiranih uzoraka  $\text{MgB}_2$ . Pripremljeni su uzorci  $\text{MgB}_2$  dopirani s 3 i 7.5 tež.% čestica  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , a sinteza je provedena na 650°C i 750°C (temperatura sinteriranja nije značajno utjecala na svojstva  $\text{MgB}_2$  žica). Pokazali smo da je prilikom sinteze uzoraka u određenoj mjeri došlo do reakcije između čestica  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  i Mg i B što je rezultiralo nastajanjem faza  $\text{Fe}_2\text{B}$  i  $\text{MgCu}_2$ . Također, količina  $\text{MgO}$  faze se povećala s povećanjem udjela dopiranja što također upućuje na reakciju između nanočestica  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  i Mg i B. Osim negativnog utjecaja magnetskih čestica, prisustvo relativno velikih količina faze  $\text{MgO}$  u dopiranim uzorcima dodatno je negativno utjecao na svojstva dopiranih  $\text{MgB}_2$  žica. Za razliku od čestica  $\text{Fe}_2\text{B}$  iz [103], čestice  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  su mnogo manje (veličine  $6.5 \pm 1.5$  nm), čime je pokazano da veličina čestica nema značajan utjecaj, već da u svim uzorcima dopiranim česticama koje sadrže Fe prevladava utjecaj magnetskog momenta danih čestica na rasparivanje Cooperovih parova zbog čega dopirani uzorci imaju lošija elektromagnetska svojstva u odnosu na nedopirani. Za razliku od većine objavljenih istraživanja naša istraživanja uključuju i transportno (direktno) i magnetsko određivanje  $J_c$ , čime je izbjegnuta moguća po-

grešna interpretacija rezultata dobivenih samo mjerenjem  $J_{cm}$ .

Pozitivni rezultati postignuti su dopiranjem  $MgB_2$  česticama  $Ho_2O_3$  [11, 106]. Pokazuje se da prilikom sinteriranja uzoraka, koje je provedeno na temperaturi  $850^\circ C$ , unutar  $MgB_2$  matrice nastaju čestice magnetskog spoja  $HoB_4$  veličine 5–10 nm. Ireverzibilna polja dopiranih uzoraka veća su u odnosu na nedopirani u cijelom temperaturnom području, dok se gornje kritično polje ne mijenja značajno. Gustoća kritične struje (određena iz magnetskih mjerenja) dopiranih uzoraka veća je u odnosu na nedopirani na svim mjerenim temperaturama (5, 10, 20 K) u području velikih polja. Opažena poboljšanja svojstava pripisuju se privlačnom magnetskom međudjelovanju  $HoB_4$  čestica i magnetskih vrtloga u supravodiču, no ni u ovom radu nije dan jasan dokaz da je magnetsko zapinjanje vrtloga ostvareno.

Pokušaji kodopiranja  $MgB_2$  ugljikom (ili spojevima koji sadrže ugljik) i magnetskim česticama također se mogu naći u literaturi, npr. u [107, 108, 109]. Osnovna ideja ovakvog kodopiranja je iskoristiti pozitivan utjecaj ugljika na povećanje gornjeg kritičnog polja (uslijed zamjene atoma B atomima C u strukturi  $MgB_2$ ) i stvaranje nanoprecipitata koji djeluju kao centri zapinjanja i magnetsko međudjelovanje magnetskih čestica i vrtloga koje također povećava zapinjanje vrtloga. Kodopiranje  $MgB_2$  česticama SiC i  $Ho_2O_3$  [107] dalo je pozitivne rezultate:  $J_{cm}$  na 5 K je povećana u odnosu na nedopirani uzorak i uzorke dopirane samo jednom vrstom čestica. Rezultati također upućuju da je došlo do zamjene B za C i da je ostvareno poboljšanje zapinjanja vrtloga, no detaljnija istraživanja kritičnih polja i transportnih  $J_c$ , koja bi dale više informacija o mehanizmima zapinjanja vrtloga, ipak nedostaju. Kao izvor ugljika i željeza za kodopiranje  $MgB_2$  iskorišten je spoj  $C_6H_{10}FeO_6$ , no dopirani uzorci pokazuju lošija svojstva u odnosu na nedopirani uzorak [108]. Dopiranje  $MgB_2$  nanočesticama Fe prosječnog promjera 5 nm, obloženih s nekoliko slojeva grafita u različitim udjelima dopiranja ( $\leq 1$  tež.%) urađeno je u [109]. Otpornost ovih uzoraka se povećava s povećanjem udjela Fe čestica, dok smanjenje  $T_c$  nije značajno. No, s povećanjem udjela Fe čestica otporni prijelazi postaju široki i sastoje se od dva dijela bržeg pada otpora sa smanjenjem temperature što je posljedica veće količine

ugljika smještene na granicama zrna  $\text{MgB}_2$ . Gustoća kritične struje određena je iz magnetskih mjerenja. Uzorak s najmanjim udjelom čestica Fe (0.35 tež.%) ima veće vrijednosti  $J_{cm}$  na svim mjerenim temperaturama (5, 20, 30 K) u odnosu na nedopirani uzorak, a smanjenje  $J_{cm}$  s porastom polja nešto je sporije u odnosu na nedopirani uzorak. Povećanjem udjela dodanih čestica Fe  $J_{cm}$  se brzo smanjuje.

Kao što je izloženo u ovom poglavlju, sustavno istraživanje (koje bi uključivalo širok raspon temperatura i magnetskih polja mjerenja, korištenje različitih magnetskih čestica za dopiranje u različitim udjelima, različiti postupci pripreme uzoraka itd.) svojstava  $\text{MgB}_2$  dopiranog magnetskim česticama bitnih za primjenu (kritična polja i gustoća kritične struje) do sada nije provedeno. Osim toga, u većini istraživanja gustoća kritične struje  $J_{cm}$  određuje se posredno iz mjerenja magnetske histereze  $M(H)$  primjenom Beanovog modela, što je manje pouzdano od direktnih (transportnih) mjerenja kritične struje  $J_c$ , a u primjeni Beanovog modela često se koriste dimenzije  $\text{MgB}_2$  zrna umjesto dimenzija uzorka. Nepouzdanosti u  $J_{cm}$  i nedostatak transportnih mjerenja  $J_c$  onemogućuju kvantitativnu usporedbu različitih rezultata iz literature. Rezultati dostupni u literaturi često su kotradiktorni bez jasnog dokaza da je magnetsko zapinjanje vrtloga ostvareno. Jedan od ciljeva ovog istraživanja<sup>1</sup>, od kojeg je dio prikazan u ovom doktorskom radu, je provesti sveobuhvatno istraživanje svojstava  $\text{MgB}_2$  dopiranog različitim magnetskim česticama i odrediti optimalnu vrstu i količinu magnetskih čestica za poboljšanje svojstava  $\text{MgB}_2$ . Pritom se nastoji utvrditi pod kojim uvjetima je moguće ostvariti poboljšanje zapinjanja magnetskih vrtloga u  $\text{MgB}_2$  uzorcima dopiranim magnetskim česticama uvođenjem dodatnog mehanizma zapinjanja vrtloga koje je povezano s privlačnim magnetskim međudjelovanjem magnetskih čestica i magnetskih vrtloga. Također se istražuje kodopiranje  $\text{MgB}_2$  ugljikom (ili spojevima koji sadrže ugljik) i magnetskim česticama koje bi trebalo poboljšati svojstva  $\text{MgB}_2$  u cijelom području primijenjenih magnetskih polja  $B \leq B_{c2}$ , s obzirom da je magnetsko zapinjanje najučinkovitije na niskim poljima, a povećanje  $B_{c2}$

---

<sup>1</sup>Projekt UKF 1B No.01/07 "Poboljšanje elektromagnetskih svojstava supravodič  $\text{MgB}_2$  pomoću dopiranja magnetskim nanočesticama"



uslijed zamjene bora ugljikom u kristalnoj strukturi  $\text{MgB}_2$  najviše dolazi do izražaja na višim poljima. Metode, koje se koriste u istraživanju, uključuju direktna mjerenja kritičnih struja koja uz pripadna magnetska mjerenja omogućuju pouzdanu kvalitativnu i kvantitativnu interpretaciju rezultata.

# Poglavlje 5

## Eksperimentalni uređaji i postupci

Mjerenja obuhvaćena ovim istraživanjem provedena su u dva laboratorija na Fizičkom odsjeku PMF-a: laboratoriju za magnetska mjerenja i laboratoriju za fiziku niskih temperatura. Korišteni su SQUID magnetometar za mjerenje magnetskih svojstava magnetskih čestica i supravodiča  $\text{MgB}_2$  i 18 T magnet s kriostatom za transportna mjerenja supravodljivih  $\text{MgB}_2$  žica.

### 5.1 Magnetska mjerenja

#### 5.1.1 SQUID magnetometar

Za mjerenje magnetskog momenta uzoraka u ovisnosti o temperaturi i primijenjenom magnetskom polju korišten je MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) visokointegrirani uređaj tvrtke *Quantum Design*. Uređaj je prikazan na slici 5.1. Magnetometar koristi SQUID (engl. *superconducting quantum interference device*) detektor za vrlo precizno mjerenje magnetskog momenta s osjetljivošću  $10^{-7}$  emu =  $10^{-10}$  Am<sup>2</sup>. Pomoću ovog uređaja omogućeno je mjerenje magnetskog momenta u rasponu temperatura od 1.8 K do 400 K (sa dodatkom i do 800 K) i u rasponu primijenjenog magnetskog polja  $\pm 5.5$  T.

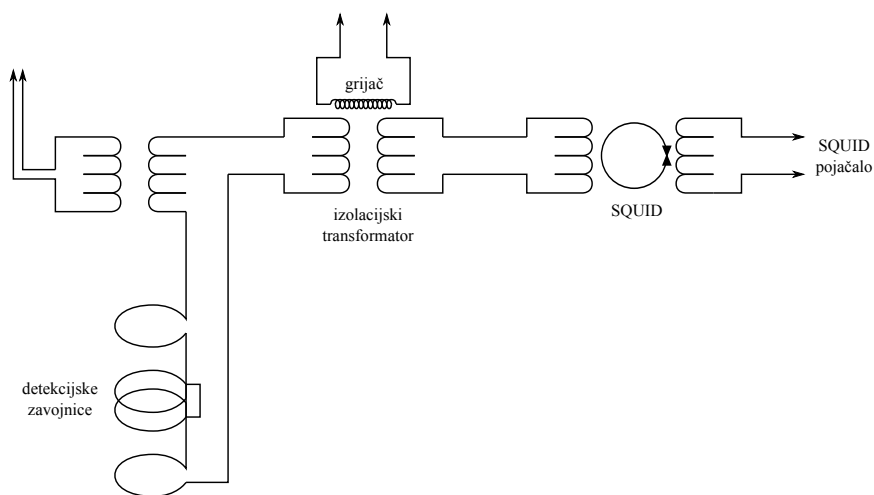
Temperatura se postiže strujanjem plinovitog helija određenog protoka i temperature kroz prostor za hlađenje. Helij ulazi iz spremnika za tekući helij kroz kapilaru na dnu u prostor za hlađenje, a na njegovom vrhu se ispumpava pomoću vakuum pumpe. Za postizanje željene temperature koriste se dva grijača (grijač plinovitog helija koji ulazi u prostor za hlađenje i grijač prostora uzorka). Uzorak se nalazi u prostoru uzorka koji se nalazi unutar prostora za hlađenje. Termički kontakt između plinovitog helija, koji struji prostorom za hlađenje, i uzorka ostvaruje se pomoću plina za izmjenu tj. plinovitog helija tlaka nekoliko milibara.



**Slika 5.1:** MPMS-5 magnetometar.

Magnetsko polje postiže se puštanjem struje određenog iznosa kroz supravodljivu zavojnicu. Magnet može raditi u perzistentnom načinu rada, u kojem struja teče supravodljivom zavojnicom u zatvorenoj petlji te je potpuno odvojena od izvora i u neperzistentnom načinu rada u kojem je magnet cijelo vrijeme spojen na izvor struje. Prilikom rada magneta u neperzistentnom načinu rada dolazi do pojave šuma u detekcijskom sustavu zbog fluktuacija u magnetskom polju magneta koje su uzrokovane fluktuacijama u struji u izvoru.

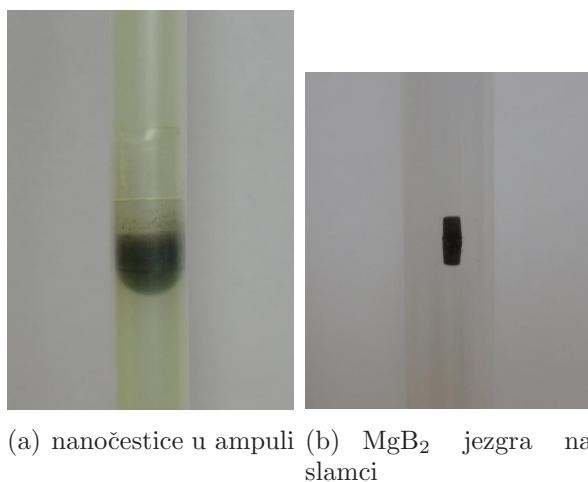
Mjerenja se vrše tako da se uzorak giba kroz detekcijske zavojnice. Gibanje uzorka obično se odvija u 32 koraka i pomaku od 3 ili 4 cm. Pomicanjem uzorka kroz detekcijske zavojnice, mijenja se magnetski tok te se zbog toga u detekcijskim zavojnicama inducira struja. Detekcijske zavojnice su napravljene od jednog komada supravodljive žice i sastoje se od četiri zavoja. Promjer zavoja je 2.02 cm, a ukupna duljina zavojnica iznosi 3.04 cm. Detekcijske zavojnice u ovakvoj konfiguraciji djeluju kao gradiometar drugog reda, odnosno smanjuju utjecaj šuma u detekcijskom krugu zbog promjena magnetskog polja magneta duž osi zavojnica. Signal induciran u detekcijskim zavojnicama prenosi se preko izolacijskog transformatora na ulazni krug SQUID-a. Budući da SQUID funkcioniše kao vrlo precizan strujno-naponski pretvarač, svaka promjena magnetskog toka u detekcijskim zavojnicama, koja uzrokuje promjenu struje u ulaznom krugu SQUID-a, proporcionalna je promjeni izlaznog napona SQUID-a. Iz izmjerene ovisnosti izlaznog napona SQUID-a o položaju uzorka računalnom prilagodbom se određuje magnetski moment uzorka. Shema sustava za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja prikazana je na slici 5.2.



**Slika 5.2:** Sustav za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja.

## 5.1.2 Postupci mjerenja magnetizacije

Za mjerenje magnetskog momenta nanočestica prah magnetskih nanočestica (mase nekoliko miligrama) stavljen je u ampulu i učvršćen pomoću dvokomponentnog ljepila (*stycast*). Na ovaj način spriječeno je mehaničko okretanje čestica prilikom mjerenja. Magnetske nanočestice u ampuli unutar slamke prikazane su na slici 5.3(a). Magnetska karakterizacija magnetskih nanočestica sastoji se od mjerenja magnetskog momenta uzorka u ovisnosti o temperaturi u određenom primijenjenom magnetskom polju  $M(T)$  i mjerenju magnetskog momenta uzorka u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju na određenoj temperaturi  $M(H)$ .



**Slika 5.3:** Uzorci magnetskih nanočestica i MgB<sub>2</sub> jezgre pripremljeni za magnetska mjerenja.

Mjerenja magnetskog momenta u ovisnosti o temperaturi provode se na dva načina: mjerenje nakon hlađenja u odsustvu polja (engl. *zero field cooled*, ZFC) i mjerenje nakon hlađenja u polju (engl. *field cooled*, FC). U prvom slučaju uzorak se ohladi bez primijenjenog magnetskog polja na najnižu temperaturu od koje počinje mjerenje  $M(T)$  krivulje (5 K). Nakon toga primjeni se određeno polje te se mjeri magnetski moment uzorka prilikom grijanja uzorka do sobne temperature. Uzorak se grije brzinom 2 K/min, a jedna točka mjeri se nakon promjene temperature za 1 K.  $M(T)$  krivulja uzorka hlađenog u polju dobivena je istim postupkom mjerenja magnetskog

momenta u grijanju nakon hlađenja uzorka od sobne temperature do najniže temperature mjerenja (5 K) u primijenjenom magnetskom polju.

Mjerenje  $M(H)$  krivulje na određenoj temperaturi obavlja se u perzistentnom načinu rada magneta tj. nakon svake promjene magnetskog polja izvor se odvađa od magneta i isključuje kako bi se smanjio utjecaj šuma na mjerenja.

Uzorci jezgri supravodiča magnezij diborida za magnetska mjerenja priređeni su približno u obliku valjka površine poprečnog presjeka  $\approx 1 \text{ mm}^2$  i duljine 2 – 4 mm i mase nekoliko miligrama. Jezgra je pričvršćena na slamku pomoću vrlo malo vakuumske masti (slika 5.3(b)). U svrhu određivanja temperature supravodljivog prijelaza izmjeren je magnetski moment jezgre hlađene u odsustvu polja u ovisnosti o temperaturi u malom primijenjenom magnetskom polju (1 mT). Također je mjerena ovisnost magnetskog momenta jezgri o primijenjenom magnetskom polju  $M(H)$  na određenim temperaturama ispod i iznad temperature prijelaza.  $M(H)$  krivulje na temperaturama ispod prijelaza mjerene su u načinu rada magneta bez isključivanja izvora struje (neperzistentni način) kako bi se izbjegle oscilacije u magnetskom polju prilikom postavljanja zadanog polja. Iz mjerenih petlji magnetske histereze  $M(H)$  može se izračunati gustoća kritične struje  $J_c$  pomoću npr. Beanovog modela [59] kod kojeg je širina histereze proporcionalna gustoći kritične struje  $J_c \propto \Delta M$ . Iako se na ovaj način gustoća kritične struje određuje posredno korištenjem modela, a iznos  $J_c$  može ovisiti o veličini i obliku uzorka, ova mjerenja značajna su za usporedbu sa  $J_c$  određenim direktnim (transportnim) mjerenjima te za usporedbu  $J_c(H)$  nedopiranih i dopiranih uzoraka [110].

## 5.2 Transportna mjerenja

Za mjerenja transportnih svojstava  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žica i supravodljivih  $\text{MgB}_2$  jezgri u ovisnosti o temperaturi i magnetskom polju korišten je 18 T magnet tvrtke *Oxford Instruments* prikazan na slici 5.4.

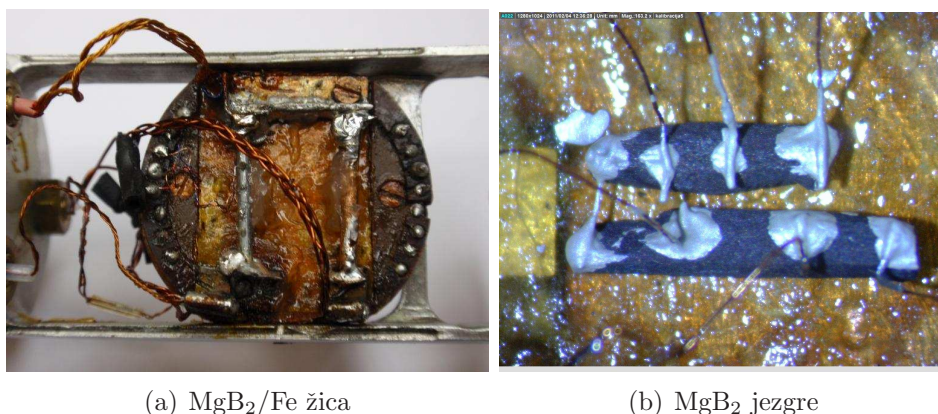


**Slika 5.4:** Eksperimentalni postav za mjerenje magnetootpora i kritičnih struja  $\text{MgB}_2$  supravodiča.

U ovom eksperimentalnom postavu omogućena su mjerenja u rasponu temperatura od 1.5 K do 300 K i u primijenjenim magnetskim poljima do 18 T. Magnetsko polje postiže se na jednak način kao što je opisano za SQUID magnetometar. Uzorci za transportna mjerenja nalaze se na nosaču uzorka koji se nalazi unutar kriostata u kojem je omogućeno postizanje temperatura 1.5–300 K (engl. *variable temperature insert*, VTI). Temperatura se postiže na sličan način kao i kod SQUID magnetometra strujanjem plinovitog helija određene temperature i protoka, no u ovom slučaju ne koristi se plin za izmjenu, već se uzorak nalazi direktno u struji helija.

Mjerenja magnetootpora  $R(T, B)$  i kritičnih struja  $I_c(B, T)$  izvršena su metodom četiri kontakta. Ova metoda koristi se zbog otklanjanja utjecaja temperaturno ovisnog otpora dovodnih žica i prijelaznog otpora spoja žica i uzorka. Duljina uzorka  $\text{MgB}_2$  žica oklopljenih željezom prilagođena je dimenzijama nosača uzorka i iznosi  $\sim 1.5$  cm, dok je razmak između naponskih kontakata zalemljenih na željezni omotač oko 0.3 cm (slika 5.5(a)). Za mjerenja magnetootpora supravodljivih  $\text{MgB}_2$  jezgri

dovodne žice pričvršćene su za uzorak pomoću srebrene paste, a udaljenost između naponskih kontakata iznosi  $\sim 2$  mm (slika 5.5(b)). U oba slučaja udaljenost između krajnjeg naponskog i strujnog kontakta ne smije biti premala tako da gustoća struje po porečnom presjeku uzorka između naponskih kontakata bude homogena.

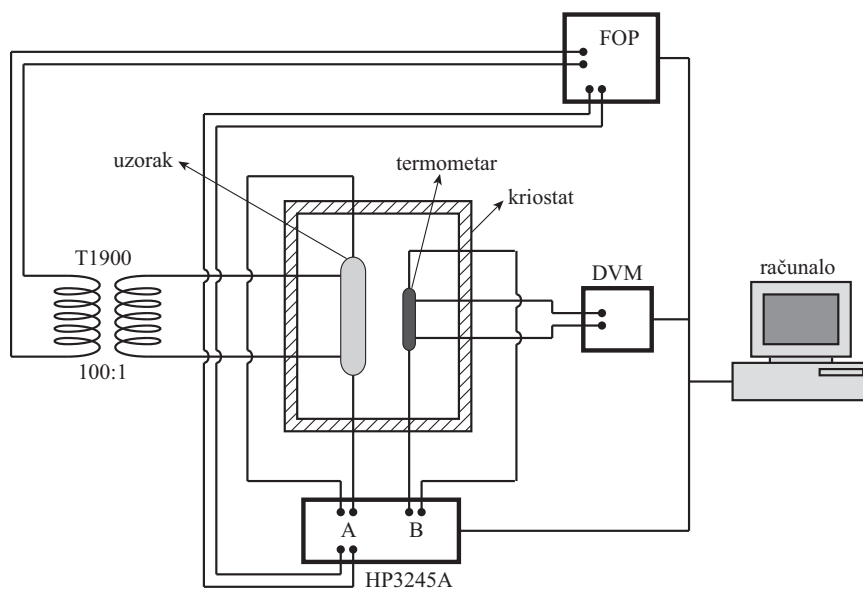


**Slika 5.5:** Uzorci MgB<sub>2</sub> žice u željeznom omotaču i MgB<sub>2</sub> jezgri na nosaču uzorka za transportna mjerenja.

### 5.2.1 Eksperimentalni postav za mjerenje magnetootpora

Shema eksperimentalnog postava za mjerenje magnetootpora  $R(T, B)$  prikazana je na slici 5.6. Za mjerenje magnetootpora kroz uzorak se pušta struja male frekvencije, a gustoća struje kroz uzorak je relativno malog iznosa. Prednosti mjerenja izmjeničnom strujom u odnosu na istosmjernu dolaze do izražaja korištenjem fazno osjetljivih pojačala (FOP, engl. *lock-in*) i uskopojasnih (engl. *bandpass*) filtera. Na taj način povećava se omjer signal/šum u odnosu na mjerenja istosmjernom strujom. Nedostaci mjerenja istosmjernom strujom uključuju i nemogućnost filtriranja signala, postojanje termalnih struja i napona, promjenu izlaznog napona tijekom mjerenja izazvanu promjenom temperature okoline u kojoj se nalazi mjerni uređaj, a koja može biti reda veličine signala koji se mjeri.





**Slika 5.6:** Shema eksperimentalnog postava za mjerenje magnetootpora.

Kroz uzorak se pušta izmjenična struja efektivne vrijednosti  $I = 1$  mA frekvencije  $f = 18.4$  Hz (zbog najmanjeg šuma). U ovom režimu malih gustoća struje do većine pogrešaka dolazi zbog malih otpora uzorka i loših kontakata. Budući da su mjereni uzorci nehomogeni i porozni, otporni prijelaz je zapravo mjera prvog perkolacijskog supravodljivog puta. Kada izmjereni napon na uzorku postane jednak granici naponske razlučivosti uređaja, tada je kritična struja na danoj temperaturi jednaka mjernoj.

Glavni dijelovi mjernog postava su: kriostat sa supravodljivim magnetom (maksimalno polje 18 T), izvor struje HP3245A, transformator napona EG&G 1900, fazno osjetljivo pojačalo EG&G 5210, digitalni voltmetar (DVM) i računalo (slika 5.6). Kao izvor struje kroz uzorak koristi se strujni izlaz HP3245A. Signal s naponskih kontakata na uzorku dovodi se na primar transformatora napona te se 100 puta pojačan sa sekundara transformatora dovodi na ulaz FOP-a. Uloga transformatora je, osim pojačavanje signala, povećanje omjera signala i šuma promjenom ulazne impedancije koju vidi FOP te galvansko odvajanje mjernog i pobudnog kruga. Ulaz FOP-a je plutajući (engl. *floating*) odnosno spojen preko otpora od 1 k $\Omega$  na masu naponskog izvora da bi se izbjegao utjecaj raznih strujnih petlji kroz razne mase u cjelokupnom

mjernom postavu. Mase svih uređaja uzemljene su u jednoj zajedničkoj točki. Faza ulaznog signala određuje se prema referentnom signalu koji se dovodi iz HP3245A izvora na okidni ulaz (engl. *trigger input*) FOP-a. Digitalnim voltmetrom (DVM) mjeri se napon na baždarenom otpornom termometru – Cernoxu iz čega se računa temperatura. Otporni termometar smješten je u neposrednoj blizini uzorka, a napaja se iz drugog izlaza HP3245A. Upravljanje uređajima i prikupljanje podataka obavlja se pomoću računala.

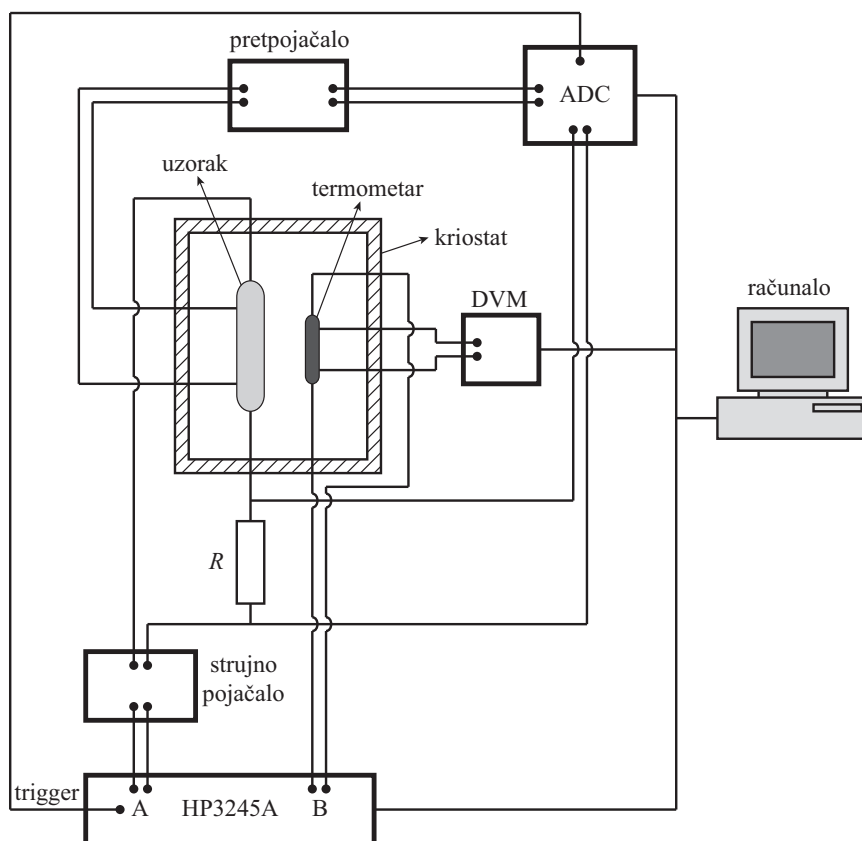
### 5.2.2 Mjerenje kritičnih struja $I_c(T, B)$

Kritična struja  $I_c$  je ona struja za koju se na supravodiču javlja mjerljiv napon  $U_c$ . Za kritično električno polje obično se uzima  $E_c = 1 \mu\text{Vcm}^{-1}$ , a naponski kriterij dobije se iz relacije  $U_c = E_c d$  gdje je  $d$  udaljenost između naponskih kontakata. Drugim riječima, kritična struja definira se kao ona vrijednost struje za koju se javlja pad napona od  $1 \mu\text{V}$  između naponskih kontakata udaljenih za 1 cm.

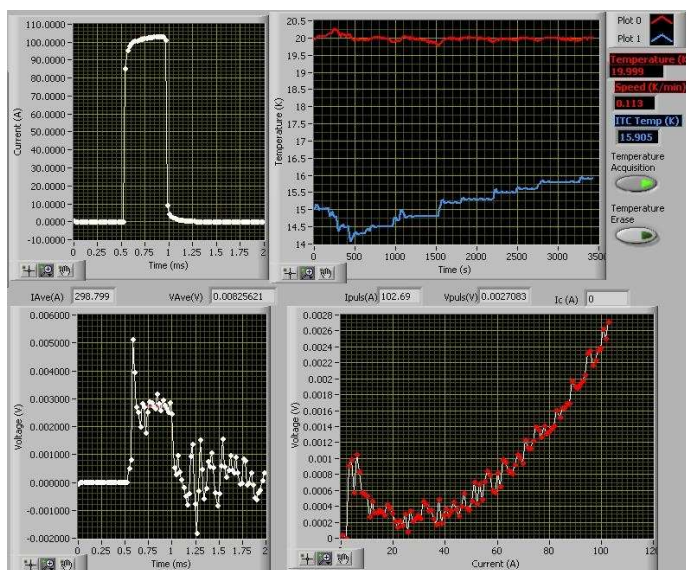
Mjerenja kritične struje rade se u režimu velikih gustoća struje i malih napona. Prilikom mjerenja kritične struje korištenjem kontinuirane jake struje javljaju se poteškoće zbog pojave disipacije topline na prijelaznom otporu na kontaktima. Toplina se širi od kontakata prema unutrašnjosti uzorka, a istovremeno se javlja i tečenje vrtloga. Zbog toga koristi se pulsna metoda – kroz uzorak se u kratkom vremenu pušta jaka struja čime se smanjuje disipacija topline u uzorku. Maksimalna struja kroz uzorak u ovom eksperimentalnom postavu iznosi 300 A. Da bi se smanjio ukupan omski otpor strujnog kruga, koriste se bakrene žice većeg presjeka. No, povećanjem broja upletenih žica i njihovog promjera, povećava se i dotok topline sa sobne temperature u prostor uzorka te se otežava stabilizacija temperature. Mjerenje kritičnih struja pulsnom metodom također donosi određene probleme. Vrijeme trajanja pulsa je  $\sim 1$  ms i u tom vremenu treba pojačati i očitati napon na uzorku. U mjerenjima korišteni su strujni pulsevi pravokutnog oblika u trajanju 0.5 ms. Zbog naglog, ali vremenski konačnog skoka u struji, na uzorku se inducira napon kako je prikazano na slici 5.8.

Naponi na uzorku su  $\sim 100$  nV, a izražen je i problem šuma.

Shema mjernog postava za mjerenje kritičnih struja prikazana je na slici 5.7. Glavni dijelovi mjernog postava su: generator signala HP 3245A, strujno pojačalo vlastite izrade, analogno/digitalni pretvarač ADC488, pretpojačalo (EG&G Low-noise pre-amplifier model 113), digitalni voltmetar i računalo. Naponski puls iz generatora signala se pojačava pomoću strujnog pojačala i dalje šalje kroz uzorak i standardni otpornik  $R = 29.87$  m $\Omega$ . Struja, koja teče kroz uzorak, određuje se očitavanjem napona na standardnom otporniku  $R$ . Napon sa uzorka dovodi se preko pretpojačala na ulaz A/D pretvarača. Digitalnim voltmetrom mjeri se napon na otpornom termometru Cernoxu iz čega se računa temperatura u neposrednoj blizini uzorka. Svi podaci šalju se u računalo.



Slika 5.7: Shema eksperimentalnog postava za mjerenje kritičnih struja.



**Slika 5.8:** Gornja lijeva slika: strujni puls kroz uzorak, donja lijeva slika: napon na uzorku, gornja desna slika: temperatura na uzorku i u mjernom uređaju, donja desna slika: mjerena  $V(I)$  krivulja.

Važno je napomenuti da se u ovom eksperimentalnom postavi kritične struje mjere direktno, tj. kroz uzorak se pušta struja  $\sim 100$  A i mjeri napon  $\sim 1 \mu\text{V}$  kao odraz nezapetosti vrtloga. Dakle, za razliku od određivanja  $J_c$  iz mjerenja petlji magnetske histereze, nije potreban model prema kojem bi se računala kritična struja. Direktno mjerenje kritične struje jedini je pravi pokazatelj upotrebljivosti supravodiča jer se on i koristi na taj način.

Eksperimentalne postavke za mjerenje magnetootpora i kritičnih struja supravodiča i odgovarajući nosač uzorka te programe napisane u programskom jeziku *LabView* za upravljanje eksperimentima i prikupljanje podataka dizajnirao je dr. sc. Ivica Kušević.



# Poglavlje 6

## Uzorci

### 6.1 Magnetske nanočestice

#### 6.1.1 Sinteza magnetskih čestica

Nanočestice slitine nikal-kobalt-bor, neoklopljene i oklopljene u omotač od silicij dioksida, sintetizirane su kemijskom metodom koprecipitacije u otopini metalnih soli.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{CoCl}_2$  su otopljeni u etanolu, a redukcijsko sredstvo  $\text{KBH}_4$  je otopljeno u vodi. Prije reakcije otopine su dva sata propuhivane argonom, a cijeli postupak sinteze proveden je u zatvorenom sustavu u atmosferi argona. Reakcija je provedena na temperaturi 273 K. Otopina  $\text{KBH}_4$  dodana je otopini metalnih soli tijekom 2 minute, a vrijeme trajanja reakcije iznosilo je 10 minuta. Neposredno nakon miješanja otopina formirao se crni prah koji je izdvojen iz otopine filtriranjem pomoću vodene vakuum pumpe. Nakon filtracije, crni prah je ispran nekoliko puta vodom da bi se uklonili rezidualni ioni te zatim acetonom da bi se uklonila voda. Naposljetku crni prah je ostavljen da se suši u atmosferi argona tri sata. Za pripremu nikal-kobalt-bor čestica oklopljenih u  $\text{SiO}_2$  omotač neposredno nakon dodavanja  $\text{KBH}_4$  dodano je 50 ml etanola koji je sadržavao 0.1 ml tetraetoksilana (TEOS-a). Eksperimentalni postav za sintezu nanočestica prikazan je na slici 6.1(a), a sintetizirane čestice

prikazane su na slici 6.1(b). Dijelovi praha magnetskih čestica su izdvojeni te su podvrgnuti toplinskoj obradi jedan sat na temperaturi 650°C u atmosferi argona.

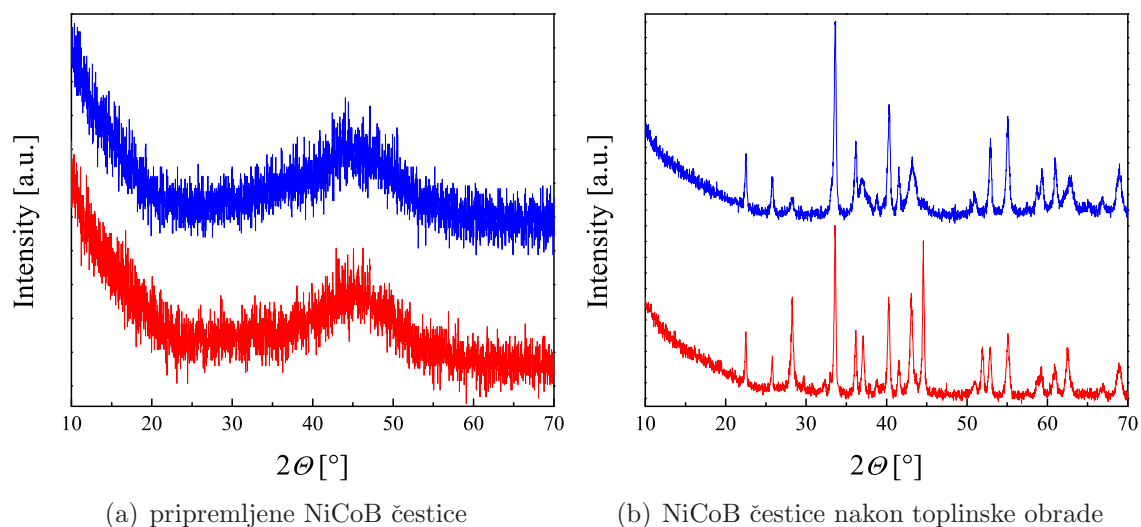


(a) eksperimentalni postav za sintezu magnetskih čestica (b) sintetizirane magnetske nanočestice

**Slika 6.1:** Laboratorij za kemijsku sintezu magnetskih nanočestica na Fizičkom odsjeku PMF-a.

### 6.1.2 Struktura magnetskih čestica

Rentgenske difrakcijske slike pripremljenih neoklopljenih NiCoB čestica i NiCoB čestica oklopljenih u SiO<sub>2</sub> omotač prikazane su na slici 6.2(a). Široki maksimum oba XRD uzorka upućuje na amorfnu strukturu sintetiziranih čestica, iako su oba maksimuma centrirana oko  $2\theta = 45^\circ$  gdje se nalaze difrakcijske linije spojeva Ni<sub>2</sub>B (Co<sub>2</sub>B) i NiB. Na slici 6.2(b) prikazane su rentgenske difrakcijske slike neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade. Kao što se može vidjeti, uslijed grijanja na visokoj temperaturi došlo je do oksidacije i kristalizacije više različitih faza u oba uzorka. Sastav pojedinog uzorka, kao i udjeli faza navedeni su u tablici 6.1 (NiO i CoO te Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> su izostrukturalni te se ne mogu razlikovati mjerenjem rentgenske difrakcije).



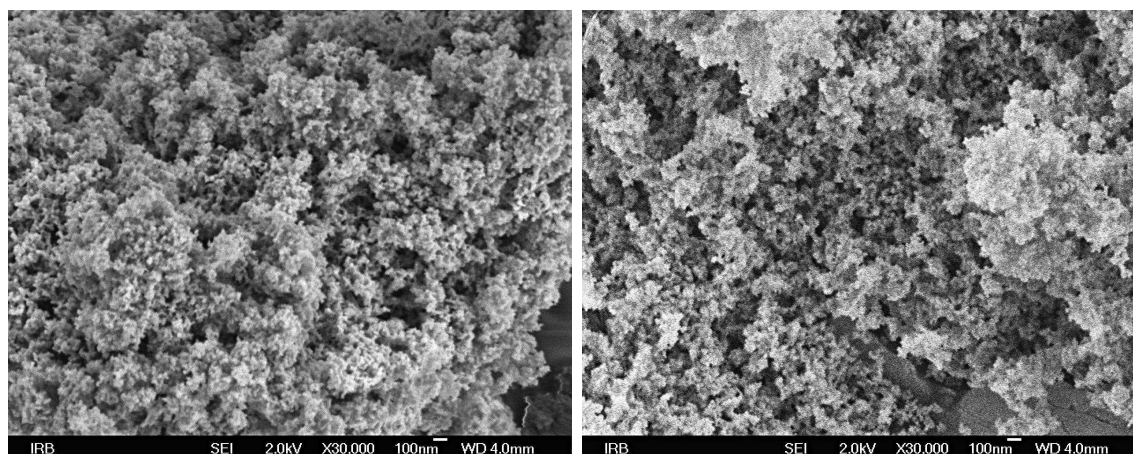
**Slika 6.2:** Rentgenske difrakcijske slike neoklopljenih (donja, crvena linija) i oklopljenih (gornja, plava krivulja) pripremljenih NiCoB čestica i NiCoB čestica nakon toplinske obrade.

**Tablica 6.1:** Sastav i udjeli pojedinih faza u neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama nakon toplinske obrade.

uzorak	faza	težinski udio
neoklopljene NiCoB	NiO, CoO	21.1(3)%
	Ni	12.0(2)%
	Ni <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57.9(6)%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0(8)%
oklopljene NiCoB	NiO, CoO	25.6(5)%
	Ni <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74.4(8)%

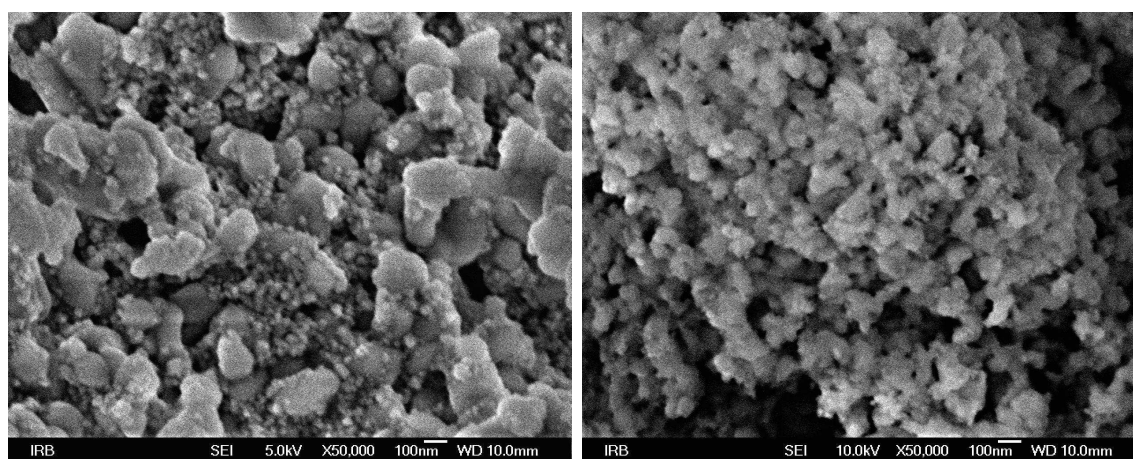
Morfologija (veličina i oblik čestica) i elementarni sastav čestica ispitivani su pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) te energijski disperzivnom spektroskopijom (engl. *energy dispersive spectrometry*, EDS). SEM snimke neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica, prije i nakon toplinske obrade prikazane su na slici 6.3.





(a) neoklopljene NiCoB čestice

(b) oklopljene NiCoB čestice



(c) neoklopljene NiCoB čestice nakon toplinske obrade

(d) oklopljene NiCoB čestice nakon toplinske obrade

**Slika 6.3:** SEM snimke neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica, prije i nakon toplinske obrade.

Kao što se može vidjeti na slikama 6.3(a) i 6.3(b), uzorci neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica sastoje se od sfernih nanočestica približno jednakih veličina. Čestice u oba uzorka tvore nepravilne aglomerate. Uzorci neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica podvrgnutih toplinskoj obradi također se sastoje od aglomeriranih čestica (slike 6.3(c) i 6.3(d)). Na SEM snimci neoklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade mogu se uočiti veće plosnate strukture, što može biti posljedica oksidacije uzorka. Izrazito spajanje čestica unutar aglomerata primijećeno je kod čestica nakon toplinske obrade.

EDS analizom utvrđeni su približno jednaki molarni udjeli nikla, kobalta i bora te otprilike 10 at.% kisika u pripremljenim uzorcima neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica. U slučaju oklopljenih čestica utvrđeno je i prisustvo par at.% silicija. Omjer nikla i kobalta ispitivan je na različitim dijelovima uzoraka te je utvrđen stalan omjer  $Ni : Co \approx 1.1$ . Jednak omjer  $Ni : Co$  određen je i EDS analizom uzoraka čestica nakon toplinske obrade na visokoj temperaturi.

Veličina pripremljenih neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica određena je iz SEM snimki te je provedena prilagodba eksperimentanih podataka na log-normalnu funkciju raspodjele. Rezultati su prikazani u tablici 6.2. Veličina oklopljenih NiCoB čestica nešto je veća od neoklopljenih, što je povezano s formiranjem  $SiO_2$  oklopa oko magnetske NiCoB jezge oklopljenih čestica.

**Tablica 6.2:** Veličina pripremljenih neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica.

uzorak	broj analiziranih čestica	veličina [nm]
neoklopljene NiCoB	107	$17 \pm 3$
oklopljene NiCoB	99	$19 \pm 4$

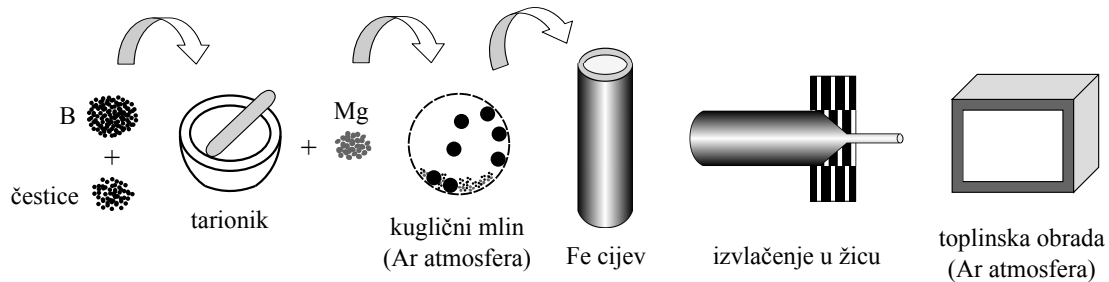
Detaljna strukturna analiza NiCoB čestica, prije i nakon toplinske obrade, može se naći u [111].

## 6.2 Žice magnezijevog diborida

### 6.2.1 Priprava $MgB_2/Fe$ žica

Žice sa supravodljivom  $MgB_2$  jezgrom u omotaču od željeza pripremljene su metodom praha u cijevi (engl. *powder in tube*, PIT). Proces proizvodnje nedopiranih i dopiranih  $MgB_2$  uzoraka shematski je prikazan na slici 6.4. Prah bora (Speciality Materials, Inc., USA,  $0.02 - 0.1 \mu m$ ) i nanočestica (u slučaju pripreve dopiranog  $MgB_2$ ) najprije su dobro izmiješani u tarioniku, a zatim je dodan prah magnezija (Tangshan Weihao

Magnesium Powder Co. Ltd, China, 400 mesh). Pomiješanim prahovima dodano je 2 – 3 ml toluenta te su stavljeni u kuglični mlin. Prahovi su miješani u kugličnom mlinu napravljenom od volframovog karbida, WC, u trajanju 8 sati u atmosferi argona, brzinom vrtnje 400 okreta u minuti, a omjer mase praha i kuglica iznosio je  $m(\text{kuglice})/m(\text{prah}) = 9.1$ . Nakon miješanja prahovi su sprešani u valjčić promjera 7 mm koji je stavljen u željeznu cijev vanjskog promjera 1 cm i unutarnjeg promjera 0.7 cm. Cijev je izvučena u žicu konačnog promjera 1.7 – 1.8 mm. Toplinska obrada, prilikom koje dolazi do sinteze magnezij diborida, provedena je na temperaturi 650°C u atmosferi argona u trajanju 1 h. Radi istraživanja utjecaja temperature sinteriranja na svojstva supravodiča  $\text{MgB}_2$  neke su žice sinterirane na temperaturi 750°C.



**Slika 6.4:** Shematski prikaz proizvodnje  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žica postupkom praha u cijevi.

U svrhu istraživanja utjecaja magnetskih čestica na elektromagnetska svojstva magnezij diborida pripremljeni su nedopirani uzorci  $\text{MgB}_2$  i više uzoraka  $\text{MgB}_2$  dopiranih različitim magnetskim česticama u različitim udjelima dopiranja. U ovom radu za dopiranje  $\text{MgB}_2$  korištene su magnetske NiCoB nanočestice sintetizirane u vlastitom kemijskom laboratoriju i kupljene nanočestice nikla oklopljene ugljikom (NanoAmor Inc., SAD). Popis svih  $\text{MgB}_2$  žica, čija ćemo svojstva istraživati, dan je u tablici 6.3. Za pripremu nedopiranog  $\text{MgB}_2$  uzorka prahovi magnezija i bora pomiješani su u nestehiometrijskom omjeru 0.95Mg : 2B. Koristili smo manju količinu magnezija jer su uzorci pripremljeni sa stehiometrijskim omjerom prahova bora i magnezija nakon sinteriranja sadržavali veliku količinu nereagiranog magnezija (> 12%), što je imalo negativan utjecaj na elektromagnetska svojstva takvih žica (gustoća kritične struje  $J_c$  se vrlo brzo smanjivala s magnetskim poljem).

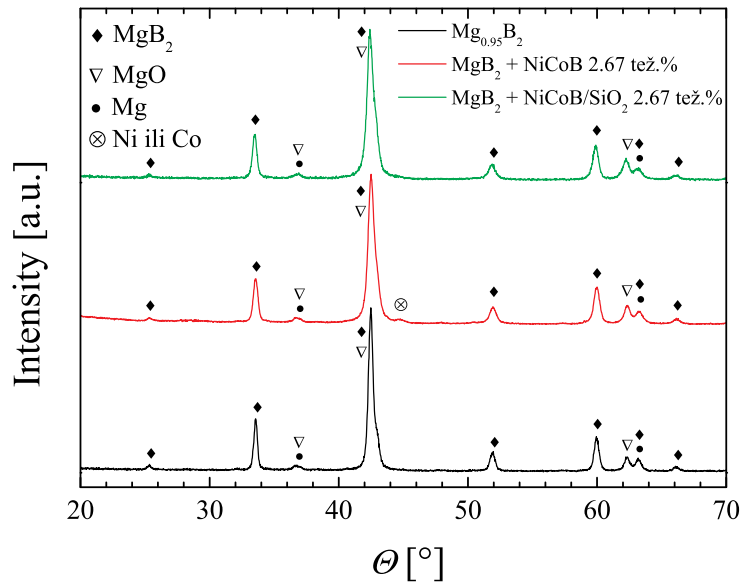
Za pripravu  $\text{MgB}_2$  uzoraka dopiranih magnetskim nanočesticama (MNČ) prahovi magnezija, bora i nanočestica pomiješani su u omjerima:  $(1 - x)\text{Mg} : x\text{MNČ} : 2B$  gdje je  $x = 0.005$  i  $x = 0.01$  za pripravu  $\text{MgB}_2$  dopiranog neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama te  $(1 - x)\text{Mg} : x\text{MNČ} : 2B$ , gdje je  $x = 0.01$  i  $x = 0.02$  za pripravu  $\text{MgB}_2$  dopiranog Ni/C česticama. Prilikom određivanja mase praha neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica, koja je potrebna za sintezu  $\text{MgB}_2$  uzorka željenog sastava, zanemarili smo male razlike u sastavu magnetskih čestica i odstupanja (koja su utvrđena EDS analizom, kao što je opisano u poglavlju 6.1.2) od stehiometrijskog omjera elemenata u formuli NiCoB. Također, s obzirom da dostupnim eksperimentalnim tehnikama nismo bili u mogućnosti odrediti debljinu  $\text{SiO}_2$  omotača kod oklopljenih NiCoB čestica, pretpostavili smo da je masa čestice približno jednaka masi magnetske NiCoB jezgre. Za pripravu  $\text{MgB}_2$  uzoraka dopiranih Ni/C česticama također smo pretpostavili da je masa čestice približno jednaka masi nikla. Stvaran udio nikla i ugljika izračunali smo koristeći rezultate mjerenja magnetizacije zasićenja Ni/C čestica iz kojih slijedi da nikal doprinosi s 72.5% masi Ni/C čestica, a ugljik s preostalih 27.5%. Uzimanjem u obzir ovih masenih udjela nikla i ugljika te prosječnog polumjera čestica (10 nm), proizlazi da je polumjer magnetske Ni jezgre 7.4 nm, a debljina ugljičnog omotača 2.6 nm.

**Tablica 6.3:** Pripremljeni  $\text{MgB}_2$  uzorci.

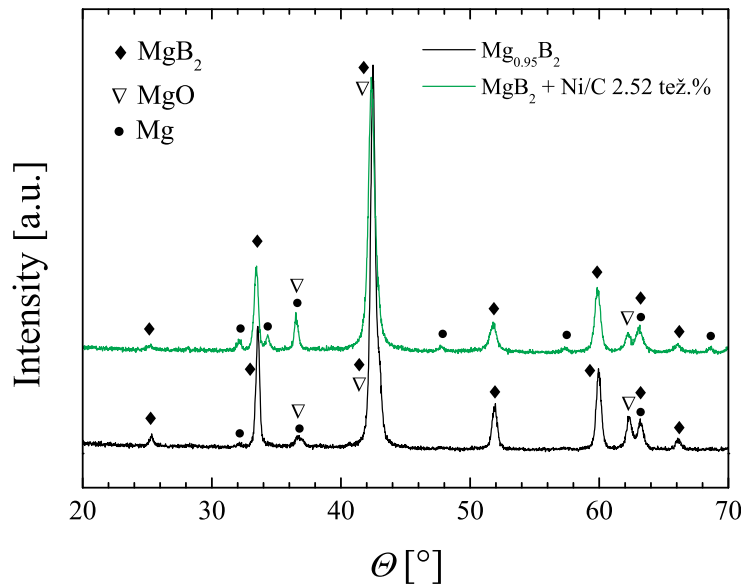
uzorak	dopand	udio dopiranja	volumni udio MNČ
$\text{MgB}_2$	–	–	–
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$	NiCoB	1.38 tež.%	0.005005
	NiCoB	2.67 tež.%	0.009764
	NiCoB	5.0 tež.%	0.018567
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}/\text{SiO}_2$	NiCoB/ $\text{SiO}_2$	1.38 tež.%	0.005005
	NiCoB/ $\text{SiO}_2$	2.67 tež.%	0.009764
$\text{MgB}_2 + \text{Ni}/\text{C}$	Ni/C	1.3 tež.%	0.003652
	Ni/C	2.52 tež.%	0.007398

## 6.2.2 Struktura nedopiraninog i dopiranih $\text{MgB}_2$ supravodiča

Rentgenogrami nedopiranog i dopiranih  $\text{MgB}_2$  uzoraka prikazani su na slici 6.5, a udjeli pojedinih faza u uzorcima dani su u tablici 6.4.



(a)  $\text{MgB}_2$  dopiran neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama



(b)  $\text{MgB}_2$  dopiran Ni/C česticama

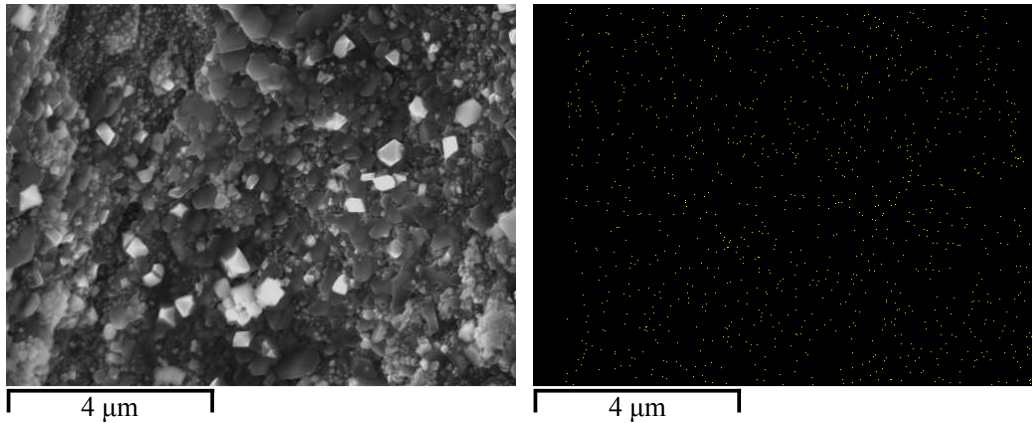
Slika 6.5: Rentgenske difrakcijske slike nedopiranog i dopiranih  $\text{MgB}_2$  uzoraka.

**Tablica 6.4:** Udio faza u  $\text{MgB}_2$  uzorcima određen XRD analizom.

uzorak	$\text{MgB}_2$	MgO	Mg	Ni ili Co
$\text{Mg}_{0.95}\text{B}_2$	82.5%	16.0%	1.5%	–
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ 2.67 tež.%	82.0%	16.0%	1.0%	1.0%
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}/\text{SiO}_2$ 2.67 tež.%	82.0%	17.0%	1.0%	–
$\text{MgB}_2 + \text{Ni}/\text{C}$ 2.52 tež.%	87.6%	8.4%	4.0%	–

Veličine  $\text{MgB}_2$  kristalita izračunate su primjenom Sherrerove formule te je dobiveno da je veličina kristalita u svim uzorcima približno jednaka i iznosi  $\sim 35$  nm. Kao što se može vidjeti u tablici 6.4, većinska faza u svim uzorcima je  $\text{MgB}_2$ . Bez obzira što je veći dio postupka sinteze uzoraka proveden u inertnoj atmosferi argona, došlo je do određene oksidacije zbog čega je u svim uzorcima prisutna MgO faza. Pored toga, polazni prahovi magnezija i bora sadrže određenu količinu oksida što se također očituje u formiranju MgO faze prilikom sinteriranja. Količina nereagiranih magnezija u svim uzorcima je relativno mala ( $\leq 4\%$ ) te ne utječe značajno na elektromagnetska svojstva ovih žica. Prisustvo Ni ili Co ili neke slitine Ni-Co opažena je samo u uzorku dopiranom s 2.67 tež.% NiCoB čestica. U uzorcima  $\text{MgB}_2$ , koji su dopirani oklopljenim NiCoB česticama, masa dodanog NiCoB je manja nego u slučaju dopiranja neoklopljenim NiCoB česticama zbog zanemarivanja mase  $\text{SiO}_2$  omotača. Prisustvo nikla nije opaženo ni u uzorku  $\text{MgB}_2$  dopiranog Ni/C česticama, vjerojatno zbog vrlo malog udjela dopiranja. Pored toga, u nekim slučajevima korištene su vrlo male količine praha za XRD analizu zbog čega je detekcija Ni ili NiCo slitine dodatno otežana. XRD analizom utvrđeno je da u dopiranim uzorcima nije došlo do promjene ni  $a$  niti  $c$  parametra  $\text{MgB}_2$  kristalne rešetke u odnosu na nedopirani uzorak. Promjene parametara rešetke sugerirale bi da je došlo do zamjene atoma Mg atomima Ni ili Co [112], odnosno do zamjene atoma B atomima C [113].

Metode pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i energijski disperzivne spektroskopije (EDS) upotrijebljene su za ispitivanje morfologije i elementarnog sastava  $\text{MgB}_2$  uzoraka. Tipična SEM snimka  $\text{MgB}_2$  uzorka prikazana je na slici 6.6.



**Slika 6.6:** Lijevo: SEM snimka  $\text{MgB}_2$  dopiranog s 2.52 tež.% Ni/C nanočestica. Desno: EDS mapiranje nikla.

Na osnovu SEM snimci određene su srednje vrijednosti veličine  $\text{MgB}_2$  zrna u nedopiranom i dopiranim uzorcima (tablica 6.5). Detalji o strukturi  $\text{MgB}_2$  uzoraka mogu se naći u [114].

**Tablica 6.5:** Prosječna veličina  $\text{MgB}_2$  zrna u nedopiranom i dopiranim uzorcima.

uzorak	prosječna veličina $\text{MgB}_2$ zrna [nm]
$\text{Mg}_{0.95}\text{B}_2$	$230 \pm 60$
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ 2.67 tež.%	$290 \pm 20$
$\text{MgB}_2 + \text{Ni/C}$ 2.52 tež.%	$220 \pm 60$

Mapiranjem nikla u uzorku dopiranom s 2.52 tež.% Ni/C nanočestica (slika 6.6 desno) pokušali smo odrediti je li raspodjela Ni čestica u uzorku homogena ili čestice izbjegavaju  $\text{MgB}_2$  zrna. Mapirano područje površine  $54 \mu\text{m}^2$  podijelili smo na područja površina  $A \geq 150 \times 150 \text{ nm}^2$  te smo računali ovisnost standardne devijacije broja opaženih svijetlih točkica o površini  $A$  (raspon površina iznosio je od  $0.024$  do  $1.52 \mu\text{m}^2$ ). Rezultate smo usporedili s računalnom simulacijom nasumične raspodjele točkica na istoj površini te je dobiveno da se dvije krivulje praktički preklapaju (maksimalna razlika između eksperimentalne krivulje i krivulje dobivene računalnom simulacijom je manja od 5%). Također, dobiveno je da standardna devijacija broja

čestica slijedi  $A^{1/2}$  ovisnost, bez ikakvih drugačijih obilježja u području veličine  $\text{MgB}_2$  zrna što upućuje na nasumičnu raspodjelu Ni čestica u  $\text{MgB}_2$  uzorku, čak i na skalama manjima od granice zrna. Slična analiza mapiranja nikla i kobalta provedena je i za  $\text{MgB}_2$  uzorak dopiran s 2.67 tež.% NiCoB čestica. Odstupanja opažene raspodjele oba elementa (nikla i kobalta) u većem području ispitivanog dopiranog  $\text{MgB}_2$  uzorka od simulirane nasumične raspodjele nisu značajna te se također može zaključiti da je raspodjela ovih elemenata (odnosno NiCoB čestica) u  $\text{MgB}_2$  uzorku nasumična. Ipak, na jednom području SEM slike uzroka  $\text{MgB}_2$  dopiranog NiCoB česticama opažena je veća koncentracija kuglastih (NiCoB) čestica što upućuje na mogućnost postojanja područja s odstupanjem od nasumične raspodjele, odnosno područja u kojima je došlo do aglomeracije NiCoB čestica.

Uz pretpostavku nasumične raspodjele nanočestica unutar  $\text{MgB}_2$  uzorka te korištenjem volumnih udjela dodanih nanočestica (tablica 6.3) i prosječne veličine Ni čestica može se izračunati prosječna udaljenost između prvih šest najbližih susjeda Ni nanočestica  $d_i$  ( $i = 1 - 6$ ) [115]. Dobiveno je da udaljenosti  $d_i$  iznose od 49 nm (61 nm) do 93 nm (117 nm) za  $\text{MgB}_2$  dopiran s 2.52 tež.% (1.3 tež.%) Ni nanočestica. Na sličan način dobivaju se prosječne udaljenosti između prvih šest susjeda NiCoB čestica (pod pretpostavkom da se nisu raspale i/ili reagirale sa B i Mg) za uzorke dopirane s 2.67 tež.% (1.38 tež.%):  $d_i$  su u rasponu od 39 nm (47 nm) do 72 nm (89 nm). Ove udaljenosti veće su od dubine prodiranja na niskim temperaturama u  $\text{MgB}_2$  [48] te mogu omogućiti učinkovito magnetsko zapinjanje vrtloga.





# Poglavlje 7

## Magnetske nanočestice

U ovom istraživanju<sup>1</sup> dopirali smo supravodič magnezij diborid magnetskim nanočesticama sa ciljem proučavanja utjecaja magnetskih čestica na supravodljiva svojstva MgB<sub>2</sub> i ispitivanja mogućnosti ostvarivanja magnetskog zapinjanja vrtloga koje bi vodilo na povećanje ireverzibilnog polja i gustoće kritične struje. U tu svrhu najprije je nužno provesti magnetsku karakterizaciju čestica koje se koriste za dopiranje MgB<sub>2</sub>. Obzirom na teorijska predviđanja [10, 48] jednodomske čestice relativno velike magnetizacije zasićenja trebale bi biti pogodne za magnetsko zapinjanje vrtloga u MgB<sub>2</sub>. Naši prvi radovi uključuju dopiranje MgB<sub>2</sub> magnetskim Fe<sub>2</sub>B te Fe<sub>2</sub>B i FeCoB česticama oklopljenim SiO<sub>2</sub> omotačem veličine 80 nm, odnosno 180 nm, koje osim široke raspodjele po veličinama čestica, uz jednodomske sadrže i veće višedomenske čestice [116] te imaju negativan utjecaj na transportna svojstva MgB<sub>2</sub> [103]. U ovoj disertaciji prikazat ćemo rezultate dopiranja MgB<sub>2</sub> magnetskim česticama veličina  $15 - 20 \text{ nm} \approx 2\xi_{ab}$  koje pokazuju superparamagnetska svojstva na temperaturama  $\geq 150 \text{ K}$  (NiCoB čestice), odnosno  $\geq 300 \text{ K}$  (Ni/C čestice). U prvom dijelu istraživanja proveli smo magnetsku karakterizaciju samih čestica: novosintetiziranih NiCoB čestica, neoklopljenih i oklopljenih u SiO<sub>2</sub> omotač i Ni čestica oklopljenih slojem ugljika, a zatim smo proučavali elektromagnetska svojstva supravodiča MgB<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup>Projekt UKF 1B No.01/07 "Poboljšanje elektromagnetskih svojstava supravodič MgB<sub>2</sub> pomoću dopiranja magnetskim nanočesticama"

dopiranog istim česticama.

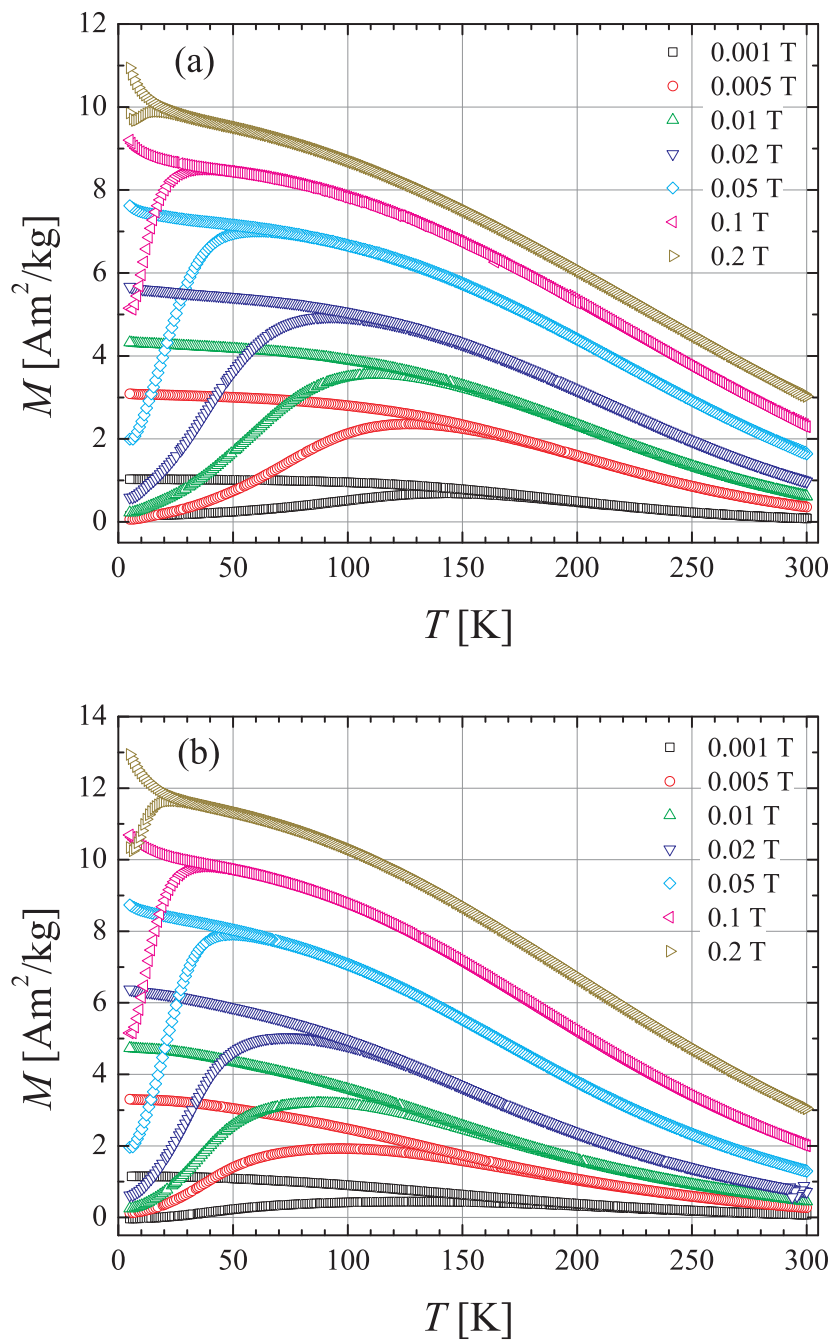
S obzirom da su NiCoB čestice novosintetizirane u vlastitom kemijskom laboratoriju, njihova detaljna magnetska karakterizacija je nužna jer se radi o amorfnom materijalu koji do sada nije detaljno istraživani [117]. Budući da se supravodič  $\text{MgB}_2$  sintetizira na visokoj temperaturi ( $650^\circ\text{C}$ ), također je korisno ispitati magnetska svojstva čestica, kojima ćemo dopirati  $\text{MgB}_2$ , nakon njihove toplinske obrade na istoj temperaturi. Magnetska karakterizacija čestica uključuje mjerenje magnetizacije uzoraka u ovisnosti o temperaturi u različitim primijenjenim magnetskim poljima i to na dva načina: nakon hlađenja u odsustvu polja (ZFC krivulja) i nakon hlađenja u primijenjenom magnetskom polju (FC krivulja) te ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju na različitim temperaturama (petlje magnetske histereze). Mjerenja su provedena na pripremljenim česticama te na istim česticama nakon toplinske obrade na temperaturi  $650^\circ\text{C}$ . Pored NiCoB čestica prikazat ćemo i osnovnu magnetsku karakterizaciju komercijalnih Ni čestica oklopljenih ugljikom koje su također korištene za dopiranje  $\text{MgB}_2$  supravodiča.

## 7.1 Rezultati mjerenja

### 7.1.1 NiCoB nanočestice

#### Ovisnost magnetizacije nanočestica o temperaturi

Magnetizacija pripremljenih neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica mjerena je u ovisnosti o temperaturi (u rasponu temperature 5–300 K) za određene vrijednosti primijenjenog magnetskog polja (od 1 mT do 0.2 T). Mjerenja su provedena nakon hlađenja u odsustvu polja (ZFC) i nakon hlađenja u polju (FC). Dobivene ZFC i FC krivulje prikazane su na slikama 7.1(a) i 7.1(b).



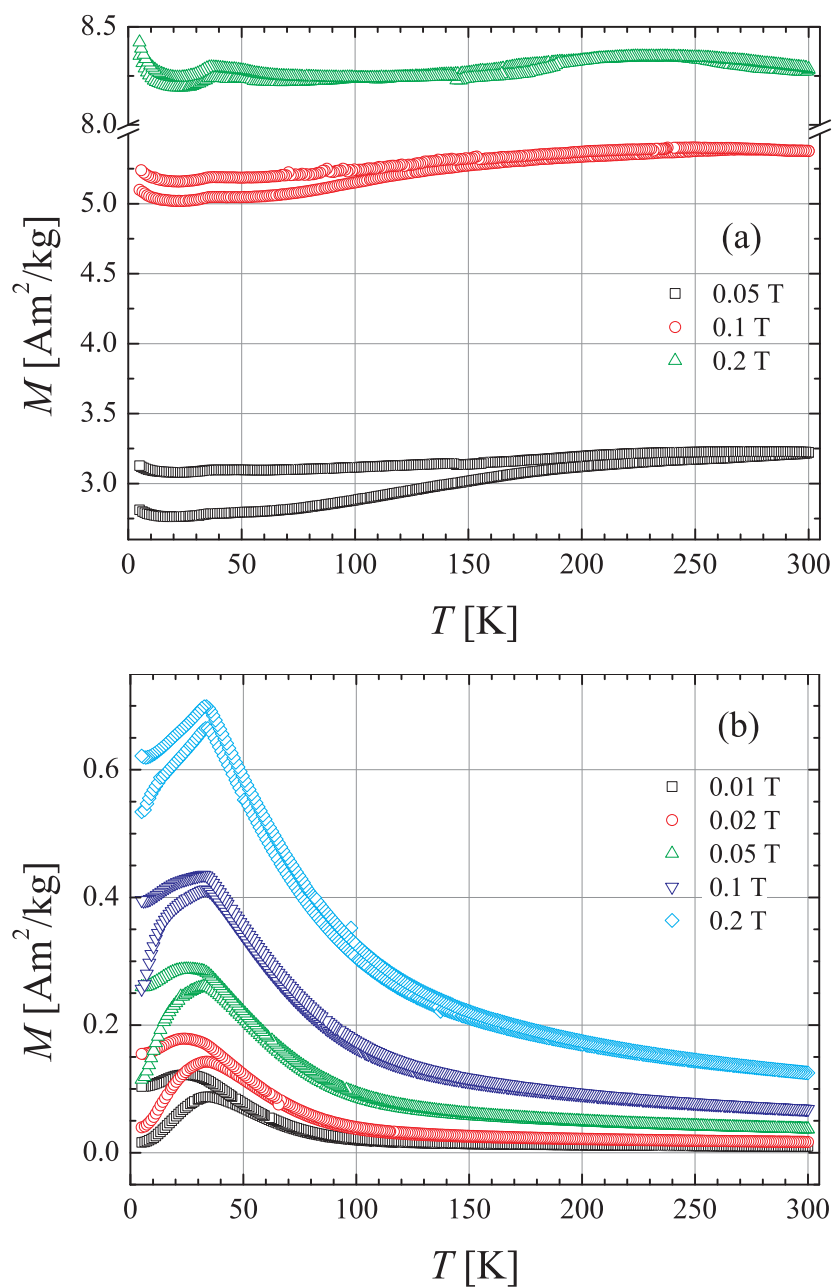
**Slika 7.1:** ZFC i FC krivulje magnetizacije  $M$  u ovisnosti o temperaturi  $T$  u različitim primijenjenim magnetskim poljima pripremljenih (a) neoklopljenih NiCoB čestica i (b) oklopljenih NiCoB čestica.

Za oba uzorka i za sve vrijednosti primijenjenog magnetskog polja uočava se razdvajanje ZFC i FC krivulja magnetizacije na određenoj temperaturi koja ovisi o

primijenjenom magnetskom polju. Vrijeme relaksacije magnetizacije skupa čestica ovisi o temperaturi te na niskim temperaturama postaje dulje od vremena mjerenja magnetizacije. Zbog toga magnetizacija sustava ne postiže svoju ravnotežnu vrijednost za vrijeme mjerenja te se može reći da je magnetski moment čestica ukočen na niskim temperaturama. Za oba uzorka kod ZFC krivulja magnetizacija raste s povećanjem temperature sve dok ne postigne maksimalnu vrijednost na temperaturi  $T_{max}$ . Maksimumi ZFC krivulja su relativno široki. Daljnjim povećanjem temperature iznad  $T_{max}$  magnetizacija u ZFC krivuljama se smanjuje, a na temperaturi  $T_{irr}$  ( $T_{irr} > T_{max}$ ) spaja se s pripadnom FC krivuljom. U FC krivuljama za oba uzorka i sva primijenjena magnetska polja magnetizacija se smanjuje s povećanjem temperature. Temperatura  $T_{max}$  se smanjuje što je primijenjeno magnetsko polje veće jer magnetsko polje smanjuje energijsku barijeru te vrijeme relaksacije magnetizacije postaje jednako vremenu mjerenja na nižoj temperaturi (kao što je opisano u poglavlju 2.1.3). Na temperaturama  $\gtrsim 150$  K i u najmanjem primijenjenom polju čestice se nalaze u termički odblokiranom superparamagnetskom režimu.

Magnetizacija neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica, nakon njihove toplinske obrade, mjerena je u ovisnosti o temperaturi (u rasponu temperature 5–300 K) za određene odabrane vrijednosti primijenjenog magnetskog polja. Kao i u prethodnom slučaju mjerenja su provedena nakon hlađenja u odsustvu polja i nakon hlađenja u polju. Rezultati su prikazani na slikama 7.2(a) i 7.2(b).

Uspoređujući krivulje magnetizacije u ovisnosti o temperaturi pripremljenih neoklopljenih NiCoB čestica i istih čestica nakon njihove toplinske obrade (slike 7.1(a) i 7.2(a)) može se uočiti kvalitativno vrlo različito ponašanje  $M(T)$  krivulja što znači da je izlaganje visokoj temperaturi (650°C) imalo značajan utjecaj na magnetska svojstva ovih čestica. Kao što se može vidjeti na slici 7.2(a), ZFC i FC krivulje magnetizacije neoklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade ne mijenjaju se značajno s temperaturom niti imaju izražen maksimum za sve vrijednosti primijenjenih magnetskih polja. Ovakvo ponašanje uvelike je različito od superparamagnetskog karaktera istih čestica prije toplinske obrade (slika 7.1(a)).



**Slika 7.2:** ZFC i FC krivulje magnetizacije  $M$  u ovisnosti o temperaturi  $T$  u različitim primijenjenim magnetskim poljima (a) neoklopljenih NiCoB čestica i (b) oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade.

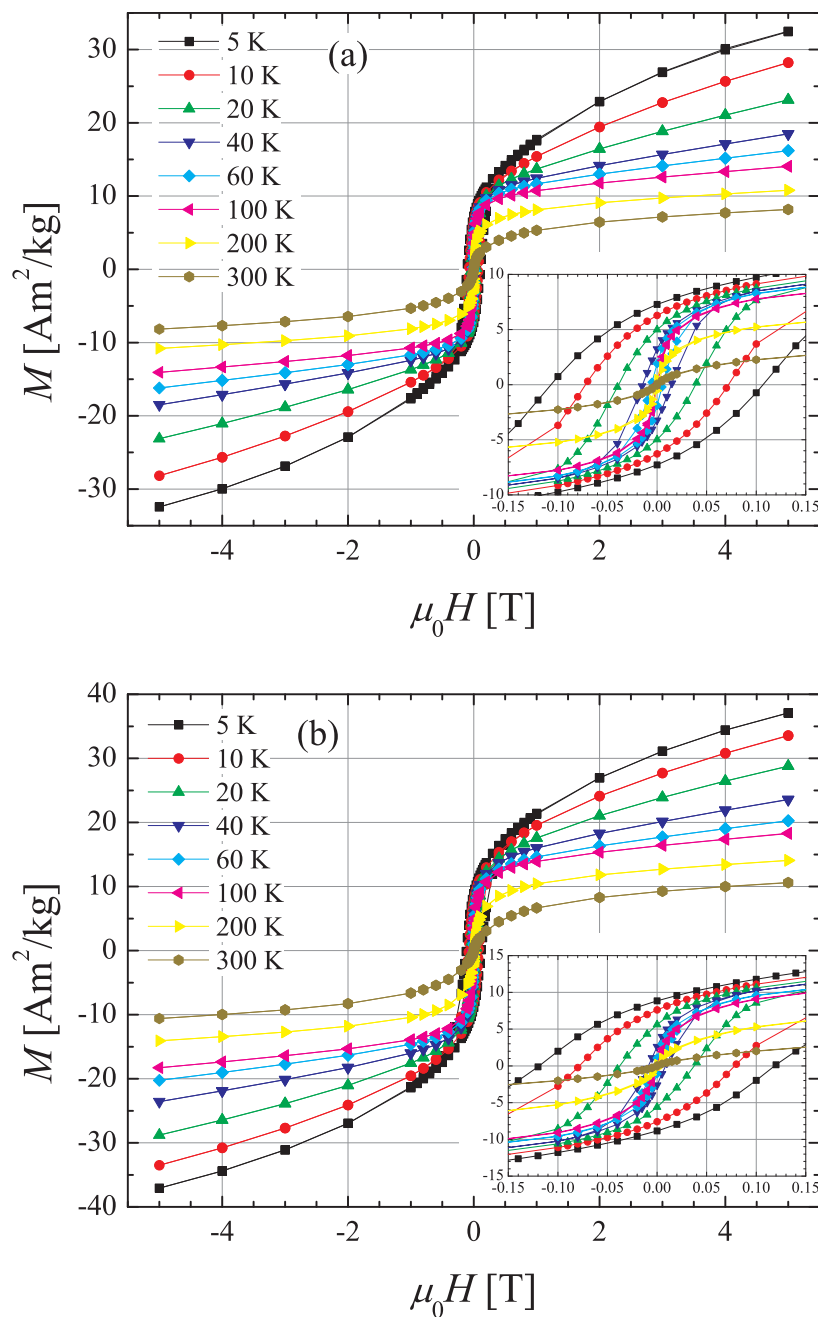
Magnetska svojstva oklopljenih NiCoB čestica također su promijenjena uslijed toplinske obrade na visokoj temperaturi ( $650^\circ\text{C}$ ), no promjene su manje izražene nego u slučaju neoklopljenih čestica. ZFC i FC krivulje magnetizacije oklopljenih Ni-

CoB čestica nakon toplinske obrade za sva primijenjena magnetska polja međusobno pokazuju isto ponašanje. Za oba načina mjerenja (ZFC i FC) magnetizacija raste s povećanjem temperature te postiže maksimalnu vrijednost na temperaturi koja je jednaka za sva primijenjena polja. Upravo na niskim temperaturama uočava se promjena magnetskog ponašanja uslijed toplinske obrade s obzirom da FC krivulje magnetizacije pripremljenih čestica padaju u cijelom rasponu temperatura. Daljnjim povećanjem temperature magnetizacija se smanjuje pokazujući paramagnetski karakter, kao i kod pripremljenih čestica (prije toplinske obrade).

U skladu s rezultatima strukturne analize (XRD i SEM) neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade, prilikom izlaganja čestica visokoj temperaturi došlo je do oksidacije i kristalizacije nekoliko različitih faza (tablica 6.1). Svaka pojedina faza doprinosi ukupnoj magnetizaciji uzorka čije je konačno ponašanje različito od superparamagnetskog ponašanja polaznih čestica. O doprinosima pojedinih faza magnetizaciji čestica nakon toplinske obrade bit će više riječi u poglavlju 7.2. SiO<sub>2</sub> oklop očito utječe na stabilnost NiCoB čestica obzirom na izlaganje visokim temperaturama. Uočena je velika razlika u magnetskom ponašanju neoklopljenih NiCoB čestica prije i nakon toplinske obrade što upućuju na značajne promjene u sastavu i strukturi čestica. S druge strane, toplinski tretman oklopljenih NiCoB čestica uzrokovao je drugačiju i manje izraženu promjenu njihovih magnetskih svojstava, što je vjerojatno posljedica postojanja SiO<sub>2</sub> omotača oko magnetske jezgre ovih čestica.

### **Ovisnost magnetizacije nanočestica o magnetskom polju**

Magnetizacija neoklopljenih i oklopljenih čestica mjerena je u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju (u intervalu polja  $\pm 5$  T) na određenim temperaturama od 5 K do 300 K. Rezultati za pripremljene neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice prikazani su na slikama 7.3(a) i 7.3(b).



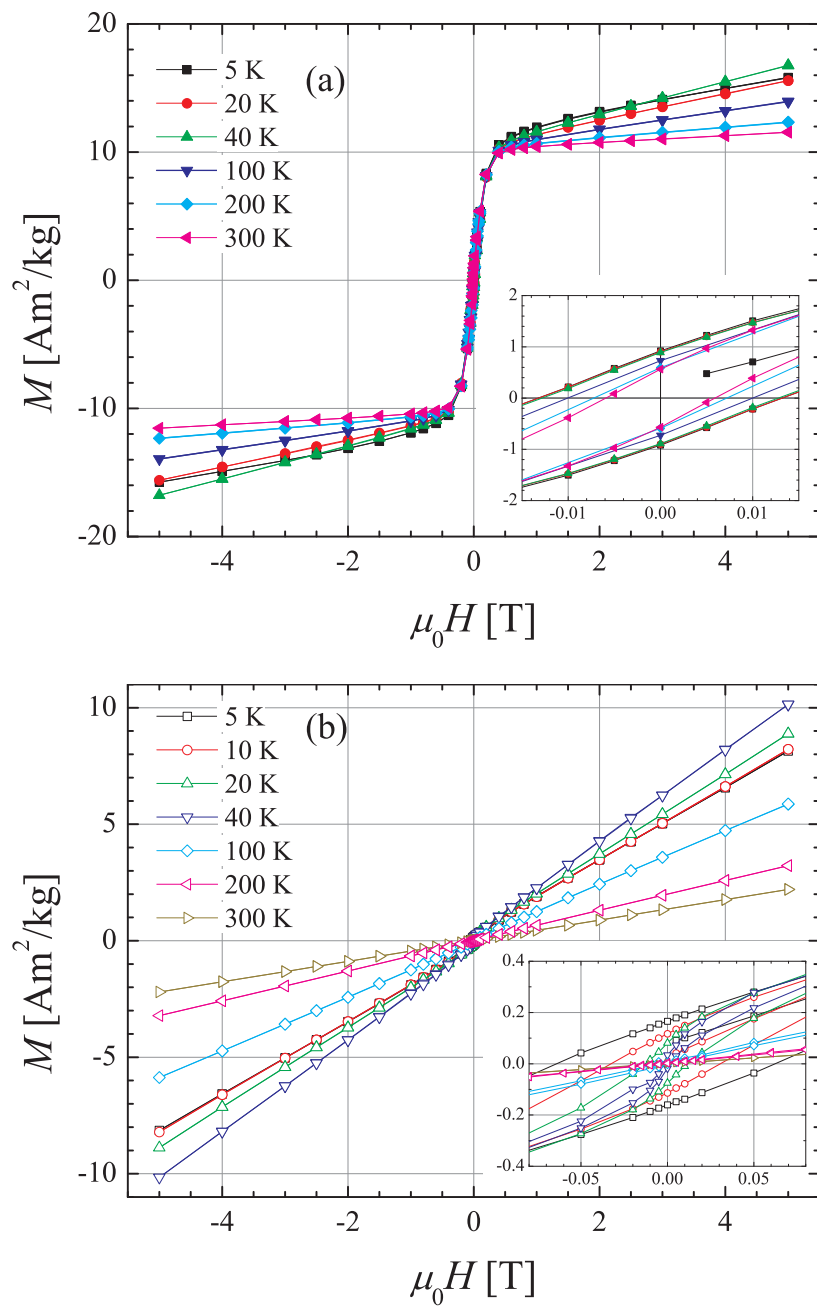
**Slika 7.3:** Ovisnost magnetizacije  $M$  o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  na izabranim temperaturama pripremljenih (a) neoklopljenih NiCoB čestica i (b) oklopljenih NiCoB čestica.

Ponašanje  $M(H)$  krivulja neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica kvalitativno je isto. Na niskim temperaturama izmjerene  $M(H)$  krivulje su ireverzibilne tj. uočena



je pojava magnetske histereze. Magnetska histereza u slučaju pripremljenih čestica posljedica je ukočenosti magnetskih momenata čestica s jedne strane energijske barijere. Povećanjem temperature petlje magnetske histereze postaju sve uže, odnosno koercitivno polje se smanjuje. Ovakvo ponašanje koercitivnog polja s temperaturom u skladu je s utjecajem magnetskog polja na energijsku barijeru koju magnetski moment čestice savladava prilikom promjene smjera. S obzirom da primijenjeno polje smanjuje barijeru, za preskok barijere bit će potrebna manja termička energija. Na visokim temperaturama ( $\geq 100$  K) za oba sustava nanočestica izmjerene  $M(H)$  krivulje su reverzibilne. Na slikama 7.3(a) i 7.3(b) također se može uočiti da za oba uzorka magnetsko zasićenje nije postignuto čak niti na najnižoj temperaturi mjerenja (5 K) u maksimalnom primijenjenom polju (5 T), a vrijednost magnetizacije u maksimalnom polju  $M(5\text{ T})$  značajno se smanjuje s porastom temperature. Ovakvo ponašanje upućuje na zaključak da u uzorcima postoje čestice vrlo malog magnetskog momenta i/ili paramagnetske primjese (ioni koji su ostali u uzorku nakon sinteze vjerojatno radi nedovoljnog ispiranja prahova).

Ovisnost magnetizacije neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade mjerena je također na različitim temperaturama u intervalu primijenjenog magnetskog polja  $\pm 5$  T te su rezultati mjerenja prikazani na slikama 7.4(a) i 7.4(b). Usporedbom  $M(H)$  krivulja pripremljenih čestica i čestica nakon toplinske obrade uočava se kvalitativno vrlo različito ponašanje, što je u skladu s različitim sastavima uzoraka (tablica 6.1). Također treba naglasiti da su  $M(H)$  krivulje neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade međusobno kvalitativno vrlo različite, odnosno može se zaključiti da je toplinska obrada na visokoj temperaturi (650°C) različito utjecala na neoklopljene i oklopljene čestice, što je u skladu i sa  $M(T)$  mjerenjima. O doprinosu pojedinih faza ukupnoj magnetizaciji uzoraka neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade raspravljat ćemo u poglavlju 7.2.4.



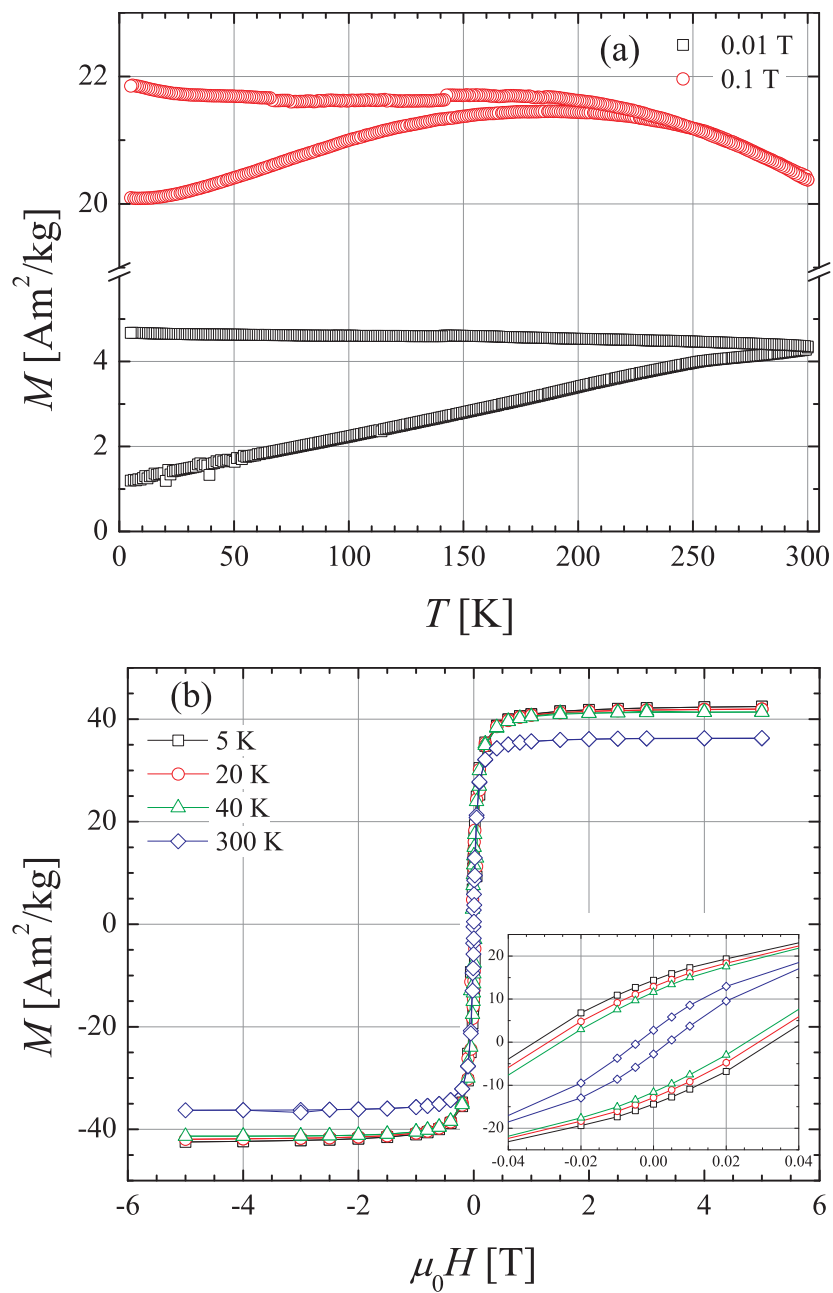
**Slika 7.4:** Ovisnost magnetizacije  $M$  o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  na izabranim temperaturama (a) neoklopljenih NiCoB čestica i (b) oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade.

### 7.1.2 Ni/C nanočestice

Provedena je osnovna magnetska karakterizacija komercijalnih nanočestica nikla oklopljenih slojem ugljika koje su korištene za dopiranje supravodiča MgB<sub>2</sub>. U tu svrhu mjerena je magnetizacija nanočestica u ovisnosti o temperaturi nakon hlađenja bez polja i nakon hlađenja u polju u različitim primijenjenim magnetskim poljima (slika 7.5(a)) i magnetizacija u ovisnosti o primijenjenom polju na nekoliko izabраниh temperatura (slika 7.5(b)).

Na slici 7.5(a) može se uočiti razdvajanje ZFC i FC krivulja magnetizacije Ni/C čestica, što je također posljedica ukočivanja magnetskog momenta superparamagnetskih čestica na niskim temperaturama. U skladu s tim, maksimum ZFC krivulje javlja se na nižoj temperaturi za mjerenja u većem primijenjenom magnetskom polju.

Izmjerene  $M(H)$  krivulje (slika 7.5(b)) na svim izabranim temperaturama postižu magnetsko zasićenje na relativno malom polju. Iznos masene magnetizacije zasićenja Ni/C čestica manji je od magnetizacije zasićenja nikla zbog sloja ugljika, kojim su oklopljene čestice i koji doprinosi ukupnoj masi uzorka. Magnetizacija zasićenja, remanentna magnetizacija i koercitivno polje smanjuju se s povećanjem temperature, što je u skladu s opaženim razdvajanjem ZFC od FC krivulja magnetizacije na slici 7.5(a).



**Slika 7.5:** (a) ZFC i FC krivulje magnetizacije  $M$  u ovisnosti o temperaturi  $T$  u različitim primijenjenim poljima i (b) magnetizacija  $M$  u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  na izabranim temperaturama Ni/C čestica.

## 7.2 Analiza rezultata mjerenja

U poglavlju 7.1.1 prikazani su rezultati mjerenja magnetizacije u ovisnosti o temperaturi i magnetskom polju pripremljenih NiCoB čestica, neoklopljenih i oklopljenih u SiO<sub>2</sub> te istih čestica nakon toplinske obrade na temperaturi 650°C. Pripremljene čestice pokazuju superparamagnetsko ponašanje. Ključne parametre analizirat ćemo uzimajući u obzir raspodjelu veličina nanočestica s posebnim naglaskom na razjašnjavanje utjecaja SiO<sub>2</sub> oklopa. Također, usporedbom sa česticama nakon toplinske obrade nastojat ćemo odrediti utjecaj SiO<sub>2</sub> oklopa na termičku stabilnost čestica i ispitati mogućnosti kontroliranja parametara sinteze u svrhu dobivanja čestica željenog sastava i strukture.

Koristeći osnovnu magnetsku karakterizaciju komercijalnih Ni čestica u omotaču od ugljika (prikazana u poglavlju 7.1.2) odredit ćemo osnovne parametre njihovih magnetskih svojstava koja su značajna za razmatranje njihovog utjecaja na elektromagnetska svojstva supravodiča MgB<sub>2</sub>.

### 7.2.1 Temperatura ukočivanja NiCoB čestica

Razdvajanje krivulja magnetizacije, koje su mjerene nakon hlađenja u odsustvu polja (ZFC) i nakon hlađenja u polju (FC), (prikazano na slikama 7.1(a) i 7.1(b)) posljedica je spore relaksacije magnetizacije skupa superparamagnetskih čestica. Kao što je navedeno u poglavlju 2.1.3, temperatura ukočivanja  $T_B$  definirana je kao temperatura pri kojoj je vrijeme relaksacije magnetizacije  $\tau$  jednako vremenu mjerenja jedne točke  $\tau_{exp}$ , koje je kod SQUID magnetometra  $\approx 30$  s. U odsustvu polja energijska barijera jednaka je  $U = KV$  pa se korištenjem relacije (2.14) i uvrštavanjem  $\tau = \tau_{exp}$  te  $\tau_0 = 10^{-10}$  s [29] dobiva da je temperatura ukočivanja jednaka:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln \frac{\tau_{exp}}{\tau_0}} \approx \frac{KV}{26k_B}, \quad (7.1)$$

gdje je  $K$  gustoća energije anizotropije, a  $V$  volumen čestice. Primijenjeno magnetsko polje  $H$  smanjuje energijsku barijeru, koja je u tom slučaju dana izrazom (2.12). Uvrštavanjem relacije (2.12) u (2.14) slijedi da je temperatura ukočivanja uz prisustvo vanjskog magnetskog polja dana sljedećim izrazom:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln \frac{\tau_{exp}}{\tau_0}} \approx \frac{KV}{26k_B} \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2, \quad (7.2)$$

gdje je  $H_0 = 2K/M_s$ , gdje je  $M_s$  volumna magnetizacija zasićenja pa je magnetski moment čestice jednak  $\mu = M_s V$ . Relacija (7.2) izvedena je uz pretpostavku da je anizotropija čestica jednoosna te da su sve čestice međusobno jednake tj. da imaju jednak volumen, a time i magnetski moment i energijsku barijeru. ZFC i FC krivulje magnetizacije skupa ovakvih čestica spajaju se na temperaturi ukočivanja  $T_B$  na kojoj ZFC krivulja postiže svoj maksimum, pri čemu je ovisnost  $T_B$  o primijenjenom polju dana izrazom (7.2).

Već i samo kvalitativnom analizom ZFC i FC krivulja neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica (slike 7.1(a) i 7.1(b)) lako se može uočiti da magnetsko ponašanje pripremljenih čestica odstupa od ponašanja skupa identičnih superparamagnetskih čestica s jednoosnom anizotropijom. ZFC i FC krivulje magnetizacije naših čestica ne spajaju se na temperaturi na kojoj ZFC krivulja postiže svoj maksimum  $T_{max}$ , već na temperaturi  $T_{irr}$ , koja je veća je od  $T_{max}$ . Do razlike između ove dvije temperature dolazi zbog postojanja raspodjele po veličinama, odnosno energijskim barijerama čestica u sustavu, što za posljedicu ima i raspodjelu temperatura ukočivanja. Manje čestice imaju manju energijsku barijeru te će već na temperaturama nižima od  $T_{max}$  biti u odblokiranom režimu. Na temperaturi  $T_{max}$  većina čestica u sustavu nalazi se u odblokiranom režimu, ali je preostao i mali udio čestica koje još nisu postigle termičku ravnotežu za vrijeme mjerenja. Zbog toga se na temperaturi  $T_{max}$  ZFC i FC krivulje magnetizacije ne preklapaju i potrebno je još povećati temperaturu (do  $T_{irr}$ ) da bi sve čestice u uzorku postigle stanje termičke ravnoteže za vrijeme mjerenja jedne točke. No, s obzirom da je razdvajanje ZFC i FC krivulja iznad  $T_{max}$  vrlo malo, također je

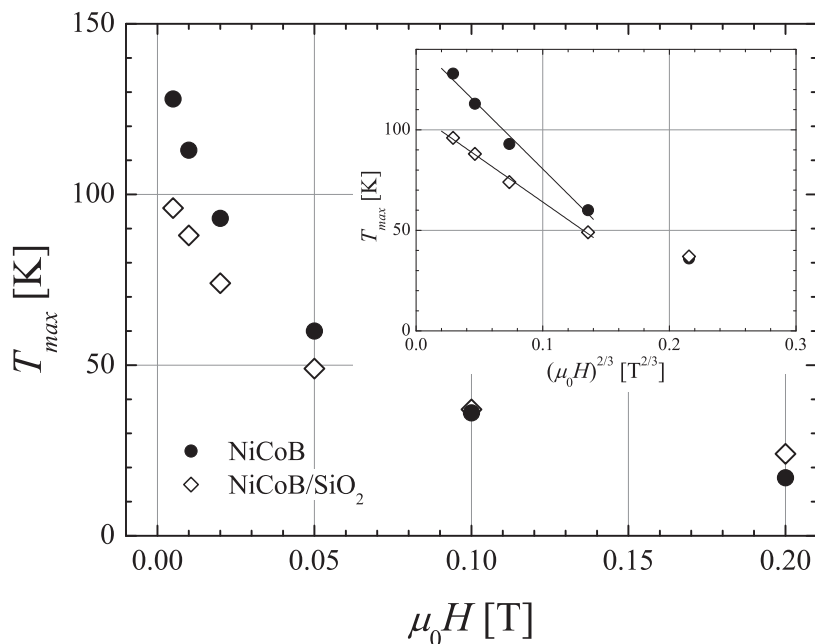
i broj čestica u sustavu s  $T_B > T_{max}$  mali. Osim raspodjele po veličinama, odnosno energijskim barijerama čestica, razlika između  $T_{max}$  i  $T_{irr}$  te proširenje maksimuma ZFC krivulje, može biti i posljedica postojanja slabog međudjelovanja između čestica u sustavu. U daljnjoj analizi kao karakteristična temperatura uzima se  $T_{max}$  jer ona predstavlja temperaturu na kojoj se većina čestica nalazi u superparamagnetskom režimu.

Ovisnost  $T_{max}$  o primijenjenom magnetskom polju prikazana je na slici 7.6. Pokušaj prilagodbe eksperimentalnih podataka na funkciju (7.2) nije bio uspješan zbog raspodjele po veličinama, odnosno energijskim barijerama promatranih sustava nanočestica. Mnogi su autori do sada promatrali sustave superparamagnetskih čestica s raspodjelom energijskih barijera koja za posljedicu ima raspodjelu temperatura ukočivanja te su pokazali da je temperatura maksimuma ZFC krivulje proporcionalna prosječnoj temperaturi ukočivanja. Ovisnost prosječne temperature ukočivanja o primijenjenom magnetskom polju može se izračunati koristeći Brownov [28] izraz za vrijeme relaksacije u prisustvu primijenjenog magnetskog polja [118]. Dobiveno je da prosječna temperatura ukočivanja izoliranih superparamagnetskih čestica s raspodjelom barijera dana izrazom

$$\langle T_B \rangle \propto H^\nu, \quad (7.3)$$

gdje je  $\nu = 2$  u području vrlo malih polja i  $\nu = 2/3$  u području viših polja. Uključivanjem dipolnog međudjelovanja u izračun  $\langle T_B \rangle$ , dolazi se do istih ovisnosti o magnetskom polju.

Kao što se može vidjeti na umetku slike 7.6  $T_{max}$  za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice u području primijenjenih polja  $0.005 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0.05 \text{ T}$  smanjuje se s  $H^{2/3}$ . Odstupanja od ove ovisnosti javljaju se na poljima  $\mu_0 H \geq 0.1 \text{ T}$ . Slična odstupanja su uočena i u literaturi [119].



**Slika 7.6:** Ovisnost temperature maksimuma ZFC krivulje  $T_{max}$  o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice. Umetak:  $T_{max}$  u ovisnosti o  $(\mu_0 H)^{2/3}$ . Linije su grafovi funkcije prilagodbe.

## 7.2.2 Raspodjela veličina NiCoB čestica

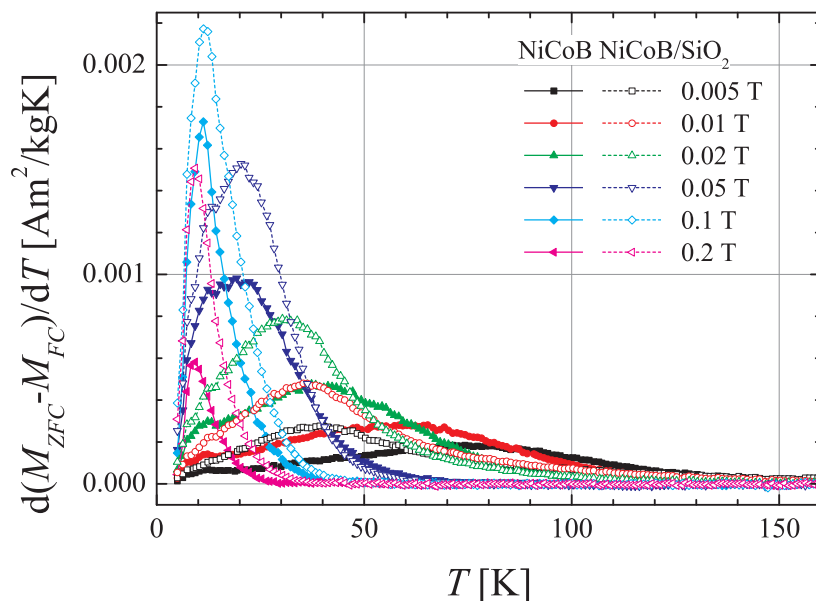
Razmatrajući vrijednosti  $T_{max}$  i njihove ovisnosti o magnetskom polju za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice može se doći do informacija o srednjoj veličini pojedinih čestica i širini raspodjele. Kao što je već bilo rečeno, energijska barijera je jednaka  $U = KV$ , odnosno proporcionalna volumenu čestice. Pretpostavimo da gustoći energije anizotropije  $K$  doprinosi samo magnetokristalinična anizotropija te da se doprinosi površinske anizotropije i anizotropije oblika mogu zanemariti. Također pretpostavimo da se međudjelovanje između čestica može zanemariti. Uspoređujući neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice pretpostavljamo da su sastav i struktura neoklopljenih čestica i magnetske jezgre oklopljenih čestica jednaki, što znači da je i  $K$  jednak za obje vrste čestica. Uzimajući u obzir sve navedene pretpostavke, veća prosječna veličina čestica ima za posljedicu i veću  $T_{max}$ . Na slici 7.6 može se vidjeti da za



primijenjena magnetska polja  $\leq 0.1$  T  $T_{max}$  neoklopljenih NiCoB čestica veća nego za oklopljene što znači da je prosječna veličina neoklopljenih NiCoB čestica veća od prosječne veličine magnetske NiCoB jezgre oklopljenih čestica. Ovaj rezultat je u skladu s prosječnim veličinama dobivenim strukturnom analizom čestica (tablica 6.2). Naime, oklopljene čestice sastoje se od magnetske NiCoB jezgre i SiO<sub>2</sub> omotača, ali SEM ne razlikuje jezgru od omotača, već snima cjelovitu česticu. Uzimajući u obzir da SiO<sub>2</sub> omotač ima konačnu debljinu, vrlo je vjerojatno da je magnetska jezgra oklopljenih NiCoB čestica manja od neoklopljenih NiCoB čestica.

Na  $T_{max}$  utječe i dipolno međudjelovanje između magnetskih čestica koje smo u prethodnom modelu zanemarili. Prema eksperimentalnim rezultatima i numeričkim simulacijama, koje se mogu pronaći u literaturi [44], dipolno međudjelovanje između čestica uzrokuje porast efektivne energijske barijere, a time i porast temperature ukočivanja. Kod oklopljenih NiCoB čestica dipolno međudjelovanje može se zanemariti radi postojanja SiO<sub>2</sub> oklopa, dok kod neoklopljenih NiCoB čestica dipolno međudjelovanje može doprinosti porastu  $T_{max}$ , što je u skladu s eksperimentalnim rezultatima.

Daljnjom analizom mjerenih temperaturnih ovisnosti magnetizacije u različitim primijenjenim magnetskim poljima (slike 7.1(a) i 7.1(b)) može se odrediti raspodjela energijskih barijera u promatranim sustavima nanočestica. Na slici 7.7 prikazana je brzina promjene razlike između ZFC i FC magnetizacije sa temperaturom,  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ , u ovisnosti o temperaturi za različita primijenjena polja za obje vrste nanočestica. Veličina  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  je proporcionalna broju nanočestica čija je energijska barijera takva da se njihovo termičko odblokiranje događa upravo u intervalu temperature  $dT$ . Energijska barijera je proporcionalna volumenu čestice tako da distribucija energijskih barijera reflektira distribuciju veličina čestica u uzorku. Na slici 7.7 može se vidjeti da se maksimum  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT(T)$  krivulja za primijenjena magnetska polja  $\leq 0.1$  T  $T_{max}$  nalazi na nižim temperaturama za oklopljene NiCoB čestice u usporedbi s neoklopljenim česticama iz čega slijedi da je prosječna veličina magnetske jezgre oklopljenih čestica manja od neoklopljenih.



**Slika 7.7:** Brzina promjene razlike između ZFC i FC magnetizacije sa temperaturom  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  u ovisnosti o temperaturi  $T$  za različita primijenjena magnetska polja za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice.

Očito su rezultati analize magnetskih svojstava konzistentni sa strukturnim podacima. Zanimljivo je pogledati što se događa na magnetskim poljima  $\geq 0.1$  T  $T_{max}$ : tada se maksimum  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT(T)$  krivulje oklopljenih čestica javlja na nešto većoj temperaturi u odnosu na neoklopljene. Razlog ovoj promjeni trenda vjerojatno je šira distribucija veličina oklopljenih NiCoB čestica, odnosno u uzorku oklopljenih čestica nalazi se veći udio većih čestica. Za dovoljno velike vrijednosti primijenjenog magnetskog polja većina čestica je termički odblokirana već na najnižoj temperaturi (5 K) te doprinos najvećih čestica u uzorku razdvajanju ZFC i FC krivulja magnetizacije postaje vidljiv. Također, bitno je za uočiti da je udio energijskih barijera na temperaturama  $T \geq T_{max}$  relativno mali što je u skladu sa već prije rečenom tvrdnjom da je na temperaturi  $T_{max}$  većina čestica u uzorku termički odblokirana te je stoga opravdano temperaturu  $T_{max}$  koristiti kao karakterističnu temperaturu promatranih sustava nanočestica.

### 7.2.3 $M(H)$ krivulje NiCoB čestica

Kao što se može vidjeti na slikama 7.3(a) i 7.3(b) na temperaturama  $\leq 60$  K  $M(H)$  krivulje neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica su ireverzibilne tj. uočava se pojava magnetske histereze. Zaobljen oblik  $M(H)$  krivulja ukazuje da je magnetska histereza u promatranim sustavima posljedica spore relaksacije magnetizacije skupa jednodomenskih čestica, a ne pomicanja domenskih zidova. Nepostizanje magnetskog zasićenja i na najvećem primijenjenom magnetskom polju (5 T) posljedica je postojanja čestica vrlo malog momenta i/ili ostalih paramagnetskih primjesa u uzorku. Na visokim temperaturama  $T \geq 100$  K  $M(H)$  krivulje su reverzibilne što znači da se čestice na tim temperaturama nalaze u termički odblokiranom superparamagnetskom režimu.

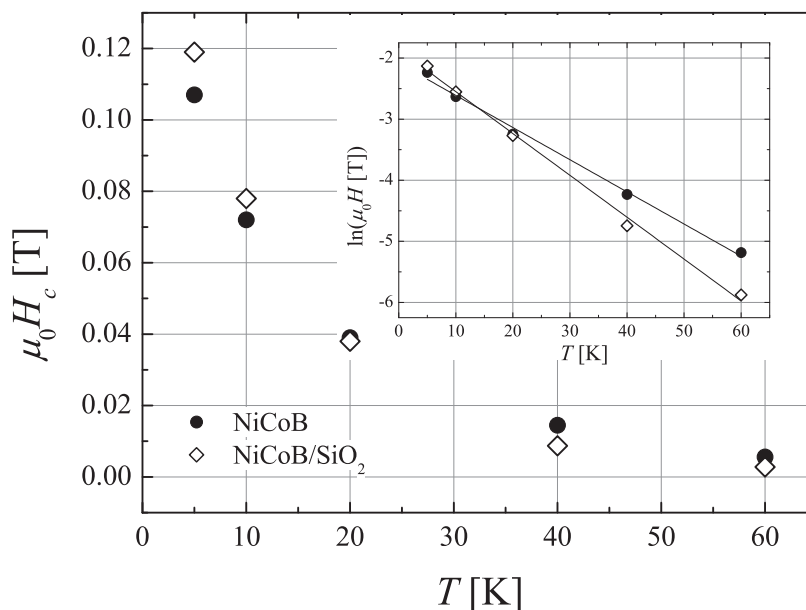
S obzirom da magnetsko zasićenje nije postignuto ni na najnižoj temperaturi i najvećem primijenjenom polju (5 K, 5 T), kao relevantnu veličinu za usporedbu neoklopljenih i oklopljenih čestica koristit ćemo maksimalnu vrijednost magnetizacije na 5 K,  $M_m = M(5 \text{ K}, 5 \text{ T})$ . Možemo usporediti vrijednosti  $M_m$  naših NiCoB čestica s magnetizacijom sličnih slitina. Proizlazi da je  $M_m$  NiCoB čestica jednaka otprilike polovini magnetizacije amorfnog  $\text{Co}_2\text{B}$  slitine [25], što je razumno, ako uzmemo u obzir da su amorfne Ni-B slitine nemagnetske za udjele B u slitini veće od 18 at.% [120]. Također, vrijednosti  $M_m$  usporedive su s magnetizacijom slitine sličnog sastava  $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{39}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$  [121]. Nešto manje vrijednosti  $M_m$  neoklopljenih čestica u odnosu na oklopljene vjerojatno su posljedica male razlike u sastavu (atomske omjere nikla i kobalta, koji iznosi  $\text{Ni}:\text{Co} = 1.1 \pm 0.1$  te je nešto manji za neoklopljene NiCoB čestice [111]) magnetskih jezgara ovih čestica, što potvrđuju rezultati EDS analize. Pored toga, razlici magnetizacije doprinosi i različite količine rezidualnih reaktanata u pojedinim uzorcima.

Temperaturna ovisnost koercitivnog polja neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica prikazana je na slici 7.8. Ovisnost koercitivnog polja sustava identičnih superparamagnetskih čestica s jednoosnom anizotropijom o temperaturi teorijski se može

odrediti iz uvjeta da magnetizacija sustava relaksira u ravnotežnu vrijednost za vrijeme mjerenja jedne točke pri čemu treba uzeti u obzir da primijenjeno magnetsko polje smanjuje energijsku barijeru kako je opisano relacijom (2.12). Primjenom Néel-Brownovog izraza za vrijeme relaksacije (2.14) i relacije (2.12) dobije se sljedeći izraz za koercitivno polje takvog sustava:

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left( 1 - \sqrt{\ln \left( \frac{\tau_{exp}}{\tau_0} \right) \frac{k_B T}{KV}} \right). \quad (7.4)$$

Pokušaj prilagodbe eksperimentalnih podataka na relaciju (7.4) pokazuje da se koercitivno polje promatranih čestica ne smanjuje s kvadratnim korijenom temperature kako nalaže relacija (7.4). Razlog tome je postojanje raspodjele energijskih barijera u uzorcima neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica, ali i moguće slabo dipolno međudjelovanje između neoklopljenih NiCoB čestica.



**Slika 7.8:** Ovisnost koercitivnog polja  $\mu_0 H_c$  o temperaturi  $T$  za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice. Umetak:  $\ln(\mu_0 H_c)$  u ovisnosti o  $T$ . Linije su grafovi funkcije prilagodbe.

Teorijski opis temperaturene ovisnosti koercitivnog polja superparamagnetskih čestica

s raspodjelom barijera i/ili dipolnim međudjelovanjem između čestica vrlo je složen problem i nije moguće odrediti jasnu analitičku relaciju koja povezuje koercitivno polje i temperaturu. Umjesto ovisnosti koercitivnog polja o kvadratnom korijenu temperature pokazuje se (umetak na slici 7.8) da se  $\mu_0 H_c(T)$  ovisnost može dobro opisati eksponencijalnom funkcijom oblika  $H_c \sim e^{-bT}$ , gdje je  $b$  konstanta. Eksponencijalna ovisnost koercitivnog polja o temperaturi uočena je u mnogim sustavima magnetskih čestica iako je teorijsko objašnjenje upravo ovakve ovisnosti još uvijek nejasno [122].

Stoner i Wohlfarth [123] odredili su ovisnost koercitivnog polja skupa identičnih nemeđudjelujućih jednodomenskih čestica s jednoosnom anizotropijom na  $T = 0$  K tj. bez uzimanja u obzir utjecaja temperature i postizanja termičke ravnoteže. Gustoću energije anizotropije  $K$  amorfne slitine NiCoB moguće je procijeniti koristeći izmjerene podatke te primjenom Stoner-Wohlfarthovog modela prema kojem je  $K = MH/2h$ . Ova formula vrijedi za  $T = 0$  K, no kako nam ti podatci nisu eksperimentalno dostupni, koristit ćemo vrijednosti izmjerene na 5 K:  $M = M(5 \text{ K}, 5 \text{ T})$ ,  $H = H_c(5 \text{ K})$ . Za nasumično orijentirane sferne nanočestice prikladno je uzeti vrijednost parametra  $h = 0.5$ . Vrijednosti parametra  $K$ , izračunate na ovaj način prikazane su u tablici 7.1. U istoj tablici navedeni su i ostali karakteristični parametri neoklopljenih i oklopljenih čestica.

**Tablica 7.1:** Parametri neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica: magnetizacija na 5 K i 5 T  $M_{5K,5T}$ , remanentna magnetizacija na 5 K  $M_{r,5K}$ , koercitivno polje na 5 K  $\mu_0 H_{c,5K}$ , gustoća energije anizotropije  $K$  i temperatura maksimuma ZFC krivulje mjerene u polju 5 mT  $T_{max,5mT}$ .

uzorak	$M_{5K,5T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{r,5K}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$\mu_0 H_{c,5K}$ [T]	$K$ [J/m <sup>3</sup> ]	$T_{max,5mT}$ [K]
neoklopljene NiCoB	32.5	7.3	0.107	$2.5 \cdot 10^4$	128
oklopljene NiCoB	37.1	8.8	0.119	$3.2 \cdot 10^4$	96

Kao što je već bilo rečeno, na visokim temperaturama ( $\geq 100$  K) neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice nalaze se u termički odblokiranom superparamagnetskom

režimu. U tom slučaju ovisnost magnetizacije čestica o temperaturi opisana je Langevinovom funkcijom (2.3). No, s obzirom da se u našim sustavima čestica nalaze čestice različitih vrijednosti magnetskog momenta  $\mu$ , pokušaj prilagodbe eksperimentalnih  $M(H, T = 300 \text{ K})$  podataka na relaciju (2.3) ne daje zadovoljavajuće rezultate. Prema tome, u opis  $M(H)$  krivulja na visokim temperaturama potrebno je uključiti odgovarajuću raspodjelu magnetskih momenata čestica tako da izraz za ukupnu magnetizaciju postaje:

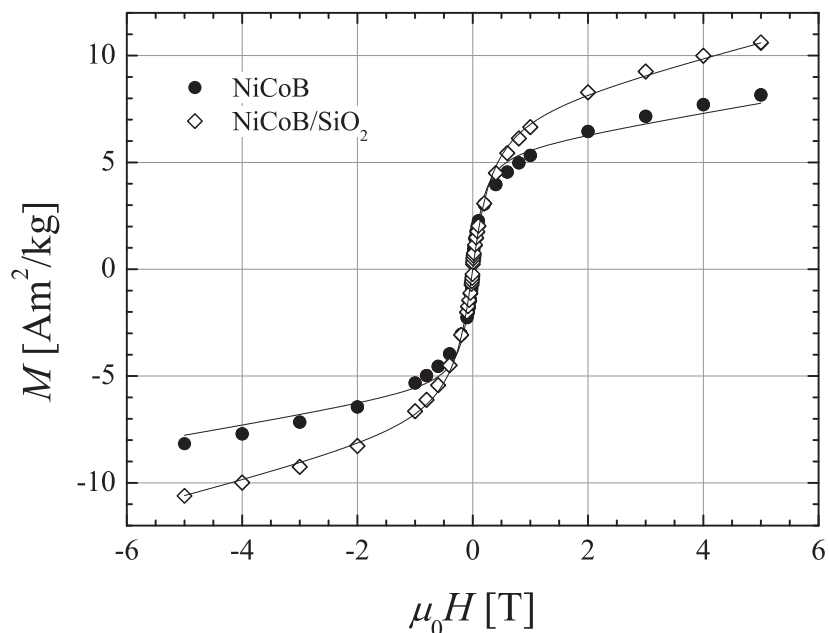
$$M = N \int_0^{\infty} \mu \left( \coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right) f(\mu) d\mu, \quad (7.5)$$

gdje je  $\mu$  magnetski moment čestice, a  $f(\mu)$  funkcija raspodjele magnetskog momenta. Za funkciju  $f(\mu)$  u literaturi se često uzima log-normalna funkcija raspodjele [44, 124]. Umjesto log-normalne funkcije raspodjele, mi smo koristili eksperimentalno određenu funkciju raspodjele koja vjerodostojnije opisuje raspodjelu magnetskih momenata čestica u uzorcima. Funkcija  $f(\mu)$  određena je iz mjerenja temperaturno ovisne magnetizacije u najmanjem primijenjenom polju 5 mT (primijenjeno magnetsko polje utječe na visine barijera, ali za dovoljno mala polja taj utjecaj nije značajan). Nadalje, raspodjela energijskih barijera odražava raspodjelu volumena, a time i raspodjelu magnetskih momenata čestica u uzorku te smo stoga koristili  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  podatke (slika 7.7) uz odgovarajuće skaliranje  $T$ -osi za funkciju raspodjele magnetskih momenata  $f(\mu)$ . U model je potrebno uključiti i određeni paramagnetski doprinos mjerenoj magnetizaciji koji potječe od paramagnetskih nečistoća kao što su rezidualni reaktanti i/ili atomi na površini samih čestica i vrlo sitnih čestica s  $T_{max} \leq 5 \text{ K}$ . Paramagnetski doprinos je proporcionalan primijenjenom polju te može biti značajan za velike vrijednosti polja. Uzimajući sve navedeno u obzir konačan izraz, koji smo

koristili za prilagodbu mjerenih podataka, je:

$$M = \chi B + M_s \frac{\int_0^{\infty} \mu \left( \coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right) f(\mu) d\mu}{\int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu}. \quad (7.6)$$

Parametri prilagodbe su  $M_s$  i parametar  $q$  koji se koristi za skaliranje temperaturne osi funkcije raspodjele  $f(T)$  u potreban prijelaz u ovisnost o magnetskom momentu  $f(\mu)$ . Vrijednost parametra  $\chi$  procijenili smo iz nagiba  $M(H)$  krivulja na 300 K na visokim poljima i on predstavlja najveći mogući paramagnetski doprinos mjerenoj magnetizaciji. Eksperimentalni podatci i krivulje prilagodbe za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice prikazane su na slici 7.9. Može se uočiti relativno dobro slaganje između eksperimentalnih točaka i prilagodbe. Vrijednosti ključnih parametara te srednje vrijednosti magnetskog momenta čestica i relativne širine raspodjele magnetskog momenta neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica dani su u tablici 7.2. Neoklopljene NiCoB čestice imaju veću srednju vrijednost magnetskog momenta u usporedbi s neoklopljenim česticama, što je u skladu sa prethodno opisanim rezultatima koji upućuju da je i prosječna veličina neoklopljenih NiCoB čestica veća. Veća relativna širina raspodjele magnetskih momenata oklopljenih čestica slaže se s prethodno iznesenom tvrdnjom da se u uzorku oklopljenih NiCoB čestica nalazi veći udio većih čestica, nego u uzorku neoklopljenih čestica. Pored toga relativne širine raspodjela magnetskih momenata neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica u skladu su s pripadnim relativnim širinama raspodjele po veličinama (tablica 6.2). Bez obzira na aproksimacije uključene u model, rezultati su u slaganju s očekivanjima i pokazuju da se reverzibilne  $M(H)$  krivulje superparamagnetskih čestica mogu opisati zbrojem Langevinovih funkcija koje se uzimaju s težinskim faktorom koji je određen funkcijom raspodjele.



**Slika 7.9:** Ovisnost magnetizacije o primijenjenom polju na  $T = 300$  K za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice; simboli su eksperimentalni podatci, a krivulje grafovi funkcije prilagodbe (7.6).

**Tablica 7.2:** Parametri  $M_s$  i  $\chi$  te srednja vrijednost magnetskog momenta  $\langle \mu \rangle$  i relativna širina raspodjele za neoklopljene i oklopljene NiCoB čestice.

uzorak	$M_s$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$\chi$ [Am <sup>2</sup> /kgT]	$\langle \mu \rangle$	rel. širina raspodjele
neoklopljene NiCoB	5.6	0.4509	$4740\mu_B$	48%
oklopljene NiCoB	7.5	0.6765	$2320\mu_B$	66%

#### 7.2.4 Utjecaj toplinske obrade na NiCoB čestice

S obzirom da smo čestice koristili za dopiranje supravodiča MgB<sub>2</sub>, čija sinteza se odvija na visokim temperaturama ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ), bitno je ispitati termičku stabilnost samih čestica. Iz tablice 6.1 jasno se može vidjeti da je izlaganje pripremljenih neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica visokoj temperaturi ( $650^\circ\text{C}$ ) rezultiralo kristalizacijom različitih faza i njihovom oksidacijom. U skladu s tim, magnetska



svojstva čestica nakon toplinske obrade uvelike su različita od svojstava pripremljenih čestica. Pojedine faze prisutne u uzorcima čestica nakon toplinske obrade imaju različita magnetska svojstva: Ni je feromagnet, a NiO i CoO su antiferomagneti ( $T_N(\text{NiO}) = 525 \text{ K}$ ,  $T_N(\text{CoO}) = 291 \text{ K}$ ) na svim temperaturama, na kojima smo ispitivali naše uzorke [125], dok  $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$  i  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  imaju prijelaz u antiferomagnetsko stanje na temperaturama 49 K, odnosno 30 K [126].

Ovisnost magnetizacije neoklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade o temperaturi za različita primijenjena polja i o magnetskom polju na različitim temperaturama (slike 7.2 i 7.4) ukazuju na prisustvo niklenih čestica. Iznos magnetizacije u visokom polju konzistentan je s težinskim udjelom niklenih čestica u uzorku (tablica 6.1). Oklopljene NiCoB čestice nakon toplinske obrade pokazuju sasvim drugačije ponašanje magnetizacije u ovisnosti o temperaturi u odnosu na neoklopljene čestice. ZFC i FC krivulje imaju izražen maksimum (slika 7.2(b)) koje se za sva primijenjena polja javlja na istoj temperaturi koji se može povezati s antiferomagnetskim prijelazom  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  [126].  $M(H)$  krivulje oklopljenih čestica nakon toplinske obrade također ukazuju na prisustvo različitih komponenti u uzorku: antiferomagnetske NiO i/ili CoO i  $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$  i/ili  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . Na temperaturama većima od 40 K  $M(H)$  (iznad temperature prijelaza u antiferomagnetsko stanje većinske faze u uzorku) krivulje su linearne u rasponu primijenjenih magnetskih polja, a njihov nagib je manji u odnosu na niže temperature.

Izlaganje neoklopljenih i oklopljenih čestica visokim temperaturama je, prema očekivanjima, uzrokovalo kristalizaciju različitih faza. Iako je toplinska obrada provedena u inertnoj atmosferi argona, očito da prisustvo kisika nije potpuno eliminirano te je došlo do oksidacije uzoraka. Sastav uzoraka neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade bitno je različit najvjerojatnije zbog utjecaja  $\text{SiO}_2$  oklopa (može se uočiti da se u uzorku oklopljenih NiCoB čestica nakon toplinske obrade ne nalaze Ni niti  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Prema tome, proizlazi da je oklapanjem amorfnih čestica i postupcima kao što je izlaganje visokim temperaturama moguće proizvesti spojeve željenog sastava. No, za usavršavanje postupka proizvodnje čestica

željenog sastava potrebno je provesti detaljnija istraživanja da bi se stekla potpuna kontrola nad parametrima sinteze. Također, uzimajući u obzir samo ovdje prikazane rezultate nije moguće predvidjeti rezultate sinteze magnezij diborida dopiranog istim nanočesticama, s obzirom da se prilikom sinteze koristi vrlo mala količina čestica koje su pomiješane s prahovima magnezija i bora što vjerojatno sprječava oksidaciju čestica.

### 7.2.5 Magnetski parametri Ni/C čestica

Razdvajanje ZFC i FC krivulja magnetizacije Ni/C čestica (slika 7.5(a)) posljedica je ukočivanja magnetskog momenta superparamagnetskih čestica na niskim temperaturama. Temperatura ukočivanja (definirana kao temperatura na kojoj se ZFC i FC krivulje magnetizacije spajaju) određena je za mjerenja u malom primijenjenom polju 10 mT i iznosi oko 300 K.

$M(H)$  krivulje Ni/C česticama izmjerene na različitim temperaturama u skladu su s feromagnetskom prirodom promatranih čestica. Iz izmjerene magnetizacije zasićenja na niskoj temperaturi ( $M(5\text{ K}) = 42.5\text{ Am}^2/\text{kg}$ ) usporedbom sa magnetizacijom zasićenja masivnog nikla ( $M_s = 58.6\text{ Am}^2/\text{kg}$ ) i korištenjem poznate prosječne veličine cijele čestice  $d = 20\text{ nm}$  izračunata je srednja veličina magnetske jezgre i debljina sloja ugljika. Dobiveno je da je udio nikla u masi čestice 72.5%, što odgovara čestici promjera  $\sim 15\text{ nm}$ . Preostalih 27.5% mase čestice je ugljik, koji čini sloj na površini Ni čestice debljine 2.6 nm.

Superparamagnetsko ponašanje Ni/C čestica na sobnoj temperaturi, relativno velika magnetizacija zasićenja i relativno malo koercitivno polje (koercitivno polje sa  $\mu_0 H_c = 33\text{ mT}$  na 5 K smanji se na 5 mT na sobnoj temperaturi) pogodni su za magnetsko zapinjanje vrtloga u MgB<sub>2</sub> [127].



# Poglavlje 8

## Supravodljive žice

Magnetske nanočestice opisane u prethodnom poglavlju (NiCoB, neoklopljene i oklopljene u SiO<sub>2</sub> omotač i čestice Ni oklopljene ugljikom) korištene su za dopiranje supravodiča MgB<sub>2</sub> te su pripravljene nedopirane i dopirane žice MgB<sub>2</sub>/Fe s različitim udjelima nanočestica. Žice su sinterirane na temperaturama 650°C i 750°C, no s obzirom da nije uočen utjecaj temperature sinteriranja na svojstva MgB<sub>2</sub> žica, prikazat ćemo rezultate dobivene na žicama sinteriranim na 650°C. Provedena je detaljna karakterizacija elektromagnetskih svojstava nedopirane i dopiranih MgB<sub>2</sub> žica koja uključuje mjerenje magnetizacije uzoraka supravodiča MgB<sub>2</sub> u ovisnosti o temperaturi i mjerenje magnetske histereze  $M(H)$  na odabranim temperaturama te mjerenje otpora  $R(T, B)$  u ovisnosti o temperaturi i primijenjenom magnetskom polju i  $V(I)$  krivulja na odabranim temperaturama. Gustoća kritične struje MgB<sub>2</sub> uzoraka određena je i iz direktnih (transportnih) mjerenja i iz mjerenja  $M(H)$  krivulja primjenom Beanovog modela što omogućuje pouzdanu interpretaciju rezultata. Za razliku od našeg ranijeg istraživanja svojstava supravodiča MgB<sub>2</sub> dopiranog magnetskim Fe<sub>2</sub>B i FeCoB česticama, koje su imale negativan utjecaj na ireverzibilna polja  $B_{irr}(T)$  i gustoću kritične struje  $J_c(B)$  supravodiča MgB<sub>2</sub> [103], NiCoB i osobito Ni/C čestice pokazuju se prikladnim materijalom za dopiranje MgB<sub>2</sub> u svrhu poboljšanja zapinjanja magnetskih vrtloga i gustoće kritične struje [128].

## 8.1 Rezultati mjerenja

### 8.1.1 Magnetska svojstva $\text{MgB}_2$ uzoraka

Magnetska karakterizacija nedopiranog i dopiranih  $\text{MgB}_2$  supravodiča uključuje mjerenje magnetizacije u ovisnosti o temperaturi u malom primijenjenom polju (iz čega se određuje temperatura prijelaza u supravodljivo stanje,  $T_c$ ) i mjerenje magnetizacije u ovisnosti o primijenjenom polju na različitim temperaturama ispod prijelaza u supravodljivo stanje. Iz petlji magnetske histereze pomoću Beanovog modela posredno se određuje ovisnost gustoće kritične struje o primijenjenom polju  $J_{cm}(B)$ .

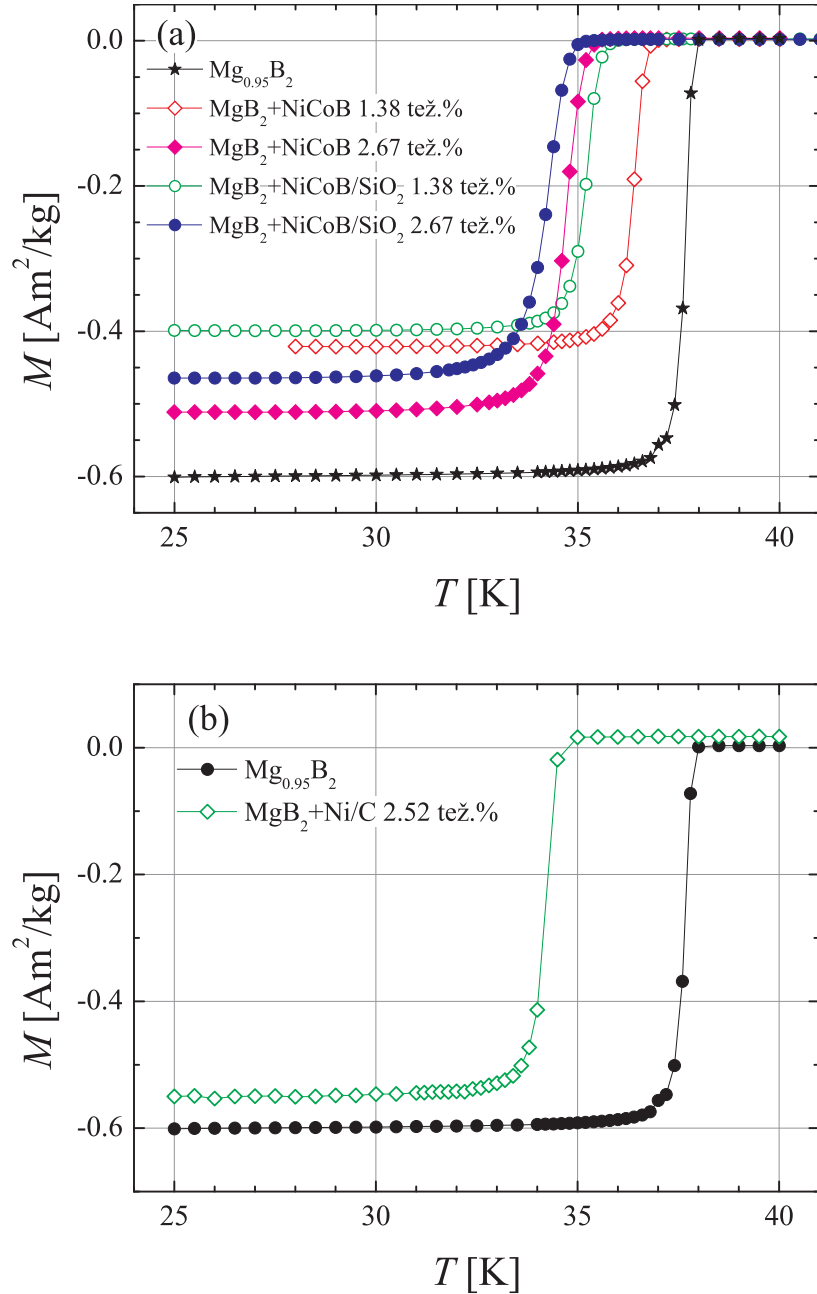
Na slici 8.1 prikazane su temperaturne ovisnosti magnetizacije nedopiranog i dopiranih  $\text{MgB}_2$  supravodiča mjerene u malom primijenjenom polju (1 mT). Magnetsko polje primijenjeno je nakon hlađenja uzorka u odsustvu polja te je zatim mjerena magnetizacija prilikom grijanja uzorka. Na niskim temperaturama uzorci se nalaze u dijamagnetskom stanju, a povećanjem temperature opaža se prijelaz u normalno stanje u kojem magnetizacija ima malu pozitivnu vrijednost. Dijamagnetski prijelaz je relativno oštar, širina prijelaza za sve uzorke je  $\approx 1$  K, što upućuje na relativno dobru homogenost uzoraka.

Krivulje magnetske histereze  $M(H)$  nedopiranog i dopiranih  $\text{MgB}_2$  supravodiča prikazane su na slici 8.2. Vertikalna širina petlje histereze  $\Delta M$  na danom polju i temperaturi je prema Beanovom modelu [59] proporcionalna gustoći kritične struje supravodiča. Iz ovih mjerenja izračunali smo magnetsku gustoću kritične struje  $J_{cm}$  pomoću formule:

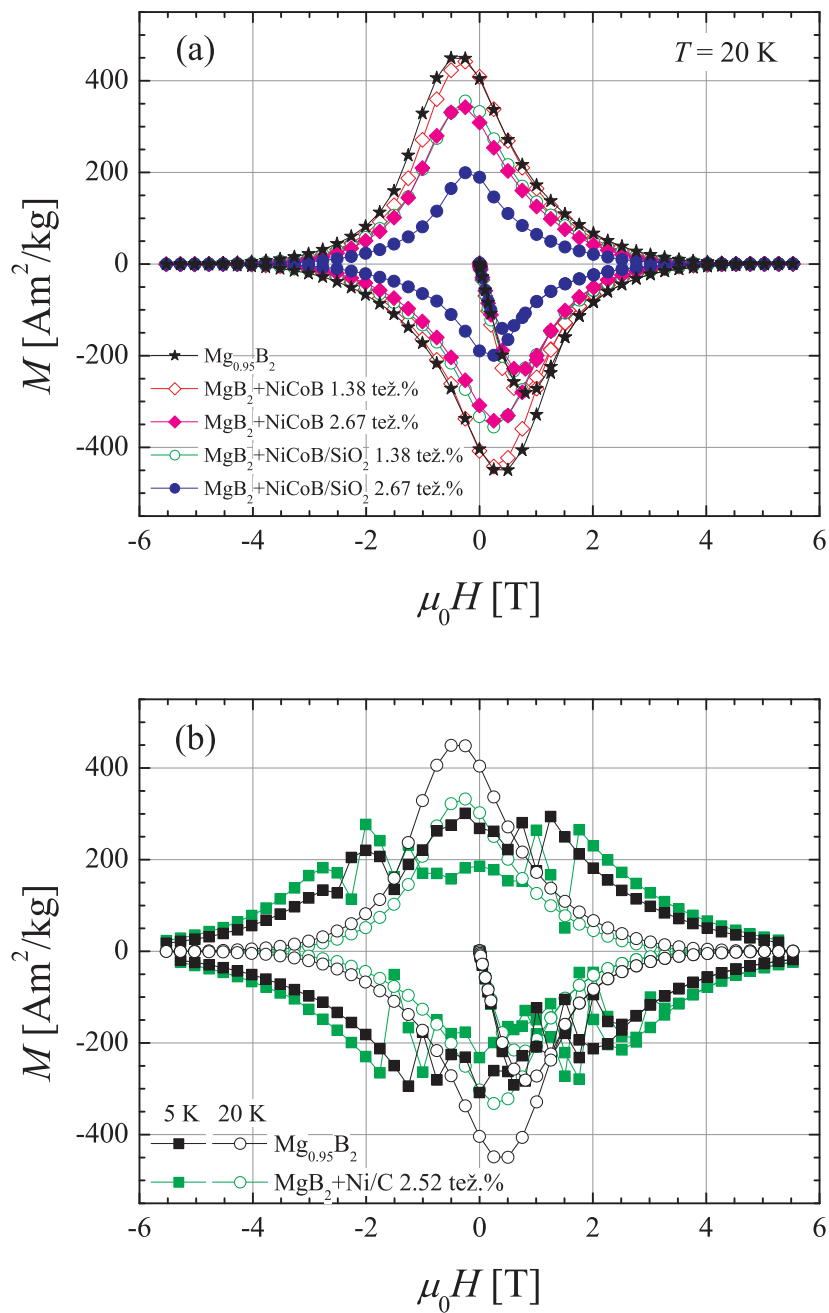
$$J_{cm} = \frac{20\Delta M}{a^2 - \frac{a}{3b}}, \quad (8.1)$$

gdje su  $a$  i  $b$  dimenzije poprečnog presjeka uzorka ( $a < b$ ). S obzirom da gustoća kritične struje izračunata iz magnetskih mjerenja ovisi o veličini i obliku uzorka te stoga ne predstavlja točnu vrijednost gustoće kritične struje niti po iznosu niti po ovisnosti o magnetskom polju [110], ove ćemo vrijednosti koristiti za relativnu us-

poredbu nedopiranog i dopiranih uzoraka, a za kvantitativnu analizu koristit ćemo vrijednosti  $J_c$  određene iz transportnih mjerenja.



**Slika 8.1:** Ovisnost magnetizacije  $M$  o temperaturi  $T$  u magnetskom polju 1 mT nedopiranog  $\text{MgB}_2$  uzorka i  $\text{MgB}_2$  uzorka dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama.



**Slika 8.2:** Ovisnost magnetizacije  $M$  o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  na odabranim temperaturama nedopiranog  $\text{MgB}_2$  uzorka i  $\text{MgB}_2$  uzorka dopiranih (a)  $\text{NiCoB}$  česticama i (b)  $\text{Ni/C}$  česticama.

### 8.1.2 Transportna svojstva $\text{MgB}_2$ uzoraka

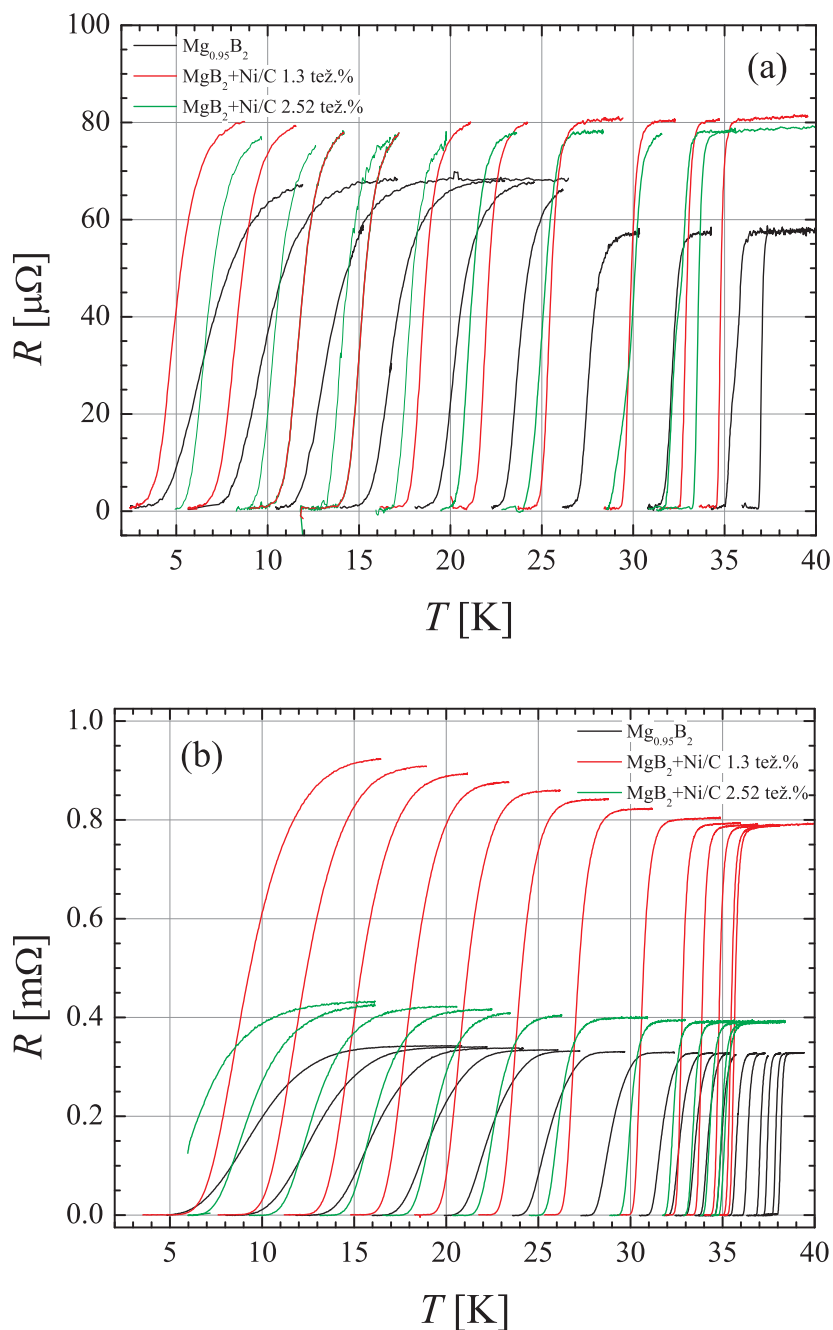
Mjerenje transportnih svojstava  $\text{MgB}_2$  supravodiča uključuje mjerenje otpora žica s  $\text{MgB}_2$  jezgrom u omotaču od željeza i supravodljivih jezgri ovih žica u ovisnosti o temperaturi i magnetskom polju te mjerenje  $V(I)$  krivulja na određenim temperaturama i magnetskim poljima iz kojih se određuje transportna gustoća kritične struje.

Otpor nedopirane i dopiranih  $\text{MgB}_2$  žica u omotaču od željeza te supravodljivih jezgri ovih žica mjeren je u temperaturnom području 1.5 – 300 K i u određenim primijenjenim magnetskim poljima u rasponu od 0 do 16 T. Izmjereni magnetootpori  $\text{MgB}_2$  žica i  $\text{MgB}_2$  jezgri (nedopirane i dopirane Ni/C česticama) prikazani su na slici 8.3. Magnetootpori  $\text{MgB}_2$  žica i  $\text{MgB}_2$  jezgri dopiranih NiCoB i NiCoB/ $\text{SiO}_2$  česticama nisu prikazani s obzirom da pokazuju jednako kvalitativno ponašanje s temperaturom i primijenjenim poljem kao i uzorci dopirani Ni/C česticama. Kao što se može vidjeti na slikama 8.3 otporni prijelaz iz normalnog u supravodljivo stanje svih  $\text{MgB}_2$  uzoraka u odsustvu magnetskog polja je vrlo oštar (širina prijelaza je  $\leq 0.5$  K). Povećanjem primijenjenog magnetskog polja prijelaz se širi i pomiče prema nižim temperaturama.

Prilikom mjerenja magnetootpora uzoraka, u kojima se supravodljiva  $\text{MgB}_2$  jezgra nalazi unutar omotača od željeza, zapravo se mjeri otpor paralelnog spoja dva otpornika:  $\text{MgB}_2$  supravodiča i željeza. Na temperaturama iznad prijelaza otpornost željeza je mnogo manja od otpornosti  $\text{MgB}_2$  u normalnom stanju pa je izmjeren otpor  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  uglavnom određen otporom željeza. Kako se temperatura smanjuje,  $\text{MgB}_2$  prelazi u supravodljivo stanje i njegov se otpor smanjuje te izmjeren otpor postaje određen otporom supravodljive jezgre. Prema tome, samo donji dio krivulje otpornog prijelaza  $\text{MgB}_2$  žica može se koristiti za određivanje svojstava  $\text{MgB}_2$ . Mjerenje magnetootpora  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žica prikladno je za određivanje linija ireverzibilnosti s obzirom da se pritom koristi donji dio otpornog prijelaza. S druge strane, za određivanje gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}$  potrebno je mjeriti magnetootpore supravodljivih  $\text{MgB}_2$  jezgri (slika 8.3(b)). Na slici 8.3 može se uočiti da uzorci imaju različite vrijednosti otpora u normalnom stanju neposredno prije prijelaza u supravodljivo stanje. Ove

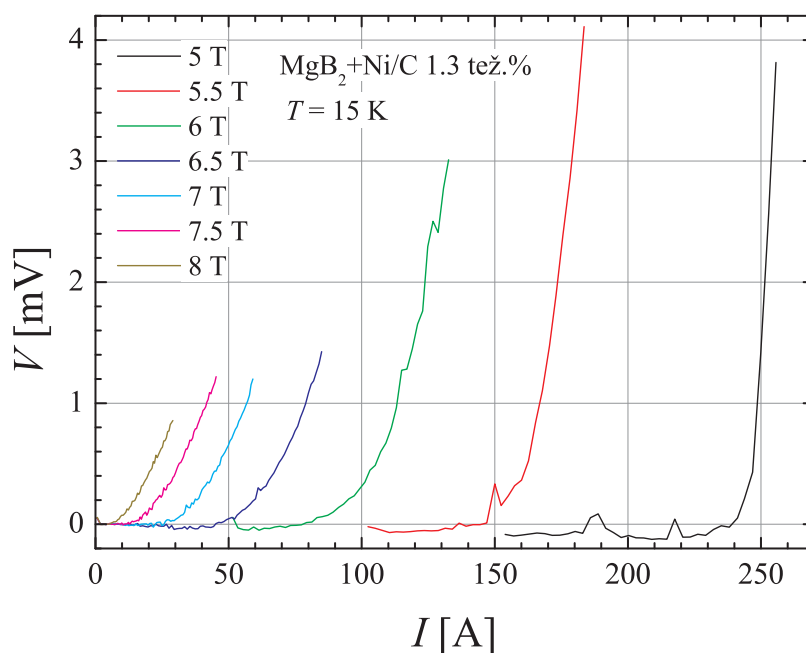


razlike posljedica su različite udaljenosti kontakata između kojih je mjereno napon na pojedinom uzorku.



**Slika 8.3:** Ovisnost magnetootpora o temperaturi  $R(T, B)$  (a)  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žica i (b)  $\text{MgB}_2$  jezgri. Primijenjena magnetska polja redom su jednaka (s desna na lijevo): 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 T (magnetootpori  $\text{MgB}_2$  jezgri mjereni su i u poljima 0.1, 0.3 i 0.6 T).

Na slici 8.4 prikazane su tipične  $V(I)$  krivulje izmjerene na  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žici dopiranoj s 1.3 tež.% Ni/C čestica na temperaturi 15 K za različite vrijednosti primijenjenog magnetskog polja. Iz izmjerenih krivulja kritična struja je određena kao ona struja za koju se uočava nagli porast napona na uzorku.



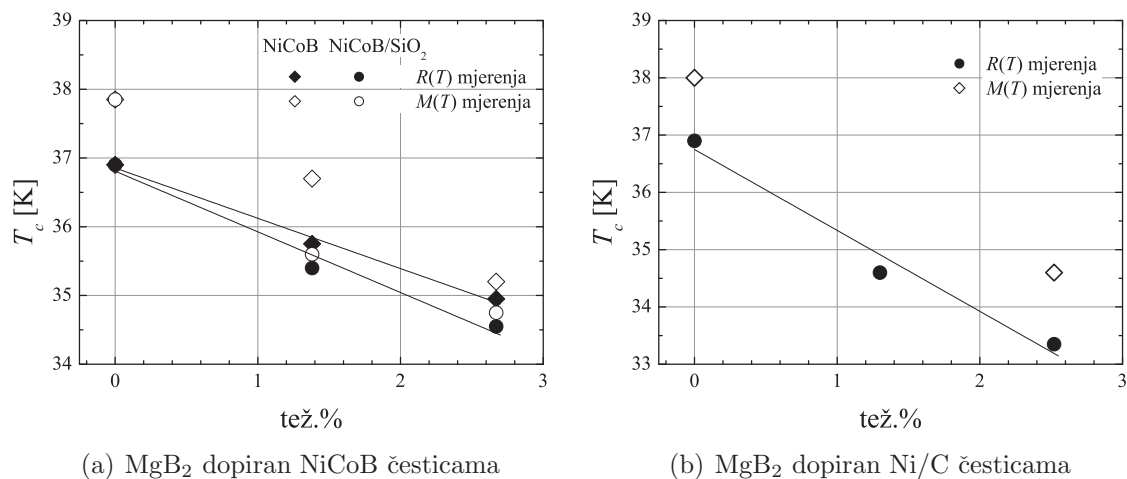
**Slika 8.4:** Izmjerene  $V(I)$  krivulje  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  žice dopirane s 1.3 tež.% Ni/C čestica na temperaturi 15 K.

## 8.2 Analiza rezultata mjerenja

### 8.2.1 Osnovni parametri $\text{MgB}_2$ supravodiča

Temperatura prijelaza u supravodljivo stanje  $T_c$  određena je iz temperaturne ovisnosti magnetizacije  $\text{MgB}_2$  jezgri u primijenjenom polju 1 mT i iz temperaturne ovisnosti otpora  $\text{MgB}_2$  žica u odsustvu primijenjenog magnetskog polja. Iz mjerenja, koja su prikazana na slici 8.1,  $T_c$  je određena kao temperatura na kojoj ekstrapoliran linearan dio magnetizacije u sredini prijelaza siječe temperaturnu os. U otpornim prijelazima (slika 8.3)  $T_c$  je definirana kao temperatura na kojoj otpor  $\text{MgB}_2$  žice

iščezava. Ovisnost temperature prijelaza o pojedinom dopandu i udjelu dopiranja određena iz magnetskih i transpornih mjerenja prikazana je na slici 8.5.



**Slika 8.5:** Temperatura prijelaza u supravodljivo stanje  $T_c$  u ovisnosti o udjelu dopiranja za MgB<sub>2</sub> uzorke dopirane NiCoB i Ni/C česticama određena iz transportnih i magnetskih mjerenja.

Temperatura prijelaza smanjuje se s udjelom dopiranja. Linearnom prilagodbom  $T_c$  podataka određenih iz  $R(T, B = 0)$  mjerenja u ovisnosti o udjelu dopiranja dobiva se da se temperatura prijelaza smanjuje za 0.73 K, 0.88 K i 1.4 K po težinskom udjelu dodanih nanočestica redom za neoklopljene NiCoB, oklopljene NiCoB i Ni/C čestice. Slične vrijednosti smanjivanja  $T_c$ -a s udjelom dodanih magnetskih nanočestica dobivene su i za druge vrste magnetskih nanočestica. Primjerice,  $T_c$  MgB<sub>2</sub> žica dopiranih Fe<sub>2</sub>B i Fe<sub>2</sub>B oklopljenim sa SiO<sub>2</sub> smanjuje se za 0.72 K i 0.45 K po težinskom udjelu, respektivno [103]. Smanjenje  $T_c$  s udjelom magnetskih čestica je relativno veliko. Za usporedbu,  $T_c$  MgB<sub>2</sub> dopiranog SiC česticama smanjuje se za oko 0.2 K/tež.% [129, 130].

Na elektromagnetska svojstva MgB<sub>2</sub> žica (posebno na otpornost i gustoću kritične struje) bitno utječe veličina zrna MgB<sub>2</sub>, gustoća pripremljenih uzoraka te njihov fazni sastav. Gustoća svih uzoraka približno je jednaka i iznosi  $\approx 1.5 \text{ g/cm}^3$ , što je nešto više od 50% teorijske vrijednosti gustoće MgB<sub>2</sub> i uobičajeno za uzorke pripremljene

*in-situ* metodom praha u cijevi.

Otpornost uzoraka na temperaturi neposredno prije prijelaza (40 K) izračunata je iz izmjerenog otpora  $\text{MgB}_2$  jezgri i dimenzija uzoraka. Rezultati su prikazani u tablici 8.1. Važno je napomenuti da su  $\text{MgB}_2$  jezgre izvađene iz željeznog omotača relativno nepravilnog oblika pa je nepouzdanost u određivanju površine poprečnog presjeka, ali i razmaka naponskih kontakata relativno velika, zbog čega i pogreška u izračunatim vrijednostima otpornosti može iznositi i 10% danih vrijednosti. U tablici 8.1 također se nalaze i vrijednosti aktivne površine poprečnog presjeka,  $A_F$ , koja se računa po formuli:

$$A_F = \frac{\Delta\rho_{ideal}}{\rho(300\text{ K}) - \rho(40\text{ K})}, \quad (8.2)$$

gdje je  $\rho_{ideal} = 7.3\ \mu\Omega\text{cm}$  promjena u otpornosti između 300 K i 40 K potpuno povezanog  $\text{MgB}_2$  uzorka [131].

Nedopirani uzorak ima relativno malu otpornost ( $15.6\ \mu\Omega\text{cm}$ ), što je u skladu s relativno velikim  $\text{MgB}_2$  zrnima pa je i povezanost ovog uzorka relativno dobra ( $A_F = 0.27$ ). Prisustvo magnezija, koji je dobar vodič, moglo bi dodatno utjecati na smanjenje otpornosti  $\text{MgB}_2$  uzoraka, no količina nereagiranog Mg u našim uzorcima je premala i ne utječe znatno na otpornost uzoraka. Kao što se može vidjeti u tablici 8.1, otpornost uzoraka se povećava, a prema tome se povezanost smanjuje s povećanjem udjela dopiranja magnetskim nanočesticama i to za sve vrste nanočestica (uz iznimku  $\text{MgB}_2$  uzoraka, koji su dopirani neoklopljenim NiCoB česticama, kod kojih uzorak s većim udjelom nanočestica ima manju otpornost i veću povezanost, no ipak su rezultati lošiji u odnosu na nedopirani uzorak). Prisustvo magnetskih nanočestica u  $\text{MgB}_2$ , kao i njihova vjerojatna reakcija s Mg i B, uzrokovalo je dodatno raspršenje elektrona čime se može objasniti veća otpornost i manja povezanost dopiranih uzoraka [112, 132].

**Tablica 8.1:** Neki značajni parametri  $\text{MgB}_2$  uzoraka: temperatura prijelaza  $T_c(B = 0)$ , otpornost  $\rho$  na  $T = 40$  K, aktivna površina poprečnog presjeka  $A_F$  i kritična polja ( $B_{irr}$  i  $B_{c2}$ ) na  $T = 4.2$  K.

uzorak	$T_c$ [K]	$\rho(40 \text{ K})$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$A_F$	$B_{irr}(4.2 \text{ K})$ [T]	$B_{c2}(4.2 \text{ K})$ [T]
$\text{Mg}_{0.95}\text{B}_2$	36.9	15.6	0.27	16.3	22.3
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ , 1.38 tež. %	35.75	37.2	0.17	15.1	20.1
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ , 2.67 tež. %	34.95	23.5	0.244	13.9	18.3
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}/\text{SiO}_2$ , 1.38 tež. %	35.4	34.4	0.225	14.8	19.5
$\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}/\text{SiO}_2$ , 2.67 tež. %	34.55	79.5	0.16	15.0	19.7
$\text{MgB}_2 + \text{Ni}/\text{C}$ , 1.3 tež. %	34.6	27.7	0.225	15.9	22.2
$\text{MgB}_2 + \text{Ni}/\text{C}$ , 2.52 tež. %	33.35	34.5	0.212	14.9	19.3

## 8.2.2 Linije ireverzibilnosti i gornje kritično polje

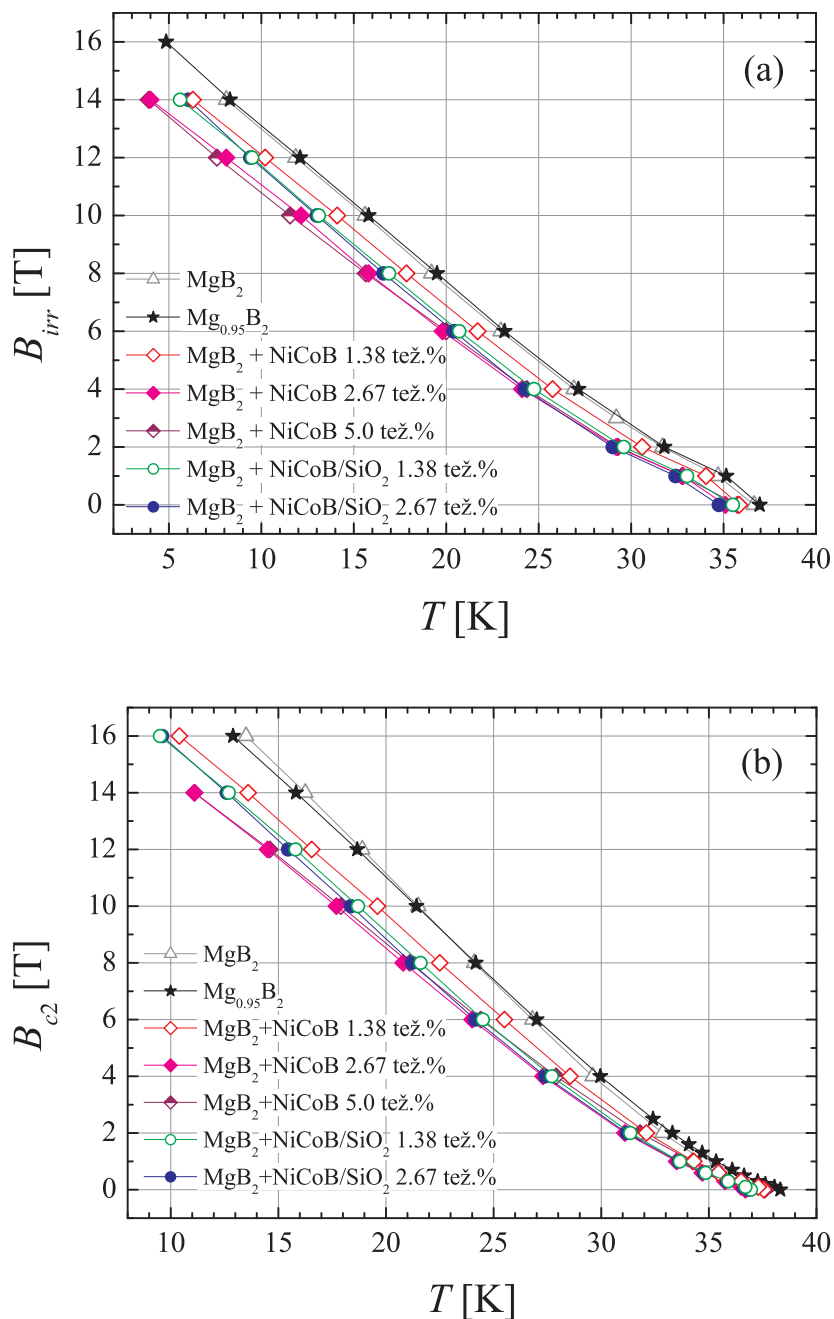
Pojam linija ireverzibilnosti uvodi se u opisu  $(B, T)$  faznog dijagrama visokotemperaturnih supravodiča II vrste. Kao što je opisano u Poglavlju 2, kod supravodiča II vrste ispod  $B_{c1}(T)$  supravodič se nalazi u Meissnerovom stanju, između  $B_{c1}(T)$  i  $B_{c2}(T)$  magnetsko polje prodire u supravodič u obliku magnetskih vrtloga, a iznad  $B_{c2}(T)$  supravodič je u normalnom stanju. Unutar područja, u kojem u supravodiču postoje magnetski vrtlozi, možemo razlikovati dva područja: područje u kojem su magnetski vrtlozi na određeni način zapeti (krutina vrtloga, engl. *flux solid phase*) i područje u kojem se magnetski vrtlozi mogu gibati uz pojavu disipacije (tekućina vrtloga, engl. *flux liquid phase*). Ova dva područja odvojena su linijom ireverzibilnosti  $B_{irr}(T)$  [133]. Linije ireverzibilnosti mogu se definirati i eksperimentalno izmjeriti na više načina [134, 135]. Jedan od načina je mjerenje temperature ovisnosti magnetizacije supravodiča u stalnom primijenjenom polju nakon hlađenja u odsustvu polja

(ZFC) i nakon hlađenja u polju (FC). Iznad  $T_{irr}$  ZFC i FC krivulje magnetizacije se preklapaju, a ispod  $T_{irr}$  ZFC krivulja magnetizacije ima negativnije vrijednosti od FC krivulje. Drugi način određivanja linije ireverzibilnosti je mjerenjem  $M(H)$  krivulja na stalnoj temperaturi pri čemu se određuje temperatura  $T_{irr}$  i polje  $B_{irr}$  za koje se petlja histereze zatvara. Nadalje, liniju ireverzibilnosti može se odrediti i mjerenjem trećeg harmonika u ac susceptibilnosti. Pored magnetskih mjerenja, za određivanje linija ireverzibilnosti koriste se i mjerenja otpora supravodiča, a polje ireverzibilnosti definira se kao polje za koje na danoj temperaturi gustoća kritične struje teži u nulu. Različiti postupci i uređaji, koji se koriste za određivanje  $B_{irr}$ , odnosno  $T_{irr}$ , imaju različite razlučivosti pa se i dobiveni rezultati mogu malo razlikovati (razlike su manje što je prijelaz u disipativno stanje oštiji).

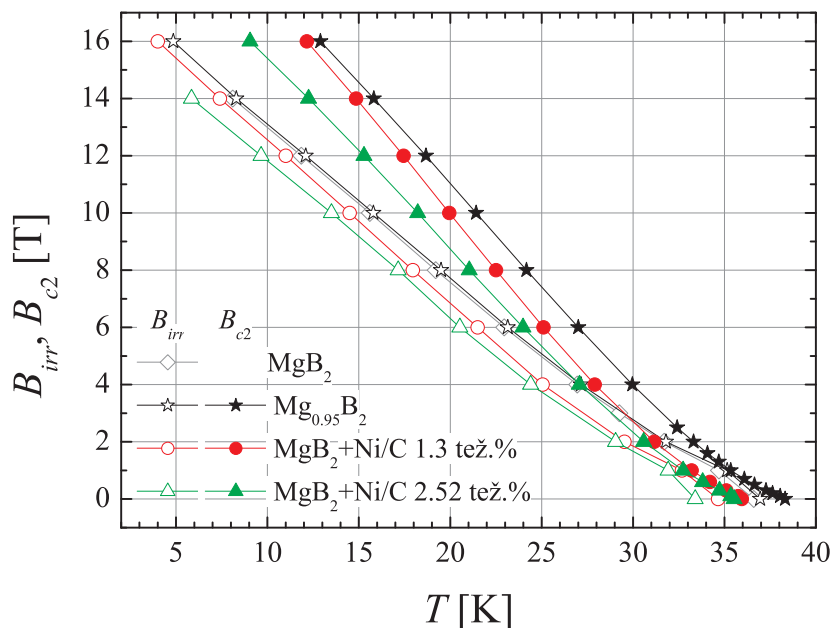
U našem istraživanju koristit ćemo mjerenja magnetootpora  $MgB_2/Fe$  žica za određivanje linija ireverzibilnosti  $B_{irr}(T)$ . Kriterij za određivanje ireverzibilnog polja je da otpor  $MgB_2$  žice iznosi 10% otpora žice na temperaturi neposredno prije početka prijelaza u supravodljivo stanje ( $R(T_{irr}, B_{irr}) = 0.1R_n$ , gdje je  $R_n$  otpor uzorka u normalnom stanju neposredno prije prijelaza). S obzirom da je otpor supravodljive jezgre  $MgB_2/Fe$  žice iznad prijelaza zbog željeznog omotača veći od izmjerenog otpora žice, ovaj kriterij odgovara zapravo kriteriju da otpor supravodiča na  $(T_{irr}, B_{irr})$  iznosi svega nekoliko postotaka njegovog otpora u normalnom stanju neposredno prije početka prijelaza.

Temperaturna ovisnost gornjeg kritičnog polja određena je iz mjerenja magnetootpora  $MgB_2$  jezgri prema kriteriju da otpor  $MgB_2$  jezgre iznosi 90% otpora jezgre neposredno prije početka prijelaza u supravodljivo stanje ( $R(T_{c2}, B_{c2}) = 0.9R_n$ ).

Linije ireverzibilnosti  $B_{irr}(T)$  nedopiranih  $MgB_2$  uzoraka i uzoraka dopiranih neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama prikazane su na slici 8.6(a), a temperaturna ovisnost gornjeg kritičnog polja istih uzoraka prikazana je na slici 8.6(b). Temperaturna ovisnost ireverzibilnog polja  $B_{irr}(T)$  i gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}(T)$   $MgB_2$  uzoraka dopiranih Ni/C česticama prikazane su na slici 8.7.



**Slika 8.6:** Ovisnost (a) ireverzibilnog polja  $B_{irr}$  i (b) gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}$  o temperaturi  $T$  nedopiranih MgB<sub>2</sub> uzoraka i MgB<sub>2</sub> uzoraka dopiranih NiCoB česticama.



**Slika 8.7:** Ovisnost kritičnih polja ( $B_{irr}$  i  $B_{c2}$ ) o temperaturi  $T$  nedopiranih  $MgB_2$  uzoraka i  $MgB_2$  uzoraka dopiranih Ni/C česticama.

Pored nedopiranog uzorka  $Mg_{0.95}B_2$  na slikama su prikazani i rezultati za čisti  $MgB_2$  uzorak, koji je sintetiziran korištenjem amorfnog bora visoke čistoće te ima vrlo dobra elektromagnetska svojstva [103]. Kritična polja uzorka  $Mg_{0.95}B_2$  i čistog  $MgB_2$  se praktički preklapaju što pokazuje da je postupak sinteze korištenjem kristalnog bora, u kojem smo uzeli nestehiometrijski omjer polaznih komponenti, rezultirao čistim  $MgB_2$  uzorkom visoke kvalitete.

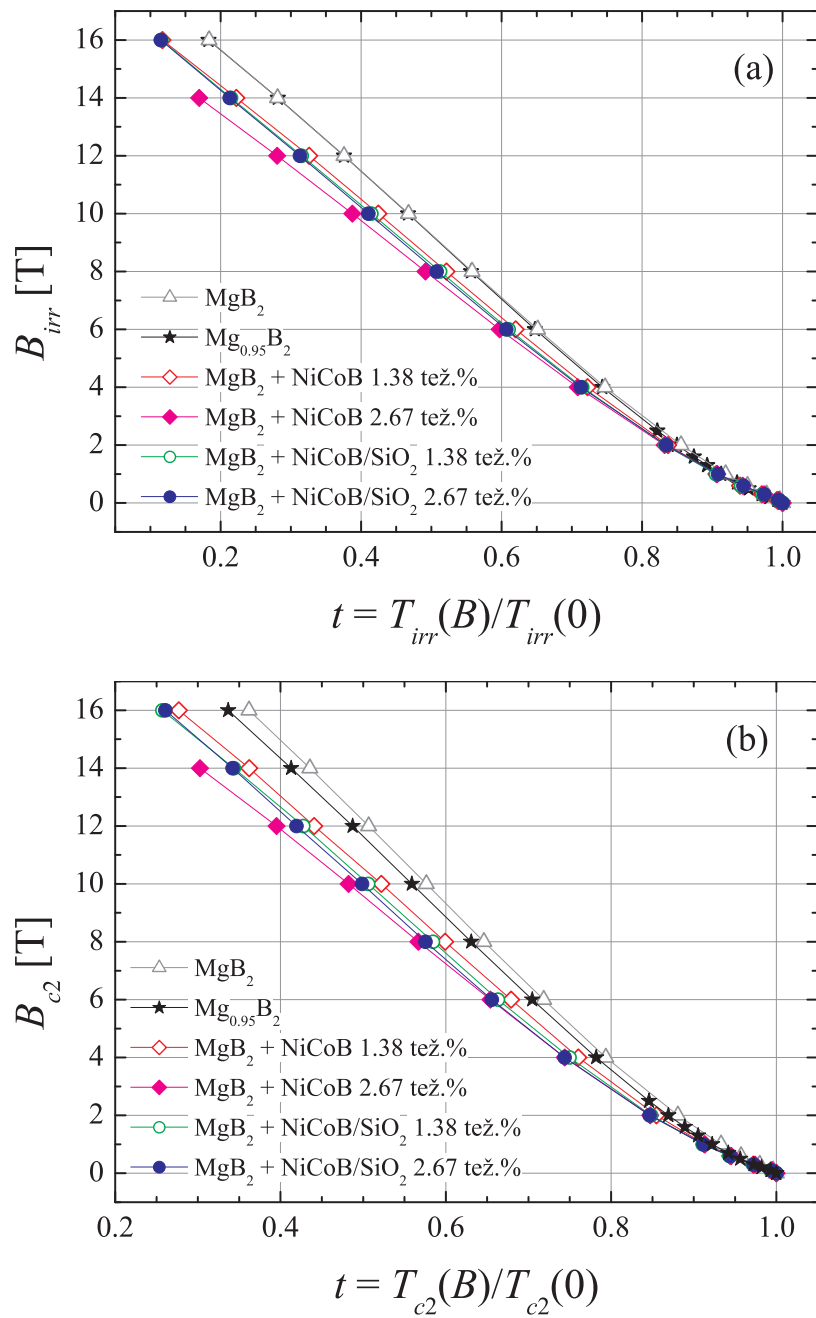
Prema očekivanjima, s obzirom na nižu temperaturu prijelaza, dopirani uzorci imaju manje vrijednosti ireverzibilnog polja u cijelom temperaturnom području (slike 8.6(a) i 8.7). Iako se dopiranjem  $B_{irr}$  smanjilo, brzina povećanja  $B_{irr}$  sa smanjenjem temperature ostala je približno jednaka u odnosu na nedopirani uzorak za sve vrste magnetskih čestica. Dopiranje magnetskim česticama na sličan način je utjecalo i na gornje kritično polje, koje je manje u odnosu na nedopirani uzorak u cijelom temperaturnom području, a brzina porasta  $B_{c2}$  sa smanjenjem temperature je također približno jednaka za nedopirani i sve dopirane uzorke. Također se može primijetiti da je smanjenje  $B_{c2}$  veće od smanjenja  $B_{irr}$  u odnosu na nedopirani uzorak za sve vrste



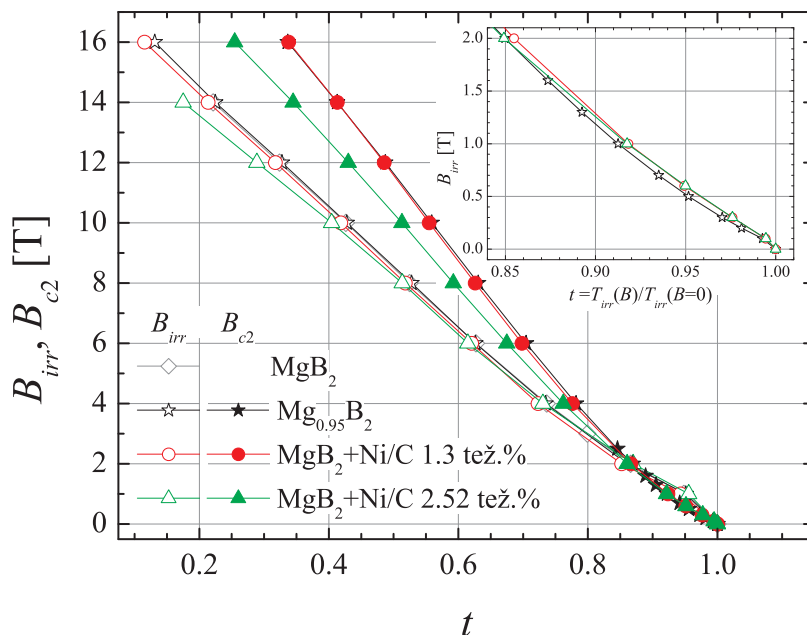
magnetskih čestica što ukazuje na smanjenje područja tekućine vrtloga u dopiranim uzorcima.

Usporedbom rezultata za dopiranje neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama uočava se da dopiranje neoklopljenim NiCoB česticama manje utječe na smanjenje kritičnih polja od dopiranja oklopljenim NiCoB česticama. Približno jednaka brzina porasta kritičnih polja sa smanjenjem temperature za sve vrste magnetskih čestica upućuje na jednake glavne mehanizme zapinjanja i njihovu jakost u svim uzorcima. Izostanak povećanja  $B_{c2}$  na niskim temperaturama kod uzoraka dopiranih Ni/C česticama u odnosu na nedopirani uzorak jasno pokazuje da nije došlo do zamjene bora ugljikom u kristalnoj strukturi  $MgB_2$ . Kod uzoraka  $MgB_2$  dopiranih ugljikom, kod kojih je utvrđena zamjena bora ugljikom, uočava se značajno povećanje  $B_{c2}$  na niskim temperaturama [113]. Osim toga, povećanje  $B_{c2}$   $MgB_2$  uzoraka dopiranih ugljikom veće je (oko 5 T/at.% na 4.2 K [136]) od povećanja  $B_{irr}$ , dok je u našim uzorcima dopiranim Ni/C česticama smanjenje  $B_{c2}$  veće od smanjenja  $B_{irr}$ .

Detaljniji uvid u mehanizme zapinjanja vrtloga i jakost zapinjanja može se dobiti razmatrajući kritična polja ( $B_{irr}$  i  $B_{c2}$ ) u ovisnosti o reduciranoj temperaturi, koja su prikazana na slici 8.8 za  $MgB_2$  dopiran NiCoB česticama i na slici 8.9 za  $MgB_2$  dopiran Ni/C česticama. Na ovaj način eliminiraju se utjecaji smanjenja temperature prijelaza u dopiranim uzorcima na smanjenje kritičnih polja  $B_{irr}(T)$  i  $B_{c2}(T)$  te je moguće uočiti razlike u mehanizmima zapinjanja magnetskih vrtloga u dopiranim uzorcima u odnosu na nedopirani [137].  $B_{irr}(t)$  podatci dobiveni su iz mjerenja magnetootpora  $MgB_2$  jezgri da bi se moglo ispitati i područje niskih polja na kojima željezni oklop zasjenjuje vanjsko magnetsko polje.



**Slika 8.8:** Ovisnost (a) ireverzibilnog polja  $B_{irr}$  i (b) gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}$  o reduciranoj temperaturi  $t = T(B)/T(0)$  nedopiranih  $MgB_2$  uzoraka i  $MgB_2$  uzoraka dopiranih NiCoB česticama.



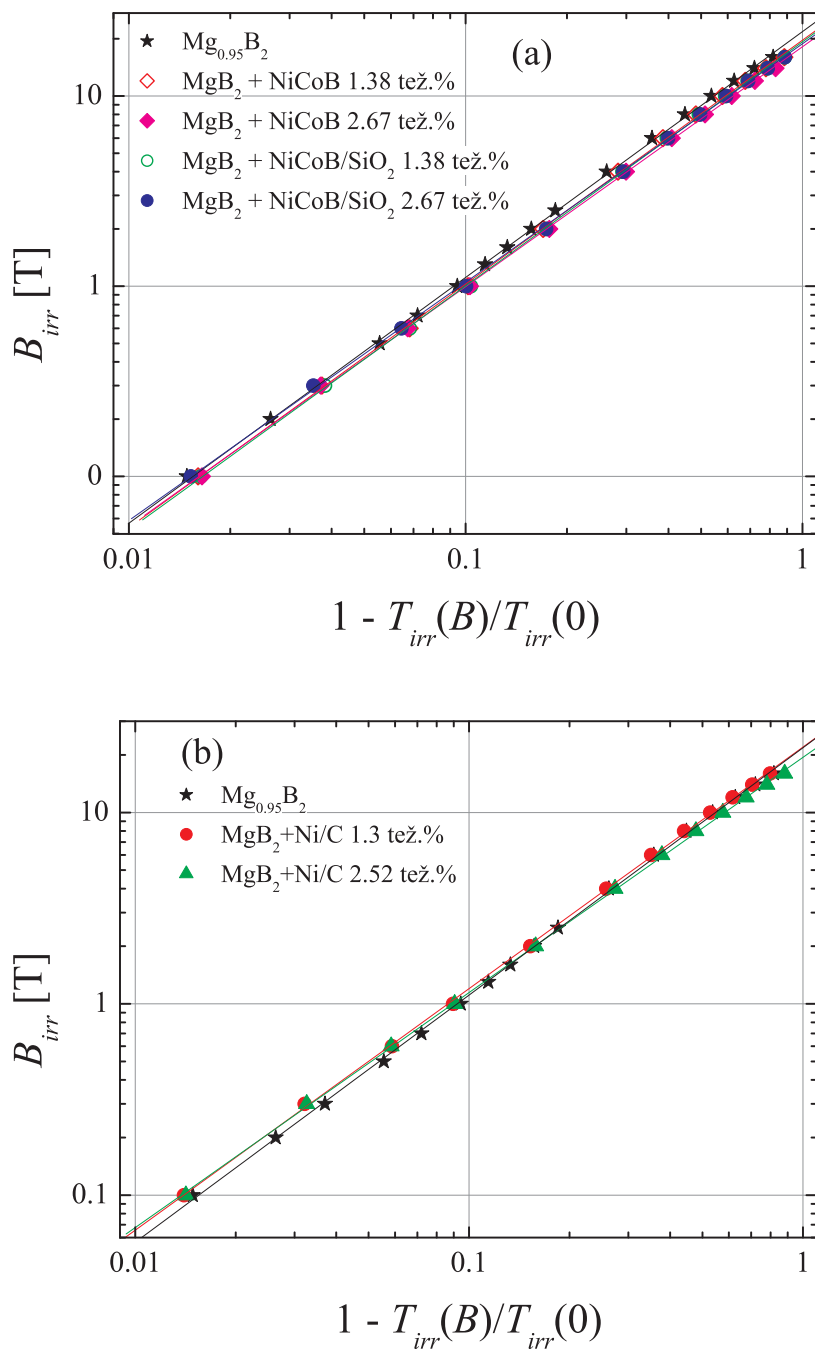
**Slika 8.9:** Ovisnost kritičnih polja ( $B_{irr}$  i  $B_{c2}$ ) o reduciranoj temperaturi  $t = T(B)/T(0)$  nedopiranih  $MgB_2$  uzoraka i  $MgB_2$  uzoraka dopiranih Ni/C česticama. Umetak: ovisnost  $B_{irr}$  o reduciranoj temperaturi  $t$  u području malih polja.

Kod dopiranja  $MgB_2$  magnetskim NiCoB česticama situacija je relativno jasna.  $B_{irr}(t)$  i  $B_{c2}(t)$  krivulje uzoraka dopiranih objema vrstama NiCoB čestica niže su od istih krivulja nedopiranog uzorka u cijelom području temperatura što vodi na zaključak da poboljšanje zapinjanja vrtloga nije postignuto dopiranjem magnetskim NiCoB česticama, već da su magnetske NiCoB čestice negativno utjecale na kritična polja  $MgB_2$  supravodiča. Također, u linijama ireverzibilnosti dopiranih uzoraka ne uočava se značajnija promjena nagiba, odnosno promjena brzine porasta  $B_{irr}$  sa smanjenjem temperature koje bi upućivalo na moguće postojanje efekta podudaranja u dopiranim uzorcima. Promjena nagiba  $B_{irr}(T)$  krivulja opažena je u  $MgB_2$  uzorcima dopiranim Si i SiC nanočesticama [137, 138], što se povezuje s jačim zapinjanjem vrtloga na normalnim nanoprecipitatima na poljima koja su manja od polja podudaranja (polje podudaranja je ono polje na kojem je gustoća magnetskih vrtloga jednaka gustoći nanočestica u supravodiču,  $B_\phi = n_\phi \Phi_0$ , gdje je  $n_\phi$  površinska gustoća nanočestica, a  $\Phi_0$  kvant magnetskog toka) u odnosu na zapinjanje intersticijalnih vrtloga za polja

veća od tog polja. U našem slučaju slične efekte, ako postoje, je teže opaziti s obzirom da je udio dopiranja relativno mali te bi stoga i polje podudaranja bilo manje. Malo polje podudaranja zahtjeva mjerenja u blizini temperature prijelaza gdje postoje jaki utjecaji nehomogenosti (npr. raspodjele veličine zrna  $\text{MgB}_2$  i sl.) na elektromagnetsko ponašanje žica.

Usporedba temperaturnih ovisnosti kritičnih polja  $\text{MgB}_2$  uzoraka dopiranih NiCoB česticama u odnosu na nedopirani  $\text{MgB}_2$  ne upućuje da je u dopiranim uzorcima ostvaren dodatni mehanizam zapinjanja vrtloga koji bi se mogao povezati s magnetskim međudjelovanjem magnetskih čestica i magnetskih vrtloga.

Dopiranjem  $\text{MgB}_2$  Ni/C česticama postignuti su donekle bolji rezultati. Na magnetskim poljima većima od 2 T  $B_{irr}(t)$  krivulja uzorka dopiranog s 1.3 tež.% Ni/C nanočestica praktički se preklapa s  $B_{irr}(t)$  krivuljom nedopiranog uzorka što ukazuje na sličan mehanizam i jakost zapinjanja magnetskih vrtloga u oba uzorka.  $B_{c2}(t)$  krivulja uzorka s manjim udjelom nanočestica (1.3 tež.%) preklapa se s  $B_{c2}(t)$  krivuljom nedopiranog uzorka, dok je  $B_{c2}(t)$  uzorka s većim udjelom nanočestica (2.52 tež.%) manja u odnosu na nedopirani uzorak u cijelom temperaturnom području. Na umetku slike 8.9 prikazani su  $B_{irr}(t)$  podatci u području niskih polja te se može vidjeti da su  $B_{irr}(t)$  krivulje oba dopirana uzorka u području  $B_{irr} \leq 2$  T nešto više od iste krivulje nedopiranog uzorka. S obzirom da je preciznost mjerenja, iz kojih su dobiveni ovi podatci, vrlo velika, sa sigurnošću možemo ustanoviti da određeno, iako malo, povećanje  $B_{irr}(t)$  postoji u  $\text{MgB}_2$  uzorcima dopiranim Ni/C česticama u području malih polja koje ukazuje na poboljšanje zapinjanja magnetskih vrtloga. Točno porijeklo poboljšanja zapinjanja magnetskih vrtloga nije razjašnjeno, no ono bi moglo biti povezano s magnetskim međudjelovanjem vrtloga i magnetskih Ni/C čestica, s obzirom da je magnetsko zapinjanje vrtloga najučinkovitije upravo u području malih polja [10, 48].



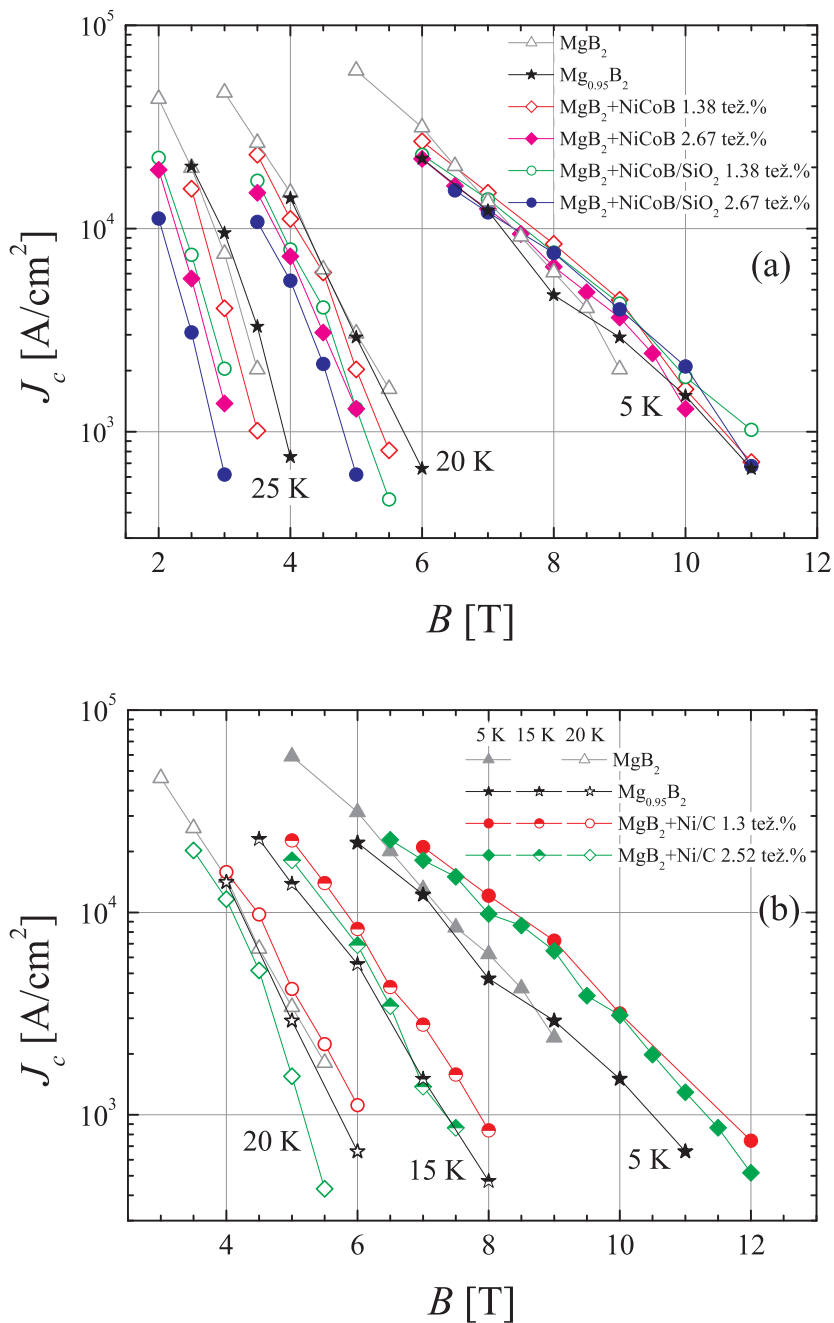
**Slika 8.10:** Ovisnost ireverzibilnog polja  $B_{irr}$  o  $1 - T_{irr}(B)/T_{irr}(0)$  za nedopiranog  $\text{MgB}_2$  uzorka i uzorka  $\text{MgB}_2$  dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama. Linije su pravci prilagodbe.

Na slici 8.10 prikazana su ireverzibilna polja  $B_{irr}$  nadopiranog uzorka i svih dopiranih uzoraka u ovisnosti o  $t = 1 - T_{irr}(B)/T_{irr}(0)$ . Može se pretpostaviti funkcijska ovisnost  $B_{irr}(t) = B_{irr}(0)(1 - t)^n$ . S obzirom da su horizontalne i vertikalne osi na slici 8.10 prikazane u logaritamskoj skali, može se vidjeti da izmjereni  $B_{irr}(t)$  podatci za sve MgB<sub>2</sub> uzorke (nedopirani i dopirane) slijede pretpostavljenu ovisnost. Linearnom prilagodbom podataka određen je koeficijent  $n$ , a njegove vrijednosti se za sve uzorke kreće u rasponu 1.23 – 1.29. Slična vrijednost koeficijenta  $n$  dobivena je u [139] za temperaturnu ovisnost gustoće kritične struje u vlastitom polju ( $H = 0$ ),  $J_c(T) = J_c(0)(1 - T/T_c)^n$ , nedopiranog polikristaliničnog MgB<sub>2</sub> uzorka. Budući da iznos  $J_c$  ovisi o ireverzibilnom polju na danoj temperaturi, jednaka temperaturna ovisnost ireverzibilnog polja i gustoće kritične struje je i očekivana. Usporedbom  $B_{irr}(1 - t)$  krivulja nedopiranog MgB<sub>2</sub> s uzorcima MgB<sub>2</sub> dopiranim česticama NiCoB i Ni/C ne uočavaju se značajne razlike, odnosno sve krivulje imaju praktički jednak nagib, što upućuje na sličnu jakost i glavni mehanizam zapinjanja vrtloga u nedopiranom i dopiranim uzorcima. Također, kod  $B_{irr}(1 - t)$  krivulja dopiranih uzoraka ne opaža se promjena nagiba ili pojava lokalnih maksimuma u određenom području temperatura što bi upućivalo na efekte podudaranja.

### 8.2.3 Gustoća kritične struje

Gustoća kritične struje i njezina ovisnost o primijenjenom magnetskom polju  $J_c(B)$  važan je čimbenik za tehnološku primjenu supravodiča. Kao relevantne podatke za  $J_c$  uzimamo one dobivene direktnim transportnim mjerenjima. Kao što je već bilo rečeno, gustoće kritične struje određene iz mjerenja petlji magnetske histereze  $J_{cm}$  izračunate su primjenom približnog modela, a osim toga uvelike ovise o veličini i obliku uzorka te ih zbog toga koristimo samo za usporedbu dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirani, posebno u područjima magnetskih polja koja nam nisu dostupna u transportnim mjerenjima. Zbog ograničenja eksperimentalnog uređaja na iznos struje  $\leq 300$  A, transportna mjerenja kritičnih struja na niskim temperaturama nisu

moguća na malim poljima jer zahtijevaju mnogo veće struje. Također, transportna mjerenja  $J_c$  na visokim temperaturama ( $> 25$  K) u malim poljima nisu korisna zbog zasjenjenja polja željeznim omotačem.



**Slika 8.11:** Transportna gustoća kritične struje  $J_c$  u ovisnosti o magnetskom polju  $B$  nedopiranih MgB<sub>2</sub> žica i MgB<sub>2</sub> žica dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama.

Transportne kritične struje mjerene su na temperaturama 5, 20 i 25 K za žice dopirane NiCoB česticama i na 5, 15 i 20 K za žice dopirane Ni/C česticama. Rezultati su prikazani na slici 8.11(b). Na slikama su također prikazani rezultati naše visoko kvalitetne nedopirane MgB<sub>2</sub> žice dobivene pomoću amornog bora visoke čistoće [103]. Može se vidjeti da nedopirana žica Mg<sub>0.95</sub>B<sub>2</sub> ima vrlo slične vrijednosti  $J_c(B)$  na svim temperaturama čime su još jednom potvrđena njezina dobra elektromagnetska svojstva.

Na visokim temperaturama razlika ireverzibilnih polja nedopirane i svih dopiranih žica je relativno velika, zbog čega ne očekujemo da dopirani uzorci imaju veće vrijednosti  $J_c$ . To je posebno vidljivo za uzorke dopirane NiCoB česticama koji na  $T = 25$  K imaju značajno manje vrijednosti  $J_c(B)$  u ispitivanom rasponu polja. Na  $T = 20$  K razlika između  $J_c$  žica dopiranih NiCoB česticama i nedopirane žice se smanjuje, no i dalje su  $J_c$  dopiranih žica manje u odnosu na nedopiranu žicu. S obzirom da su  $B_{irr}(T)$  MgB<sub>2</sub> žice dopirane s 1.38 tež.% neoklopljenih NiCoB čestica najmanje odstupale od nedopirane žice, njezine vrijednosti  $J_c$  također su najbolje među žicama dopiranim NiCoB česticama. Nešto bolji rezultati na visokim temperaturama postignuti su dopiranjem magnetskim Ni/C česticama. Na 20 K MgB<sub>2</sub> žice dopirane Ni/C česticama imaju praktički jednake vrijednosti  $J_c$  kao nedopirana žica na malim poljima, dok su vrijednosti  $J_c$  dopiranih žica na velikim poljima ipak manje u usporedbi s nedopiranom. Žica s manjim udjelom Ni/C čestica (1.3 tež.%) i na 20 K u ispitivanom području magnetskih polja ( $\leq 6$  T) ima jednake ili malo više vrijednosti  $J_c$  u odnosu na nedopiranu žicu. Također treba naglasiti da sve dopirane žice imaju manje vrijednosti aktivne površine poprečnog presjeka  $A_F$  (tablica 8.1) u odnosu na nedopiranu žicu što smanjuje njihove  $J_c$ .

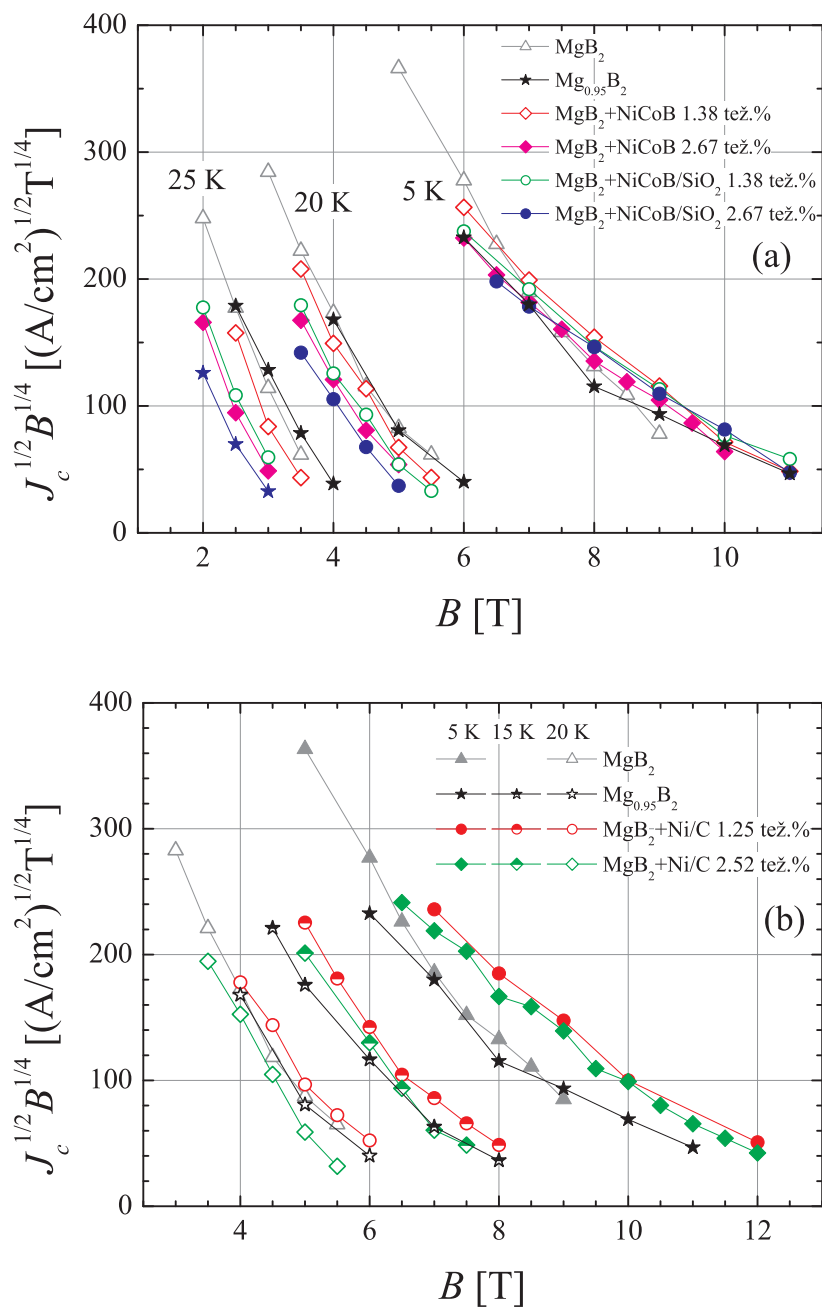
Smanjivanjem temperature sve dopirane žice pokazuju bolje  $J_c(B)$  karakteristike u odnosu na nedopiranu žicu, osobito na visokim poljima. Sve MgB<sub>2</sub> žice dopirane NiCoB česticama na niskoj temperaturi (5 K) imaju nešto veće vrijednosti  $J_c$  u magnetskim poljima većima od 7 T. Na primjer, obje žice s manjim udjelom nanočestica (1.38 tež.%) na 5 K i 9 T imaju  $J_c \simeq 4.4 \cdot 10^3$  A/cm<sup>2</sup> što je oko 1.5 puta veće od



vrijednosti  $J_c$  nedopirane žice na istoj temperaturi i polju. Kao što se može vidjeti, ostvareno povećanje  $J_c$  dopiranih žica nije veliko. Također,  $J_c$  dopiranih žica se smanjuje s povećanjem polja približno jednako brzo kao i kod nedopirane žice. Dakle, pozitivan utjecaj dopiranja  $\text{MgB}_2$  magnetskim NiCoB česticama očituje se u nešto većim vrijednostima  $J_c$  na niskim temperaturama i velikim magnetskim poljima.

Značajnije poboljšanje svojstava  $\text{MgB}_2$  žica na niskim temperaturama ostvareno je dopiranjem Ni/C česticama. Već na 15 K uočava se bolje  $J_c(B)$  ponašanje žice s 1.3 tež.% Ni/C nanočestica u odnosu na nedopiranu žicu tako što je njezina  $J_c$  veća je od one nedopirane žice u cijelom području magnetskih polja. Na niskoj temperaturi (5 K) opaža se znatno poboljšanje  $J_c(B)$  žica dopiranih Ni/C česticama. Konkretno, obje dopirane žice imaju  $J_c(5 \text{ K}, 10 \text{ T}) = 3.3 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ , što je 2.5 puta više od pripadne  $J_c$  nedopirane žice. Slično kao i kod žica dopiranih NiCoB česticama, ovisnost  $J_c$  žica dopiranih Ni/C česticama o magnetskom polju približno je jednaka kao kod nedopirane žice, odnosno smanjenje brzine pada  $J_c$  s porastom magnetskog polja ipak nije ostvareno. Budući da sve pripremljene žice imaju približno jednaku gustoću, a povezanost  $\text{MgB}_2$  zrna se smanjuje s povećanjem udjela dopiranja, opaženo povećanje  $J_c$  vjerojatno je posljedica poboljšanja zapinjanja magnetskih vrtloga u dopiranim uzorcima. Poboljšanje zapinjanja vrtloga očito je jače izraženo na niskim temperaturama (puno nižima od temperature prijelaza).

Vrijednosti  $J_c(B)$  na svim temperaturama, na kojima su provedena mjerenja,  $\text{MgB}_2$  žica dopiranih Ni/C česticama veće su u odnosu na žice dopirane NiCoB česticama. Lošija svojstva  $\text{MgB}_2$  žica dopiranih NiCoB česticama u odnosu na one dopirane Ni/C česticama mogu biti posljedica značajno veće količine faze MgO (koja negativno utječe na transportna svojstva  $\text{MgB}_2$ ) u uzorcima dopiranim NiCoB česticama (tablica 6.4), ali i mogućeg postojanja područja s aglomeriranim NiCoB česticama u uzorku, kao što je opisano u poglavlju 6.2.2.

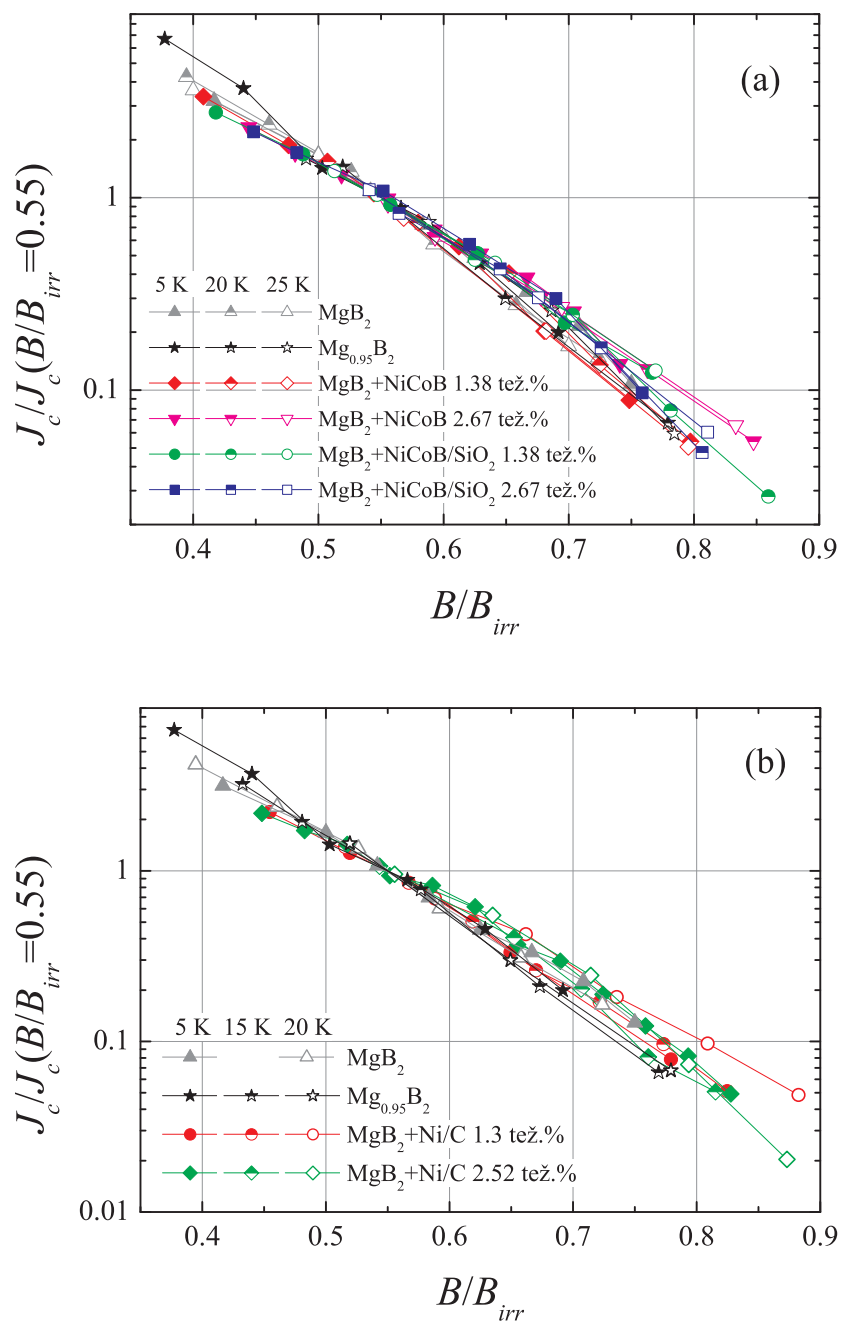


**Slika 8.12:** Kramerovi prikazi ovisnosti  $J_c^{1/2} B^{1/4}$  o magnetskom polju  $B$  nedopiranih  $MgB_2$  žica i  $MgB_2$  žica dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama.

Da bi razjasnili razloge povećanja  $J_c$  na niskim temperaturama kod uzoraka dopiranih magnetskim česticama potrebno je istražiti mehanizme zapinjanja magnetskih

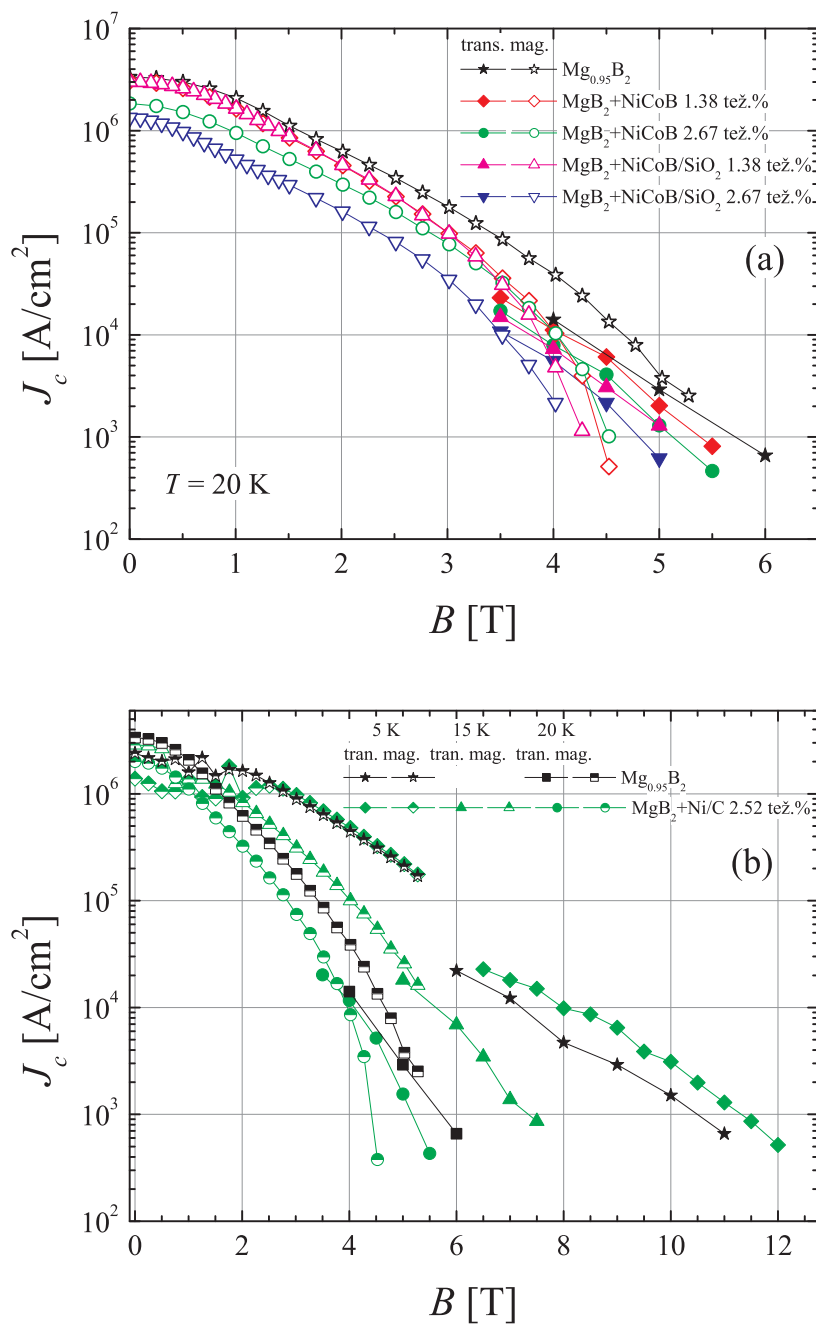
vtloga koji su ostvareni u nedopiranim i dopiranim uzorcima. U tu svrhu nacrtali smo Kramerove prikaze ovisnosti  $J_c^{1/2} B^{1/4}$  o magnetskom polju  $B$  [140] mjerenih vrijednosti gustoće kritične struje (slika 8.12). Sličan oblik Kramerovih prikaza  $J_c$  podataka za sve uzorke na svim temperaturama vjerojatno ukazuje na jednak glavni mehanizam zapinjanja u nedopiranom i dopiranim uzorcima. Kao što je poznato iz literature [95, 136], glavni mehanizam zapinjanja u nedopiranim  $MgB_2$  masivnim uzorcima i  $MgB_2$  uzorcima dopiranim nemagnetskim primjesama je zapinjanje na granicama zrna. Prikazani rezultati upućuju na zaključak da je i u promatranim uzorcima dopiranim magnetskim česticama glavni mehanizam zapinjanja zapinjanje na granicama zrna. Djelomično zakrivljenje Kramerovih prikaza na najvišim poljima može se uočiti za sve uzorke. Ono je vjerojatno posljedica određene nehomogenosti uzoraka i lokalnih varijacija gornjeg kritičnog polja.

Na slici 8.13 prikazane su normirane vrijednosti  $J_c$  u ovisnosti o normiranom polju  $B/B_{irr}$  za sve uzorke. Može se vidjeti da se  $J_c/J_c(B/B_{irr} = 0.55)$  krivulje svih uzoraka na svim temperaturama gotovo preklapaju, što također ukazuje na jednak glavni mehanizam zapinjanja vrtloga u svim uzorcima u ispitivanom području temperatura i primijenjenih magnetskih polja.



**Slika 8.13:** Normirana gustoća transportne kritične struje  $J_c/J_c(B/B_{irr} = 0.55)$  u ovisnosti o normiranom magnetskom polju  $B/B_{irr}$  nedopiranih MgB<sub>2</sub> žica i MgB<sub>2</sub> žica dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama.

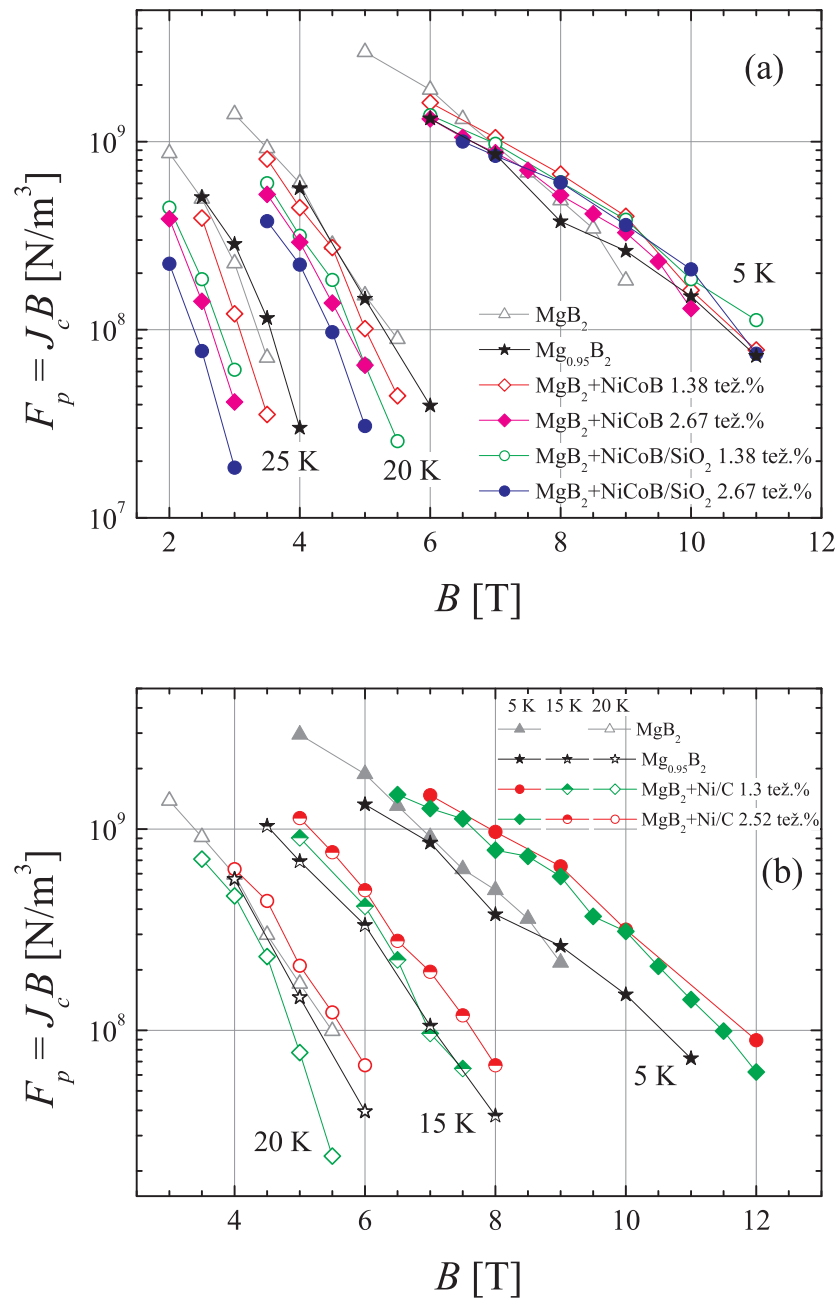
Gustoća kritične struje za nedopirani i dopirane uzorke određena je i iz magnetskih mjerenja primjenom Beanovog modela. Na slici 8.14 prikazana je usporedba magnetskih  $J_{cm}$  i transportnih  $J_c$ . Prilikom analize  $J_{cm}$  moramo imati na umu da su ove vrijednosti izračunate primjenom modela koji vrijedi samo približno te da su  $J_{cm}$  ovisne o veličini, obliku, gustoći, nehomogenosti uzorka [110, 139]. Zbog toga  $J_{cm}$  na niskim poljima odstupaju prema većim vrijednostima, a na visokim poljima odstupaju prema manjim vrijednostima [110]. Ako zanemarimo ova odstupanja, može se vidjeti da se magnetske i transportne  $J_c$  kvalitativno dobro slažu za sve uzorke i sve temperature na kojima su provedena mjerenja. Na visokoj temperaturi (20 K)  $J_{cm}$  dopiranih uzorka manje su u usporedbi s nedopiranim uzorkom, kao što je dobiveno i iz transportnih  $J_c$ . Može se uočiti da je razlika u vrijednostima  $J_{cm}$  na 20 K između nedopiranog i svih dopiranih uzoraka veća u odnosu na pripadne transportne  $J_c$ . Na opaženu razliku utječe bitno različito  $B_{irr}$ (20 K) nedopiranog uzorka i dopiranih uzoraka. Razlici također doprinosi i razlika u obliku i veličini mjerenih uzoraka, kao što je već naglašeno. Na  $J_{cm}$  na niskoj temperaturi (5 K) značajno utječu termomagnetske nestabilnosti, no također možemo ustvrditi da je slaganje između transportnih i magnetskih  $J_c$  zadovoljavajuće. Na 5 K određene su malo veće vrijednosti  $J_{cm}$  uzorka dopiranog s 2.52 tež.% Ni/C čestica u odnosu na nedopirani. Za razliku od transportnih mjerenja, magnetska mjerenja provedena su u području malih polja. Mala razlika  $J_{cm}$ (5 K) nedopiranog i dopiranog uzorka u skladu je s opažanjem da se i razlika transportnih  $J_c$  smanjuje na nižim poljima. Na žalost, područje nižih polja u transportnim mjerenjima  $J_c$  nije nam eksperimentalno dostupno jer zahtjeva struje veće od 300 A, a također ni područje viših polja (maksimalno polje SQUID magnetometra je 5.5 T) nije nam dostupno u magnetskim mjerenjima.



**Slika 8.14:** Usporedba transportne  $J_c$  i magnetske  $J_{cm}$  gustoće kritične struje u ovisnosti o magnetskom polju  $B$  za nedopiranu  $\text{MgB}_2$  žicu i  $\text{MgB}_2$  žice dopirane (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama.

### 8.2.4 Gustoća sile zapinjanja

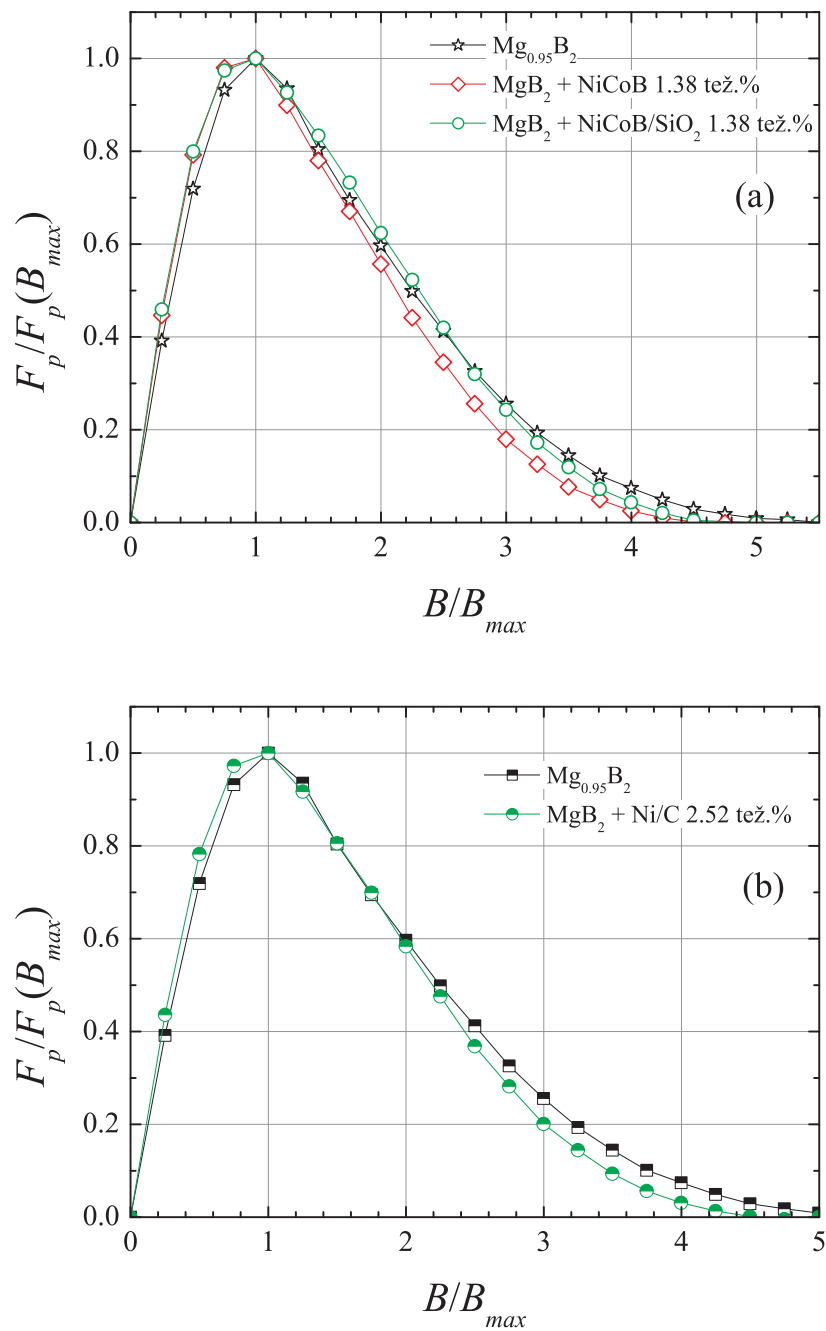
Gustoća sile zapinjanja  $F_p = J_c B$  određena je iz transportnih mjerenja, a rezultati su prikazani na slici 8.15. Ponašanje  $F_p(B)$  nedopiranih i dopiranih žica kvalitativno je jednako kao ponašanje  $J_c(B)$ , što vrijedi za sve vrste uzorke. Uzorci dopirani Ni-CoB česticama na niskim temperaturama imaju nešto veće vrijednosti  $F_p$ , dok se kod uzoraka dopiranim Ni/C česticama uočava značajno povećanje sile zapinjanja u odnosu na nedopirani. Primjerice,  $F_p(5 \text{ K}, 8 \text{ T}) = 4.5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^3$  za nedopirani uzorak, dok uzorak dopiran 1.38 tež.% neoklopljenih NiCoB čestica ima  $F_p(5 \text{ K}, 8 \text{ T}) = 6.7 \cdot 10^8 \text{ N/m}^3$ , a uzorak dopiran s 1.3 tež.% Ni/C nanočestica ima  $F_p(5 \text{ K}, 8 \text{ T}) = 10^9 \text{ N/m}^3$ . Za usporedbu, visoko kvalitetne Nb-Ti žice imaju  $F_p(4.2 \text{ K}, 8 \text{ T}) = 7.5 \cdot 10^9 \text{ N/m}^3$  [60], no njihova  $F_p$  pada na nulu u polju 10 T, dok u slučaju naših uzoraka  $F_p$  ostaje konačna i iznad 10 T. Kao što se može vidjeti na slici 8.15  $F_p(B)$ , krivulje ne postižu maksimum u ispitivanom području magnetskih polja, što bi omogućilo određivanje glavnog mehanizma zapinjanja u našim žicama [53].



**Slika 8.15:** Gustoća sile zaptinjanja  $F_p$  u ovisnosti o magnetskom polju  $B$  nedopiranih  $\text{MgB}_2$  žica i  $\text{MgB}_2$  žica dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama (transportna mjerenja).



S obzirom da nam je područje malih polja eksperimentalno nedostupno u transportnim mjerenjima  $J_c$ , za usporedbu mehanizama zapinjanja u nedopiranom i dopiranim uzorcima možemo koristiti magnetska mjerenja  $J_{cm}$ . Područje malih polja posebno nam je zanimljivo jer je magnetsko zapinjanje vrtloga učinkovito upravo u tom području. Na slici 8.16 prikazane su normirane gustoće sile zapinjanja  $F_p = J_c B$  dobivene iz magnetskih mjerenja na 20 K u ovisnosti o normiranom polju. Normirane  $F_p$  su osobito prikladne za izravnu usporedbu zapinjanja vrtloga jer se normiranjem uklanjaju učinci različitih iznosa  $J_c$  koji mogu biti uzrokovani drugim učincima kao što su npr. poroznost, aktivna površina itd. Kao što se može vidjeti, krivulje nedopiranog i dopiranih uzoraka se praktički preklapaju što upućuje na isti glavni mehanizam zapinjanja u svim uzorcima na 20 K. No, ipak se može uočiti da je ispod maksimuma ( $B_{max} \simeq 1.1$  T)  $F_p$  dopiranih uzoraka nešto veća od one nedopiranog uzorka, što može značiti vrlo malo povećanje sile zapinjanja u dopiranim uzorcima na najnižim poljima. Također, na većim poljima  $F_p$  dopiranih uzorka je nešto manji u odnosu na nedopirani uzorak što je vjerojatno posljedica manjeg  $T_c$  i  $B_{irr}$  dopiranih uzoraka. Položaj maksimuma sile zapinjanja  $B_{max} \simeq 0.2B_{irr}$  u skladu je sa zapinjanjem na granicama zrna kao glavnim mehanizmom zapinjanja u  $MgB_2$  [94, 95]. Zanimljivo je primijetiti da iako  $B_{irr}(t)$  krivulje uzoraka dopiranih NiCoB česticama nisu davale indikacije da je ostvareno poboljšanje zapinjanja kao što je bio slučaj kod uzoraka dopiranih Ni/C česticama, moguće je da na najnižim poljima dopiranje magnetskim česticama ima pozitivan utjecaj na zapinjanje magnetskih vrtloga.



**Slika 8.16:** Normirana gustoća sile zapijanja  $F_p/F_{p,max}$  u ovisnosti o normiranom polju  $B/B_{max}$  nedopirane  $MgB_2$  žice i  $MgB_2$  žica dopiranih (a) NiCoB česticama i (b) Ni/C česticama (magnetska mjerenja).

### 8.3 Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja

Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju određeno povećanje  $J_c$  na niskim temperaturama i visokim poljima  $MgB_2$  uzoraka dopiranih malim udjelom magnetskih čestica (Ni čestica oklopljenih ugljikom i NiCoB čestica bez i sa  $SiO_2$  oklopa) u odnosu na nedopirani uzorak. Budući da veće količine magnetskih čestica dodane  $MgB_2$  uzorcima negativno utječu na njegova elektromagnetska svojstva, dodatna poboljšanja eventualno su moguća za manje udjele magnetskih čestica. Pozitivni učinci kodopiranja ugljikom (povećanje  $B_{c2}$ ) nisu opaženi te bi trebalo razmotriti druge izvore ugljika u tu svrhu. Druga mogućnost je povišenje temperature sinteze i/ili produljenje trajanja termičkog postupka. Pored dopiranja izabranim česticama, optimiziranje postupka proizvodnje  $MgB_2$  žica tj. različiti termo-mehanički postupci mogu dodatno poboljšati njihova svojstva. Na primjer, temperatura i vrijeme trajanja sinteriranja uzoraka utječe na rast i veličinu  $MgB_2$  zrna, a time i na količinu granica zrna koje djeluju kao centri zapinjanja vrtloga. Smanjivanjem poroznosti, odnosno povećanjem gustoće uzoraka povećava se povezanost  $MgB_2$  zrna, a time smanjuje otpornost i povećava  $J_c$ . Pažljivim postupkom sinteze u inertnoj atmosferi te korištenjem polaznih prahova Mg i B visoke čistoće (sa što manje kisika) može se smanjiti količina MgO faze u  $MgB_2$  uzorcima koja uglavnom negativno utječe na njegova transportna svojstva.

Za dopiranje  $MgB_2$  korištene su različite nanočestice borida ( $Fe_2B$ ,  $FeCoB$ ,  $Co_2B$ ,  $NiCoB$  sa i bez  $SiO_2$  oklopa) koje su sintetizirane u vlastitom laboratoriju za sintezu magnetskih čestica. Najbolji rezultati postignuti su upravo za  $NiCoB$  čestice koje su opisane u ovom radu. Također, osim opisanog dopiranja  $MgB_2$  ugljikom oklopljenim česticama Ni, istraživan je i utjecaj dopiranja drugim česticama metala (Co i Fe) oklopljenih ugljikom. Za razliku od dopiranja Ni česticama, dopiranje Co i Fe česticama imalo je negativan utjecaj na transportna svojstva  $MgB_2$  vjerojatno zbog veće magnetizacije ovih čestica. U nastojanju ostvarivanja magnetskog zapinjanja vrtloga u  $MgB_2$  i dodatnog poboljšanja njegovih svojstava kodopiranjem

ugljikom također su sintetizirane nanočestice različitih ferita ( $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $X = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) oklopljene dekstrinom ( $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ). Sintetizirane čestice pokazuju superparamagnetsko ponašanje s temperaturom ukočivanja  $T_B \leq 55$  K. Magnetizacije zasićenja ovih čestica su u rasponu  $7.6 - 21.7$  Am<sup>2</sup>/kg iz čega se može zaključiti da je masa dekstrina znatno veća (3 – 4 puta) od mase ferita. Za sada su pripremljeni uzorci MgB<sub>2</sub> dopirani s 2.5 tež.% čestica ferita oklopljenih dekstrinom. S obzirom na značajan udio dekstrina u masi čestica, što je utvrđeno iz magnetskih mjerenja, količina dodanih magnetskih čestica u MgB<sub>2</sub> je vrlo mala, što je poželjno s obzirom na rezultate prethodnih istraživanja. Preliminarna mjerenja kritičnih polja ( $B_{irr}(T)$  i  $B_{c2}(T)$ ) i gustoće kritične struje  $J_c(B, T)$  daju obećavajuće rezultate. Najbolji rezultati postignuti su za MgB<sub>2</sub> uzorke dopirane NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> česticama u obliku kuglica. Temperatura prijelaza u supravodljivo stanje  $T_c$ , određena iz mjerenja otpora  $R(T, B)$ , skoro ne ovisi o dopiranju. S povećanjem primjenjenog polja otporni prijelaz dopiranih uzoraka se manje pomiče prema nižim temperaturama, a njegova širina je manja u odnosu na nedopirani MgB<sub>2</sub> što ukazuje na povećanje zapinjanja vrtloga u dopiranim uzorcima. U skladu s tim, ireverzibilna polja  $B_{irr}(T)$  dopiranih uzoraka veća su u usporedbi s nedopiranim uzorkom. Gornje kritično polje  $B_{c2}(T)$  dopiranih uzoraka također je veće u odnosu na nedopirani, a ubrzani porast  $B_{c2}$  sa sniženjem temperature ukazuje na utjecaj dopiranja ugljikom. Gustoća kritične struje MgB<sub>2</sub> uzoraka dopiranih NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> česticama na niskoj temperaturi (5 K) i na visokim poljima ( $\geq 7$  T) veća je u odnosu na nedopirani uzorak, što je u skladu s pripadnim  $B_{irr}(T)$  rezultatima. Također,  $J_c$  slabije ovisi o primjenjenom polju kod svih dopiranih uzoraka u usporedbi s nedopiranim uzorkom. Normirane gustoće kritične struje u ovisnosti o reduciranom polju nedopiranog i dopiranih uzoraka gotovo se preklapaju što upućuje na mogući jednak glavni mehanizam zapinjanja vrtloga u nedopiranom i dopiranim uzorcima. Za bolje razumijevanje mehanizama zapinjanja vrtloga, kao i moguće dokazivanje postojanja dodatnog mehanizma zapinjanja u dopiranim uzorcima potrebna su detaljnija mjerenja na nižim poljima. Također, priprava uzoraka s različitim udjelom dopiranja ovim nanočesticama te optimizacija postupka

sinteze uzoraka potrebni su radi ispitivanja mogućnosti značajnijeg poboljšanja transportnih svojstava  $MgB_2$ . Posebno u slučaju kodopiranja, bilo bi korisno naći idealni omjer mase dekstrina i mase magnetske jezgre kao i idealnu temperaturu i trajanje sinteze uzoraka.

# Poglavlje 9

## Zaključak

Provedeno je sveobuhvatno istraživanje utjecaja dopiranja magnezij diborida magnetskim nanočesticama na njegova elektromagnetska svojstva. S obzirom na tehnološku važnost ovog spoja, posebna pažnja usmjerena je na mogućnost ostvarivanja dodatnog mehanizma zapinjanja magnetskih vrtloga u  $\text{MgB}_2$  uslijed njihovog magnetskog međudjelovanja s magnetskim česticama što bi vodilo na povećanje gustoće kritične struje  $\text{MgB}_2$  žica. U svrhu istraživanja sintetizirane su različite vrste magnetskih nanočestica i  $\text{MgB}_2$  žica s različitim udjelom dopiranja. Radi stjecanja cjelovite slike o elektromagnetskim svojstvima supravodiča provedena su detaljna magnetska mjerenja pripremljenih čestica te magnetska i transportna mjerenja  $\text{MgB}_2$  žica i njihovih supravodljivih jezgri.

Magnetske NiCoB čestice pripremljene su bez i sa  $\text{SiO}_2$  omotačem oko njihove magnetske jezgre. Magnetsko ponašanje neoklopljenih i oklopljenih NiCoB čestica može se opisati modelom relaksacije određene raspodjele njihovih magnetskih momenata uzimajući u obzir i slabo magnetsko međudjelovanje između neoklopljenih čestica. Na niskim temperaturama uočava se spora relaksacija magnetizacije, a temperatura ukočivanja za obje vrste čestica u malom primijenjenom polju je oko 100 K, dok je koercitivno polje na niskoj temperaturi oko 100 mT. Male razlike u temperaturama ukočivanja i koercitivnim poljima neoklopljenih i oklopljenih čestica u skladu su s efek-

tima  $\text{SiO}_2$  oklopa te nešto različitim sastavom njihovih magnetskih jezgri. Toplinska obrada čestica na visokoj temperaturi ( $650^\circ\text{C}$ ) značajno utječe na njihova magnetska svojstva zbog oksidacije i kristalizacije različitih faza. Uzimajući u obzir njihova strukturalna (prosječna veličina manja od 20 nm) i magnetska svojstva (superparamagnetsko ponašanje, relativno velika magnetizacija na niskoj temperaturi i visokom polju), čestice su prikladne za dopiranje  $\text{MgB}_2$  supravodiča te daju mogućnost realizacije magnetskog zapinjanja vrtloga u  $\text{MgB}_2$ . Slična svojstva (prosječna veličina  $\approx 20$  nm, relativno velika magnetizacija zasićenja i superparamagnetsko ponašanje na sobnoj temperaturi) imaju i čestice nikla oklopljene slojem ugljika. Pored njihovih poželjnih magnetskih svojstava, Ni/C čestice odabrane su i zbog postojanja sloja ugljika, kojim su oklopljene, sa ciljem ostvarivanja dvostrukog pozitivnog utjecaja na supravodljiva svojstva  $\text{MgB}_2$ : magnetskog zapinjanja vrtloga i povećanja gornjeg kritičnog polja  $B_{c2}$  zbog zamjene bora ugljikom u kristalnoj strukturi  $\text{MgB}_2$ .

$\text{MgB}_2$  supravodič dopiran je pripremljenim neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama te komercijalnim Ni/C česticama u različitim udjelima dopiranja. Pozitivan učinak dopiranja magnetskim česticama uočen je na niskim temperaturama (5 K) i visokim poljima ( $\geq 10$  T) na kojima je gustoća kritične struje dopiranih uzoraka veća u odnosu na nedopirani. Opaženo povećanje posebno je izraženo za uzorke dopirane Ni/C česticama, koje i na visokim temperaturama (20 K) imaju praktički jednake vrijednosti  $J_c$  kao nedopirana žica. Povećanje  $J_c(B)$  posljedica je poboljšanja zapinjanja magnetskih vrtloga u dopiranim uzorcima koje posebno dolazi do izražaja na niskim temperaturama i visokim poljima. Porijeklo poboljšanja zapinjanja vrtloga u dopiranim uzorcima nije do kraja razjašnjeno, ali može biti povezano s većom količinom različitih primjesa koje nastaju reakcijom bora i magnezija s dodanim nanočesticama te djeluju kao centri zapinjanja vrtloga. Normalizirane krivulje ireverzibilnog polja, gustoće kritične struje i gustoće sile zapinjanja te Kramerovi prikazi upućuju na jednak glavni mehanizam zapinjanja u svim uzorcima, a to je zapinjanje na granicama zrna. Iako čvrsti dokazi o postojanju magnetskog zapinjanja nisu pronađeni, postoji nekoliko indikacija koje upućuju na mogućnost da međudjelovanje magnetskih čestica

i magnetskih vrtloga doprinosi poboljšanju zapinjanja vrtloga. Porast ireverzibilnog polja u području nižih polja ( $\leq 2$  T) u uzorcima dopiranim Ni/C česticama u odnosu na nedopirani uzorak te porast normaliziranih sila zapinjanja u području ispod maksimuma sile zapinjanja kod uzoraka dopiranih neoklopljenim i oklopljenim NiCoB česticama i Ni/C česticama u odnosu na nedopirani uzorak na 20 K ukazuju da na nižim poljima u uzorcima dopiranim magnetskim česticama postoji dodatan doprinos zapinjanju vrtloga koji bi se mogao povezati s magnetskim međudjelovanjem čestica i magnetskih vrtloga u supravodiču. U prilog tome govori i činjenica da se ovi efekti opažaju u području malih polja za koje je prema teorijskim predviđanjima magnetsko zapinjanje najučinkovitije. Značajan rezultat ovog istraživanja je i određivanje analitičkog izraza za temperaturnu ovisnost ireverzibilnog polja koja je jednaka kao temperaturna ovisnost gustoće kritične struje  $J_c$  što upućuje na zaključak da je iznos  $J_c$  u masivnim uzorcima MgB<sub>2</sub> određen zapinjanjem vrtloga, a ne anizotropijom gornjeg kritičnog polja. Pokušaj kodopiranja magnetskim česticama i ugljikom (Ni čestice oklopljene ugljikom) da se iskoristi pozitivan utjecaj ugljika na  $B_{c2}$  u našem slučaju nije dao očekivane rezultate jer nije došlo do zamjene atoma bora atomima ugljika u strukturi MgB<sub>2</sub> budući da su uzorci sintetizirani na relativno niskoj temperaturi. Buduća istraživanja usmjerit će se u daljnju optimizaciju postupka proizvodnje uzoraka, koje uključuju odabir optimalnih čestica za dopiranje (veličina, magnetska svojstva, koncentracija) i termo-mehaničko procesiranje žica (temperatura sinteriranja, proizvodnja žica veće gustoće itd.) da bi se ostvarilo veće poboljšanje elektromagnetskih svojstava magnezij diborida.





# Literatura

- [1] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E. E. Fullerton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) R157–R167.
- [2] P. Tatraj, M. del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R182–R197.
- [3] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167–R181.
- [4] C. Kittel, *Phys. Rev.* **70** (1946) 965–971.
- [5] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63–64.
- [6] K. Vinod, R. G. Abhilash Kumar, U. Syamaprasad, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) R1–R13.
- [7] W. K. Jeoh, J. Horvat, J. H. Kim, S. X. Dou, *Improvement of Vortex Pinning in MgB<sub>2</sub> by Doping*, Hauppauge NY: Nova Science Publishers, 2008.
- [8] S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. Soltanian, W. L. Wang, C. Senatore, R. Flükiger, M. Dhalle, O. Husnjak, E. Babić, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 097002-1–4.
- [9] J. K. Kim, Y.-U. Heo, A. Matsumoto, H. Kumakura, M. Rindfleisch, M. Tomsic, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 075014(7pp).

- [10] A. Snezhko, T. Prozorov, R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 024527-1–6.
- [11] C. Cheng, Y. Zhao, *Physica C* **463–465** (2007) 220–224.
- [12] B. Qu, X. D. Sun, J.-G. Li, Z. M. Xiu, S. H. Liu, C. P. Xue, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 015027(4pp).
- [13] V. P. S. Awana, M. Isobe, K. P. Singh, E. Takayama-Muromachi, H. Kishan, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) 551–555.
- [14] S. X. Dou, S. Soltanian, Y. Zhao, E. Getin, Z. Chen, O. Shcherbakova, J. Horvat, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 710–715.
- [15] T. Kuroda, T. Nakane, H. Uematsu, K. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) 1152–1157.
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1996, New York.
- [17] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., 2001, New York.
- [18] I. Supek, *Teorijska fizika i struktura materije*, II dio, Školska knjiga, 1989, Zagreb.
- [19] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Horcourt Brace College Publishers, 1976, New York.
- [20] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*, Springer, 2009, New York.
- [21] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, 1972, Cambridge, U.K.
- [22] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21** (1949) 541–583.
- [23] J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Van Nostrand Reinhold, 1991, New York.

- [24] grupa autora, *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer, 2006, New York.
- [25] F. E. Luborsky, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths & Co. Ltd., 1983, UK.
- [26] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120S–129S.
- [27] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5** (1949) 99–136.
- [28] W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130** (1963) 1677–1686.
- [29] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, 1998, Cambridge, U.K.
- [30] S. Krause, G. Herzog T. Stapelfeldt, L. Berbil-Bautista, M. Bode, E.Y. Vedmedenko, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2009) 127202-1–127202-4.
- [31] I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer, *J. Magn. Magn. Matter* **168** (1997) 64–84.
- [32] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Handjipanayis, *Phys. Rev. B* **54** (1995) 11527–11532.
- [33] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394–397.
- [34] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6321–6336.
- [35] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359–372.
- [36] E. De Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144416-1–8.
- [37] R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. De Biasi, D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **266** (2003) 233–242.

- [38] E. De Biasi, R. D. Zysler, C. A. Ramos, H. Romero, D. Fiorani, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 104408-1–6.
- [39] B. Martínez, X. Obrados, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1997) 181–184.
- [40] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4063–4078.
- [41] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 118–121.
- [42] S. Disch, E. Wetterskog, R. P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström, Th. Brückel, *New J. Phys.* **14** (2012) 013025(11pp).
- [43] M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker, S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 5461–5467.
- [44] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 2836–2857.
- [45] grupa autora, *100 Years of Superconductivity*, CRC Press, 2012.
- [46] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, Inc., 1996, New York.
- [47] M. Cyrot, D. Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High- $T_c$  Materials*, World Scientific, 1992, Singapore.
- [48] V. V. Moshchalkov, J. Fritzsche, *Nanostructured Superconductors*, World Scientific Publishing Co., 2011, Singapore.
- [49] S. Barišić, P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* **6** (1968) 281–283.
- [50] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175–1204.
- [51] T. Matsushita, *Flux Pinning in Superconductors*, Springer, 2007, New York.

- [52] P. W. Anderson, Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39–43.
- [53] D. Dew-Hughes, *Phil. Mag.* **30** (1974) 293–305.
- [54] I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovsky, *Adv. Phys.* **54** (2005) 67–136.
- [55] A. I. Buzdin, *Rev. Mod. Phys.* **77** (2005) 935–976.
- [56] A. Y. Aladyshkin, A. V. Silhanek, W. Gillijns, V. V. Moshchalkov, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 1–48.
- [57] T. H. Alden, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3551–3556.
- [58] C. C. Koch, G. R. Love, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 3582–3587.
- [59] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 31–39.
- [60] N. D. Rizzo, J. Q. Wang, D. E. Prober, L. R. Motowidlo, B. A. Zeitlin, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2285–2287.
- [61] J. W. A. Robinson, S. Piano, G. Burnell, C. Bell, M. G. Blamire, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 177003-1–4.
- [62] M. Vélez, J. I. Martín, J. E. Villegas, A. Hoffmann, E. M González, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 2547–2562.
- [63] M. V. Milošević, S. V. Yampolskii, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174519-1–13.
- [64] M. V. Milošević, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 094510-1–12.
- [65] S. Erdin, A. F. Kayali, I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovsky, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 014414-1–7.
- [66] I. K. Marmorkos, A. Matulis, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2677–2685.
- [67] I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovsky, *Phys. Rev. Lett.* **81** (2002) 2344–2347.

- [68] J. I. Martín, M. Vélez, J. Nogués, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1929–1932.
- [69] Y. Jaccard, J. I. Martín, M.-C. Cyrille, M. Vélez, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8232–8235.
- [70] J. I. Martín, M. Vélez, A. Hoffmann, I. K. Schuller, J. L. Vicent, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 9110–9116.
- [71] M. J. Van Bael, K. Temst, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14674–14679.
- [72] M. J. Van Bael, L. Van Look, K. Temst, M. Lange, J. Bekaert, U. May, G. Güntherodt, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Physica C* **332** (2000) 12–19.
- [73] M. J. Van Bael, M. Lange, S. Raedts, V. V. Moshchalkov, A. N. Grigorenko, S. J. Bending, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 014509-1–4.
- [74] M. Lange, M. J. Van Bael, V. V. Moshchalkov, *J. Low Temp. Phys.* **139**,195–206.
- [75] D. J. Morgan, J. B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3614–3917.
- [76] C. Buzea, T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115–R146.
- [77] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4656–4659.
- [78] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **418** (2002) 758–760.
- [79] J. M. An, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4366–4369.
- [80] P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmarčík, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, A. G. M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 137005-1–4.

- [81] M. Iavarone, G. Karapetrov, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, W. N. Kang, E.-M. Choi, H. J. Kim, H.-J. Kim, S. I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 187002-1-4.
- [82] X. K. Chen, M. J. Konstantinović, J. C. Irwin, D. D. Lawrie, J. P. Franck, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 157002-1-4.
- [83] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 177006-1-4.
- [84] A. Gurevich, *Physica C* **456** (2007) 160-169.
- [85] L. Lyard, P. Szabó, T. Klein, J. Marcus, C. Marcenat, K. H. Kim, B. W. Kang, H. S. Lee, S. I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 057001-1-4.
- [86] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, A. Wisniewski, H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 052505-1-4.
- [87] U. Welp, A. Rydh, G. Karapetrov, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, Ch. Marcenat, L. Paulius, T. Klein, J. Marcus, K. H. P. Kim, C. U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 012505-1-4.
- [88] J. D. Fletcher, A. Carrington, O. J. Taylor, S. M. Kazakov, J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 097005-1-4.
- [89] T. Dahm, N. Schopohl, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 017001-1-4.
- [90] V. G. Kogan, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 020509-1-4.
- [91] M. Eisterer, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) R47-R73.
- [92] X. X. Xi, *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008) 116501(26pp).
- [93] V. Moshchalkov, M. Menghini, T. Nishio, Q. H. Chen, A. V. Silhanek, V. H. Dao, L. F. Chibotaru, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 117001-1-4.



- [94] E. Martínez, P. Mikheenko, M. Martínez-López, A. Millán, A. Bevan, J. S. Abell, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 134515.
- [95] P. Mikheenko, E. Martínez, A. Bevan, J. S. Abell, J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) S264–S270.
- [96] R. Flukiger, M. S. A. Hossain, C. Senatore, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 085002(7pp).
- [97] M. S. A. Hossain, C. Senatore, R. Flükiger, M. A. Rindfleisch, M. J. Tomsic, J. H. Kim, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 095004(8pp).
- [98] E. W. Collings, M. D. Sumption, M. Bhatia, M. A. Susner, S. D. Bohnenstiehl, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 103001(14pp).
- [99] Q. Zhao, Y. Liu, S. Penner, L. Yu, Z. Dong, Z. Gao, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075024(6pp).
- [100] Q. Zhao, Y. Liu, N. Zhao, S. Penner, Z. Ma, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10** (2011) 331–337.
- [101] O. F. de Lima, K. B. Vieira, E. Moschim, V. P. S. Awana, H. Kishan, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 4929–4933.
- [102] T. Kuroda, T. Nakane, H. Kumakura, *Physica C* **469** (2009) 9–14.
- [103] N. Novosel, D. Pajić, M. Mustapić, E. Babić, A. Shcherbakov, J. Horvat, Ž. Skoko, K. Zadro, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234** (2010) 022027-1–7.
- [104] N. Novosel, D. Pajić, Ž. Skoko, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro, J. Horvat, *Physics Procedia* **36** (2012) 1498–1503.
- [105] K. P. Singh, V. P. S. Awana, S. Balamurugan, M. Shahabuddin, H. K. Singh, M. Husain, H. Kishan, E. R. Bauminger, I. Felner, *J. Supercond. Nov. Magn.* **21** (2008) 39–44.

- [106] C. Cheng, Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 252501-1–3.
- [107] N. Varghese, K. Vinod, M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy U. Syamaprasad, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 013907-1–5.
- [108] S. Zhou, S. Dou, *Solid State Sci.* **12** (2010) 105–110.
- [109] V. Sandu, G. Aldica, S. Popa, P. Badica, E. Cimpoiasu, F. Dumitrache, E. Sandu, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 123921-1–7.
- [110] J. Horvat, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 065003(6pp).
- [111] I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, A. Tonejc, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro, *Composition and morphology investigation of NiCoB nanoparticles, uncoated and coated in SiO<sub>2</sub>*, u pripremi.
- [112] W. X. Li, R. Zeng, C. K. Poh, Y. Li, S. X. Dou, *J. Phys.: Condens. Mater.* **22** (2010) 135701.
- [113] S. M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A. V. Mironov, N. D. Zhigadlo, J. Jun, Ch. Soltmann, B. Batlogg, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 024533.
- [114] I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, A. Tonejc, S. Galić, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro, u pripremi.
- [115] A. Tewari, A. M. Gokhale, *Mat. Sci. Eng.* **385** (2004) 332–341.
- [116] M. Mustapić, D. Pajić, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Cindrić, J. Horvat, Ž. Skoko, M. Bijelić, A. Shcherbakov, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 275–282.
- [117] N. Novosel, D. Pajić, Ž. Skoko, I. Lončarek, S. Galić, M. Mustapić, E. Babić, A. M. Tonejc, K. Zadro, *Magnetic behaviour of amorphous NiCoB nanoparticles uncoated and coated in silicon dioxide*, poslano.

- [118] M. El-Hilo, K. O'Grady, R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **114** (1992) 307–313.
- [119] G. F. Goya, M. P. Morales, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20–21** (2004) 673–678.
- [120] J. Ivkov, E. Babić, H. H. Liebermann, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1** (1989) 551–556.
- [121] E. Babić, M. Očko, Ž. Marohnić, H. A. Davies, I. W. Donald, *Proceedings of the Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals* (Sendai, 1982) 857–860.
- [122] D. Pajić, *Klasična i kvantna magnetska relaksacija u izabranim nanomagnetima*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2008, Zagreb.
- [123] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A240** (1948) 599–642, reprinted in *IEEE Trans. on Magnetism* **27** (1991) 3475–3518.
- [124] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6086–6093.
- [125] F. Keffer, *Handbuch der Physik*, 18, pt. 2, Springer, 1966, New York.
- [126] R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal, G. R. Stallings, *Phys. Stat. Sol.* **16** (1966) K17–K19.
- [127] M. G. Blamire, R. B. Dinnar, S. C. Wimbush, J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 025017
- [128] N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, Ž. Skoko, I. Lončarek, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 095018(9pp).
- [129] W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Nenkov, B. Holzapfel, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 062001(3pp).

- [130] P. Kováč, B. Birajdar, I. Hušek, T. Holúbek, O Eibl, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 045011(8pp).
- [131] J. Jiang, B. J. Senkowicz, D. C. Larbalestier, E. E. Hellstrom, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) L33–L36.
- [132] J. Horvat, S. Soltanian, A. V. Pan, X. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 4342–4351.
- [133] C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, Inc., 1996, San Diego.
- [134] S. Ramakrishnan, R. Kumar, P. L. Paulose, A. K. Grover, P. Chaddah, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9514–9518.
- [135] M. C. Frischherz, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, M. Murakami, G. A. Emel'chenko, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 485–495.
- [136] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas, S. T. Hannahs, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 217003-1–4.
- [137] I. Kušević, E. Babić, O. Husnjak, *Solid State Commun.* **132** (2004) 761–765.
- [138] O. Husnjak, E. Babić, I. Kušević, X. L. Wang, S. Soltanian, S. X. Dou, *Solid State Commun.* **143** (2007) 412–415.
- [139] I. Kušević, Ž. Marohnić, E. Babić, Đ. Drobac, X. L. Wang, S. X. Dou, *Solid State Commun.* **122** (2002) 347–350.
- [140] E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1360–1370.



# Životopis

Nikolina Novosel rođena je 17. veljače 1981. godine u Karlovcu gdje je pohađala osnovnu školu i gimnaziju. Studije fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala je 1999. godine. Diplomirala je 1. lipnja 2006. godine s diplomskim radom *Magnetska svojstva heterometalnog ( $Cu^{II}$  i  $Cr^{III}$ ) kompleksnog spoja* pod vodstvom prof. dr. sc. Kreše Zadre. Iste godine zaposlena je kao znanstveni novak na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu gdje radi na znanstvenim projektima *Molekulski magneti* (glavni istraživač prof. dr. sc. Krešo Zadro), *Nanomagneti* (glavni istraživač prof. dr. sc. Krešo Zadro) i *Poboljšanje elektomagnetskih svojstava supravodiča  $MgB_2$  pomoću dopiranja magnetskim nanočesticama* (projekt UKF 1B No.01/07, glavni istraživač prof. dr. sc. Emil Babić). 2006. godine upisala je poslijediplomski sveučilišni studij (doktorski studij) fizike, smjer fizika kondenzirane materije pri istoj instituciji. Sudjelovala je u izradi 8 znanstvenih radova te sudjelovala na 11 znanstvenih konferencija od čega 6 puta s posterom i 2 puta s usmenim izlaganjem. Na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta sudjeluje u izvođenju nastave (vježbe iz opće fizike i praktikumi), a od 2006. godine član je Državnog povjerenstva za natjecanja iz fizike te voditelj hrvatske ekipe na Međunarodnim fizičkim olimpijadama od 2009. godine. Dobitnica je nacionalne stipendije *Za žene u znanosti* 2012. u organizaciji L'Oréal Adria d.o.o. i Hrvatskog povjerenstva za UNESCO pri Ministarstvu kulture RH.



# Popis radova

## Znanstveni radovi u CC časopisima

1. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel, K. Zadro, Temperature induced reversible structural and magnetic changes in a crystal of tetrachlorosemiquinone anion radical, *CrystEngComm* (2012)
2. N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, Ž. Skoko, I. Lončarek, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, Enhancement of the critical current density in MgB<sub>2</sub> wires doped with Ni nanoparticles, *Superconductor Science and Technology* **25** (2012) 095018 (9pp)
3. M. Mustapić, D. Pajić, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Cindrić, J. Horvat, Ž. Skoko, M. Bijelić, A. Shcherbakov, Synthesis, structural characterization and magnetic properties of iron boride nanoparticles with or without silicon dioxide coating, *Croatica Chemica Acta* **83** (2010) 275–282
4. N. Novosel, D. Žilić, D. Pajić, M. Jurić, B. Perić, K. Zadro, B. Rakvin, P. Planinić, EPR and magnetization studies on single crystals of a heterometallic (Cu<sup>II</sup> and Cr<sup>III</sup>) complex: zero-field splitting determination, *Solid State Sciences* **10** (2008) 1387–1394

## Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. N. Novosel, D. Pajić, Ž. Skoko, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro, J. Horvat,



The influence of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles on superconductivity of  $\text{MgB}_2$ , *Physics Procedia* **36** (2012) 1498–1503

2. N. Novosel, D. Pajić, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, A. Shcherbakov, J. Horvat, Ž. Skoko, Flux pinning and inhomogeneity in magnetic nanoparticle doped  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  wires, *Journal of Physics: Conference Series* **234** (2010) 022027-1–7
3. A. V. Shcherbakov, J. Horvat, O. V. Shcherbakova, N. Novosel, E. Babić, S. X. Dou, Temperature effect on microstructure and electromagnetic performance of polycarbosilane and sugar-doped  $\text{MgB}_2$  wires, *Journal of Physics: Conference Series* **234** (2010) 022033-1–7
4. N. Novosel, D. Pajić, A. T. Raghavender, K. Zadro, K. M. Jadhav, Magnetic properties of  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CoO}_4$ , *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 072070-1–4

## Sažeci u zbornicima skupova

1. I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mutapić, E. Babić, K. Zadro, A. Tonejc, Antun, Composition and morphology investigation of NiCoB nanoparticles, uncoated and coated in  $\text{SiO}_2$ , *14<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference 12<sup>th</sup> European Vacuum Conference 11<sup>th</sup> Annual Meeting of the German Vacuum Society 19<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Vacuum Meeting*, Dubrovnik, Hrvatska, 04.–08. 06. 2012.
2. N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, E. Babić, K. Zadro, Utjecaj dopiranja magnetskim nanočesticama na supravodljiva svojstva magnezij diborida, *7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 13.–16. 10. 2011.
3. S. Galić, N. Novosel, D. Pajić, E. Babić, K. Zadro, Poboljšanje zapinjanja magnetskih vrtloga u magnezij diboridu dopiranjem magnetskim nanočesticama nikla, *7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 13.–16. 10. 2011.

4. N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, Poboljšanje kritičnih struja i polja MgB<sub>2</sub> ko-dopiranjem, *7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 13.–16. 10. 2011.
5. N. Novosel, D. Pajić, M. Mustapić, S. Galić, E. Jurišić, E. Babić, K. Zadro, Istraživanje magnetskih nanočestica za dopiranje magnezij diborida, *7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 13.–16. 10. 2011.
6. I. Lončarek, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, Ž. Skoko, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, Ispitivanje strukturnih karakteristika MgB<sub>2</sub> supravodiča dopiranog NiCoB nanočesticama, *7. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 13.–16. 10. 2011.
7. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel, K. Zadro, Magnetic bistability in the salt of organic radical anion – tetrachlorosemiquinone, *The XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography*, Madrid, Španjolska, 22.–30. 08. 2011.
8. I. Lončarek, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, Ž. Skoko, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, Composition and morphology investigation of MgB<sub>2</sub> superconductor doped with NiCoB nanoparticles, *20<sup>th</sup> Croatian- Slovenian Crystallographic Meeting*, Baška, Hrvatska, 15.–19. 06. 2011.
9. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Žilić, B. Rakvin, N. Novosel, K. Zadro, Crystal engineering with semiquinone radicals: tuning of the magnetic properties, *20<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Baška, Hrvatska, 15.–19. 06. 2011.
10. I. Lončarek, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, M. Bijelić, Structural characterization of NiCoB nanoparticles using FE-SEM, EDX and XRD, *19<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Strunjan, Slovenija, 16.–20. 06. 2010.

11. N. Novosel, D. Pajić, M. Mustapić, A. V. Shcherbakov, Ž. Skoko, E. Babić, J. Horvat, K. Zadro, Transportna svojstva supravodiča MgB<sub>2</sub> dopiranog magnetskim nanočesticama, *6. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 08.–11. 10. 2009.
12. E. Babić, J. Horvat, M. Mustapić, N. Novosel, D. Pajić, K. Zadro, Poboljšanje elektromagnetskih svojstava supravodiča MgB<sub>2</sub> dopiranjem magnetskim nanočesticama, *6. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 08.–11. 10. 2009.
13. E. Babić, D. Pajić, M. Mustapić, N. Novosel, Ž. Skoko, K. Zadro, J. Horvat, A. V. Shcherbakov, Utjecaj nanočestica bakrova ferita na supravodljiva svojstva magnezijevog diborida, *6. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 08.–11. 10. 2009.
14. M. Mustapić, D. Pajić, M. Cindrić, Ž. Skoko, E. Babić, K. Zadro, N. Novosel, Sinteza i karakterizacija magnetskih nanočestica tipa Fe<sub>2</sub>B, *6. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 08.–11. 10. 2009.
15. N. Novosel, D. Pajić, K. Zadro, Magnetska svojstva heterometalnog (Cu<sup>II</sup> i Cr<sup>III</sup>) kompleksnog spoja, *5. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 05.–08. 10. 2007.
16. D. Pajić, K. Zadro, N. Novosel, Klasična i kvantna magnetska relaksacija u nanomagnetima, *5. znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 05.–08. 10. 2007.