

# Mikrostrukturna i strukturna istraživanja magnezijeva diborida dopiranog magnetskim nanočesticama

---

Lončarek, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2017

*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:217:681901>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-13**



*Repository / Repozitorij:*

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





University of Zagreb

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Ivana Lončarek

**MIKROSTRUKTURNA I STRUKTURNA  
ISTRAŽIVANJA MAGNEZIJEVA  
DIBORIDA DOPIRANOG  
MAGNETSKIM NANOČESTICAMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Željko Skoko

Zagreb, 2017.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE  
PHYSICS DEPARTMENT

Ivana Lončarek

**MICROSTRUCTURAL AND  
STRUCTURAL INVESTIGATION OF  
MAGNESIUM DIBORIDE DOPED WITH  
MAGNETIC NANOPARTICLES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: doc. dr. sc. Željko Skoko

Zagreb, 2017.

*Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Željka Skoke, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija fizike, smjer Fizika kondenzirane materije.*

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno–matematički fakultet  
Fizički odsjek

Doktorski rad

## Mikrostrukturna i strukturna istraživanja magnezijeva diborida dopiranog magnetskim nanočesticama

IVANA LONČAREK

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Istraživan je utjecaj dopiranja odabranim amorfnim magnetskim nanočesticama NiCoB u masenom udjelu 2.67 % (2.67 mas.%), te kristalnim magnetskim nanočesticama Ni u ugljikovoj košuljici, Ni/C, u masenim udjelima 2.5 % i 10 % (2.5 mas.% i 10 mas.%), na kristalnu strukturu i mikrostrukturu magnezijeva diborida, MgB<sub>2</sub>. Radi sustavne analize utjecaja dopiranja, uz dopirane uzorke MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i 10 mas.%, provedeno je i istraživanje nedopiranoga uzorka MgB<sub>2</sub>, kao i samih magnetskih nanočestica. U svrhu strukturne/mikrostrukturne analize istraživanih uzoraka korištene su eksperimentalne metode rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku, pretražne elektronske mikroskopije, energijski razlučive spektroskopije, elementnog mapiranja te transmisijske elektronske mikroskopije i računske metode uključujući Rietveldovo utočnjavanje. Utvrđeno je da većinski sastav dopiranih uzoraka, kao i u slučaju nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>, čine MgB<sub>2</sub> i MgO (rezultat oksidacije uzoraka) te manji udjel Mg (ostatak od pripreme uzoraka). U uzorcima MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, i MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.%, dodatno je opažen i manji udjel CoNi (0.24 mas.%) i Ni (0.20 mas.%). U uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.%, nije opažen Ni, što se objašnjava vrlo malim udjelom dopiranja. Sve se opažene morfologije u obliku prizmolikih zrna MgO, kuglastih nanočestica Mg, CoNi i Ni, nalaze na granicama heksagonskih zrna MgB<sub>2</sub>, što je utvrđeno temeljem elektronske mikroskopije. To je dodatno potvrđeno izostankom značajnije promjene bridova jedinične ćelije *a* i *c* u svim dopiranim uzorcima, u odnosu na nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub>, te manjom veličinom zrna MgB<sub>2</sub> i kristalita koji čine ta zrna (uslijed ograničenja rasta radi okolnih precipitata tipa MgO, Mg...). Nanočestice novoformirane kristalne faze CoNi u uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, veličine ~6 nm (nastale uslijed mikrostrukturnih promjena, zbog termičkoga popuštanja pri temperaturi 650 °C tijekom sinteze dopiranog uzorka) te nanočestice Ni u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.%, veličine ~ 2 nm (magnetska jezgra), karakterizirane jednodomenskom magnetskom strukturom i temperaturom blokiranja *T<sub>B</sub>* ispod sobne temperature, smještene na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, mogu poslužiti kao centri magnetskoga zapinjanja u supravodiču MgB<sub>2</sub>, poboljšavajući time njegova elektromagnetska svojstva.

**Doktorski rad obuhvaća:** 147 stranica, 77 slika, 30 tablica, 149 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku

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

**Ključne riječi:** dopirani uzorci MgB<sub>2</sub>, magnetske nanočestice, strukturna/mikrostrukturna analiza, rendgenska difrakcija, elektronska mikroskopija, energijski razlučujuća spektroskopija

**Mentor:** Doc. dr. sc. Željko Skoko, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

**Ocjenjivači:** Prof. dr. sc. Stanko Popović, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Dr. sc. Mira Ristić, zn. savj., Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Doc. dr. sc. Vito Despoja, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

**Rad prihvaćen:** 2017.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Physics Department

Doctoral thesis

### **Microstructural and structural investigation of magnesium diboride doped with magnetic nanoparticles**

IVANA LONČAREK

University of Zagreb, Faculty of Science, Physics Department

The doping effect on the crystal structure and microstructure of magnesium diboride,  $\text{MgB}_2$ , with selected amorphous magnetic nanoparticles NiCoB in weight fraction 2.67 % (2.67 wt.%) and crystal nanoparticles Ni with carbon coating, Ni/C, in weight fractions 2.5 % i 10 % (2.5 wt.% i 10 wt.%), was investigated. As a part of systematic study of the effect of doping, the undoped  $\text{MgB}_2$  sample and as-prepared samples with the magnetic nanoparticles were additionally investigated, along with the doped samples  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 wt.%, and  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 wt.% and 10 wt.%. The structural/microstructural analysis of the investigated samples was performed by various experimental methods: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, elemental mapping and transmission electron microscopy as well as computational methods, including Rietveld refinement. It was found that the doped samples are mostly composed of  $\text{MgB}_2$  and MgO (due to oxidation), along with small fraction of Mg (the remnant from the samples preparation), as in the case of the undoped  $\text{MgB}_2$  sample. The small fractions of CoNi (0.24 wt.%) and Ni (0.20 wt.%) were also detected in the doped samples  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 wt.% and  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 wt.%, respectively. Due to the small amount of doping, Ni was not detected in  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$  sample, 2.5 wt.%. According to the electron microscopy observations, all of the morphologies in the investigated samples, present in form of the prism-like MgO grains, spherical nanoparticles Mg, CoNi and Ni, are located at grain boundaries of hexagonal  $\text{MgB}_2$  grains. This is confirmed by the lack of any significant change in the unit cell parameters  $a$  and  $c$  of the doped samples in respect to the undoped  $\text{MgB}_2$  sample, as well as with the decreased  $\text{MgB}_2$  grain sizes, and constituent  $\text{MgB}_2$  crystallites sizes, in doped samples (confirmed by the inhibited growth due to the adjacent precipitates presence, like MgO, Mg...). The new crystalline CoNi phase formed in the  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$  sample, 2.67 wt.% (due to the annealing at 650 °C, during the synthesis of the sample), consisting of spherical nanoparticles with size  $\sim 6$  nm, along with Ni nanoparticles in the  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$  sample, 10 wt.% (with size of magnetic core  $\sim 2$  nm), characterized by the single domain magnetic structure and blocking temperature  $T_B$  below room temperature, located at  $\text{MgB}_2$  grain boundaries, could serve as effective magnetic pinning centers in  $\text{MgB}_2$ , thus improving its electromagnetic properties.

**Doctoral thesis includes:** 147 pages, 77 figures, 30 tables, 149 references; original in Croatian

**Thesis is deposited in:** The Central Library for Physics, Faculty of Science – Department of Physics, Bijenička s. 32, Zagreb

**Keywords:** doped  $\text{MgB}_2$  samples, magnetic nanoparticles, structural/microstructural analysis, X-ray diffraction, electron microscopy, energy dispersive spectroscopy

**Supervisor:** Doc. dr. sc. Željko Skoko, Faculty of Science, Zagreb

**Reviewers:** Prof. dr. sc. Stanko Popović, Faculty of Science, Zagreb

Dr. sc. Mira Ristić, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Doc. dr. sc. Vito Despoja, Faculty of Science, Zagreb

**Thesis accepted:** 2017.

## *Zahvala*

Na prvome mjestu zahvalnost dugujem svome mentoru doc. dr. sc. Željku Skoki, kojemu najiskrenije zahvaljujem na svakoj pomoći tijekom mog poslijediplomskog doktorskog studija: od trenutka kada sam „stasala“ kao novopečeni znanstveni novak pa do završnice zaokruženom izradom ovog rada. Osim na nesebičnom prijenosu znanja, zahvaljujem mu na otvorenosti prema svim problemskim diskusijama te na načinu i stavu zauzetom pri njihovu rješavanju. Hvala na tome što se nikada nisam bojala ili ustručavala pitati, jer su dobiveni odgovori i predložene smjernice k njihovom dobivanju uvelike doprinjeli mojoj profesionalnoj izgradnji.

Cijenjenom povjerenstvu. prof. dr. sc. Stanku Popoviću, dr. sc. Miri Ristić i doc. dr. sc. Viti Despoji srdačno zahvaljujem na svim komentarima i sugestijama koji su doprinijeli kvaliteti ovog rada. Prof. dr. sc. Stanku Popoviću zahvaljujem na svakom angažmanu tijekom mog poslijediplomskog doktorskog studija. Hvala Vam na tome što ste uvijek bili spremni pomoći! Dr. sc. Miri Ristić zahvaljujem na provedbi mjerenja uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom pri Institutu Ruđer Bošković. Također joj iskreno zahvaljujem na svom uloženom trudu i vremenu tijekom mjerenja (koje uslijed prirode uzoraka znalo i osjetno potrajati) te vrlo korisnim diskusijama za vrijeme toga.

Zahvalila bih i prof. dr. sc. Emilu Babiću te prof. dr. sc. Kreši Zadri na pruženoj prilici sudjelovanja u radu na projektu *Poboljšavanje elektromagnetskih svojstava supravodiča MgB<sub>2</sub> pomoću dopiranja magnetskim nanočesticama* (projekt UKF 1B No.01/07, glavni istraživač dr. sc. Emil Babić), tijekom kojeg i provedeno istraživanje čiji su rezultati prezentirani u ovom radu. Hvala na svim otvorenim pitanjima i prijedlozima, kao i na svim izazovima, koji su utjecali na konačni oblik ovog rada. Zahvaljujem i ostalim suradnicima na spomenutom projektu: doc. dr. sc. Mislavu Mustapiću na pripremi uzoraka te prof. dr. sc. Damiru Pajiću i prof. dr. sc. Nikolini Novosel na svim oblicima pomoći. Kolegici Nikolini Novosel, mojoj „bivšoj cimerici“ i glavnoj „supatnici u mukama po doktoratu“ zahvaljujem na prijateljstvu i druženjima, kao i na svim profesionalnim diskusijama koje su pomogle u sagledavanju „druge strane“ magnezijeva diborida kao supravodiča, a time i u zaokruživanju jednog cjelovitog osvrta na isti. U tome su uvelike pomogli i rezultati paralelnih mjerenja magnetskih i

transportnih svojstva dopiranih uzoraka MgB<sub>2</sub> u sklopu njene doktorske disertacije, dio kojih se spominje i u ovom radu.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr. sc. Anđelki M. Tonejc, kao i prof. dr. sc. Antunu Tonejcu na pruženoj prilici za rad na Fizičkom odsjeku i na svakom obliku pomoći tijekom njega. Mojoj dragoj „mentorici u mirovini“ profesorici A. M. Tonejc, koja je svjedočila svakoj fazi izrade ovoga rada i moga profesionalnoga, ali i privatnoga puta, od srca hvala na stalnoj vjeri u mene, kao i podršci i bodrenju tijekom cijeloga poslijediplomskog doktorskog studija. Profesorice i profesore Tonejc hvala Vam na dugogodišnjem profesionalnom odnosu obogaćenome „ljudskom toplinom“, tijekom kojeg se niste libili podržati me u trenucima kada je to bilo potrebno! Hvala vam i na nesebičnom prijenosu znanja koje mi je pomoglo u istraživačkom radu.

Zahvaljujem i kolegici dr. sc. Mirjani Bijelić na pripravi uzoraka za potrebe mjerenja transmisijskom elektronskom mikroskopijom. No, prije svega joj iskreno zahvaljujem na svojoj pomoći tijekom poslijediplomskog doktorskog studija, kao i na prijenosu iskustvenih znanja vezanih uz rad u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja, koja su bila od velike pomoći, naročito pri samim počecima rada.

Svim dragim kolegama i kolegicama zahvaljujem na druženjima tijekom studija, koja su svakim danom definitivno uljepšavala radnu atmosferu. Dragoj kolegici dr. sc. Sanji Golubić hvala na prijateljstvu i na tome što me inspirira u svakom trenutku, kao znanstvenica, ali i najvažnije kao čovjek. Sanja, hvala ti na svakoj raspravi i razgovoru, koji su me obogatili u toliko pogleda, i utjecali na ono što jesam i ono što ću tek postati!

Hvala mojoj obitelji: mami, tati i bratu na stalnoj podršci i na tome što su uvijek bili tu za mene. Mama i tata, hvala vam na usađenim moralnim vrijednostima koje su mi pomogle da u životu hodam uvijek uzdignute glave, i da mogu prepoznati i cijiniti to bogatstvo osobnosti u drugim ljudima. Doista smatram da je to, uz slobodan izbor onoga da u životu budem što jesam i da idem putevima koje sam sam odabrala, najveći dar koji mi je omogućio da „... uvijek hodam onom stranom gdje me sunce grije. I hvala vam na tome jer srce mi se smije...“. Svekru, a posebice svekrvi hvala na pomoći pri čuvanju mojih mališana. Draga Marija, hvala Vam na svojoj pomoći, jer bez Vas to zaista ne bi bilo moguće.

Naposlijetku, najveću zahvalnost ipak dugujem svome suprugu Davoru i našim anđelima Davidu i Lauri. Hvala vam na bezuvjetnoj ljubavi i podršci, koja se između ostaloga očitovala



i u neizmjernom razumijevanju pri izradi i finaliziranju ovoga rada, tijekom čega ste nebrojeno puta bili nepravedno zapostavljeni. Hvala vam na ohrabrivanjima u trenucima posustajanja i radovanju svakom momu uspjehu. Svaki vaš osmjeh i zagrljaj daju smisao svemu što sam radila i što je tek predamnom. Vama dugujem sve, jer bilo koji uspjeh, bez vas ne bi bio potpun. I na kraju moram iskoristiti priliku i „s guštom“ konačno, i s neizmjernom radošću, odgovoriti svojim klincima na njihovo u posljednje vrijeme vrlo često pitanje s: „Da mama je završila“!

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Kristalna struktura i mikrostruktura MgB <sub>2</sub> .....	4
3. Magnetske nanočestice.....	5
3.1. Priprava istraživanih nanočestica.....	7
4. Dopiranje MgB <sub>2</sub> .....	8
4.1. Priprava istraživanih dopiranih uzoraka MgB <sub>2</sub> .....	12
5. Eksperimentalne metode.....	12
5.1. Rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray diffraction</i> , XRD).....	12
5.2. Pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>scanning electron microscopy</i> , SEM) .....	19
5.3. Energijski razlučiva spektroskopija (engl. <i>energy dispersive spectroscopy</i> , EDS) .....	24
5.4. Transmisijska elektronska mikroskopija (engl. <i>transmission electron microscopy</i> , TEM).....	27
6. Računske metode.....	32
6.1. Određivanje veličine kristalita.....	32
6.1.1. Scherrerova metoda.....	32
6.1.2. Metoda Warrena i Averbacha.....	36
6.1.3. Rietveldova metoda.....	42
6.2. Kvantitativna fazna analiza.....	46
6.3. Određivanje parametara jedinične ćelije iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka.....	51
7. Rezultati i rasprava.....	55
7.1. Magnetske nanočestice.....	55
7.1.1. Nanočestice NiCoB, bez košuljice i u košuljici silicijeva dioksida, SiO <sub>2</sub> .....	55
7.1.1.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM.....	55
7.1.1.2. EDS analiza i elementno mapiranje.....	61

7.1.1.3. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i elektronska difrakcija u određenom području uzorka, SAED (engl. <i>selected area electron diffraction</i> ) .....	67
7.1.2. Nanočestice Ni u ugljikovoj košuljici (Ni/C nanočestice).....	77
7.2. Nedopirani uzorak magnezijeva diborida, MgB <sub>2</sub> .....	79
7.2.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM .....	79
7.2.2. EDS i elementno mapiranje .....	83
7.3. Dopiranje MgB <sub>2</sub> nanočesticama NiCoB (MgB <sub>2</sub> +NiCoB) [144] .....	86
7.3.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM .....	86
7.3.2. EDS i elementno mapiranje .....	93
7.3.3. TEM i SAED.....	100
7.4. Dopiranje MgB <sub>2</sub> s nanočesticama nikla u ugljikovoj košuljici (MgB <sub>2</sub> +Ni/C) .....	105
7.4.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM .....	105
7.4.2. EDS analiza i elementno mapiranje .....	112
7.4.3. TEM i SAED.....	116
<b>8. Sinteza rezultata .....</b>	<b>122</b>
8.1. Magnetske nanočestice .....	122
8.2. Nedopirani uzorak MgB <sub>2</sub> .....	125
8.3. Uzorci MgB <sub>2</sub> dopirani magnetskim nanočesticama .....	127
<b>9. Zaključak.....</b>	<b>133</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>136</b>

---

# 1.Uvod

---

Magnezijev diborid,  $MgB_2$ , međumetalni je spoj koji posjeduje heksagonsku kristalnu strukturu tipa  $AlB_2$ , opaženu za brojne diboride metala (više od stotinu), koju čine naizmjenice ravnine atoma Mg i ravnine atoma B koje tvore rešetku oblika pčelinjega saća, pri čemu je svaki atom magnezija smješten iznad/ispod središta šesterokuta kojeg tvore atomi bora. Taj je podatak, zajedno s onim da je taj spoj karakteriziran prostornom grupom  $P6/mmm$ , poznat od 1954. godine kada je isto potvrđeno metodom rendgenske difrakcije uz korištenje  $Cu K\alpha$  zračenja filtriranog niklom [1].

Unatoč ranije poznatoj jednostavnoj kristalnoj strukturi, supravodljivost  $MgB_2$  ( $T_c = 39$  K) je otkrivena tek 2001. godine [2]. To je otkriće bilo temelj za mnoga opsežna znanstvena istraživanja usmjerena k razumijevanju temeljnih principa supravodljivosti (budući da je isti za sada jedini poznati supravodič s utvrđenim postojanjem dvaju supravodljivih energijskih procjepa [3-8]) i mogućim praktičnim primjenama tog supravodiča [9-11]. Iako je to materijal s relativno visokom temperaturom prijelaza u supravodljivo stanje,  $T_c$ , velikom duljinom koherencije,  $\xi$ , u kojem granice zrna ne ometaju protok struje [12], primjena čistoga masivnog uzorka (engl. *bulk*) je ograničena značajnim padom gustoće kritične struje  $J_c$  pri velikim magnetskim poljima, uslijed relativno slaboga zapinjanja magnetskih vrtloga i niskoga gornjeg kritičnog polja ( $\mu_0 H_{c2} = 14$  T, pri temperaturi bliskoj nuli) [9]. U literaturi se navode različite vrste tehnika u svrhu poboljšavanja supravodljivosti  $MgB_2$  a uključuju metode kemijskoga dopiranja [13-22], ozračivanja (engl. *irradiation*) [23, 24] i termomehaničkih postupaka [25-28]). U tom se kontekstu naročito ističe metoda kemijskoga dopiranja koja može rezultirati ugradnjom atoma drugih elemenata na položajima atoma Mg i/ili B u kristalnoj strukturi  $MgB_2$ . No isto tako je moguće da dodavanje (engl. *addition*) pojedinih kemijskih elemenata i spojeva rezultira njihovim smještanjem između granica zrna [29] i/ili unutar zrna [30, 31]. Pri tome je opaženo da zamjena atoma Mg ili B s većinom atoma drugih kemijskih elemenata kao dopanada vodi do smanjenja  $T_c$  dok dodavanje određenih elemenata (bez njihove ugradnje u kristalnu strukturu  $MgB_2$ ) poput Zr, Ti, Ag i nano-Si [32-35] te spojeva ( $Dy_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  i SiC) [36-38] ima za posljedicu povećanje kritične gustoće struje,  $J_c$ . Kao jedan od najznačajnijih mehanizama za povećanje  $J_c$  navodi se smještanje finih zrna (nanočestica dopanada, ali i nanočestica sekundarne faze poput MgO, gotovo neizostavne pri sintezi uzoraka  $MgB_2$ , uključujući čiste i dopirane uzorke) na granicama zrna  $MgB_2$  koji onda mogu djelovati kao jaki centri zapinjanja [39, 40].

Do sada su eksperimentalno istraživani utjecaji dopiranja  $MgB_2$  s brojnim dopandima – kemijskim elementima (s-elementi poput Be [41] i Li [42], sp-elementi poput Al [43], d-elementi poput Fe, Co, Ni [44] i drugi [9]) te spojevima (boridi, nitridi, silicidi, oksidi metala i anorganski spojevi s ugljikom [45]). Valja napomenuti da se pri dopiranju  $MgB_2$  većina zamjena s atomima drugih kemijskih elemenata događa u ravnini Mg ostavljajući pritom ravninu B netaknutom. Dopiranje  $MgB_2$  ugljikom u tom se pogledu razlikuje budući da se C ugrađuje u ravnini B (stvarajući pritom slojevitou strukturu karakteriziranu jakim kovalentnim vezama, sličnu onoj koju čine slojevi atoma B unutar čistog  $MgB_2$ ). Na temelju dosadašnjih istraživanja jedino je ugradnja Al na položaje atoma Mg te C na položaje atoma B unutar  $MgB_2$  ostvariva za veće udjele dopiranja, dok su ostali slučajevi zamjene atoma, poput onih koji uključuju elemente prijelaznih metala (Fe, Y, Ti, Zr) na položaje Mg, ograničeni samo na male koncentracije [46].

Dolazi li do ugradnje atoma drugih elemenata unutar kristalne strukture  $MgB_2$  isto će se u većini slučajeva očitovati promjenom strukturnih parametara jedinične ćelije dopiranih u odnosu na nedopirane uzorke (u slučaju ugradnje iona približno jednakog ionskog radijusa i valencije kao u  $Mg^{2+}$  ili  $B^{2-}$  ista se neće opažati [29]). U literaturi se navode različiti rezultati vezani uz opažene promjene parametara jedinične ćelije uslijed dopiranja  $MgB_2$  dopandima različitoga kemijskog sastava. Te promjene uključuju istodobno smanjenje parametara  $a$  i  $c$ , uslijed ugradnje atoma/iona dopanada s manjim atomskim/ionskim radijusima unutar kristalne strukture  $MgB_2$  [47, 48], povećanje parametara  $a$  i  $c$ , uslijed zamjene s ionom dopanda većeg ionskog radijusa [49] kao i promjene koje uključuju mijenjanje jednoga od parametara dok drugi ostaje nepromijenjen [50, 51].

Smještanje dopanada na granicama zrna  $MgB_2$  i/ili unutar zrna ima znatan utjecaj na rast zrna, a to pak ima bitan učinak na njihovu međusobnu povezanost (bitne komponente vezane uz poboljšavanje supravodljivih svojstava  $MgB_2$ ). Druga dva parametra koja se mogu kontrolirati, a također igraju bitnu ulogu pri povezivanju zrna, jesu temperatura i trajanje kemijske reakcije [52].

Iako do sada postoje brojni radovi o dopiranju  $MgB_2$  u svrhu poboljšavanja njegovih supravodljivih svojstava (najbolji rezultati opaženi su za  $MgB_2$  dopiran amorfnim nanočesticama SiC, u masenom udjelu od 10 %;  $J_c$  (5 K, 10 T) =  $2 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) [53]), vrlo je malo onih koji se u prvom redu tiču dopiranja magnetskim nanočesticama, a naročito onih koji pružaju detaljan uvid u ponašanje strukturnih parametara  $MgB_2$  dopiranoga tim

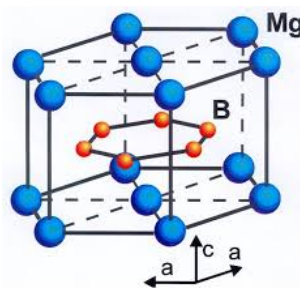
nanočesticama, kao i samih nanočestica. Isto je poslužilo kao poticaj za izradu ovoga rada, usmjerenoga k stjecanju detaljnih mikrostrukturnih i strukturnih informacija o uzorcima MgB<sub>2</sub> dopiranim magnetskim nanočesticama različitoga kemijskog sastava i koncentracije izabranih nanočestica, koje bi osim pri poboljšavanju njegovih supravodljivih svojstava mogle biti iskoristive i u istraživanju drugih aktualnih područja potencijalne primjene novih materijala (kao npr. u biomedicini). Nadalje, budući da svojstva dopiranoga supravodiča MgB<sub>2</sub>, osim o kemijskom sastavu, ovise i o obliku i veličini nanočestica kojima se vrši dopiranje, u okviru istraživanja predstavljenog u ovom radu izvedeno je i mikrostrukturno istraživanje samih nanočestica. U svrhu istraživanja utjecaja kako različiti kemijski sastav te koncentracija izabranih nanočestica, kojima se vrši dopiranje, utječe na rast zrna MgB<sub>2</sub> i udjel gotovo uvijek prisutnih primjesa u obliku oksida (npr. MgO), kao i pripadni utjecaj na parametre jedinične ćelije MgB<sub>2</sub>, istraživano je 10 različitih dopiranih uzoraka MgB<sub>2</sub> (MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 1.25, 1.38 i 2.67 mas.%; MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 i 10 mas.%; MgB<sub>2</sub>+Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u košuljici dekstrina, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, MgB<sub>2</sub>+Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/dekst.; MgB<sub>2</sub>+CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, MgB<sub>2</sub>+CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/dekst.; MgB<sub>2</sub>+NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, MgB<sub>2</sub>+NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/dekst.; MgB<sub>2</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (kuglice), MgB<sub>2</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (štipići)) i 16 vrsta magnetskih nanočestica (od ukupno 27 istraživanih sintetiziranih nanočestica, budući da su određene čestice iste vrste pripravljene u različitim koncentracijama), koje su uključivale sintetizirane boride u vidu dvostrukih slitina prijelaznih metala i bora (Co<sub>2</sub>B u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, Fe<sub>2</sub>B u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje) i trostrukih slitina prijelaznih metala i bora (NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, FeNiB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, FeCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje), ferite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u košuljici dekstrina), komercijalne čestice Ni u ugljikovoj košuljici (Ni/C) te okside rijetkih zemalja (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Disertacija je podijeljena na 9 poglavlja koja su organizirana na sljedeći način. Nakon kratkog *Uvoda*, razmatra se *Kristalna struktura i mikrostruktura MgB<sub>2</sub>*. Osnovne informacije o magnetskim nanočesticama (moguća uređenja, načini pripreme te potencijalne primjene) dane su u odjeljku *Magnetske nanočestice*. U tom je odjeljku opisan i način pripreme nanočestica koje su istraživane u okviru ove disertacije. U odjeljku *Dopiranje MgB<sub>2</sub>*, osim objašnjenja što podrazumijeva pojam dopiranja, daje se i uvid u to na koji način različiti ishodi dopiranja (koji uvelike zavise o izboru dopanada, odnosno o njihovu kemijskom sastavu) utječu na ponašanje bridova jedinične ćelije MgB<sub>2</sub>, ali i na to kako se isto odražava na elektromagnetska svojstva MgB<sub>2</sub>. U tom odjeljku opisan je i način pripreme istraživanih uzorka MgB<sub>2</sub> koji su

dopirani odabranim magnetskim nanočesticama različitoga kemijskog sastava. Opis eksperimentalnih uređaja, kao i pripadnih eksperimentalnih tehnika kojima su istraživani uzorci u okviru ove disertacije, dan je u *Eksperimentalnim metodama*. Glavne značajke računskih metoda korištenih u ovom istraživanju predočene su u odjeljku *Računske metode*. Rezultati strukturne i mikrostrukturne karakterizacije i pripadna rasprava u vezi istih za istraživane uzorke MgB<sub>2</sub> dopirane magnetskim česticama različitog kemijskog sastava, kao i za same nanočestice prije dopiranja, dani su u odjeljku *Rezultati i rasprava*. U *Sintezi rezultata* daje se kratki presjek rezultata s uvidom u ponašanje raznih strukturnih parametara istraživanih uzorka. U *Zaključku* su istaknuti glavni rezultati istraživanja provedenima na uzorcima MgB<sub>2</sub> dopiranim magnetskim nanočesticama kao i na samim magnetskim nanočesticama.

## 2. Kristalna struktura i mikrostruktura MgB<sub>2</sub>

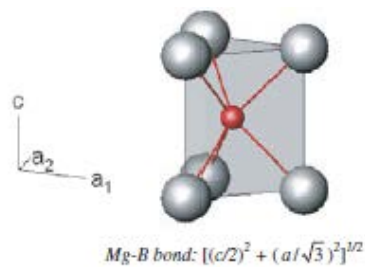
Heksagonska kristalna struktura MgB<sub>2</sub> (tipa AlB<sub>2</sub>; prostorne grupe *P6/mmm*), koju čine atomi bora smješteni u slojevima nalik onima u grafitu (struktura pčelinjega saća) i atomi magnezija smješteni iznad/ispod središta šesterokuta koje tvore atomi bora, prikazana je na slici 2.1. Udaljenost između dvaju atoma bora unutar jednoga sloja iznosi otprilike polovinu udaljenosti između dvaju atoma bora smještenih u susjednim slojevima.



Slika 2.1. Shematski prikaz kristalne strukture magnezijeva diborida. Preuzeto iz [54].

U slučaju čistog uzorka MgB<sub>2</sub> (bez vanjskih utjecaja poput hidrostatičkog tlaka) parametar *a* jedinične ćelije, definiran udaljenošću između dvaju susjednih atoma magnezija unutar iste ravnine (slika 2.2) mijenja se, prema literaturnim navodima, od ~3.083 Å do ~3.086 Å [1,55], najvjerojatnije uslijed nereda u podćeliji pčelinjega saća koju čine atomi bora. Parametar *c*

jedinične ćelije, definiran udaljenošću dvaju atoma magnezija susjednih ravnina (slika 2.2), gotovo se ne mijenja te iznosi  $\sim 3.524 \text{ \AA}$ .



Slika 2.2. Shematski prikaz geometrije strukturalnih parametara jedinične ćelije  $MgB_2$ . Parametar  $a$  definiran je kao međusobna udaljenost dvaju atoma Mg unutar iste ravnine koju tvore ti atomi, dok je parametar  $c$  definiran međusobnom udaljenošću između dvaju atoma Mg susjednih ravnina. Napomena: za heksagonsku jediničnu ćeliju vrijedi  $a_1 = a_2 = a$ . Slika je preuzeta iz [56].

To može biti zbog činjenice da su u slučaju guste heksagonske slagaline smjerovi klizanja  $[\bar{1}10]$ ,  $[2\bar{1}0]$  i  $[\bar{1}20]$  unutar ravnine  $ab$ , dok se širenje i skupljanje duž osi  $c$  rijetko pojavljuje, što je pak usko vezano uz jako kovalentno vezanje dvaju atoma B susjednih ravnina koje čine šesterokuti atoma B, čija je međusobna udaljenost definirana parametrom  $c$ . Relativne koordinate položaja atoma Mg i B,  $(x, y, z)$ , odgovaraju položaju  $1a$  (000) i položaju  $2d$  ( $1/3, 2/3, 1/2$ ). Zaposjednutost položaja atoma Mg iznosi  $\sim 0.95 - 1.00$  a položaja atoma B iznosi  $\sim 1.00$ . Kvadrati atomskih odstupanja,  $U$ , za atome Mg i B iznose  $\sim (0.0049-0.0060) \text{ \AA}^2$  te  $(0.0042-0.0080) \text{ \AA}^2$  [57- 59].

### 3. Magnetske nanočestice

Zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima magnetske nanočestice nude široki spektar primjena (npr. u biomedicini [60-62], mikroelektromehaničkim/nanoelektromehaničkim (MEMS/NEMS) uređajima [63], magnetootpornim sensorima velikih dimenzija (GMR, engl. *giant magnetoresistance sensors* [64] itd.) te su stoga i predmet intenzivnih znanstvenih istraživanja. Valja naglasiti da jedno od trenutačno vrlo aktualnih područja istraživanja predstavlja i dopiranje supravodiča  $MgB_2$  magnetskim nanočesticama s ciljem poboljšavanja njegovih elektromagnetskih svojstava [65]). Od ranije je poznato da svojstva dopiranoga supravodiča  $MgB_2$ , osim o kemijskom sastavu, ovisi i o obliku i veličini nanočestica kojima



se vrši dopiranje te je stoga u okviru istraživanja obuhvaćenog ovom disertacijom učinjeno i mikrostrukturno istraživanje samih nanočestica (što nudi mogućnost uvida u eventualne strukturne i mikrostrukturne promjene istih nakon njihova dodavanja i/ili ugradnje u  $MgB_2$  uslijed termičke obrade pri temperaturi od  $650\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom *PIT* postupka pripreve).

Jedna od najčešćih metoda pripreme (posebno nanočestica dvostrukih i trostrukih slitina prijelaznih metala i bora kao na primjer Fe-B, Fe-Ni-B, Ni-Co-B itd.) je kemijska redukcija otopina metalnih soli s pomoću borohidrida alkalijskih metala (najčešće  $KBH_4$  ili  $NaBH_4$ ) koji služe kao redukcijsko sredstvo [66-68]. Ta je metoda korištena pri pripravi magnetskih nanočestica korištenih za dopiranje uzorka  $MgB_2$  u ovoj disertaciji. Njezina prednost u odnosu na neke fizičke metode pripreme, poput na primjer kaljenja iz tekuće faze (engl. *melt quenching*) kojom se proizvode slitine u obliku tankih vrpca [69-71], jest da u konačnici dobivamo slitine nanodimenzija (tj. veći omjer površine prema ukupnom volumenu) koje mogu biti amorfne [72-74] ili amorfne/kristalne [75, 76]. Također je zanimljiva i činjenica da promjenom uvjeta reakcije i kemijskoga sastava ulaznih komponenti (reaktanata) možemo kontrolirati oblik i dimenzije nanočestica koje nastaju kao produkt reakcije, čime ujedno mijenjamo i njihova svojstva. Općenito vrijedi da dimenzije nanočestica rastu s povećanjem temperature reakcije, produljenjem trajanja reakcije te porastom udjela reaktanata. ~~Budući da je~~ Opaženo je da udjel bora u slitinama znatno utječe na njihova svojstva (mijenja strukturu elektronskih vrpca i gustoću stanja Fermijevoga nivoa) [77] pa je bilo vrlo bitno razviti odgovarajuću metodu pripreme kojom bi se pažljivo kontrolirao udjel bora u slitinama. U literaturi su navedena dva načina: a) dodavanjem različitih koncentracija otopina redukcijskih sredstava (kao u slučaju magnetskih nanočestica istraživanih u ovoj disertaciji pri čijoj je sintezi korišteno redukcijsko sredstvo  $KBH_4$ ), ili b) dodavanjem otopina redukcijskih sredstava otopinama metalnih soli s različitim pH vrijednostima [78-80]. Proizvodnja magnetskih nanočestica s većim udjelom površine u odnosu na volumen može rezultirati i povećanom oksidacijom istih. Sintetiziranje magnetskih nanočestica u košuljici koju čine materijali različitoga kemijskog sastava može smanjiti taj učinak, no valja imati na umu da se time mijenja i kemijski sastav samih nanočestica. Također valja pripomenuti da se oksidacija nanočestica nastoji izbjeći sintezom istih u atmosferi inertnoga plina (sinteza nanočestica korištenih pri dopiranju uzoraka  $MgB_2$  istraživanih u ovoj disertaciji odvijala se u struji argona). Košuljica oko nanočestica naročito utječe i na termičku stabilnost i reaktivnost nanočestica, bitnih faktora pri dopiranju različitih materijala nanočesticama. S obzirom na magnetsku prirodu nanočestica iste su sklone nakupljanju [81, 82]; stoga se stvaranjem

zaštitne košuljice oko njih nastoji smanjiti takvo međudjelovanje, što je također bitno pri dopiranju. Postojanje zaštitne košuljice oko magnetskih nanočestica od iznimne je važnosti u biomedicini jer je većina njih otrovna. Iako u svrhu košuljice mogu služiti brojni organski materijali poput npr. liposoma, ipak se uslijed njihovih zasad još neriješenih nedostataka (ograničena kemijska stabilnost, sklonost bubrenju i poroznosti uslijed promjena pH vrijednosti i temperature okoline, itd.) najčešće koriste materijali na bazi silicija (zbog biokompatibilnosti i činjenice da se odgovarajuće tvari, poput npr. odgovarajućeg lijeka, mogu lako vezati na njihovu površinu) [83].

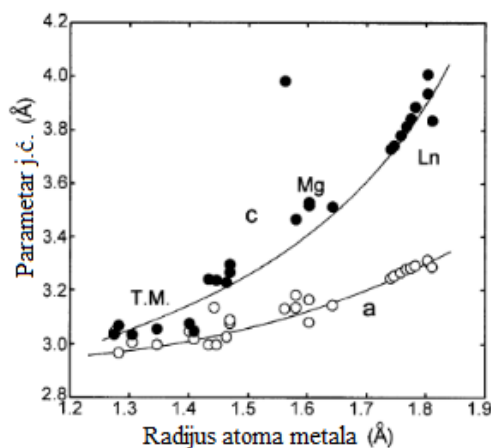
### 3.1. Priprava istraživanih nanočestica

Osim komercijalnih nanočestica nikla u ugljikovoj košuljici, Ni/C, u ovoj su disertaciji istraživane i nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, koje su sintetizirane metodom kemijske redukcije metalnih soli u Laboratoriju za kemijsku sintezu magnetskih nanočestica na Fizičkom odsjeku PMF-a, Zagreb. Pri sintezi nanočestica bez košuljice korišteni su NiNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i CoCl<sub>2</sub> otopljeni u etanolu dok je kao redukcijsko sredstvo korištena vodena otopina KBH<sub>4</sub>. Valja istaknuti da su spomenute otopine prije početka kemijske reakcije propuhivane argonom tijekom dva sata te da je cijeli postupak sinteze izveden u inertnoj atmosferi argona. Postupak je započet dokapavanjem otopine KBH<sub>4</sub> otopinama metalnih soli tijekom dvije minute, a sve je popraćeno jakim mješanjem. Reakcija koja je trajala 10 minuta uslijedila je neposredno nakon započetoga dokapavanja (smjesa otopina je potamnila). Tamni precipitati su najprije filtriranjem s pomoću vodene vakuum pumpe izdvojeni iz otopine te su zatim ispirani u destiliranoj vodi (kako bi se uklonili rezidualni ioni) i u acetonu (kako bi se uklonila voda). Nakon toga su isti tri sata sušeni u struji argona. U slučaju kemijske redukcije uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> korišten je isti postupak uz iznimku dodavanja 50 ml etanola koji je sadržavao 0.1 ml tetraetoksilana, SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (engl. *tetraethyl orthosilicate*; IUPAC name: *tetraethoxylane*; IUPAC- *International Union of Pure and Applied Chemistry*), TEOS-a (koji je služio kao izvor dobivanja košuljice SiO<sub>2</sub>) na početku reakcije (odnosno odmah nakon dodavanja KBH<sub>4</sub>). Također valja pripomenuti da su oba slučaja sinteze nanočestica NiCoB, u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, kemijske reakcije provedene na temperaturi 273 K.

## 4. Dopiranje MgB<sub>2</sub>

U kristalografskom smislu pod pojmom dopiranja podrazumijevamo ugradnju stranog atoma u kristalnu strukturu početnoga materijala. U literaturi postoje brojni navodi koji, osim zamjena atoma B ili Mg s atomom nekog drugog kemijskog elementa, uključuju dodavanje određenih elemenata i/ili faza između ili unutar kristalnih zrna MgB<sub>2</sub> [29-31]. I u tom je smislu korišten pojam dopiranja u ovoj disertaciji.

Ako dopiranje određenoga materijala završi ugradnjom atoma drugih kemijskih elemenata ili spojeva, to će se u većini slučajeva opaziti u promjeni parametara jedinične ćelije tog materijala. Pri tome valja voditi računa o pripadnim atomskim/ionskim radijusima i kemijskim valencijama stranih iona kojima dopiramo materijal od interesa (u našem slučaju MgB<sub>2</sub>). Ranije je spomenuto da promjena parametara jedinične ćelije može izostati u slučaju približnih atomskih/ionskih radijusa za dopirajuću tvar i za dopirani materijal [29]. To bi pak moglo navesti na krivi zaključak da do ugradnje atoma željenih kemijskih elemenata ili spojeva nije došlo. Grafički prikaz ovisnosti parametara jedinične ćelije *a* i *c* diborida tipa AlB<sub>2</sub> (kojima pripada i MgB<sub>2</sub>) o radijusima atoma metala prikazan je na slici 4.1 [84].



Slika 4.1. Grafički prikaz ovisnosti parametara jedinične ćelije *a* i *c* o atomskim radijusima metala za diboride tipa AlB<sub>2</sub>. Napomena: prijelazni metali označeni su s T.M. (engl. *transition metal*), lantanoidi su označeni s Ln (engl. *lanthanide*), a diboridi tipa AlB<sub>2</sub> kojima pripada i MgB<sub>2</sub> označeni su kao Mg. Preuzeto iz [84].

Na slici 4.1. je vidljivo da promjena veličine atoma metala iznosi oko 50 %, a kristalna struktura se prilagođava tim promjenama kontinuiranom promjenom parametara jedinične

ćelije  $a$  i  $c$ . Iako do sada postoje brojni literaturni navodi o dopiranju  $MgB_2$  kemijskim elementima i spojevima različitoga sastava (poput onih navedenih u odjeljku 1), koji mogu rezultirati raznim kombinacijama promjena parametara  $a$  i  $c$  (poput na primjer značajne promjene samo jednog parametra jedinične ćelije dok drugi ostaje gotovo nepromjenjen, ili kao u slučaju prikazanom na slici 4.1, promjene obaju parametara jedinične ćelije  $a$  i  $c$ ), ipak dosta njih valja uzeti sa zadržskom. To se prvenstveno odnosi na one u kojima se navodi da je došlo do ugradnje atoma stranog elementa umjesto Mg i B u kristalnoj strukturi  $MgB_2$  [85-90], jer ne udovoljavaju osnovnim kriterijima za procjenu uspješnosti kemijske zamjene (engl. *chemical substitution*) u  $MgB_2$  [91]. Prema tim kriterijima, udjel sekundarne faze ne bi se smio sustavno povećavati s povećanjem koncentracije dopanda. Pri tome posebnu pozornost valja obratiti pojavljuju li se na difrakcijskoj slici uzoraka „čiste faze“ i difrakcijski maksimumi sekundarne faze (poput  $MgO$  u našem slučaju). Osim toga, u dopiranim uzorcima trebala bi se opažati promjena parametara jedinične ćelije  $MgB_2$  veća od barem 3 standardne devijacije niza parametara jedinične ćelije dobivenih tijekom njihova utočnjavanja. Naposljetku, ukoliko je došlo do ugradnje stranih atoma u kristalnu strukturu  $MgB_2$  trebalo bi opaziti i promjene u svojstvima tog supravodiča. Prema tim kriterijima, neke od uspješnih kemijskih zamjena uključuju ugradnju Mn [92], C [93] i Al [47] u kristalnu strukturu  $MgB_2$ . Među njima je naročito interesantno dopiranje  $MgB_2$  s C jer se zamjena u odnosu na prethodna dva navedena primjera (gdje se ostvaruje zamjena Mg atoma s Mn i Al atomima) događa u ravninama koje čine atomi B, a te ravnine utječu na supravodljiva svojstva  $MgB_2$  [94]. Na temelju istraživanja  $MgB_2$  dopiranoga sa SiC i C (koji se najčešće koriste kao izvor C) [53], načinjena je klasifikacija niza dopanada, koji služe kao izvor ugljika, u grupe koje su poredane prema doprinosima poboljšavanja svojstava  $MgB_2$  (odnosno pozitivnim doprinosima za  $J_c$ ,  $H_{irr}$  i  $H_{c2}$ ). Prva grupa uključuje dopande kao što su SiC i ugljikohidrati (CH), koji mogu reagirati s  $MgB_2$  pri istoj temperaturi na kojoj on nastaje, pri čemu može doći do zamjene B s C unutar  $MgB_2$ . Drugu grupu čine dopandi poput nano C, ugljikovih nanocjevčica (CNT) i  $B_4C$ , koji mogu reagirati s  $MgB_2$  na temperaturama višim od one koja je potrebna za formiranje  $MgB_2$ , pri čemu može doći do zamjene B s C unutar  $MgB_2$ . Dopandi koji pripadaju trećoj grupi, kao što su Si i brojni spojevi sa Si (engl. silicides), mogu reagirati s  $MgB_2$  pri istoj temperaturi na kojoj on nastaje ali bez zamjene B s C unutar  $MgB_2$ . Četvrtu grupu čine spojevi poput BN i  $MgO$ , kod kojih nije opažena niti reakcija s  $MgB_2$  niti zamjena B s C. Ta posljednja grupa pokazuje vrlo malo pozitivnih učinaka, ako ne i negativnih, na  $J_c$ ,  $H_{irr}$  i  $H_{c2}$ . Valja istaknuti da, za slučaj dopiranja  $MgB_2$  sa SiC, temperatura pri kojoj se lako postiže zamjena Mg s C iznosi  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je u slučaju nano C i ugljikovih

nanocjevčica ta temperatura znatno viša te iznosi 900–1000 °C [53]. Također, ograničena reaktivnost MgB<sub>2</sub>, kao i u slučaju nekih kemijskih spojeva, koji čine tipične predstavnike prethodno navedenih četiri grupa, ne mora nužno biti nepoželjno svojstvo, već se može iskoristiti u raznim primjenama MgB<sub>2</sub>, kao npr. u izradi elektroničkih uređaja kod kojih se reagiranje MgB<sub>2</sub> sa sastavnim komponentama uređaja smatra nepoželjnom karakteristikom. Rezultat jednoga tako usmjerenog istraživanja predočen je u tablici 4.1 [95]. U njoj je navedena reaktivnost MgB<sub>2</sub> s raznim elektroničkim materijalima pri temperaturama od 600 °C i 800 °C (odnosno bitnim temperaturama pri proizvodnji elektroničkih uređaja). Iz te tablice slijedi da je MgB<sub>2</sub> kemijski kompatibilan s dosta elektroničkih materijala budući da ne reagira s njima.

Tablica 4.1. Reaktivnost MgB<sub>2</sub> s raznim elektroničkim materijalima. Preuzeto iz [95].

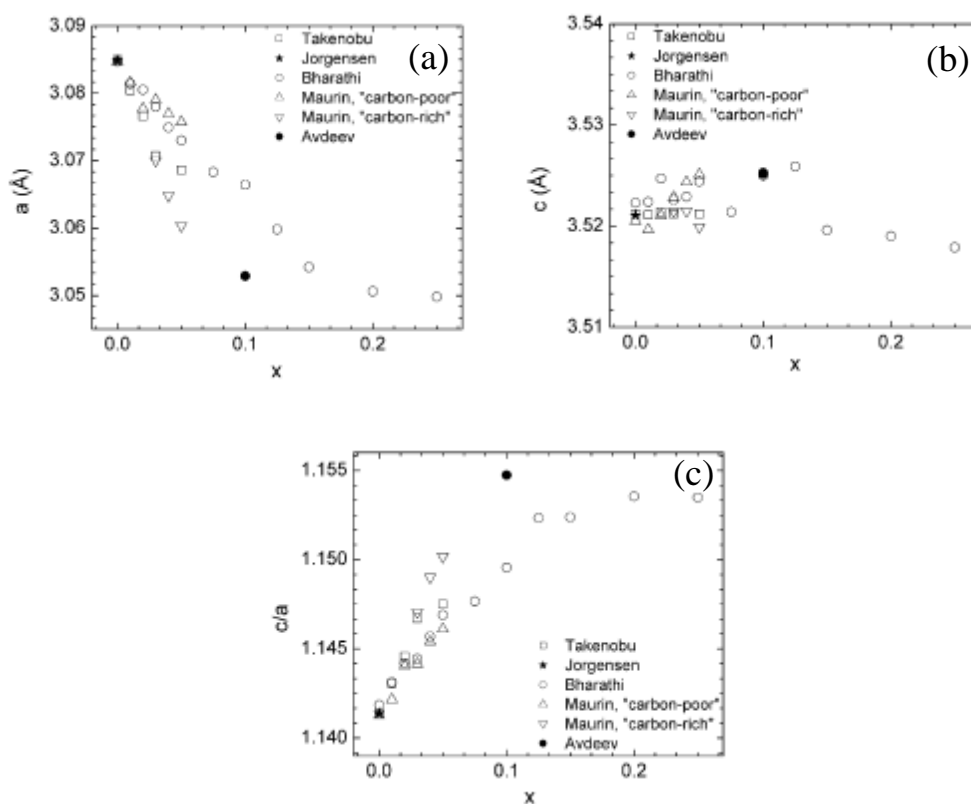
Elektronički materijal	Grijano na 600°C	Grijano na 800°C
ZrO <sub>2</sub>	Nema reakcije	Nema reakcije
YSZ	Nema reakcije	Mala količina MgO
MgO	Nema reakcije	Nema reakcije
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nema reakcije	MgB <sub>2</sub> s izmjenjenom j. ć. (dopirano s Al), MgO
SiO <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub> , MgO, Si	MgO, MgB <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si, Si, MgB <sub>4</sub>
SrTiO <sub>3</sub>	Nema reakcije	MgB <sub>2</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , MgO, SrB <sub>6</sub> , TiB <sub>2</sub>
Si	MgB <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si	MgB <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si, MgB <sub>4</sub>
TiN	Nema reakcije	Nema reakcije
TaN	Nema reakcije	Nema reakcije
AlN	Nema reakcije	Nema reakcije
SiC	Nema reakcije	MgB <sub>2</sub> s izmjenjenom j. ć. (dopirano s C)

Također, dođe li do zamjene Mg s C, ista će se opaziti u smanjenju parametra jedinične ćelije  $a$  dok će parametar  $c$  ostati gotovo nepromijenjen [96, 97]. Razlog opaženom smanjenju parametra  $a$  je kraća duljina kemijske veze C-B ( $\approx 1.71$  Å), koja se ostvaruje uslijed zamjene B s C, u odnosu na onu u MgB<sub>2</sub> kod kojeg nije došlo do ugradnje C, odnosno u odnosu na duljinu kemijske veze B-B ( $\approx 1.78$  Å) [98]. Rezultati nekoliko različitih istraživačkih grupa koji potkrepljuju ranije opažanje o smanjenju parametra jedinične ćelije  $a$  (pri čemu parametar  $c$  ostaje gotovo nepromijenjen) tijekom ugradnje C umjesto B unutar MgB<sub>2</sub>, koje postaje značajno za veće koncentracije dopiranja,  $x$ , prikazani su na slikama 4.2 (a) i (b) [99]. Vidljivo je poprilično neslaganje u slučaju objavljenih podataka za uzorke MgB<sub>2</sub> dopirane s C dok su oni u slučaju uzorka čistog MgB<sub>2</sub> više manje konzistentni. Uz nehomogenost

istraživanih uzoraka razlog tome mogu biti i pogreške pri određivanju udjela C ( $x$ ) koji se ugradio u  $\text{MgB}_2$ . Također, budući da je opažena promjena parametra  $a$  (slika 4.2 (a)) znatno veća u odnosu na onu opaženu za  $c$  (slika 4.2 (b)), omjer tih dvaju parametara  $c/a$  će se mijenjati značajno s ugradnjom C (slika 4.2 (c)). Uz pretpostavku da nikakve primjese ili deformacije ne utječu na opažene promjene parametra jedinične ćelije, promjena parametara jedinične ćelije  $\Delta(c/a)$  u odnosu na čisti uzorak  $\text{MgB}_2$  može poslužiti kao metoda za procjenu udjela C,  $x$ , u uzorcima tipa  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  preko sljedećeg izraza [99]:

$$x = 7.5 \cdot \Delta\left(\frac{c}{a}\right). \quad (4.1)$$

U njemu je u obzir uzet omjer  $\Delta(c/a)$  jer je isti, za razliku od svakog parametra pojedinačno, neovisan o kalibracijskim pogreškama difraktometra (s pomoću kojega se dobiva rendgenska difrakcijska slika uzorka iz koje se onda određuju parametri  $a$  i  $c$ ) te na taj način daje najbolju procjenu o udjelu ugradnje C unutar  $\text{MgB}_2$ .



Slika 4.2. Ovisnost parametara  $c$  i  $a$  i njihova omjera o koncentraciji C,  $x$ , u uzorcima  $\text{MgB}_2$  prema rezultatima različitih istraživačkih grupa. Preuzeto iz [99].

## 4.1. Priprava istraživanih dopiranih uzoraka MgB<sub>2</sub>

Svi dopirani uzorci (MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%; MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 i 10 mas.%), kao i uzorak nedopiranog MgB<sub>2</sub>, istraživani u okviru ove disertacije pripremljeni su metodom *praha u cijevi* (engl. *powder in tube method*, PIT). U tu su svrhu u tarioniku najprije dobro izmiješani prahovi bora (komercijalni; Speciality Materials, Inc., USA, 0.02–0.1 μm) i nanočestica (NiCoB, u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, te komercijalne nanočestice nikla u ugljikovoj košuljici, Ni/C, NanoAmor Inc., SAD) a zatim je dodan prah magnezija (komercijalni; Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd, China, 400 mesh). Nakon što je toj smjesi prahova dodana manja količina toluena (2-3 ml), isti su miješani u kugličnom mlinu, s kuglicama volframova karbida), tijekom 8 h brzinom od 400 okr/min. Omjer masa praha i kuglica iznosio je 9:1. Izmiješani prahovi su nakon toga uneseni u željeznu cijev (zatvorenu na oba kraja aluminijem nakon unosa prahova) koja se potom izvlačila u žice različitih promjera (s pomoću izvlačne klupe za izvlačenje tankih žica promjera < 2 mm, na Metalurškom fakultetu u Sisku) radi potrebe magnetskih mjerenja. Tako pripremljene žice su zatim izrezivane na komade različitih duljina koji su onda stavljeni unutar željezne cijevi (čiji su krajevi zatvoreni s pomoću preše) te su podvrgnuti jednosatnoj termičkoj obradi pri temperaturi od 650°C (temperatura potrebna do dođe do reakcije Mg i B) u inertnoj atmosferi argona. Za potrebe rendgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije i energijski razlučujuće spektroskopije, iz željeznih je cijevi izvađena jezgra, dakle uzorak MgB<sub>2</sub> dopiran nanočesticama NiCoB.

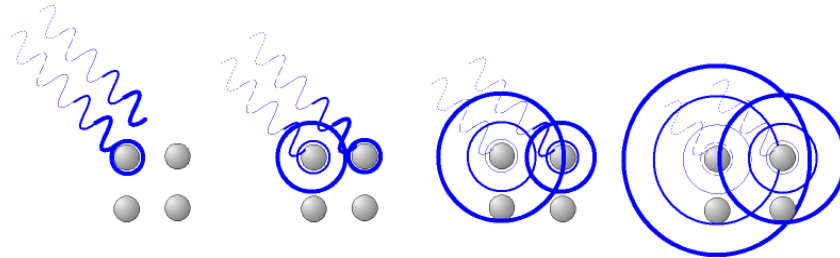
## 5. Eksperimentalne metode

---

### 5.1. Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD)

Difrakcija rendgenskih zraka u kristalnoj tvari predstavlja analitičku tehniku koja se u najvećoj mjeri koristi za identifikaciju faza kristalnih materijala, određivanje parametara njihove jedinične ćelije i položaja atoma unutar nje, tj. određivanje kristalne strukture, prisutnosti određenih defekata i primjesa te njihove raspodjele, i dr. Metoda se zasniva na jednostavnom principu. Budući da su rendgenske zrake elektromagnetski valovi, uslijed

njihovog međudjelovanja s uzorkom elektroni unutar atoma uzorka bivaju pobuđeni na vibracije te postaju izvori elektromagnetskoga vala iste frekvencije i valne duljine, tj. nastaju novi kuglasti valovi s elektronima kao ishodištem (slika 5.1).

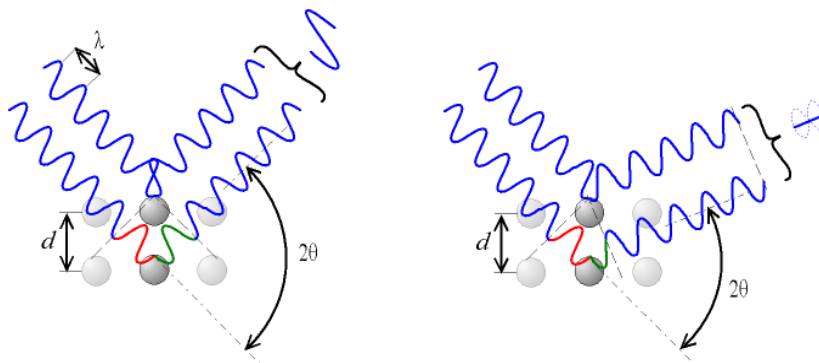


Slika 5.1 Shematski prikaz interakcije rendgenskoga zračenja s atomima kristala.

Intenzitet raspršenih rendgenskih zraka ovisi o vrsti i položaju atoma u jediničnoj ćeliji kristala. Budući da se kristal sastoji od niza pravilno raspoređenih atoma, pri međudjelovanju s upadnim rendgenskim zračenjem svaki se atom ponaša kao izvor novoga kuglastog vala, pa je intenzitet snopa funkcija kuta raspršenja. Do konstruktivne interferencije raspršenoga zračenja, tj. do nastanka difrakcijskoga maksimuma, dolazi samo onda kada je zadovoljen Braggov uvjet (5.1), tj. kada je razlika u hodu između rendgenskih zraka raspršenih na atomima susjednih ravnina skupa mrežnih ravnina jednaka višekratniku cijeloga broja valne duljine (slika 5.2):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (5.1)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina upadnoga rendgenskog zračenja,  $d_{hkl}$  razmak između susjednih mrežnih ravnina ( $hkl$ ), a  $\theta_{hkl}$  kut između upadnoga zračenja i skupa mrežnih ravnina ( $hkl$ ).



Slika 5.2 Ovisno o kutu raspršenja  $2\theta$  te razlici u hodu raspršenih zraka dolazi do konstruktivne (lijevo) ili destruktivne interferencije (desno).



Uz pretpostavku da se polikristalni uzorak sastoji od malih kristala čiji su bridovi definirani s  $N_1\mathbf{a}_1$ ,  $N_2\mathbf{a}_2$  i  $N_3\mathbf{a}_3$  (gdje su  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$  bridovi jedinične ćelije rompskoga kristala, a  $N_i$  cijeli brojevi) raspodjela intenziteta u difrakcijskome maksimumu za mali kristal (paralelopiped) definirana je sljedećim izrazom [100]:

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot N_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot N_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_2} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot N_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta \mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_3}. \quad (5.2)$$

$I_0$  u izrazu (5.2) predstavlja intenzitet upadnoga snopa rendgenskoga zračenja, a  $\Delta \mathbf{s}$  je razlika valnih vektora raspršenoga i upadnoga snopa rendgenskih zraka,  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ .  $R$  je udaljenost kristala od detektora difraktiranoga zračenja. Izraz  $\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$  je polarizacijski faktor kojim se korigira intenzitet raspršenoga zračenja zbog polarizacije: raspršeno rendgensko zračenje je linearno polarizirano, a upadno zračenje je nepolarizirano.  $F$  je strukturni faktor koji sadrži koordinate atoma u jediničnoj ćeliji i Millerove indekse  $h$ ,  $k$ ,  $l$  pripadnoga skupa mrežnih ravnina. Intenzitet  $I_0$  ima maksimalnu vrijednost ako su istovremeno zadovoljene ove jednadžbe:

$$\begin{aligned} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1 &= h\lambda, \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_2 &= k\lambda, \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_3 &= l\lambda. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Jednadžbe (5.3) poznate su kao Laueove jednadžbe a predstavljaju uvjet za pojavu difrakcijskoga maksimuma. Valja napomenuti da su Laueove jednadžbe ekvivalentne Bragovom zakonu (5.1), što se može pokazati jednostavnim matematičkim postupkom. U slučaju kada su sve Laueove jednadžbe zadovoljene (odnosno kada vrijedi Braggov zakon), intenzitet difrakcijskog maksimuma dan je sljedećim izrazom:

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) F^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2. \quad (5.4)$$

Valja imati na umu činjenicu da ulazni snop rendgenskoga zračenja nije savršeno paralelan pa ni valni vektor upadnoga snopa  $\mathbf{s}_0$  nije strogo definiran. I sam kristal nije idealan, pa zadovoljenje Braggova zakona u jednom dijelu kristala neće u potpunosti vrijediti u nekom njegovom drugom dijelu. Naposljetku, uzme li se u obzir i konačna širina prijamne pukotine

detektora, intenzitet difrakcijskog maksimuma dan izrazom (5.4) nije mjerljiva veličina. Ono što je moguće izmjeriti je tzv. integrirani intenzitet koji je razmjernan površini ispod krivulje raspodjele difraktiranoga zračenja, tj. difrakcijskoga maksimuma.

Razlikujemo tri osnovne metode rendgenske difrakcije:

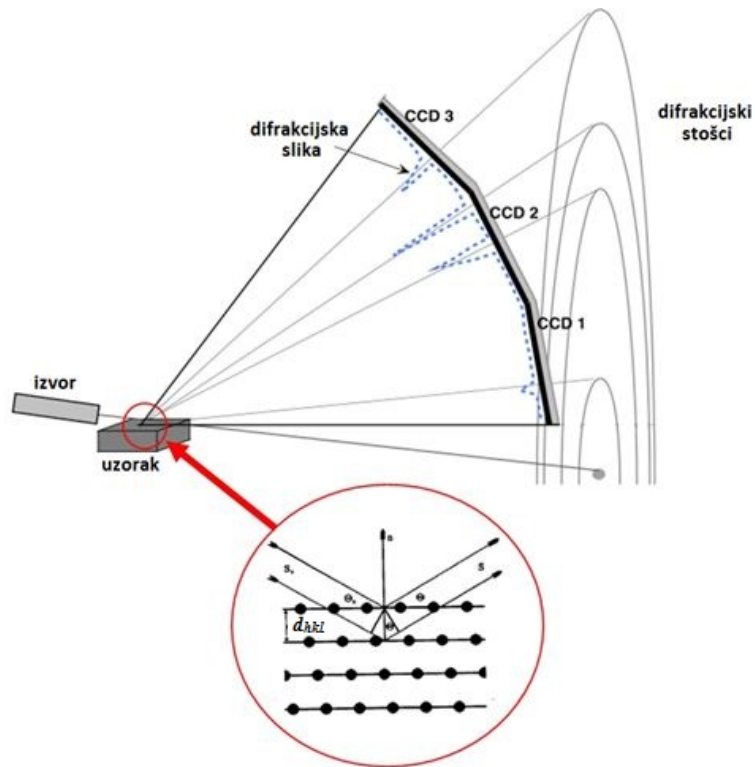
- a) Laueova metoda - uzorak je monokristal,  $\lambda$  je promjenljiv,
- b) Metoda monokristala – uzorak je monokristal,  $\lambda$  je konstantan,
- c) Metoda Debye i Scherrera – uzorak je polikristal,  $\lambda$  je konstantan.

U okviru ove disertacije primijenjena je treća metoda (jer su uzorci bili polikristalni). Metoda Debye i Scherrera, poznata i kao metoda rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku, predstavlja vrlo bitnu metodu strukturne analize. Tom je metodom moguće uspješno identificirati različite kristalne tvari i izvršiti kvalitativnu faznu analizu, jer svaka kristalna tvar daje jedinstvenu difrakcijsku sliku karakterističnu samo za tu kristalnu tvar. Njome je moguće provesti i kvantitativnu faznu analizu, tj. odrediti relativne udjele različitih faza koje se nalaze u uzorku. No, pored spomenutih primjena rendgenske difrakcije postoje i brojne druge koje uključuju određivanje parametara jedinične ćelije, mjerenje veličine kristalita, određivanje udjela amorfne faze, otkrivanje defekata u strukturi itd.

Polikristalni uzorak pogodan za istraživanje treba sadržavati mnoštvo nasumce usmjerenih kristalnih zrna/kristalita, dovoljno sitnih da sve orijentacije njihovih kristalnih osiju budu podjednako gusto zastupljene u obujmu obasjanome upadnim zračenjem. Ako su ti uvjeti ispunjeni, tada svakome difrakcijskom maksimumu pridonosi jednak broj kristalita. Taj broj je vrlo malen u odnosu na ukupni broj kristalita u uzorku, ali mora biti dovoljno velik da se difrakcijski maksimumi snime sa zadovoljavajućom točnošću.

Rendgenske zrake difraktirane u polikristalu opisuju plaštove niza stožaca kojima se zajednička os podudara sa smjerom upadnoga snopa. Svakome stošcu otvora  $4\theta_{hkl}$  odgovara jedan skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  (slika 5.3).

Kada je zadovoljen Braggov zakon, detektor bilježi difrakcijski maksimum. Svi difrakcijski maksimumi čine difrakcijsku sliku u kojoj su pohranjene informacije o kristalnoj strukturi i mikrostrukturi uzorka i to u kutnim položajima i intenzitetima difrakcijskih maksimuma. Da bi se dobile te informacije potrebno je difrakcijsku sliku dekodirati prikladnim, često vrlo složenim, matematičkim postupcima.



Slika 5.3 Shematski prikaz nastanka difrakcijskih maksimuma (plave isprekidane linije) koji čine rendgensku difrakcijsku sliku. Detekcijski sustav označen je kraticama CCD (engl. *Charge Coupled Devices*).

Uzmu li se u obzir principi difrakcije u polikristalnom uzorku dolazi se do izraza koji definira fizički mjerljiv intenzitet  $I_{hkl,\alpha}$ , difraktiran u fazi  $\alpha$  u uzorku:

$$I_{hkl,\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64 \pi R} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{hkl}}{V_\alpha^2} |F_{hkl,\alpha}|^2 \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} \right)_{hkl} \frac{\nu_\alpha}{\mu_s}, \quad (5.5)$$

$I_0$ - intenzitet upadnoga snopa rendgenskih zraka

$R$ - udaljenost od uzorka do detektora

$M_{hkl}$ - višestrukost skupa mrežnih ravnina ( $hkl$ )

$V_\alpha$ - volumen jedinične ćelije faze  $\alpha$

$\mu_s$ - linearni apsorpcijski koeficijent uzorka

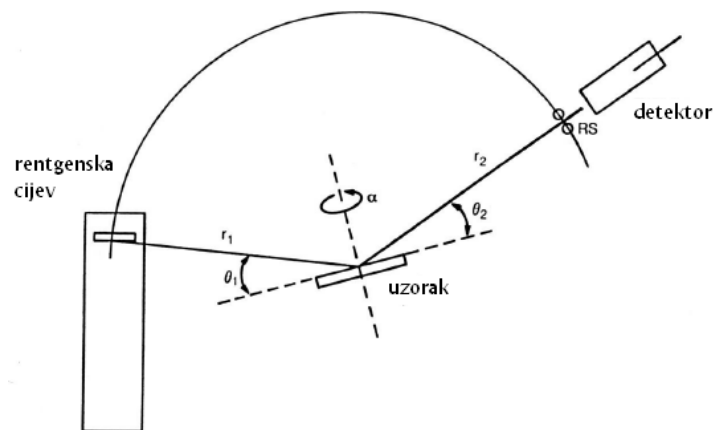
$\theta_m$ - Braggov kut kristala monokromatora (grafit)

$\nu_\alpha$  - omjer masenog udjela faze ( $x_\alpha$ ) i gustoće faze ( $\rho_\alpha$ );  $\nu_\alpha = \frac{x_\alpha}{\rho_\alpha}$ .

Izraz u zagradi (...)  $_{hkl}$  relacije (5.5), uz već spomenuti polarizacijski faktor,  $(1+\cos^2 2\theta)/2$ , sadrži i polarizacijski faktor monokromatora (grafit u našem slučaju) tj. kristala kojim se upadni snop monokromatizira. On ima jednak učinak na polarizaciju upadnoga snopa kao i sama difrakcija u uzorku. Treći doprinos u zagradi (...)  $_{hkl}$  predstavlja tzv. Lorentzov korekcijski faktor  $1/(\sin^2 \theta \cos^2 \theta)$ , koji ovisi o postupku detekcije difrakcijskoga maksimuma [101].

Metoda Debyea i Scherrera obuhvaća dva načina snimanja difrakcijske slike: kamera i difraktometar [102]. Ovisno o njihovoj geometriji, razlikujemo više različitih vrsta kamera i difraktometara, a najčešće se koristi kamera Debyea i Scherrera i difraktometar s geometrijom Bragga i Brentana. Budući da je potonji korišten u okviru istraživanja u ovoj disertaciji, u nastavku će naglasak biti stavljen na opis upravo tog načina rada.

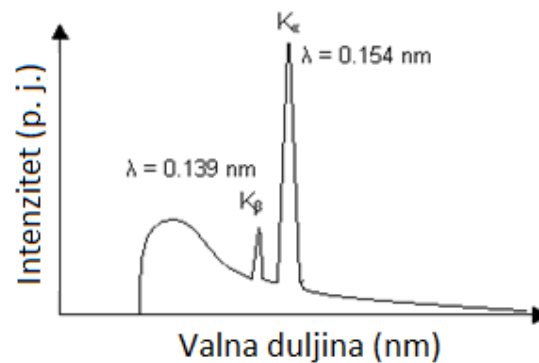
Shematski prikaz difraktometra u geometriji Bragga i Brentana dan je na slici 5.4. Osnovni dijelovi difraktometra jesu rendgenska cijev, nosač uzorka, detektor rendgenskih zraka, računalo i odgovarajuća elektronika.



Slika 5.4 Shematski prikaz difraktometra Bragga i Brentana, gdje  $r_1$  označava udaljenost između rendgenske cijevi i uzorka a  $r_2$  udaljenost između uzorka i prijamne pukotine RS (engl. *receiving slit*) detektora. Udaljenosti  $r_1$  i  $r_2$  su fiksne i međusobno jednake te definiraju polumjer kružnice po kojoj se kreće RS detektora.

Rendgenske zrake nastaju u katodnoj cijevi grijanjem metalne niti, čime se oslobađaju elektroni koji se zatim ubrzavaju priključenim visokim električnim naponom prema meti

(metalnoj anodi). Naglim zaustavljanjem elektrona u anodi (često: bakar), nastaje kontinuirano rendgensko zračenje, slika 5.5.



Slika 5.5 Kontinuirano i karakteristično rendgensko zračenje bakra.

Uz kontinuirano zračenje nastaje i diskontinuirani ili karakteristični spektar rendgenskoga zračenja, koje nastaje u slučaju kada upadni elektroni imaju dovoljnu kinetičku energiju da izbace elektrone iz unutarnje ljuske metalne mete. Nastale šupljine popunjavaju se elektronima iz viših energijskih ljuski, uz isijavanje karakterističnoga zračenja. To zračenje ima točno određene valne duljine koje je karakteristično za element anode, a određeno je energijskom razlikom među elektronskim ljuskama. Karakteristični spektar rendgenskog zračenja odlikuje se znatno većim intenzitetom u odnosu na onaj koji pripada kontinuiranom spektru (slika 5.5). Upravo je to razlog zašto se isti koristi pri rendgenskoj difrakciji u polikristalnome uzorku. Karakterističan spektar zračenja najčešće čine nekoliko komponenti kao što su naprimjer  $K\alpha$  i  $K\beta$ . Komponentu  $K\alpha$  čini dublet jačeg,  $K\alpha_1$ , i slabijeg,  $K\alpha_2$ , zračenja koja se malo razlikuju u valnoj duljini. Valja naglasiti da je za difrakciju potrebno monokromatsko rendgensko zračenje. Kako bi se izdvojio maksimum  $K\alpha$  potrebno je prigušiti maksimum  $K\beta$  kao i kontinuirani spektar, što se postiže odgovarajućim filtriranjem (folijom ili kristalnim monokromatorom) kojim se uklanja nepoželjno zračenje.

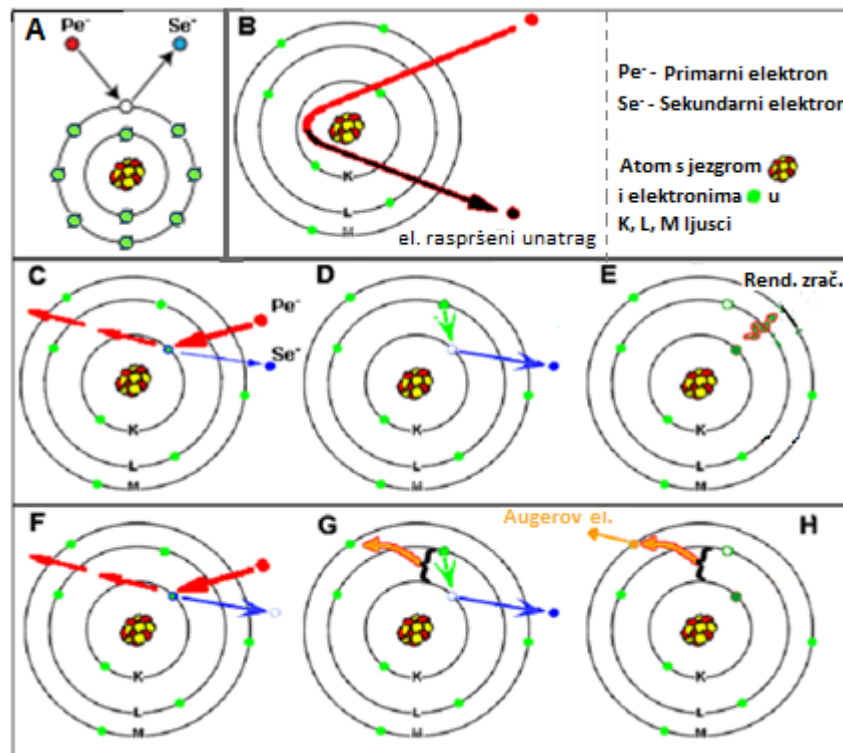
Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku predstavlja metodu kojom se karakteristično rendgensko zračenje usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenoga materijala od interesa, koji je smješten na nosaču uzorka. Tijekom rotacije detektora oko osi difraktometra mjeri se intenzitet difraktiranoga rendgenskog zračenja u ovisnosti o difrakcijskom kutu, tj. snimanje difrakcijske slike uzorka. Uzorak rotira oko iste osi kao i detektor, ali upola manjom kutnom brzinom od kutne brzine rotacije detektora. Vrtanja uzorka i detektora kontrolira se s pomoću računala te se može mjeriti bilo koji interval  $2\theta$  u željenim koracima. Izlazne komponente,

difrakcijski maksimumi, koji se javljaju se kada je zadovoljen Braggov uvjet (5.1), zatim se prenose na pisac ili pohranjuju s pomoću računalnih sustava te se analiziraju ovisno o tome što je potrebno odrediti ( $d_{hkl}$ , veličinu kristalita, parametre jedinične ćelije i dr.).

Istraživanje uzoraka u okviru ove disertacije vršeno je difraktometrom Philips PW 1820 za polikristalne uzorke u geometriji Bragga i Brentana, s monokromatiziranim zračenjem  $\text{CuK}\alpha$ . Uzorci su snimani pri sobnoj temperaturi u kutnom području  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  u trajanju od 10 s za svaki kutni položaj, pri čemu je minimalni kutni pomak iznosio  $0.02^\circ$ . Širina prijamne pukotine  $RS$  iznosila je  $0.5^\circ$ . Kao kristalni standard korišten je polikristalni uzorak  $\text{LaB}_6$ , čija je difrakcijska slika snimljena pod istim uvjetima kao i slika istraživanih uzoraka, u svrhu provođenja korekcija za instrumentno proširenje opaženih difrakcijskih maksimuma uzoraka.

## 5.2. Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy, SEM*)

Informacije dobivene pretraživanjem površinskoga sloja uzorka s pomoću SEM-a rezultat su interakcije upadnih elektrona (energije 0.1-30 keV [103]) sa sastavnim komponentama uzorka (atomi, molekule). Vrste mogućih interakcija shematski su prikazane na slici 5.6.



Slika 5.6 Shematski prikaz raznih vrsta interakcija elektrona s uzorkom u SEM-u.

Ovisno o vrsti sudara (elastični ili neelastični) razlikujemo razne interakcije. Ukoliko elektroni kojima se „bombardira” uzorak (primarni elektroni,  $Pe^-$ ) pobuđuju elektrone vanjskih ljuski atoma uzorka nastaju tzv. sekundarni elektroni,  $Se^-$ , tj. elektroni koji napuštaju površinu uzorka s energijama  $< 50$  eV (A na slici 5.6). Ta interakcija predstavlja prvi tip neelastičnoga raspršenja. Drugi tip neelastičnoga raspršenja nastaje kada primarni elektroni pobuđuju elektrone iz unutrašnjih ljuski (C na slici 5.6) koji ostavljaju šupljinu iza sebe. Kada elektron iz više ljuske popuni tu šupljinu, razlika energije između stanja više energije i niže energije emitira se u obliku rendgenskoga zračenja (C, D, E na slici 5.6). Također je moguća situacija da se pri popunjavanju šupljine elektronom iz više ljuske (elektron iz ljuske L popunjava šupljinu iz ljuske K), oslobođena energija iskoristi za izbacivanje elektrona iz vanjske ljuske M, tzv. Augerovog elektrona (F, G, H na slici 5.6). Augerovi elektroni su vezani uz najgornji sloj uzorka.

Drugi tip interakcije predstavljaju elastični sudari. Kao posljedica niza elastičnih sudara primarni elektroni se mogu reflektirati na atomima uzorka te nastaju tzv. elektroni raspršeni unatrag (engl. *back scattered electrons*, BSE; B na slici 5.6), kojima je promijenjen samo smjer širenja u odnosu na upadni elektron, a energija ostaje ista. Esperimentalno je opaženo da se pri naletu elektronskoga snopa na bakrenu metu 30 % elektrona raspšuje unatrag [103].

Glavne informacije u pretražnoj elektronskoj mikroskopiji dobivamo iz sekundarnih elektrona i elektrona raspršenih unatrag. Budući da su prvi pobuđeni blizu površine uzorka (svega nekoliko nanometara ispod površine) dat će nam korisne informacije o samoj površini uzorka (uzimajući u obzir činjenicu da udarni presjek ovisi o meti te mjesta s različitom topografijom daju različiti kontrast na SEM slici). Kako je emisija sekundarnih elektrona ograničena na mali volumen ispod površine uzorka, istom je moguće postići SEM sliku pri relativno visokom razlučivanju. Budući da je udjel elektrona raspršenih unatrag (definiran izrazom 5.6) zavisao o atomskom broju atoma, na SEM slici promatranog uzorka jasno se razlikuju elementi različitoga atomskog broja, što je vrlo korisna informacija pri kemijskoj analizi uzorka.

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B}, \quad (5.6)$$

$n_{BSE}$  - broj elektrona raspršenih unatrag

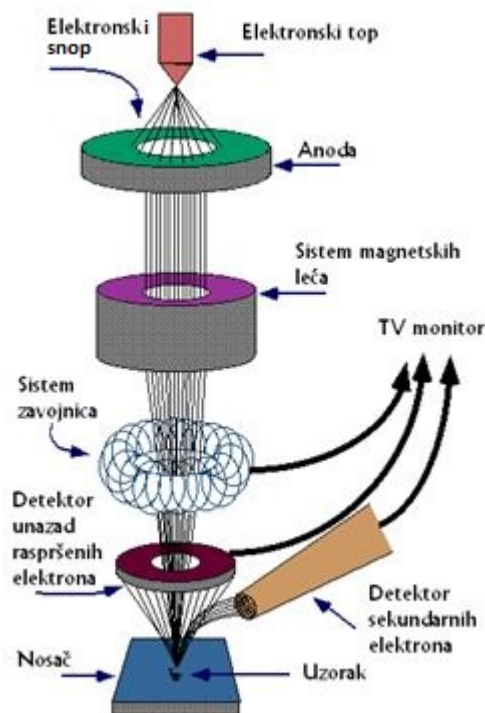
$n_B$  - broj upadnih elektrona

Promotrimo nadalje izraz kojim se definira udarni presjek za elastično raspršenje  $\sigma_{el}$  (opisan Rutherfordovim modelom):

$$\sigma_{el} \propto \frac{Z^2}{E_0^2} \text{ctg}^2 \frac{\phi}{2}. \quad (5.7)$$

Iz njega je vidljivo da se udarni presjek povećava s porastom rednog broja  $Z$  i smanjenjem energije elektrona  $E_0$ , što znači da se za iste uvjete (porast rednoga broja  $Z$  i smanjenje energije elektrona) srednji slobodni put  $\langle l \rangle$  smanjuje. Drugim riječima, elastično raspršenje elektrona bit će vjerojatnije za materijale većega rednog broja  $Z$  te za niže energije elektrona upadnog elektronskog snopa. Valja pripomenuti da se raspršenje unatrag ostvaruje za kutove  $\phi > 90^\circ$ .

Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa dan je na slici 5.7.

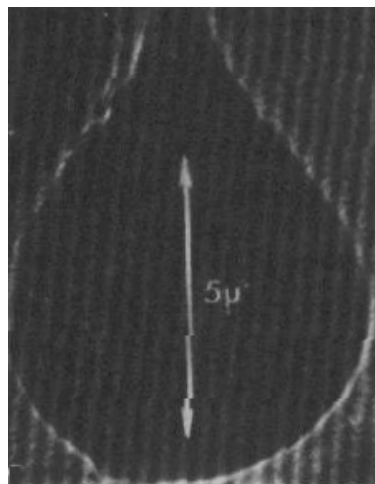


Slika 5.7 Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa.

Elektronski snop generiran iz elektronskoga topa (koji sadrži katodu od volframa ili lantanova heksaborida) ubrzava se prema anodi te zatim prolazi kroz sustav elektromagnetskih leća koje fokusiraju snop tako da je usmjeren na uzorak. Elektronski snop energije elektrona od 0.5 do 40 keV može se, s pomoću jedne ili dvije kondenzorske leće, fokusirati tako da promjer



presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom (engl. *spot size*) iznosi od 0.4 do 5 nm [103]. Prolazeći kroz sustav zavojnica elektronski snop mijenja putanju uzduž osiju  $x$  i  $y$  te tako pretražuje površinu uzorka. Kada primarni elektron udari u površinu uzorka, ovisno o tipu sudara, dolazi do niza interakcija. Veličina interakcijskog volumena ovisi o intenzitetu upadnog elektrona, atomskom broju atoma uzorka i gustoći uzorka (jedna od poznatih metoda simuliranja interakcijskoga volumena je na primjer tzv. metoda Monte Carlo). Kada sekundarni elektroni udare u detektor stvaraju se parovi elektron-šupljina koji se zatim prebrojavaju te se ti kvantitativni podatci prikazuju na monitoru kao intenzitet. Eksperimentalno je opaženo da je srednji promjer interakcijskoga volumena nekoliko mikrometara, s time da je dubina istog veća u odnosu na pripadnu širinu (oblik kruške). Takav oblik interakcijskoga volumena materijala s malim rednim brojem  $Z$  (polimetilmetakrilat) prikazan je na slici 5.8. Kruškoliki oblik interakcijskoga volumena može se jednostavno objasniti. Za atome s malim rednim brojem  $Z$ , neelastično raspršenje vjerojatnije je od elastičnog, pa elektroni lako prodiru u istraživani materijal bez promjene smjera, tvoreći na taj način „vrat kruške“. Pritom se smanjuje energija elektrona, odnosno raste vjerojatnost elastičnoga raspršenja (prema relaciji (5.7)). Tako raspršeni elektroni mijenjaju smjer u odnosu na upadni snop elektrona, pa interakcijski volumen ima oblik „kruške“.



Slika 5.8 Interakcijski volumen (oblika kruške) elektronskoga snopa i istraživanog uzorka polimetilmetakrilata. Slika preuzeta iz [104].

Također je opaženo da se visina kruške smanjuje s povećanjem rednoga broja  $Z$ , drži li se pri tom energija elektrona elektronskoga snopa nepromijenjenom. To se objašnjava time što se vjerojatnost elastičnoga raspršenja povećava sa  $Z^2$  (5.7), što ima za posljedicu povećanje pojave elastičnoga raspršenja po jedinici dužine, za elemente s većim rednim brojem, uz veći

prosječni kut raspršenja. Obrnuta situacija opaža se promatra li se ovisnost o energiji elektrona upadnoga snopa  $E_0$ , jer se s povećanjem energije  $E_0$  smanjuje vjerojatnost elastičnoga raspršenja uslijed čega elektroni prodiru dublje u materijal što se odražava povećanjem visine „kruške“.

Za istraživanje uzoraka u okviru ove disertacije korišten je pretražni elektronski mikroskop FE-SEM (engl. *field-emission scanning electron microscope*) Jeol JSM 7000F, odnosno pretražni elektronski mikroskop s elektronskim topom koji radi na principu emisije polja elektrona iz točkastog izvora, Shotky-eva katoda (za razliku od termičke emisije karakteristične za klasični SEM), opremljen i dodatnim EDS sustavom za mikroanalizu INCA 350. Koherentnost elektronskoga snopa daje razlučivanje na uzorku od 1.2 nm pri ubrzavajućem naponu elektrona od 20 kV. Identifikacija elemenata na osnovu generiranih karakterističnih rendgenskih zraka izvršena je s pomoću prateće baze podataka karakterističnih energija kemijskih elemenata.

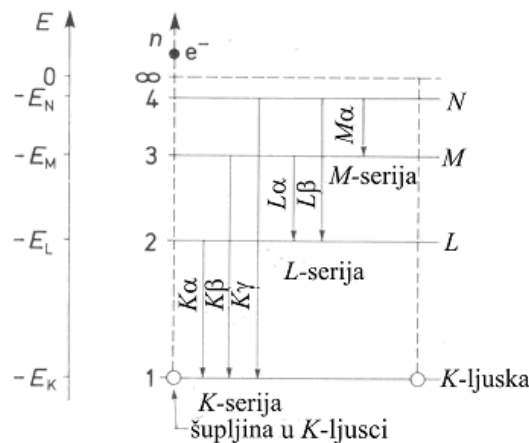
Uzorci su istraživani u raznim FE-SEM modovima rada. Za neke je uzorke bio povoljniji rad pri niskim naponima ubrzanja elektrona,  $\leq 5$  kV (to se naročito odnosi na uzroke koji su bili skloni nakupljanju naboja na površini), iako se puno bolje razlučivanje detalja postizalo pri većem naponima (10 i 15 kV). Ovdje je bitno naglasiti da se u slučaju EDS analize većinom koristio napon od 10 ili 15 kV (vodeći računa o tome da je energija elektrona 1.5 do 2 puta veća u odnosu na očekivanu energiju karakterističnoga rendgenskog zračenja, kako bi se napravila što potpunija mikrostrukturna analiza kemijskih elemenata u uzorku).

Nakon identifikacije elemenata u uzorku izvršeno je mapiranje površine uzorka koje je u prosjeku trajalo oko 15 do 20 minuta po uzorku, pri čemu je skeniran niz različitih područja (engl. *frames*) uzorka (u prosjeku 33 područja). Ukupni rezultat prosječne raspodjele pojedinih elemenata u uzorku (kojima su pridodane različite boje radi bolje preglednosti) prikazan je, osim na ekranu, i zbirnim EDS spektrom (engl. *sum spectrum*).

### 5.3. Energijski razlučiva spektroskopija (engl. *energy dispersive spectroscopy, EDS*)

Energijski razlučiva spektroskopija predstavlja metodu za identificiranje kemijskih elemenata u uzorku na temelju emitiranoga karakterističnoga rendgenskog zračenja. Kao što je već spomenuto, pri interakciji upadnog elektrona s uzorkom uslijed neelastičnoga raspršenja dolazi do pobuđivanja elektrona iz niže energijske ljuske, pri čemu se nastala šupljina popunjava elektronom iz više energijske ljuske što rezultira emitiranjem karakterističnoga rendgenskog zračenja. Energija tog zračenja jednaka je razlici energija između ta dva energijska nivoa.

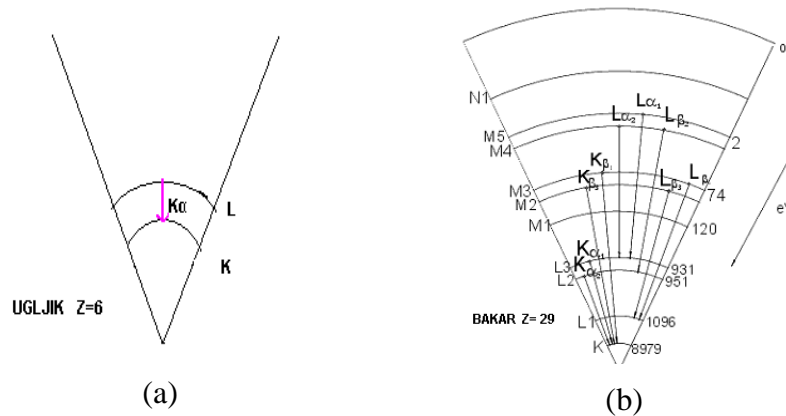
Slika 5.9 prikazuje dijagram energijskih nivoa s označenim ljuskama  $K$ ,  $L$ ,  $M$  i  $N$ .



Slika 5.9 Dijagram energijskih nivoa.

Iz kvantne teorije je poznato da nisu svi prijelazi mogući. Ukoliko je elektron izbačen iz ljuske  $K$  tada nastalu šupljinu može popuniti elektron iz ljuske  $L$  pri čemu nastaje karakteristično  $K\alpha$  zračenje. To je ujedino i jedini mogući prijelaz za elemente s atomskim brojem  $Z < 11$  (slika 5.10 (a)). Kad bi nastalu šupljinu popunio elektron iz ljuske  $M$  nastalo bi  $K\beta$  zračenje. Budući da su za elemente s atomskim brojem  $Z \geq 11$  sve ljuske iznad ljuske  $K$  podijeljene na podljuske, situacija postaje složena; ako se ionizira ljuska  $K$ , nastala šupljina može se popuniti iz više različitih vanjskih ljuski (slika 5.10 (b)). Iako se u toj situaciji može dogoditi čitav niz prijelaza, energija rendgenskih kvanata svakoga prijelaza ovisi o atomskom broju:  $E \propto (Z - \sigma)^2$  (Moseley 1913. god.;  $Z$ - atomski broj,  $\sigma$ - konstanta koja se razlikuje za pojedini prijelaz). Budući da je razlika energija između ljuski  $K$  i  $M$  veća u odnosu na onu između ljuski  $K$  i  $L$ , energija  $K\alpha$  je veća u odnosu na energiju  $K\beta$  (5.8). Nadalje, što je

vjerojatnost kojega prijelaza manja to je manje intenzivan i odgovarajući maksimum na rendgenskoj difrakcijskoj slici; zato su difrakcijski maksimumi za zračenje  $K\beta$  manjega intenziteta od onih za zračenje  $K\alpha$ .



Slika 5.10 Dijagram energijskih nivoa za ugljik (a) i bakar (b).

$$E = E_i - E_f = hcR \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) (Z - \sigma)^2, \quad (5.8)$$

$hcR = 13.6056923(12) \text{ eV} = 1 \text{ Ry}$  ( $h$ - Planckova konstanta,

$c$ - brzina svjetlosti u vakuumu,  $R$ - Rydbergova konstanta)

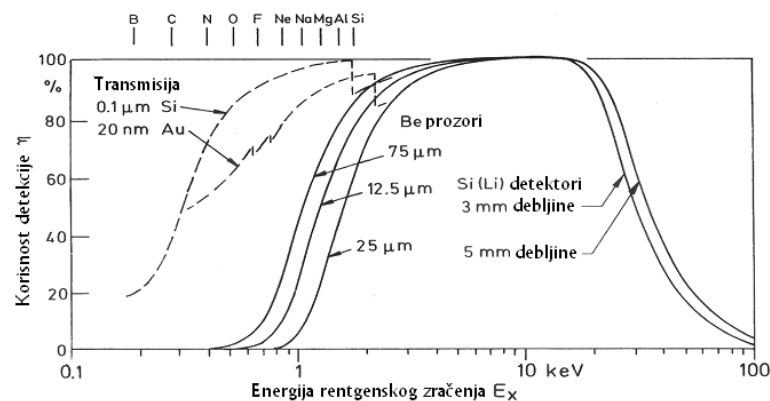
$n_f$ - kvantni broj konačnog energijskog nivoa

$n_i$  - kvantni broj početnog energijskog nivoa

$\sigma$ - konstanta koja se razlikuje za svaki pojedini skup rendgenskih zraka ( $\sigma = 1$  za  $K$ -maksimume,  $\sigma = 7.4$  za  $L$ -maksimume)

Emitirano elektromagnetsko zračenje (fotoni), kao posljedica neelastičnog sudara, tvori i kontinuirano zračenje koje nema vezu s elementima u uzorku. Uslijed Coulombske interakcije upadnih elektrona s jezgrom ili unutrašnjim elektronima atoma uzorka može doći do gubitka dijela energije,  $\Delta E$ . Ta se razlika energije emitira u obliku fotona energije  $\Delta E = h\nu$  (gdje je  $\nu$  frekvencija elektromagnetskoga zračenja, tzv. „bremsstrahlung“ zračenja). S obzirom da su interakcije potpuno nasumične, upadni elektron može izgubiti bilo koji iznos energije pa stoga "bremsstrahlung" predstavlja kontinuirani spektar zračenja koji je također prisutan u EDS spektru.

Prije objašnjenja principa rada energijski razlučujuće spektroskopije, najprije će par riječi biti rečeno o detektoru jer on predstavlja najvažniji dio uređaja. Kao detektor obično se koristi kristal germanija ili silicija (u našem slučaju detektor Si (Li)). Budući da je kristal koji služi za detekciju generiranoga rendgenskog zračenja osjetljiv na svjetlost, bitno je detektor pokriti tankim prozorom od berilija (najefikasniji za zračenje elemenata s atomskim brojem  $Z \geq 12$ ), koji propušta samo karakteristično zračenje iz uzorka. Komora u kojoj se nalazi detektor drži se pod vakuumom kako bi se spriječilo onečišćavanje uzorka i kako bi se održala niska temperatura (detektor je povezan sa spremnikom tekućega dušika) što je bitno za smanjenje šuma. Niska temperatura je također bitna kako bi se ograničila mobilnost iona Li koji su prvotno uneseni u kristal Si kako bi neutralizirali centre rekombinacije. Primjer konfiguracije detektora s prozorima od berilija različite debljine dan je na slici 5.11. Uspješnost detektiranja se približava vrijednosti 1 za energije od 4 do 10 keV. Znatne promjene uspješnosti detektiranja opažaju se za energije ispod 4 keV, a za energije ispod 1 keV situacija postaje izuzetno složena [103].



Slika 5.11. Ovisnost korisnosti detekcije rendgenskih zraka  $\eta(E_x)$  detektora Si(Li) o kvantima energije  $E_x$  i debljini prozora Be detektora. Transmisijom kroz film Au tanak 20 nm i „mrtvi“ sloj u Si, debljine 0.1  $\mu\text{m}$ , smanjuje se korisnost detektora bez prozora. Energije spektra K za elemente s malim atomskim brojem Z označene su na vrhu slike.

Kada generirano rendgensko zračenje udari u kristal detektora, nakon niza ionizacija unutar poluvodičkoga kristala dolazi da stvaranja parova elektron-šupljina koji se pod utjecajem primijenjenog električnog polja nakupljaju na suprotno nabijenim elektrodama formirajući na taj način nabojni signal koji je direktno razmjern energiji upadnoga rendgenskog zračenja. Taj se signal pretvara u puls napona u predpojačalu. Nakon pojačavanja i prolaska kroz

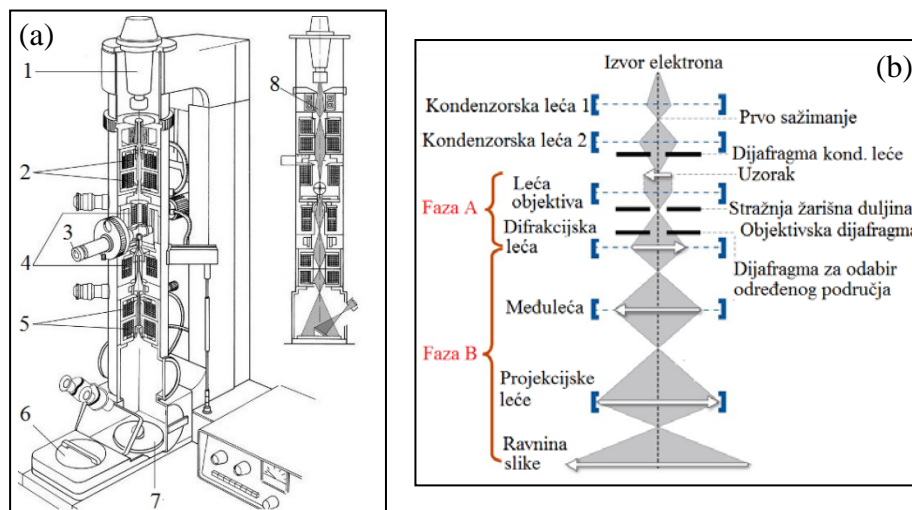
više kanalni analizator, gdje se pulsevi sortiraju prema naponu, dobivaju se izlazne informacije na ekranu računala u obliku ovisnosti intenziteta karakterističnoga rendgenskog zračenja o energiji.

Osim identifikacije kemijskih elemenata, u FE-SEM modu rada moguće je i odrediti prostornu raspodjelu kemijskih elemenata unutar istraživanog uzorka. To se radi s pomoću tzv. elementnoga mapiranja. Iz izlaznog EDS signala detektora izdvoji se signal željenoga kemijskog elementa, što se radi s pomoću jednokanalnog analizatora koji je često ugrađen u više kanalni analizator. Taj se izdvojeni signal prikazuje na katodnoj cijevi, pri čemu valja imati na umu da veći lokalni intenzitet signala odgovara većoj lokalnoj koncentraciji kemijskog elementa. Dakle, mapiranjem površine uzorka mogu se dobiti informacije o prostornoj raspodjeli pojedinih elemenata koji čine promatrani uzorak, odnosno utvrditi je li raspodjela elemenata homogena ili nehomogena.

#### **5.4. Transmisijska elektronska mikroskopija (*engl. transmission electron microscopy, TEM*)**

Glavne informacije o uzorku dobivaju se temeljem interakcije upadnog elektronskog snopa s atomima tankog uzorka. Prolaskom elektrona kroz uzorak, jedan dio elektrona se elastično raspršuje na atomima u uzorku, razmjerno debljini i gustoći dijela uzorka s kojim međudjeluje (više elektrona raspršuje se na debljim dijelovima uzorka, ili onima s većom gustoćom, što uz doprinose međudjelovanja elektrona s tanjim dijelovima uzorka omogućava stvaranje kontrasta na elektronsko-mikroskopskoj slici). Karakteristično rendgensko zračenje te emitiranje karakterističnih Augerovih elektrona, koji su posljedica neelastičnog raspršenja elektrona, igraju bitnu ulogu u analitičkoj elektronskoj mikroskopiji. Pritom, prvo navedeno čini osnovu energijski razlučive spektroskopije, EDS, dok drugo predstavlja temelj Augerove spektroskopije, značajne samo za lake elemente [105]. Preostali, neraspršeni elektroni, prolaze kroz uzorak (*engl. transmitted electrons*). Valja istaknuti da se elastično raspršeni elektroni (koji se pri međudjelovanju s atomima uzorka otklanjaju u različitim smjerovima), koriste pri stvaranju slike u recipročnom prostoru, tj. slike elektronske difrakcije (ED), dok se neraspršeni elektroni koriste za dobivanje realne elektronske slike uzorka. Dakle, transmisijskim elektronskim mikroskopom omogućeno je opažanje slike u realnom i recipročnom prostoru, temeljem interakcije upadnog elektronskog snopa elektrona s atomima tankog uzorka.

Izvor elektronskog snopa je tzv. elektronski top, koji se sastoji od katode (obično niti volframa ili lantanovog heksaborida,  $\text{LaB}_6$ ), koja zagrijavanjem emitira elektrone, Wehneltovog cilindra za fokusiranje elektronskoga snopa te anode. Snop elektrona ubrzan vrlo velikom razlikom potencijala (200 kV) između katode i anode, usmjerava se prema uzorku elektronskim lećama koje imaju ulogu kondenzora. Sljedeća elektronska leća kroz koju prolazi snop elektrona ima ulogu objektiva (sastavljenog od više leća male žarišne duljine, koje djeluju kao jedinstvena konveksna leća). Prolaskom elektronskog snopa kroz nju, dobiva se prva uvećana slika predmeta. Ostale, međuleće i projektorske leće imaju ulogu daljnjeg povećanja slike te njezine projekcije na fluorescentni zastor (prevučen tzv. fluorescentnim kemikalijama poput cinkovih sulfida ili kadmija, koje emitiraju svjetlost razmjernu broju elektrona koji padne na njih). Također valja istaknuti da se svi dijelovi mikroskopa (shematski prikazanog na 5.12 (a)- lijevo) kroz koje prolazi snop elektrona (slika 5.12 (a)- desno), nalaze se u vrlo visokom vakuumu kako bi se negativni utjecaji međudjelovanja elektrona s česticama zraka sveli na minimum (jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona).



Slika 5.12 Na slici (a) predočen je shematski prikaz TEM-a (lijevo) i puta elektronskog snopa unutar njega (desno). Brojke na slici (a) označavaju: 1. elektronski top, 2. kondenzorske leće, 3. zapornicu za umetanje uzorka, 4. leću objektiva, 5. projektorsku leću, 6. kameru, 7. fluorescentni zaslone, 8. elektronski sklop. Slika (b) shematski prikazuje faze nastajanja slike u TEM-u.

Tijekom prolaska elektronskog snopa kroz različite dijelove TEM-a treba razlikovati dvije faze formiranja slike (slika 5.12 (b)). U prvoj se fazi (faza A na 5.12 (b)), kao rezultat interferencije raspršenih elektronskih valova koji se nakon interakcije s uzorkom sažimaju

lećom objektiva, formira prvotna uvećana slika uzorka. U drugoj fazi (faza B na slici 5.12 (b)), prvotna slika dobivena u fazi A još se više povećava uključivanjem sustava dodatnih leća, kao što je već navedeno.

S teorijskog stajališta, stvaranje slike u mikroskopu objašnjava se Abbeovom teorijom, prema kojoj upadom elektronskog vala na uzorak nastaje rezultatni val koji čine komponenta koja bez otklanjanja prolazi kroz uzorak te komponente koje se, pri malim kutovima, raspršuju u različitim smjerovima. U slučaju idealne leće objektiva, val koji bez otklona prolazi kroz uzorak dolazi u žarište, a raspršeni valovi u stražnju žarišnu ravninu leće, gdje se međusobno zbrajaju. Difraktirani intenziteti, odnosno kvadrati amplituda elektronskih valova raspršenih u stražnjoj žarišnoj ravnini, čine sliku elektronske difrakcije. S matematičkog stajališta, elektronska difrakcijska slika predstavlja Fourierov transformat raspršenoga vala:  $|\psi(\mathbf{g})|^2 = |F_{\mathbf{g}}\psi(r)|^2$ , gdje  $|\psi(\mathbf{g})|^2$  predstavlja kvadrat amplitude raspršenih valova u smjeru danom recipročnim vektorom  $\mathbf{g}$ , a  $|\psi(r)|^2$  kvadrat amplitude valne funkcije elektrona na izlaznoj plohi uzorka. U drugoj fazi stvaranja slike, stražnja žarišna ravnina leće djeluje kao skup Hygensovih kružnih valova koji interferiraju kroz sustav dodatnih leća u ravninu slike. Na taj se način dobiva valna funkcija objekta, matematički definirana inverznim Fourierovim transformatom, kojim se rekonstruira uvećana valna funkcija objekta  $\psi(R)$ . Intenzitet u ravnini slike opisan je kvadratom te valne funkcije:  $|\psi(R)|^2$ . Dodatno uvećana slika (na kraju faze B) predstavlja sliku visokog razlučivanja (HRTEM). HRTEM slika, koja je rezultat učinaka od strane uzorka i optičkog sustava, matematički se opisuje valnom funkcijom i funkcijom prijenosa kontrasta  $T(\mathbf{g})$  (engl. *contrast transfer function*, CTF):  $\psi_{\text{im}}(R) = F^{-1}T(\mathbf{g})\psi(\mathbf{g})$ . Funkcija prijenosa kontrasta  $T(\mathbf{g})$  opisuje fazni pomak elektronskoga vala uslijed sfernih aberacija i defokusa leće objektiva.

U transmisijskom elektronskom mikroskopu razlikuju se tri osnovna načina rada: (i) svijetlo polje (engl. *bright field mode*, BF); (ii) tamno polje (engl. *dark field mode*, DF); (iii) visoko razlučivanje (engl. *high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM). Razlika između BF-a i DF-a je u tome što u stvaranju slike u BF-u sudjeluje samo direktan elektronski snop, a u DF-u jedan ili više difrakcijskih maksimuma. Odabir snopova elektrona vrši se s pomoću različitih objektivnih dijafragmi (metalni disk, najčešće od platine ili molibdena, s izbušenom kružnom rupicom promjera od 25 do 100  $\mu\text{m}$ ) [106]. Veličina objektivne dijafragme direktno utječe na konačnu sliku, jer se njome kontrolira intenzitet i kut konvergencije elektronskoga snopa. Veličina dijafragme, zajedno s preciznim fokusiranjem



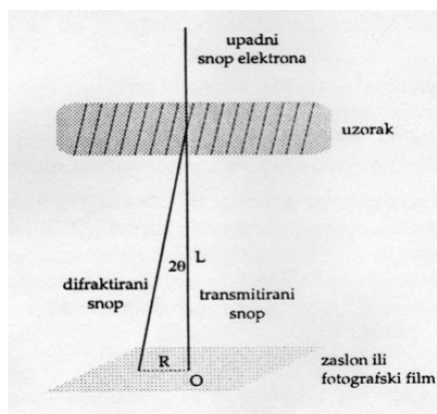
snopa utječe također na osvjtljenje (engl. *brightness*) konačne slike. Kontrast koji se postiže u svijetlom i tamnom polju posljedica je promjene amplitude elektronskoga snopa koji prolazi kroz uzorak bez otklanjanja (BF) i onoga koji se difraktira u uzorku (DF). Isti se naziva amplitudni ili difrakcijski kontrast, a karakterističan je za istraživanje pojedinosti uzorka pri niskom razlučivanju. Valja istaknuti da utjecaj na konačnu sliku, osim same debljine uzorka, imaju i nepravilnosti u kristalima uzorka uzrokovani deformacijom i naprezanjem. Difrakcijski kontrast predstavlja glavni mehanizam za promatranje defekata i dislokacija u uzorku. Razlučivanje te metode je od 1 do 3 nm, pa se ne mogu dobiti informacije o raspodjeli atoma u uzorku, što se postiže HRTEM-om (iii).

Kod tehnike visokog razlučivanja, HRTEM, glavnu ulogu pri razlučivanju detalja uzorka igra fazni kontrast. On je posljedica interferencije raspršenih snopova elektrona (odnosno onih koji su propušteni kroz objektivnu dijafragmu), čija se razlika u fazi pri napuštanju uzorka prenosi u razliku intenziteta na slici, što omogućuje razlučivanje detalja manjih od 1 nm.

Temeljem slika svijetlog (BF) i tamnog polja (DF) te visokog razlučivanja (HRTEM), moguće je dobiti i informacije o prosječnoj veličini morfologija karakterističnih za istraživani uzorak.

Elektronskom difrakcijom (engl. *electron diffraction*, ED), kao i u slučaju rendgenske difrakcije, moguće je identificirati elemente/faze prisutne u uzorku te dobiti informacije o kristalnoj strukturi. Ipak, s pomoću ED-a moguće je analizirati znatno manja područja od svega nekoliko nm (engl. *convergent beam electron diffraction*, CBED), kao i vrlo male kristale, što se postiže odabirom difrakcijske dijafragme za izbor određenog područja (engl. *selected area electron diffraction*, SAED). Budući da je valna duljina elektrona mnogo manja od one karakterističnih rendgenskih zraka (1.97 pm za elektrone ubrzane razlikom potencijala od 300 keV; rendgenske zrake: red veličine 100 pm) [107], elektronskom difrakcijom se može postići više difrakcijskih maksimuma na difrakcijskoj slici nego u slučaju rendgenske difrakcije. Interakcija elektrona s uzorkom puno puta ( $10^6$ - $10^7$ ) je veća od one rendgenskih zraka [107]. Time je moguće analizirati vrlo male količine uzorka, koje bi bile nedostatne za rendgensku difrakciju. Također, raspodjelu intenziteta na rendgenskoj difrakcijskoj slici moguće je interpretirati korištenjem kinematičkoga pristupa, dok je u slučaju elektronske difrakcije potrebno uključiti i doprinos dinamičkih učinaka (višestruka raspršenja), temeljeg kojih se mijenjaju amplituda i faza difrakcijskih pjega (jedinični kristal) ili prstenova na slici elektronske difrakcije (polikristalni uzorak). Slika elektronske difrakcije u jediničnom kristalu

sadrži niz Laueovih pjega od kojih svaka odgovara jednom skupu mrežnih ravnina. Slika elektronske difrakcije u polikristalnom uzorku sadrži niz Debye-Scherrerovih prstenova, a svaki prsten odgovara jednom skupu mrežnih ravnina. Mjerenjem polumjera difrakcijskih prstenova, odnosno udaljenosti Laueovih pjega od središta slike,  $R$ , izračunavaju se, s pomoću izraza za Braggov zakon (5.1) i aproksimacije  $\text{tg}2\theta = 2\sin\theta$  (za mali kut otklona  $\theta$ ),  $d$ -vrijednosti, tj. vrijednosti razmaka susjednih mrežnih ravnina, temeljem izraza:  $Rd = L\lambda$  ( $L\lambda$  je konstanta mikroskopa;  $\lambda$  valna duljina upadnih elektrona, a  $L$  je tzv. „duljina kamere“ koja ovisi o upotrebljenom povećanju leća mikroskopa). Pojednostavljeni prikaz geometrije ED-a u elektronskom mikroskopu prikazan je na slici 5.13. Na slici je zanemaren utjecaj leća, jer one samo uvećavaju sliku dobivenu na zaslonu.



Slika 5.13 Pojednostavljeni geometrijski prikaz stvaranja elektronske difrakcijske slike [105].

Često se umjesto  $R$  mjeri udaljenost centralno simetričnih maksimuma,  $D = 2R$  (kako bi se smanjila pogreška pri mjerenju), tako da se razmak međumrežnih ravnina  $d$  računa iz izraza  $d = \frac{2L\lambda}{R}$ .

Istraživanje odabranih uzorka u okviru ove disertacije vršeno je transmisijskim elektronskim mikroskopom JEOL JEM-2010, s naponom ubrzanja 200 kV ( $C_s = 0.5$  mm; razlučivanje od točke do točke 0.19 nm). Korištena je katoda  $\text{LaB}_6$ . Uzorci su istraživani pri različitim povećanjima (50 000 $\times$ , 100 000 $\times$ , 300 000 $\times$  i 500 000 $\times$ ).

## 6. Računske metode

---

### 6.1. Određivanje veličine kristalita

Veličina kristalita uzorka određuje se iz difrakcijske slike uzorka. Općenito vrijedi da proširenje pojedinih difrakcijskih maksimuma koji čine difrakcijsku sliku uzorka dolazi ne samo od male veličine kristalita, već i od deformacije kristalita uvedene u uzorak uslijed postupaka pripreme (u slučaju pripreme uzoraka u okviru ove disertacije, deformacije su bile zanemarive te stoga nije uzet u obzir njihov učinak). Na proširenje eksperimentalno opaženog difrakcijskog maksimuma utječu i brojni drugi čimbenici poput širine pukotina difraktometra, nesavršeno fokusiranje snopa rendgenskih zraka, nerazlučivost difrakcijskih maksimuma  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$  i spektralne širine maksimuma  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$ . Ti svi čimbenici objedinjeni su pod nazivom instrumentno proširenje. Pri računanju veličine kristalita uzorka valja napraviti korekciju za instrumentno proširenje što se čini raznim metodama opisanim u nastavku.

#### 6.1.1. Scherrerova metoda

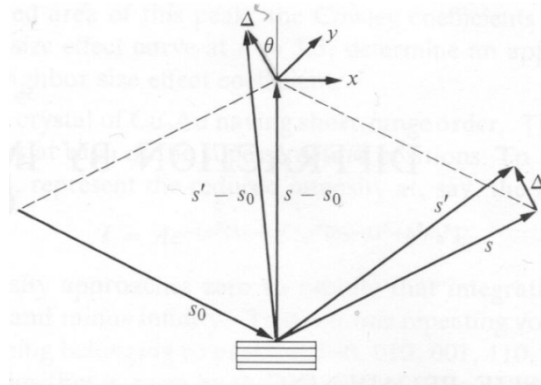
Scherrer [108] je prvi predložio postupak određivanja veličine kristalita iz proširenja difrakcijskih maksimuma. Izvod se temelji na pretpostavci da se polikristalni uzorak sastoji od malih kubnih kristala jednakih dimenzija  $N_1 = N_2 = N_3 = N$ , gdje je  $N$  definiran kao broj jediničnih ćelija duž smjerova kristalnih osiju definiranih vektorima  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$ , tako da su  $N_1\mathbf{a}_1$ ,  $N_2\mathbf{a}_2$  i  $N_3\mathbf{a}_3$  bridovi maloga kristala. Druga pretpostavka uključuje postavku da je promatrani kristal idealan, odnosno da ne uključuje prisutnost deformacija i defekata tako da opaženo proširenje difrakcijskog maksimuma dolazi isključivo od male veličine kristalita. Kako bi se u izvodu uzimale u obzir sve orijentacije kristala, u daljnjem se izvodu prvo razmatra monokristal umjesto polikristalnoga uzorka. Neka jedinični vektori  $\mathbf{s}$  i  $\mathbf{s}_0$  predstavljaju točne smjerove difraktiranoga i upadnoga snopa u skladu s Braggovim zakonom za maksimum  $hkl$ , tako da vrijedi:

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \lambda(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3), \quad (6.1)$$

gdje su  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  i  $\mathbf{b}_3$  odgovarajući vektori recipročne rešetke kristala.

S obzirom da je upadni snop malo divergentan, uzimaju se, za difraktirani i upadni snop rendgenskih zraka, i smjerovi  $\mathbf{s}'$  i  $\mathbf{s}_0'$  koji malo odstupaju od smjerova  $\mathbf{s}$  i  $\mathbf{s}_0$  (slika 6.1):

$$\mathbf{s}' - \mathbf{s}_0' = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 + \Delta\mathbf{s}. \quad (6.2)$$



Slika 6.1 Smjerovi  $\mathbf{s}'$ ,  $\mathbf{s}_0'$ ,  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{s}_0$  i  $\Delta\mathbf{s}$  bitni za opis difrakcijskoga maksimuma  $hkl$ .

Raspisivanjem izraza (5.2) za intenzitet raspršenih rendgenskih zraka u malom kristalu (paralelopiped) preko smjerova  $\mathbf{s}'$  i  $\mathbf{s}_0'$  dobiva se:

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot N_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot N_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot N_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2(\pi/\lambda)\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_3}. \quad (6.3)$$

Nakon toga se svaki od tri kvocijenta aproksimira Gaussovom funkcijom koja ima isti položaj maksimuma i površinu:

$$\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} \rightarrow N^2 e^{-(Nx)^2/\pi}. \quad (6.4)$$

Uvođenjem te aproksimacije, izraz za intenzitet poprima sljedeći oblik:

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-(\pi/\lambda^2)N^2\{(\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_1)^2 + (\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_2)^2 + (\Delta\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_3)^2\}}. \quad (6.5)$$

Budući da su osi definirane vektorima  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$  jednake i međusobno okomite, prethodni izraz se svodi na:

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-\left(\frac{\pi}{\lambda^2}\right)(Na)^2(\Delta s)^2}. \quad (6.6)$$

Treba odrediti doprinos intenzitetu za smjer  $\mathbf{s}' = \mathbf{s} + \mathbf{\Delta}$  koji tvori fiksni kut sa smjerom  $\mathbf{s}$ , uvjetovanim Braggovim zakonom. Sljedeći korak je određivanje ukupnoga doprinosa intenzitetu kada kristal rotira kroz kutno područje koje daje bilo kakav doprinos intenzitetu, držeći kut između  $\mathbf{s}'$  i  $\mathbf{s}$  fiksnim. Umjesto rotacije kristala jednostavnije je držati kristal fiksnim, a rotirati vektor  $\mathbf{s}' - \mathbf{s}_0$  dodavanjem malih vektora  $\mathbf{x}$  i  $\mathbf{y}$ , koji pripadaju ravnini okomitoj na  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ . Vektor razlike  $\Delta s$  (izraz 6.2) tada postaje  $\Delta \mathbf{s} = \mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{\Delta}$ , a kvadrat pripadnog iznosa dan je izrazom:

$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \sin \theta)^2 + y^2 + (\Delta \cos \theta)^2. \quad (6.7)$$

Intenzitet  $I(\Delta)$  je pri fiksnom odstupanju  $\Delta$  razmjeran zbroju po svim vrijednostima  $x$  i  $y$ . Budući da se doprinos tog zbroja razlikuje od nule samo za male vrijednost  $x$  i  $y$ , integriranje se može vršiti u granicama od  $-\infty$  do  $+\infty$ :

$$I(\Delta) = KI_e F^2 N^6 e^{-\pi(Na/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi(Na/\lambda)^2 (x - \Delta \sin \theta)^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi(Na/\lambda)^2 y^2} dy. \quad (6.8)$$

Zamjenom  $x' = x - \Delta \sin \theta$  te  $dx' = dx$ , dva integrala u gornjem izrazu postaju nezavisna o  $\Delta$  te se njihove vrijednosti mogu prikazati novom konstantom  $K'$ :

$$I(\Delta) = K' e^{-\pi\left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta}. \quad (6.9)$$

U središtu difrakcijskog profila ( $\Delta = 0$ )  $I(0) = I_m$ , gdje  $I_m$  predstavlja maksimum profila, vrijedi:

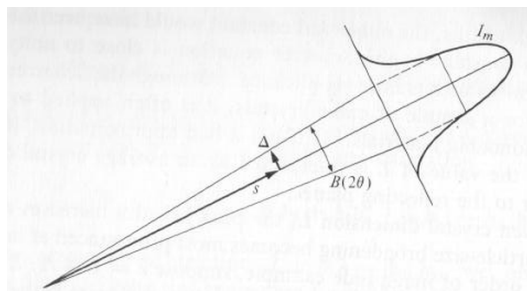
$$I(\Delta) = I_m e^{-\pi(Na/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta}. \quad (6.10)$$

Za  $I(\Delta) = I_m/2$ , kada je kut  $\Delta$  polovica kuta  $B(2\theta)$ , (slika 6.2), slijedi:

$$\frac{1}{2} = e^{-\pi(Na/\lambda)^2(B/2)^2 \cos^2 \theta}. \quad (6.11)$$

Tada je  $B(2\theta)$  dan izrazom:

$$B(2\theta) = \frac{2[(\ln 2)/\pi]^{1/2} \lambda}{N a \cos \theta}. \quad (6.12)$$



Slika 6.2. Poluširina  $B(2\theta)$  difrakcijskog maksimuma na polovici visine maksimuma intenziteta  $I_m$ .

Budući da je  $L = Na$  brid kristala, dolazimo do Scherrerove jednadžbe:

$$B(2\theta_{hkl}) = \frac{0.94\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_{hkl}}. \quad (6.13)$$

$B(2\theta_{hkl})$  predstavlja širinu na polovici maksimuma u radijanima, pri Braggovu kutu  $\theta_{hkl}$ , a  $\lambda$  valnu duljinu rendgenskoga zračenja (1.5406 Å za  $\text{CuK}\alpha$ ). Numerički koeficijent ovisi o obliku kristala, ali se za njega obično uzima jedinica (što nema mnogo utjecaja na konačnu vrijednost  $L_{hkl}$ ).

Iako je Scherrerova jednadžba izvedena na primjeru kubnih kristala, često se koristi i pri izračunu veličine kristalita  $L_{hkl}$  u slučaju materijala koji nemaju kubnu strukturu.  $L_{hkl}$  interpretira se kao prosječna dimenzija kristalita u smjeru okomitom na skup mrežnih ravnina ( $hkl$ ) koje pridonose difrakcijskom maksimumu te predstavlja dobru aproksimaciju.

### 6.1.2. Metoda Warrena i Averbacha

Prije bilo kojeg oblika analize difrakcijskog maksimuma (bilo metodom Warrena i Averbacha [109] ili nekom drugom metodom), najprije je potrebno ukloniti proširenje maksimuma uslijed instrumentnih utjecaja. Kako bi se učinila korekcija za instrumentno proširenje prikladno je koristiti standard termički popuštanog polikristalnog uzorka, dodanog u istraživani uzorak kako bi se snimili pri istim eksperimentalnim uvjetima. Poželjno je da se standard sastoji od dovoljno velikih kristalita, bez deformacija, tako da difrakcijski maksimumi standarda predstavljaju instrumentno proširenje [110]. Za određivanje čistoga difrakcijskog maksimuma (bez instrumentnog proširenja) koristi se Stokesova metoda, koja se odlikuje općenitijim pristupom problemu proširenja difrakcijskoga maksimuma u odnosu na Scherrerovu metodu (odjeljak 5.1.1). Stokesova metoda opisana je u nastavku.

Opaženi profil difrakcijskog maksimuma definiran funkcijom  $h(\varepsilon)$ , konvolucija je čistoga difrakcijskog profila uzorka,  $f$  uzrokovanoga malom veličinom kristalita i deformacijom kristalita, i instrumentnoga profila,  $g(\varepsilon)$ :

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)f(\varepsilon - t)dt. \quad (6.14)$$

Varijabla  $\varepsilon$  i pomoćna varijabla  $t$  predstavljaju kutno odstupanje od stvarnoga Braggova kuta  $2\theta_0$ .

Stokesovom metodom određuje se čisti difrakcijski profil  $f(\varepsilon)$  iz poznatih eksperimentalno opaženih profila  $h(\varepsilon)$  i  $g(\varepsilon)$  primjenom Fourierove transformacije. Profile se može zapisati u sljedećem obliku:

$$\begin{aligned} h(\varepsilon) &= \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} H(t) \exp(-i\pi\varepsilon t/\varepsilon_M) \\ g(\varepsilon) &= \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} G(t) \exp(-i\pi\varepsilon t/\varepsilon_M) \\ f(\varepsilon) &= \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} F(t) \exp(-i\pi\varepsilon t/\varepsilon_M), \end{aligned} \quad (6.15)$$

$[-\varepsilon_M, +\varepsilon_M]$  (odnosno interval od  $2\theta_{-M}$  do  $2\theta_{+M}$ ) predstavlja kutni interval u kojem su difrakcijski profili definirani. Taj je interval odabran dovoljno širokim, tako da se intenzitet

najšire profilne funkcije  $h(\varepsilon)$  izvan njega može smatrati pozadinskim šumom. Nadalje, zapis profila u kompleksnom matematičkom obliku omogućuje primjenu postupka i na asimetrične difrakcijske profile. Naime, neki od instrumentnih čimbenika su asimetrični pa je i konačni difrakcijski profil također asimetričan.

Fourierovi koeficijenti u izrazu (6.15) mogu biti kompleksni, odnosno mogu se sastojati od realnog i imaginarnog dijela:

$$H(t) = H_{re}(t) + iH_{im}(t), G(t) = G_{re}(t) + iG_{im}(t), F(t) = F_{re}(t) + iF_{im}(t). \quad (6.16)$$

Kutni interval od  $2\theta_{-M}$  do  $2\theta_{+M}$  podijeli se na velik broj podintervala (oko 100 ili 200), a ordinate  $h(\varepsilon)$  i  $g(\varepsilon)$  mjere se u svakom podjeljku. Koeficijenti dvaju opaženih profila dani su sljedećim sumama:

$$\begin{aligned} H_{re}(t) &= h(0) + \sum_{\varepsilon=1}^{+\varepsilon_M} [h(\varepsilon) + h(-\varepsilon)] \cos(\pi\varepsilon t / \varepsilon_M) \\ H_{im} &= \sum_{\varepsilon=1}^{+\varepsilon_M} [h(\varepsilon) + h(-\varepsilon)] \sin(\pi\varepsilon t / \varepsilon_M) \\ G_{re}(t) &= g(0) + \sum_{\varepsilon=1}^{+\varepsilon_M} [g(\varepsilon) + g(-\varepsilon)] \cos(\pi\varepsilon t / \varepsilon_M) \\ G_{im} &= \sum_{\varepsilon=1}^{+\varepsilon_M} [g(\varepsilon) + g(-\varepsilon)] \sin(\pi\varepsilon t / \varepsilon_M). \end{aligned} \quad (6.17)$$

Prema Fourierovom integralnom teoremu koeficijenti  $F(t)$  maksimuma  $f(\varepsilon)$  dani su relacijom:

$$F(t) = \frac{H(t)}{G(t)} \quad (6.18)$$

odnosno:

$$F_{re}(t) = \frac{H_{re}(t)G_{re}(t) + H_{im}(t)G_{im}(t)}{G_{re}^2 + G_{im}^2}, F_{im}(t) = \frac{H_{im}(t)G_{re}(t) - H_{re}(t)G_{im}(t)}{G_{re}^2 + G_{im}^2} \quad (6.19)$$

$$F(t) = [F_{re}^2(t) + F_{im}^2(t)]^{1/2}.$$



Čisti difrakcijski profil dan je izrazom:

$$f(\varepsilon) = F_{re}(0) + 2 \sum_{t=1}^{t'} F_{re}(t) \cos(\pi \varepsilon t / \varepsilon_M) + F_{im}(t) \sin(\pi \varepsilon t / \varepsilon_M). \quad (6.20)$$

Nakon što je Stokesovom metodom uklonjeno instrumentno proširenje, vrši se daljnja obrada metodom Warrena i Averbacha. U toj metodi koriste se Fourierovi koeficijenti  $F_{re}(t)$  i  $F_{im}(t)$  (6.19). Red koeficijenata  $t$  (u izrazima od 6.15 do 6.20) može se promijeniti u red  $L$  sljedećom relacijom [103]:

$$L = \frac{\lambda t}{4(\sin \theta_M - \sin \theta_0)}. \quad (6.21)$$

Difrakcijski profil  $hkl$  polikristalnoga materijala s korekcijom za instrumentno proširenje (izraz u (6.15)), može se predočiti sljedećom relacijom:

$$f(2\theta) = \sum_L F(L, hkl) \exp \left[ -i \frac{4\pi}{\lambda} L (\sin \theta - \sin \theta_0) \right], \quad (6.22)$$

$L$  je dužina okomita na odgovarajući skup mrežnih ravnina ( $hkl$ ) s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$ .

Čisti difrakcijski profil dobiven Stokesovom metodom uključuje učinak od male veličine kristalita i učinak uslijed prisutne deformacije u kristalu (uvedene u kristal uslijed različitih metoda obrade). Stoga se koeficijenti  $F(L, hkl)$  mogu izraziti kao umnožak tih dvaju čimbenika:

$$F(L, hkl) = F_p(L) F_s(L, hkl). \quad (6.23)$$

$F_p(L)$  je koeficijent veličine kristalita (“čestice”, engl. “*particle*”), a  $F_s(L, hkl)$  je koeficijent deformacije (engl. *strain*). Postupak koji su predložili Warren i Averbach omogućava razdvajanje tih dvaju doprinosa. Činjenica da su koeficijenti veličine kristalita nezavisni o  $hkl$ , za razliku od koeficijenata deformacije koji su zavisni o  $hkl$ , čini razdvajanje tih koeficijenata mogućim za male vrijednosti  $L$ .

Koeficijenti deformacije su aproksimirani relacijom:

$$F_s(L, hkl) = \exp \left[ -2\pi^2 L^2 \langle e^2_L \rangle_{W_A} \bar{d}_{hkl}^2 \right]. \quad (6.24)$$

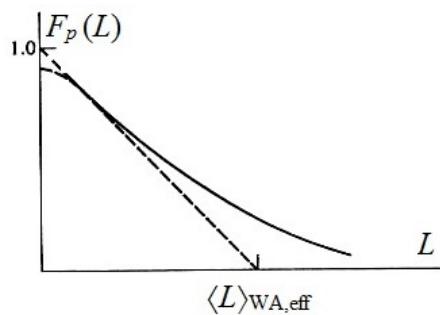
Vrijednost  $\langle e^2_L \rangle_{W_A}$  je metodom Warrena i Averbacha definirana kao srednji kvadrat deformacije duž udaljenosti  $L$  u smjeru okomitom na ravnine  $(hkl)$ . Iz izraza (6.23) i (6.24) slijedi:

$$\ln F(L, hkl) = \ln F_p(L) - 2\pi^2 L^2 \langle e^2_L \rangle_{W_A} \bar{d}_{hkl}^2. \quad (6.25)$$

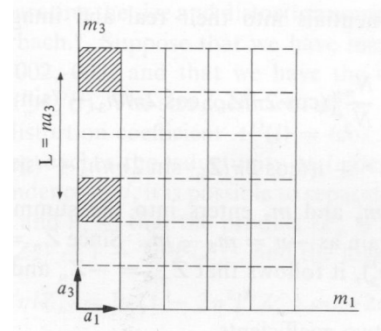
Da bi se razdvojili faktore utjecaja deformacije i veličine kristalita iz (6.23) potrebno je analizirati dva ili više redova difrakcijskih maksimuma za isti skup mrežnih ravnina (npr. 001, 002, 003...). Za različite  $L$  crta se graf ovisnosti  $\ln F(L, hkl)$  o  $d_{hkl}$ . Prema relaciji (6.25), za danu vrijednost  $L$ , odsječak na ordinati daje koeficijent veličine kristalita  $F_p(L)$  dok se iz nagiba pravca određuje srednji kvadrat deformacije  $\langle e^2_L \rangle_{W_A}$ . Nakon toga se crta graf ovisnosti  $F_p(L)$  o  $L$  te se iz početnoga nagiba dobivene krivulje određuje efektivna veličina kristalita (tj. prva derivacija te krivulje za  $L = 0$  daje negativnu recipročnu efektivnu veličinu kristalita), slika 6.3:

$$-\left. \frac{dF_p(L)}{dL} \right|_{L=0} = \frac{1}{\langle L \rangle_{W_A, \text{eff}}} = \frac{1}{\langle L \rangle_{W_A}} + \frac{1}{\langle L_F \rangle_{W_A}}. \quad (6.26)$$

Prema definiciji Warrena i Averbacha  $\langle L \rangle_{W_A}$  predstavlja prosječnu veličinu kristalita u smjeru okomitom na mrežne ravnine  $(hkl)$  dok  $\langle L_F \rangle_{W_A}$  predstavlja doprinos od pogrešaka u slijedu mrežnih ravnina (engl. *faultings*). Defekti u kristalitim mogu se javiti kao posljedica hladne obrade materijala koja u njemu može proizvesti niz dislokacija koje dijele zrno na male koherentne domene (kristalite). Bertaut je ranije istaknuo da je korisno razmišljati o domenama kao o stupcima jediničnih ćelija duž smjera okomitog na mrežne ravnine [111], slika 6.4. Defekti prisutni unutar kristalita mogu nastati i uslijed rasta kristalita što ima za posljedicu pojavu sraslaca, tj. kristalita koji se sastoje od dva kristalna zrna čije su kristalne strukture zrcalno ili centrosimetrične ili jedna prelazi u drugu rotacijom.



Slika 6.3. Grafički prikaz ovisnosti Fourierovih koeficijenata  $F(L)$  o  $L$ . Slika preuzeta iz [103].



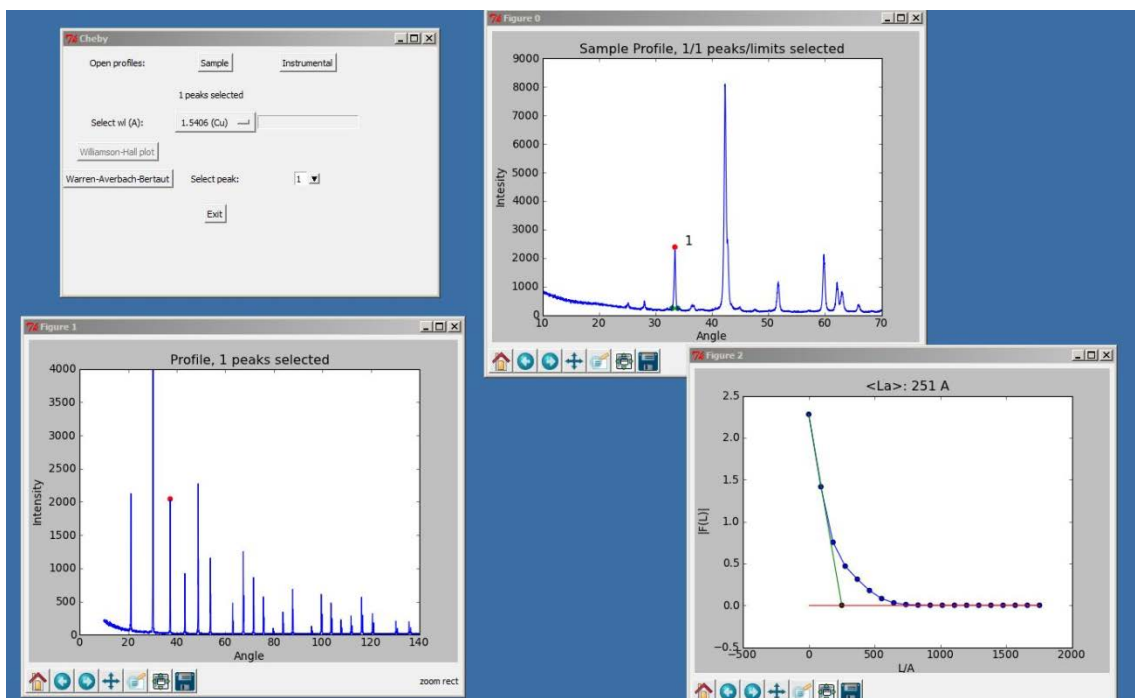
Slika 6.4. Shematski prikaz kristalita pomoću stupaca jediničnih ćelija duž smjera  $\mathbf{a}_3$  (okomitog na mrežne ravnine  $(00l)$ ). Zbrajanjem po ćelijama koje tvore stupce u smjeru  $\mathbf{a}_3$  dobiva se prosječna veličina domene (kristalita) duž smjera okomitog na mrežne ravnine. Slika preuzeta iz [103].

U slučaju da u materijalu nema defekata (odnosno da su isti zanemarivi kao u slučaju uzoraka u ovoj disertaciji), presjecište početnoga nagiba krivulje ovisnosti  $F_p(L)$  o  $L$  i apcise daje, sukladno izrazu (6.26),  $\langle L \rangle_{WA}$ . Štoviše, u slučaju kada se istražuje materijal bez deformacija, presjecište osi apscise i početnoga nagiba krivulje ovisnosti  $F(L, hkl)$  o  $L$  daje direktno  $\langle L \rangle_{WA}$ , prosječnu veličinu kristalita u smjeru okomitom na mrežne ravnine.

Druga derivacija,  $\frac{d^2 F_p(L)}{dL^2}$ , daje raspodjelu veličine kristalita. Pri tome valja imati na umu da je postupak utvrđivanja raspodjele veličine kristalita u praksi ograničene točnosti kada su istodobno prisutni utjecaji veličine kristalita i deformacije [103]. Druga derivacija ne može biti negativna jer je raspodjela veličine kristalita pozitivna. Stoga bi krivulja koja prikazuje ovisnost  $F_p(L)$  o  $L$  uvijek trebala biti konkavna prema gore. Ukoliko se dogodi da je spomenuta krivulja konkavna prema dolje (tzv. “efekt kuke”, engl. *hook effect*) to znači da je vrijednost koeficijenta  $F(0, hkl)$  premala u odnosu na ostale koeficijente. Vrijednost koeficijenta  $F(0, hkl)$  razmjerna je integriranom intenzitetu, odnosno površini ispod linije difrakcijskoga maksimuma, pa bi njegova manja vrijednost značila i manju pripadnu površinu. Glavni uzrok tome je najvjerojatnije previsoko određena razina pozadine uslijed prekrivanja difrakcijskih maksimuma [103, 112, 113].

Valja istaknuti da je u ovoj disertaciji u svrhu određivanja veličine kristalita metodom Warrena i Averbacha korišten program *X'Broad* [114]. Tim programom se najprije odabire

difrakcijski maksimum  $hkl$  faze od interesa ( $100 \text{ MgB}_2$ ), tako da se najprije odabere maksimum njegova intenziteta te zatim duljina „repova“. Taj je korak prikazan desnim gornjim prozorom „Sample Profile“ (slika 6.5). Sličan postupak valja ponoviti za difrakcijski maksimum standarda (lantanov heksaborid,  $\text{LaB}_6$ ), za koji se odabire samo maksimum intenziteta pri kutnom položaju (apcisa „Angle“ na donjem lijevom prozoru „Profile“) koji otprilike odgovara kutnom položaju difrakcijskoga maksimuma uzorka (gornji desni prozor „Sample Profile“). To se čini kako bi se iz difrakcijskoga maksimuma  $hkl$  uzorka uklonilo instrumentno proširenje. Grafički rezultat efektivne veličine kristalita  $\langle L_a (\text{Å}) \rangle$  određene metodom Warrena i Averbacha prikazan je donjim desnim prozorom.



Slika 6.5 Prikaz određivanja efektivne veličine kristalita  $\langle L_a (\text{Å}) \rangle$  iz difrakcijskoga maksimuma  $hkl$  faze od interesa (maksimum  $100 \text{ MgB}_2$ ) metodom Warrena i Averbacha s pomoću programa X'Broard na primjeru uzorka  $\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. Grafički rezultat određivanja  $\langle L_a (\text{Å}) \rangle$ , koji se dobiva kao presjecište tangente na početni nagib krivulje ovisnosti  $|F(L)|$  o  $L$  i apcise, prikazan je donjim desnim prozorom.

### 6.1.3. Rietveldova metoda

Rietveldova metoda sadrži računsko usklađivanje teorijske difrakcijske slike polikristalne tvari (izračunate na osnovi poznavanja početnoga strukturnog modela te tvari) s eksperimentalnom difrakcijskom slikom te tvari [115]. Usklađivanje se postiže metodom najmanjih kvadrata s pomoću računalnoga programa. Metoda je jednako primjenjiva na jednofazne i višefazne uzorke. Originalnu metodu razvio je Hugo Rietveld 1969. godine [116], a uključivala je utočnjavanje kristalne strukture materijala iz podataka neutronske difrakcije u polikristalu. R. A. Young, P. E. Mackie i R. B. Von Dreele prilagodili su metodu (1977. godine) tako da se za utočnjavanje mogu koristiti podatci rendgenske difrakcije [117]. Za opis profila difrakcijskoga maksimuma primjenili su Lorentzovu funkciju umjesto Gaussove funkcije koja je bila pretpostavljena u originalnom radu Rietvelda.

Glavni cilj Rietveldove metode predstavlja utočnjavanje kristalne strukture na temelju varijacija strukturnih parametara prilagodbe (tablica 6.1), kao i onih koji opisuju instrumentne učinke na difrakcijsku sliku. Te se prilagodbe provode toliko dugo dok se ne postigne najbolje moguće slaganje između izračunane i eksperimentalno opažene difrakcijske slike.

Tablica 6.1. Prikaz podjele strukturnih varijabilnih parametara.

<b>Globalni parametri</b>	<b>Profilni parametri</b>	<b>Atomski parametri</b>
Nultočka $2\theta$	Parametri jedinične ćelije (bridovi i kutovi): $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Relativne koordinate položaja: $x, y, z$
Pozadina (parametri analitičke funkcije koja opisuju pozadinu)	Faktor normiranja $s_f$	Izotropni temperaturni parametar $B_j$
Valna duljina	Parametri funkcije profila	Faktor zauzeća položaja (jedinične ćelije) $N_j$
Pomak uzorka	Parametri širine: $U, V, W, X, Y$	
Transparentnost uzorka	Parametri asimetrije $P_1, P_2$	
Apsorpcija	Parametri mikrodeformacija $\varepsilon_{hkl}$	
	Parametri učinka veličine zrna $D_{hkl}$	
	Parametri preferirane orijentacije $G_1, G_2$	
	Ukupni temperaturni faktor $B$	

Pritom se kao ulazni podatci u obradi mogu koristiti difrakcijske slike istraživanih uzorka, snimljene standardnim rendgenskim difraktometrom s malim koracima pomaka detektora (obično  $0.02^\circ 2\theta$ ). U obradu se mogu uključiti i podatci drugih izvora zračenja kao što su

neutronska, sinkrotronska i elektronska zračenje. Ti podatci moraju biti digitalizirani, tj. mora se poznavati vrijednost intenziteta  $y_i$  za svaki  $i$ -ti korak detektora.

Utočnjavanje kristalne strukture se izvodi minimiziranjem zbroja težinskih kvadrata razlike između opaženih i izračunanih intenziteta u svakom  $i$ -tom koraku digitalne difrakcijske slike. Veličina koja se minimizira u Rietveldovom utočnjavanju dana je sljedećim izrazom:

$$D = \sum_i \varpi_i |y_i(o) - y_i(c)|^2, \quad (6.27)$$

gdje su  $y_i(o)$  i  $y_i(c)$  opaženi i izračunani intenzitet u  $i$ -tom koraku na difrakcijskoj slici, a  $\varpi_i = \frac{1}{y_i}$  je pridružena matematička težina. Difrakcijski intenzitet  $y_i(c)$  u  $i$ -tom koraku (za određeni kutni položaj  $2\theta$ ) određen je zbrajanjem doprinosa pozadine i svih  $K$  difrakcijskih maksimuma koji daju mjerljiv intenzitet u tom kutnom položaju:

$$y_i(c) = y_{ib}(c) + S \sum_K p_K L_K |F_K|^2 G(\Delta\theta_{iK}) P_K, \quad (6.28)$$

gdje je  $y_{ib}(c)$  intenzitet pozadinskoga zračenja (šum),  $S$  množitelj normiranja,  $L_K$  je Lorentzov i polarizacijski faktor,  $F_K$  je strukturni faktor,  $p_K$  je faktor višekratnosti za mrežne ravnine ( $hkl$ ),  $P_K$  je funkcija usmjerene orijentacije,  $\theta_{iK}$  je Braggov kut, a  $G(\Delta\theta_{iK})$  je funkcija profila za  $K$ -tog difrakcijskog maksimuma.

Strukturni faktor,  $F_K$ , fizički je vrlo značajan budući da su u njemu sadržane informacije o relativnim koordinatama atoma u jediničnoj ćeliji, faktoru zauzeća atomskih mjesta te o izotropnom temperaturnom faktoru Debyeja i Wallera, a definiran je sljedećim izrazom:

$$F_K = \sum_j N_j f_j [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j], \quad (6.29)$$

gdje je  $N_j$  faktor zauzeća  $j$ -tog atomskog mjesta,  $f_j$  atomski faktor raspršenja,  $B_j$  izotropni temperaturni parametar  $j$ -tog atoma,  $hkl$  su Millerovi indeksi difrakcijskoga maksimuma a  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  su parametri položaja  $j$ -tog atoma.

Istraživanje kvalitete usklađivanja difrakcijskih slika (one izračunane na osnovi poznatoga početnog strukturnog modela i one koja je eksperimentalno opažena) vrši se računanjem faktora nepouzdanosti  $R_p$  i težinskoga faktora nepouzdanosti  $R_{wp}$ :

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_i^N y_i(o)} , \quad (6.30)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{w_i \sum_i^N |y_i(o) - y_i(c)|^2}{\sum_i^N y_i(o)^2}} . \quad (6.31)$$

Ukoliko je red veličine faktora  $R_p$  i  $R_{wp}$  oko 10 % ili manji, takav rezultat se smatra prihvatljivim. Također, parametri čija se vrijednost mijenja pri postupku usklađivanja, prikazani u tablici 6.1, utočnjavat će se toliko dugo sve dok njihove promjene ne postanu manje od 5 % vrijednosti standardne devijacije ili kada se faktor  $R_{wp}$  ne mijenja tijekom tri uzastopna ciklusa utočnjavanja.

Uz ranije navedene parametre dodatno se definiraju i očekivani faktor nepouzdanosti  $R_{eksp}$ , parametar dobrote prilagodbe  $GoF$  (engl. *goodness of fit*) i kvadrat njegove vrijednosti:

$$R_{eksp} = \left( \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2} , \quad (6.32)$$

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{eksp}} , \quad (6.33)$$

$$\chi^2 = (GoF)^2 . \quad (6.34)$$

Brojnik prvog izraza (6.32), predstavlja broj stupnjeva slobode ( $N$ , ukupan broj mjernih točaka,  $P$ , broj varijabilnih parametara,  $C$ , broj primijenjenih ograničenja). Vrijednosti faktora danih izrazima (6.33) i (6.34) ukazuju na valjanost strukturnoga modela [118]. Vodeći računa o definiciji indeksa  $GoF$  (kao omjera težinskoga faktora profila  $R_{wp}$  i očekivanog faktora nepouzdanosti  $R_{eksp}$ , njegova bi vrijednost u idealnom slučaju trebala iznositi 1, što bi značilo da je očekivana vrijednost  $R_{wp}$  jednaka  $R_{eksp}$ . U realnim slučajevima se smatra da vrijednost  $GoF > 1.5$  ukazuje ili da strukturni model nije valjan. Veće vrijednosti  $GoF$  posljedica su pak manjih vrijednosti očekivanoga faktora  $R_{eksp}$  ili većih vrijednosti faktora nepouzdanosti  $R_{wp}$ .

Standardna devijacija pojedinoga varijabilnog parametra  $\sigma_j$  dana je izrazom:

$$\sigma_j = \left\{ M_j^{-1} \frac{\sum_j \varpi_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{N - P + C} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (6.35)$$

Iz izraza (6.35) slijedi da je točnost određivanja pojedinoga strukturnog parametra ovisna o kvaliteti prilagodbe, budući da veličina u brojniku predstavlja ostatak koji se minimizira. To znači da točnost postaje veća u kasnijim ciklusima utočnjavanja. Na točnost utječe i ukupan broj mjernih točaka  $N$  difrakcijskih podataka. Veći broj mjernih točaka  $N$  pri manjim koracima Braggova kuta  $2\theta$  daje veću točnost. Tako izračunana standardna devijacija je minimalna slučajna pogreška. Realna eksperimentalna pogreška je superpozicija minimalne slučajne pogreške i sistematske pogreške koja proizlazi iz instrumentnih aberacija.

Pored metoda Scherrera te Warrena i Averbacha, i Rietveldova metoda se pokazala vrlo uspješnom pri analizi veličine kristalita i mikrodeformacija u istraživanom uzorku. Ta metoda zahtijeva poznavanje početnoga strukturnog modela, na osnovi kojega se izračuna difrakcijska slika [118]. Pri određivanju veličine kristalita Rietveldovom metodom valja voditi računa o tome da je profil difrakcijskog maksimuma konvolucija instrumentnoga profila i čistoga difrakcijskog profila (fizičkoga profila). Dok širina instrumentnoga profila ovisi o instrumentnim aberacijama, širina čistoga difrakcijskog profila ovisi o veličini i deformaciji kristalita. U novije su vrijeme razvijeni računalni programi koji omogućuju direktnu analizu proširenja difrakcijskih maksimuma na osnovi integriranih širina difrakcijskih maksimuma. U okviru ove disertacije, analiza proširenja difrakcijskih maksimuma izvedena je uz pomoć programa *XPert HighScore Plus* u kojem se veličina kristalita računa prema izrazu:

$$D_i = \left( \frac{180}{\pi} \right) \frac{\lambda}{(W_i - W_s)^{1/2}}, \quad (6.36)$$

gdje  $W_i$  predstavlja parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih maksimuma  $i$ -te faze,  $W_s$  parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih maksimuma standarda, a  $\lambda$  valnu duljinu rendgenskoga zračenja. Veličina kristalita određena Rietveldovom metodom predstavlja efektivnu volumno usrednjenu veličinu kristalita te je stoga usporediva s onom dobivenom metodom Scherrera. Isto tako valja imati na umu da veličina kristalita određena Rietveldovom metodom daje volumno usrednjenu veličinu kristalita dobivenu usklađivanjem cijele difrakcijske slike (iz svih difrakcijskih maksimuma), dok se metodom Warrena i Averbacha



dobiva površinski usrednjena veličina kristalita iz pojedinog difrakcijskog maksimuma, u smjeru okomitom na odgovarajući skup mrežnih ravnina. Zahvaljujući tome, metodom Warrena i Averbacha mogu se dobiti informacije i o obliku kristalita, što nije slučaj s metodom Rietvelda.

Osim za određivanje veličine kristalita, Rietveldova metoda ima primjenu i pri kvantitativnoj faznoj analizi višefaznih uzoraka. Prema izrazu (6.37) Hilla i Howarda [119], relativni maseni udjel kristalne faze  $\alpha$ ,  $X_\alpha$ , u višefaznoj smjesi koja sadrži  $n$  faza iznosi:

$$X_\alpha = \frac{S_\alpha (ZMV)_\alpha}{\sum_{j=1}^n S_j (ZMV)_j} , \quad (6.37)$$

gdje je  $S$  faktor skale pri Rietveldovom utočnjavanju,  $Z$  broj formulskih jedinica u jediničnoj ćeliji,  $M$  masa formule jedinice,  $V$  volumen jedinične ćelije komponente čiji maseni udjel se određuje (udjel kristalne faze  $\alpha$ ).

## 6.2. Kvantitativna fazna analiza

Kvantitativna rendgenska difrakcijska fazna analiza, tj. određivanje udjela pojedinih faza prisutnih u uzorku, temelji se na činjenici da je intenzitet difrakcijskog maksimuma svake kristalne faze višefaznog uzorka razmjernan njenom masenom udjelu, ne uzimajući pri tom u obzir apsorpcijske korekcije. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnim uzorcima savršena je tehnika za analizu višekomponentnih uzoraka, zbog toga što je njome omogućeno identificiranje pojedine komponente istraživanoga materijala na temelju činjenice da se svaka komponenta odlikuje jedinstvenom karakterističnom difrakcijskom slikom koja je neovisna o drugim komponentama.

Kvantitativna rendgenska difrakcijska fazna analiza prvi put je izvedena 1925. god., kada je Navias kvantitativno odredio udjel mulita u pečenoj keramici. 1936. god. Clark i Reynolds razvili su metodu unutarnjega standarda kojom su analizirali prašinu iz rudnika s pomoću snimanja difrakcijske slike na film. Nakon Parrishevog razvoja difraktometra s Geigerovim

detektorom, 1945. god., Alexander i Klug predstavili su 1948. god. teorijsku osnovu utjecaja apsorpcijskih učinaka na difrakcijske intenzitete [120]. Otada su razvijene brojne metode kvantitativne analize koje se temelje na tim osnovnim principima.

Kako bi rezultati kvantitativne fazne analize bili zadovoljavajućeg stupnja točnosti, potrebno je ispuniti nekoliko bitnih uvjeta koji uključuju pravilno baždarenje mjernog instrumenta, kako bi se smanjio negativan utjecaj instrumentnih čimbenika, ali i odgovarajuću pripremu uzorka i standarda.

Intenzitet  $i$ -tog maksimuma komponente  $\alpha$  višekomponentnog uzorka dan je izrazom:

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m}, \quad (6.38)$$

gdje  $X_{\alpha}$  predstavlja maseni udjel faze  $\alpha$  u višekomponentnoj smjesi,  $\rho_{\alpha}$  gustoću faze  $\alpha$ ,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m$  maseni apsorpcijski koeficijent uzorka (matrice), a  $K_{i\alpha}$  konstantu za danu kristalnu strukturu faze  $\alpha$ , difrakcijski maksimum  $i$  i dane eksperimentalne uvjete. Ta je konstanta dana sljedećom relacijom:

$$K_{i\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3 e^4}{32\pi r m_e^2 c^4} \frac{M}{2V_{\alpha}^2} |F_{i\alpha}|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right), \quad (6.39)$$

gdje je  $I_0$  intenzitet upadnoga snopa rendgenskih zraka,  $r$  polumjer difraktometra (udaljenost uzorka od detektora),  $\lambda$  valna duljina upadnoga rendgenskog zračenja,  $c$  brzina svjetlosti,  $M$  višekratnost za  $i$ -ti difrakcijski maksimum,  $V_{\alpha}$  volumen jedinične ćelije faze  $\alpha$ , dok  $e$  i  $m_e$  predstavljaju redom naboj i masu elektrona. Izraz u zagradi  $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right)$  predstavlja Lorentzovu i polarizacijsku korekciju za difraktometar.  $F_{i\alpha}$  je strukturni faktor za  $i$ -ti difrakcijski maksimum, a važan je jer sadrži informacije o vrsti i rasporedu atoma u jediničnoj ćeliji:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (6.40)$$

$N$  u gornjem izrazu predstavlja broj atoma u jediničnoj ćeliji. Millerovi indeksi  $i$ -tog difrakcijskog maksimuma faze  $\alpha$  označeni su kao  $h, k, l$ , a relativne koordinate  $j$ -tog atoma

faze  $\alpha$  s  $x_j, y_j$  i  $z_j$ .  $f_j$  predstavlja atomski faktor raspršenja za  $j$ -ti atom te je definiran sljedećim izrazom:

$$f_j = f_0 \exp \left[ -B_j \sin^2 \left( \frac{\theta}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (6.41)$$

gdje je  $f_0$  atomski faktor raspršenja za  $\sin^2 \left( \frac{\theta}{\lambda} \right)^2 = 0$ ,  $B_j$  temperaturni faktor Debye i Wallera za  $j$ -ti atom faze  $\alpha$  a  $\theta$  Braggov difrakcijski kut.

Izraz (6.38) predstavlja temelj kvantitativne difrakcijske fazne analize. No, primjena istoga nije posve jednostavna budući da maseni apsorpcijski koeficijent smjese  $\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_m$  obično nije poznat. Taj je problem moguće riješiti na više načina uz primjenu raznih metoda (s uključenom potporom računalnih programa) poput metoda vanjskog ili unutarnjeg standarda [121, 122]. Te metode podrazumijevaju konstrukciju baždarnih krivulja, pa njihova primjena postaje izuzetno složena za višefazne uzorke. Stoga se često koristi metoda dopiranja „unutarnjom fazom“ [122-124]. Tom je metodom moguće odrediti fazni sastav uzorka te masene udjele pojedinih komponenata uzimajući u obzir samo odnos intenziteta difrakcijskih maksimuma pa nije potrebna upotreba baždarne krivulje. Kvantitativni fazni sastav uzorka moguće je odrediti i RIR (engl. *Reference Intensity Ratio*) ili Chungovom metodom [125], te usklađivanjem cijele difrakcijske slike s pomoću Rietveldove metode [117, 126]. Zadnja se metoda vrlo uspješno koristi u novije vrijeme te je također korištena u okviru ove disertacije. Njezina upotreba uključuje nekoliko bitnih prednosti poput zaobilazanja problema vezanog uz reproducibilnost intenziteta, ali i smanjenje uobičajenih problema poput preklapanja difrakcijskih maksimuma te usmjerene orijentacije kristalita. Rezultati dobiveni na taj način odlikuju se stoga većom pouzdanošću.

U okviru ove disertacije kvantitativna fazna analiza vršena je s pomoću Rietveldove metode pa će nešto više u nastavku biti rečeno o njoj. Ta metoda podrazumijeva poznavanje početnoga strukturnog modela svih faza smjese, ukoliko se utočnjavanje vrši na višefaznom uzorku. Najprije je potrebno unijeti strukturne informacije o svakoj pojedinoj kristalnoj fazi što podrazumijeva unošenje *CIF* datoteka (engl. *Crystallographic Information File*). Zatim se s pomoću računaloga programa izvodi usklađivanje izračunanih difrakcijskih podataka i eksperimentalnih podataka. *CIF* datoteka predstavlja standardnu tekst datoteku ASCII, koja uključuje prikaz kristalografskih informacija poput prostorne grupe, položaja atoma,

zaposjednuća položaja, parametara jedinične ćelije i druge. Ista je odobrena od strane *International Union of Crystallography*.

Kao što istaknuto, Rietveldova metoda podrazumijeva usklađivanje eksperimentalne difrakcijske slike, uključujući i pozadinu, s difrakcijskom slikom izračunanom na osnovi strukturnoga modela. Usklađivanje se provodi na osnovi variranja individualnih množitelja normiranja (u odnosu na maseni/molni udjel pojedine faze), pozadine, profilnih parametara (parametri poluširine, asimetrije, oblika difrakcijskog maksimuma), parametara jedinične ćelije i strukturnih parametara (atomske koordinate, zaposjednutost kristalografskih položaja, izotropni temperaturni parametri). Kvantitativni fazni podatci za svaku pojedinu fazu višefazne smjese dobivaju se iz množitelja normiranja. Množitelj  $K_{i\alpha}$  u izrazu (6.39) sastoji se od dva množitelja. Prvi množitelj  $k$  ovisi samo o eksperimentalnim uvjetima i jednak je za cijelu difrakcijsku sliku:

$$k = \left\{ \left( \frac{I_0 \lambda^3}{64 \pi r} \right) \left( \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right) \right\}. \quad (6.42)$$

Drugi množitelj,  $R_{hkl}$ , ovisi o kristalnoj strukturi i danom difrakcijskom maksimumu:

$$R_{hkl} = \frac{M}{V^2} |F|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl}. \quad (6.43)$$

Intenzitet difrakcijskog maksimuma  $hkl$  čiste faze (jednofaznog uzorka) dan je izrazom:

$$I_{hkl} = k \left( \frac{1}{2\mu_m} \right) R_{hkl}. \quad (6.44)$$

Za višekomponentni uzorak intenzitet difrakcijskog maksimuma  $hkl$  faze  $\alpha$  definira se sljedećim izrazom:

$$I_{\alpha,hkl} = C_\alpha k \left( \frac{1}{2\mu_m} \right) R_{\alpha,hkl}, \quad (6.45)$$

gdje je  $C_\alpha$  volumni udjel faze  $\alpha$ , a  $\mu_m$  je linearni apsorpcijski koeficijent uzorka. Prethodni izraz može se napisati i u sljedećem obliku:

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} k \frac{\rho_m}{2\mu_m} R_{\alpha,hkl}, \quad (6.46)$$

gdje  $W_\alpha$  i  $\rho_\alpha$  predstavljaju redom maseni udjel i gustoću faze  $\alpha$ .

Rietveldovo utočnjavanje podrazumijeva traženje minimuma funkcije (6.28), odnosno minimaliziranje zbroja težinskih kvadrata razlike između opaženih i izračunanih intenziteta,  $y_i(o)$  i  $y_i(c)$ , u svakom koraku  $i$  u digitalnoj difrakcijskoj slici. Pri tom su u izračunani intenzitet  $y_i(c)$  (izraz (6.28)), uključeni svi doprinosi maksimuma difrakcijske slike kao i intenzitet pozadine u  $i$ -tom koraku. Rietveldov množitelj normiranja  $S$  iz izraza (6.28), koji uključuje sve konstantne članove iz izraza (6.38), može se pisati u sljedećem obliku:

$$S = \frac{K}{V^2 \mu} , \quad (6.47)$$

gdje je  $V$  volumen jedinične ćelije a  $\mu$  je linearni apsorpcijski koeficijent uzorka. Za višefazni uzorak, sastavljen od  $p$  komponenata, raniji izraz (6.28) može se pisati u obliku:

$$y_{ip}(c) = y_{ib}(c) + \sum_p S_p \sum_k p_{kp} L_{kp} |F_{kp}|^2 G_{kp} P_{kp} . \quad (6.48)$$

Pri tom se množitelj normiranja za svaku fazu može pisati u obliku:

$$S_\alpha = \frac{C_\alpha K}{V_\alpha^2 \mu_m} , \quad (6.49)$$

gdje je  $C_\alpha$  volumni udjel faze  $\alpha$  a  $\mu_m$  je linearni apsorpcijski koeficijent uzorka. Izraz (6.47) može se za višefazni uzorak pisati u obliku:

$$S_\alpha = \frac{W_\alpha K}{\rho_\alpha V_\alpha^2 \mu^*} , \quad (6.50)$$

gdje  $\mu^* = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m$  predstavlja maseni apsorpcijski koeficijent uzorka,  $W_\alpha$  maseni udjel faze  $\alpha$ , a  $\rho_\alpha$  i  $V_\alpha$  gustoću i volumen jedinične ćelije faze  $\alpha$ .

U Rietveldovom utočnjavanju višekomponentnog uzorka, množitelj normiranja sadrži željenu informaciju o masenom udjelu. No, vrijednosti  $K$  i  $\mu^*$  ne mogu se jednostavno odrediti pa se analiza nepoznatog uzorka obično obavlja na taj način da zbroj masenih udjela faza svedemo na 1. Prema tome, za dvofazni se sustav  $W_\alpha$  zamjenjuje izrazom:

$$W_\alpha = \frac{W_\alpha}{W_\alpha + W_\beta} . \quad (6.51)$$

Izraz (6.51) može se riješiti za masene udjele faza  $\alpha$  i  $\beta$  čime dobivamo izraz za maseni udjel faze  $\alpha$  preko informacija o množitelju normiranja određenoga Rietveldovim usklađivanjem:

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}\rho_{\alpha}V_{\alpha}^2}{(S_{\alpha}\rho_{\alpha}V_{\alpha}^2 + S_{\beta}\rho_{\beta}V_{\beta}^2)} . \quad (6.52)$$

Maseni udjel  $i$ -te komponente uzorka koji sadrži  $n$  faza u općenitom se slučaju može dobiti preko sljedećeg izraza:

$$W_i = \frac{S_i\rho_iV_i^2}{\sum_j^n S_j\rho_jV_j^2} . \quad (6.53)$$

### 6.3. Određivanje parametara jedinične ćelije iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka

Da bi se odredili parametri jedinične ćelije iz difrakcijske slike polikristala potrebno je provesti tri postupka: indiciranje difrakcijske slike, usklađivanje pojedinačnih difrakcijskih parametara (individualno utočnjavanje) i usklađivanje cijele difrakcijske slike. Nakon indiciranja difrakcijske slike, tj. nakon što su svakom difrakcijskom maksimumu pridruženi Millerovi indeksi  $hkl$ , moguće je izračunati početne parametre jedinične ćelije i odrediti prostornu grupu. Da bi parametri jedinične ćelije bili što točnije određeni, potrebno je što preciznije odrediti položaje difrakcijskih maksimuma. To se postiže metodom usklađivanja pojedinačnih difrakcijskih maksimuma. Sljedeći korak je dekompozicija cijele difrakcijske slike u koju se ulazi s početnim parametrima jedinične ćelije, a koja kao rezultat daje utočnjene parametre jedinične ćelije i raščlanjenu difrakcijsku sliku (tj. integrirane intenzitete za svaki difrakcijski maksimum). Postoje dva principa određivanja integriranih intenziteta: metoda najmanjih kvadrata [127] i iterativni postupak [128].

Metode usklađivanja pojedinačnih difrakcijskih maksimuma i dekompozicije cijele difrakcijske slike su metode koje su komplementarne Rietveldovoj metodi (jedina je razlika da Rietveldova metoda zahtjeva početni strukturni model, kao što je ranije spomenuto), koja je korištena i za određivanje parametara jedinične ćelije istraživanih uzoraka u ovoj disertaciji. Budući da se u okviru ove disertacije radilo s uzorcima s već poznatim Millerovim indeksima, parametri jedinične ćelije uzoraka određivani su temelju usklađivanja cijele difrakcijske slike Rietveldovom metodom. Ta metoda (odjeljak 6.1.3) podrazumijeva računsko usklađivanje teorijske difrakcijske slike kristalne faze od interesa (izračunane na

osnovi poznatoga strukturnog modela te faze) s eksperimentalnom difrakcijskom slikom te faze, metodom najmanjih kvadrata. Osnovni princip metode usklađivanja čini računalno pridruživanje određene matematičke funkcije svakom difrakcijskom maksimumu. U slučaju rendgenske difrakcije, profil difrakcijskih maksimuma dobro opisuje pseudo-Voigtova funkcija (6.54), koja predstavlja kombinaciju Lorentzove i Gaussove funkcije u omjeru  $\eta/(1-\eta)$ , pri čemu  $\eta$  odgovara pseudo-Voigtovom parametru miješanja:

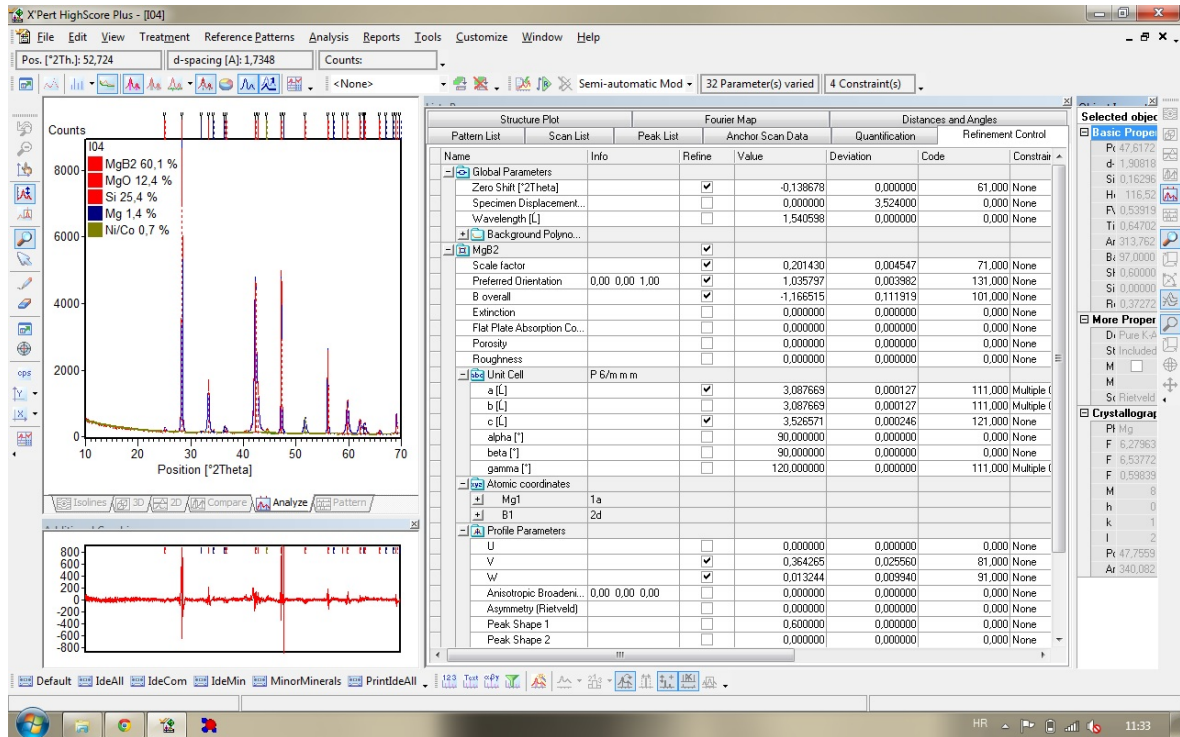
$$P(2\theta)_{pV} = \eta \frac{2}{\pi W} \left[ 1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right], \quad (6.54)$$

gdje je  $W$  širina profila na polovici visine maksimuma (FWHM- *full width at half maximum*),  $A$  asimetrija maksimuma,  $P(2\theta_i)$  matematička funkcija koja modelira profil maksimuma i  $\eta$  udjel Lorentzove funkcije.

Idući korak čini usklađivanje tih maksimuma s onima teorijske difrakcijske slike, što se izvodi s pomoću računalnih programa. U našem je slučaju korišten program *X'Pert HighScore Plus*, Version 2.1 (PANanalytical 2004), kojim je vršeno utočnjavanje strukturnih parametara prilagodbe (navedenih u tablici 6.1), na temelju njihova variranja sve do postizanja najboljega mogućeg slaganja između izračunane i eksperimentalno opažene slike (odnosno dok njihove promjene ne postanu manje od 5 % vrijednosti standardne devijacije  $\sigma$  (6.36), ili ukoliko se vrijednost  $R_{wp} \leq 10\%$  (6.32) ne mijenja kroz tri uzastopna ciklusa utočnjavanja). Prikaz takvog utočnjavanja na primjeru uzorka  $\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ , 1.38 mas.% dan je na slici 6.6.

Računanje parametara provodi se kombiniranjem općenitog izraza koji povezuje međumrežne udaljenosti  $d_{hkl}$ , Millerove indekse  $h, k, l$  i parametre jedinične ćelije  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  (6.55) te izraza za Braggov zakon (5.1):

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma} \left[ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right]. \quad (6.55)$$



Slika 6.6. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. Usklađivanje teorijske i eksperimentalne difrakcijske slike prikazano je lijevim gornjim prozorom. Donji lijevi prozor prikazuje razliku između mjenenog i izračunanog intenziteta difrakcijskih maksimuma (crvena boja). Desnim su prozorom predloženi parametri koji se utočnjavaju pri usklađivanju teorijske i eksperimentalne slike, koji su dani zajedno s izračunanim parametrima jedinične ćelije  $\text{MgB}_2$ .

Izraz (6.55) vrijedi općenito za sustav najniže simetrije (triklinski sustav), a pojednostavljuje se za kristalne sustave više simetrije. Uzimajući u obzir da  $\text{MgB}_2$  posjeduje heksagonsku kristalnu strukturu (hcp) za koju vrijedi  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  i  $\gamma = 120^\circ$ , izraz (6.55) se svodi na znatno jednostavniji:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (6.56)$$

Međumrežni razmak  $d_{hkl}$  u općenitom slučaju određuje se iz Braggova izraza (5.1), korištenjem poznate valne duljine rendgenskoga zračenja  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  te kutnog položaja  $\theta$  pojedinih maksimuma  $hkl$  faze od interesa ( $\text{MgB}_2$  u našem slučaju) iz difrakcijske slike istraživanog uzorka. Tako izračunani  $d$  uvrštava se u izraz (6.56) iz kojeg se na osnovu difrakcijskih maksimuma  $hkl$  faze od interesa računaju pripadni parametri jedinične ćelije  $a$  i  $c$ . Pri tom je izuzetno bitno odrediti točan položaj difrakcijskih maksimuma (koji je dan



Braggovim kutovima  $2\theta$ ) budući da o tome ovisi točnost određivanja međumrežnih razmaka  $d_{hkl}$ , odnosno parametara jedinične ćelije.

Izraz ovisnosti pogreške međumrežnoga razmaka  $d_{hkl}$  o preciznosti mjerenja kuta  $\theta$  može se dobiti diferenciranjem Braggova zakona:

$$\Delta d_{hkl} = \left| \frac{\lambda}{2} \frac{d}{d\theta} \left( \frac{1}{\sin \theta} \right) \right| \Delta \theta = \left| \frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \right| \Delta \theta . \quad (6.57)$$

Relativna pogreška će tada biti:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\left| \frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \right| \Delta \theta}{\frac{\lambda}{2 \sin \theta}} = |\operatorname{ctg} \theta| \Delta \theta . \quad (6.58)$$

Iz izraza (6.58) je vidljivo da za zadanu preciznost određivanja položaja Braggova kuta,  $\Delta \theta$ , i relativna pogreška  $\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$  opada s porastom Braggova kuta.

Analizom različitih izvora pogrešaka (npr. postavljanje uzoraka na pogrešnu visinu što uzrokuje jednu od glavnih pogrešaka pri mjerenju Braggova kuta, budući da se kalibriranje difraktometra provodi na osnovi pretpostavke da se uzorak nalazi na zadanoj visini) pri višim Braggovim kutovima vrijedi izraz:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = K \cos^2 \theta . \quad (6.59)$$

Drukčijim pristupom analizi pogrešaka, koji naročito vodi računa o apsorpciji u uzorku, dolazi se ponovno do drukčijeg izraza koji dobro opisuje pogrešku međumrežnoga razmaka  $d_{hkl}$  i za srednje kutove  $\theta$ :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{K \cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} . \quad (6.60)$$

Navedeni izrazi jasno ukazuju na to da se većina sistematskih pogrešaka smanjuje s porastom kuta. Valjalo bi naglasiti da ekstrapolacijska funkcija koja bi obuhvaćala istovremeno sve sistematske pogreške nije pronađena, no u većini slučajeva zadovoljavajuća rješenja postižu se izrazima (6.59) i (6.60).

U slučaju sustava niže simetrije, određivanje parametara jedinične ćelije (iz izraza 6.55) svodi na rješavanje jednadžbi s više nepoznanica.

## 7. Rezultati i rasprava

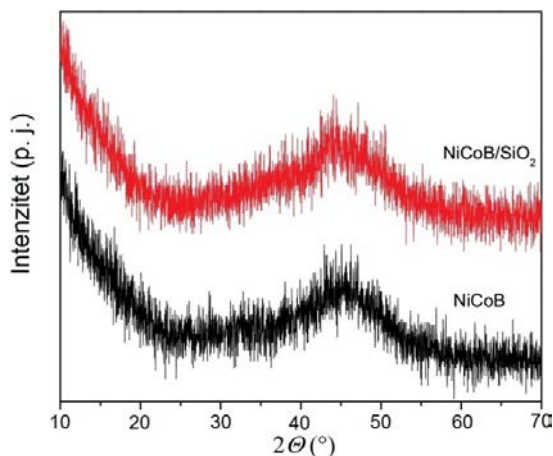
### 7.1. Magnetske nanočestice

#### 7.1.1. Nanočestice NiCoB, bez košuljice i u košuljici silicijeva dioksida, SiO<sub>2</sub>

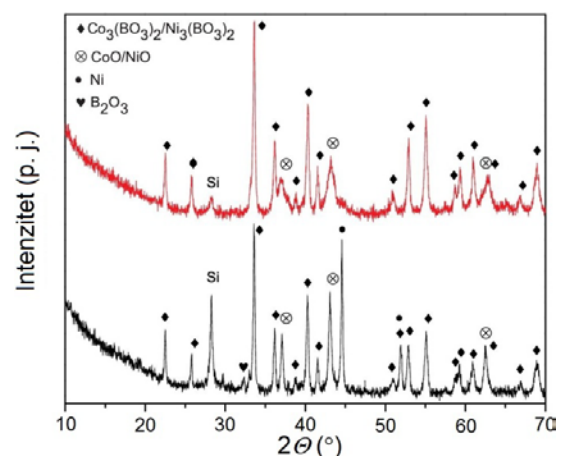
##### 7.1.1.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM

Na temelju difrakcijskih slika početnih uzoraka (engl. *as-prepared*) s nanočesticama NiCoB bez košuljice i u košuljici SiO<sub>2</sub>, slika 7.1, utvrđeno je da se u oba slučaja radi o amorfnim uzorcima, na što ukazuje prisutnost širokoga maksimuma raspršenoga zračenja oko kuta  $2\theta \approx 45^\circ$  [129]. Valja pripomenuti da su pripadni difrakcijski maksimumi faza NiB, Ni<sub>2</sub>B (Co<sub>2</sub>B) kao i Ni i/ili CoNi smješteni oko te vrijednosti Braggova kuta.

Difrakcijske slike termički popuštanih uzoraka (dalje u tekstu označenih kao *tp*) s nanočesticama NiCoB bez košuljice i u košuljici SiO<sub>2</sub> prikazane su na slici 7.2.



Slika 7.1. Difrakcijske slike početnih uzoraka s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (donja, prikazana crnom bojom) i u košuljici SiO<sub>2</sub> (gornja, prikazana crvenom bojom).



Slika 7.2. Difrakcijske slike uzoraka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (donja, prikazana crnom bojom) i u košuljici SiO<sub>2</sub> (gornja, prikazana crvenom bojom). Difrakcijski maksimum pri kutu  $2\theta \approx 28^\circ$  potječe od nosača uzorka.

Na slici 7.2 vidljivo je da uzorak s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub> sadrži faze: NiO i/ili CoO, Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i/ili Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> te B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao i Ni i/ili CoNi. Uzorak s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> sastoji se od samo dvije faze: NiO i/ili CoO, Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i/ili Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Faze NiO i CoO, Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kao i Ni i/ili CoNi imaju jednaku kristalnu strukturu te se stoga ne mogu sa sigurnošću razlikovati rendgenskom difrakcijom.

Pri Rietveldovom utočnjavanju kristalnih struktura faza prisutnih u uzorcima *tp* kao početni strukturni modeli korišteni su oni preuzeti iz baze podataka kristalnih struktura *Inorganic Crystal Structure Database* (2011): Br. 245320 za CoO (Zen i dr., 2006), 5265 za Ni (Jette i Foote, 1935), 5694 CoNi (Taylor, 1950), 2016 za Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Pardo i dr., 1971) i 24047 za B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Berger, 1953).

Kvantitativni udjeli pojedinih faza prisutnih u uzorcima *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice i u košuljici SiO<sub>2</sub>, kao i pripadne veličine malih koherentnih domena (kristalita) određenih utočnjavanjem Rietveldovom metodom, prikazani su u tablicama 7.1 i 7.2.

Tablica 7.1. Rezultat Rietveldove analize uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>.

<b>Uzorak s nanočesticama bez košuljice</b>			<b>Rwp = 7.95 %</b>
<b>Faza</b>	<b>Maseni udjel (%)</b>	<b>Veličina (nm)</b>	
<b>CoO</b>	20.1(3)	25(4)	
<b>Ni i/ili CoNi</b>	12.0(2)	48(8)	
<b>Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	57.9(6)	59(9)	
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.0(8)	54(5)	

Tablica 7.2. Rezultat Rietveldove analize uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>.

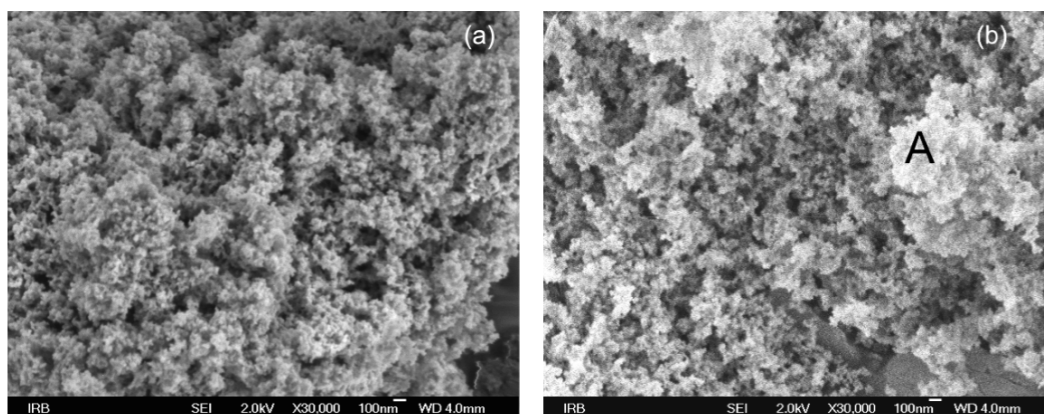
<b>Uzorak s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub></b>			<b>Rwp = 7.70 %</b>
<b>Faza</b>	<b>Maseni udjel (%)</b>	<b>Veličina (nm)</b>	
<b>CoO</b>	25.6(5)	8(2)	
<b>Ni<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	74.4(8)	33(3)	

Iz difrakcijskih slika uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB (u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje), slika 7.2, kao i iz tablica 7.1 i 7.2, također se zapaža da se ni u jednom od spomenutih slučajeva ne opažaju NiB, Ni<sub>2</sub>B (Co<sub>2</sub>B), na čiju bi prisutnost ukazivali difrakcijski maksimumi pri kutnim položajima 45.2°, 45.8° i 45.7°. To nas navodi na zaključak da su te faze pri termičkom popuštanju pri visokoj temperaturi (650 °C) očigledno oksidirale. Jedan od mogućih načina

na koji se to moglo dogoditi iskazan je sljedećom kemijskom reakcijom:  $2\text{NiB} + 3\text{O} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{B}_2\text{O}_3$ , kojom bi se ujedino mogla objasniti i prisutnost Ni i  $\text{B}_2\text{O}_3$  u slučaju uzoraka *tp* s nanočesticama bez košuljice  $\text{SiO}_2$ , na što ukazuje ranija Rietveldova analiza. Tom vrstom kemijske reakcije u literaturi je objašnjena i oksidacija nanočestica  $\text{Fe}_2\text{B}$ , koje su također bile pripremljene metodom kemijske redukcije [130,131].

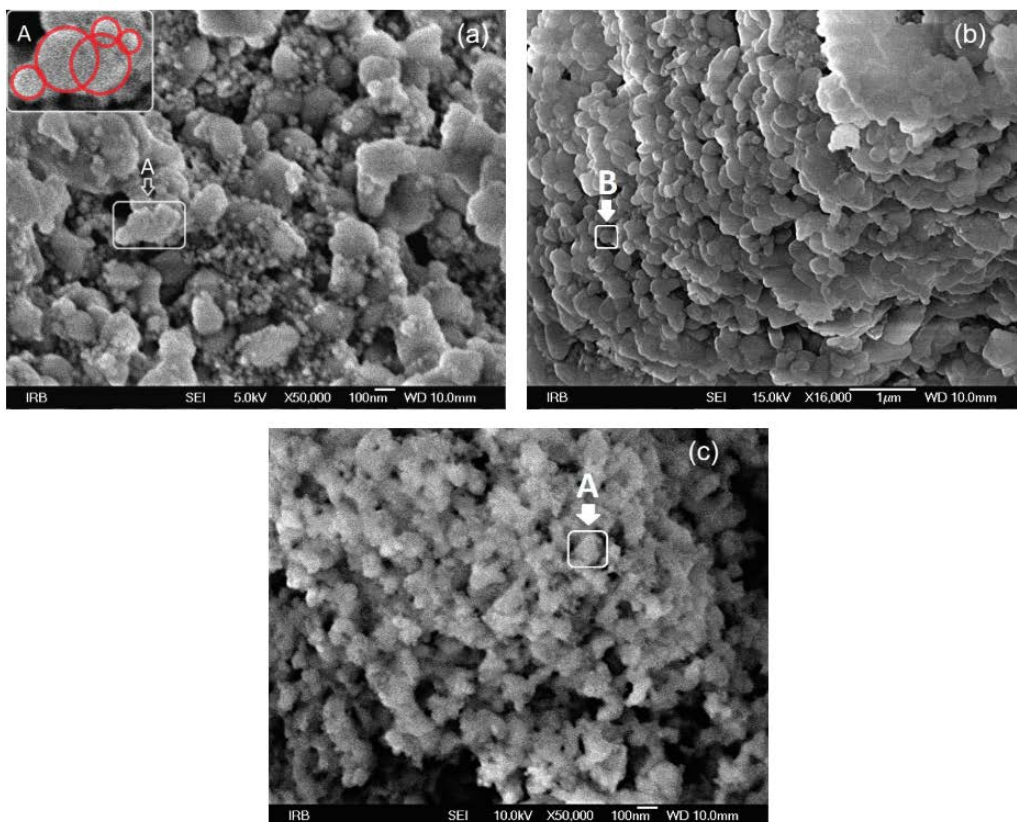
Pojava oksidacije uzoraka *tp* s nanočesticama NiCoB, u košuljici  $\text{SiO}_2$  i bez nje, unatoč njihovoj sintezi u struji inertnog plina (Ar u našem slučaju) [132], može se objasniti nedovoljnom čistoćom inertnog plina (koji može sadržavati manji udjel kisika), kao što se navodi u literaturi na primjeru magnetskih nanočestica sintetiziranih u struji Ar [133]. Također ne treba zanemariti da su pri sintezi uzoraka nanočestica NiCoB u našem slučaju korištene vodene otopine redukcijskog sredstva. Dakle, voda bi također mogla biti izvorom kisika koji nije potpuno uklonjen propuhivanjem otopina u struji argona prije početka kemijske reakcije.

Iz FE-SEM slika početnih uzoraka s nanočesticama NiCoB bez košuljice i u košuljici  $\text{SiO}_2$ , prikazanih na slici 7.3 (a) i (b), jasno je vidljivo da su oni sastavljeni od kuglastih nanočestica koje stvaraju nakupine. U slučaju uzorka s nanočesticama u košuljici  $\text{SiO}_2$  opaženo je stvaranje većih nakupina na pojedinim dijelovima uzorka koje su svjetlije su u odnosu na ostatak uzorka (A na slici 7.3 (b)). One mogu biti rezultat oksidacije uzorka ili je to ostatak od priprave uzorka, što se tek treba potvrditi EDS analizom.



Slika 7.3. FE-SEM slike početnih uzoraka nanočestica NiCoB bez košuljice (a) i u košuljici  $\text{SiO}_2$  (b).

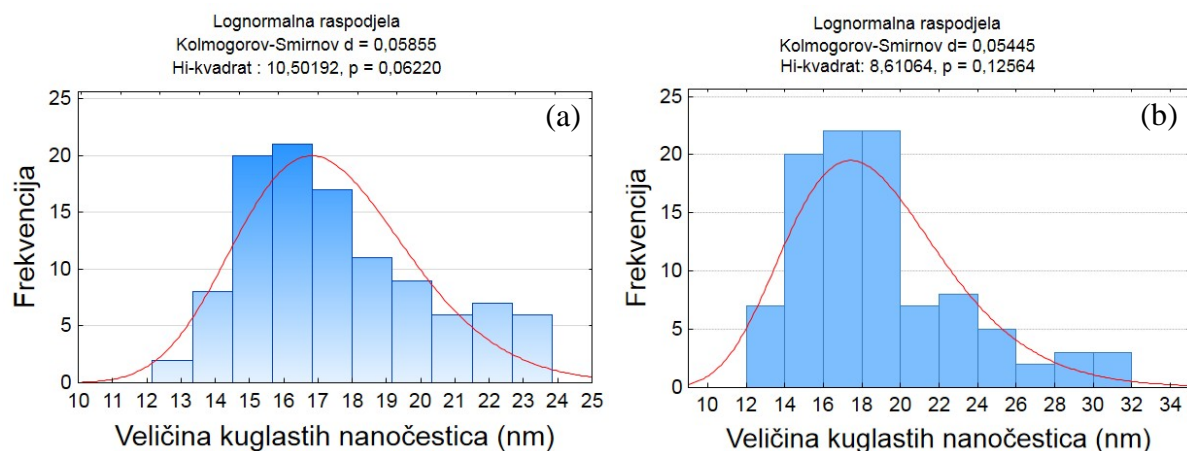
Jednaki oblik nanočestica, koje također stvaraju nakupine, opažen je i u slučaju uzoraka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (slika 7.4 (a) i (b)) te onih u košuljici SiO<sub>2</sub> (slika 7.4 (c)). Opaženo nakupljanje kuglastih čestica u svim istraživanim uzorcima može se jednostavno objasniti magnetskom prirodom istraživanih nanočestica (kao što se navodi u literaturi na primjeru nanočestica CoNi [82]). Valja naglasiti da su u našem slučaju svi istraživani uzorci s nanočesticama NiCoB (u košuljici SiO<sub>2</sub> ili bez nje) temeljem magnetskih mjerenja okarakterizirani kao supeparamagnetski na temperaturama  $\geq 150$  K [134]. Promotri li se поближе FE-SEM slika uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (slika 7.4 (a)), opaža se prisutnost većih pločastih nakupina (engl. *plate-like*), označenih s A. One su sastavljene od međusobno sljepljenih kuglica, kao što se može vidjeti na manjoj umetnutoj slici u gornjem lijevom kutu te slike. Te nakupine, koje su vjerojatno rezultat oksidacije uzorka, opažaju se i u slučaju uzorka *tp* s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> (A na slici 7.4 (c)).



Slika 7.4. FE-SEM slike različitih područja uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice, slike (a) i (b), s dvije tipične morfologije prisutne u uzorku: pločaste nakupine, A na slici (a), sastavljene od međusobno sljepljenih kuglica (umetnuta slika u gornjem lijevom kutu) i glatke kuglaste tvorevine (B na slici (b)). Tipična morfologija oblika pločastih nakupina, prisutna i u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (c), označena je s A. Treća morfologija oblika manjih kuglastih nanočestica, koje se smještaju između i iznad pločastih nakupina, opaža se u slučaju obaju uzoraka *tp*, (a) i (c).

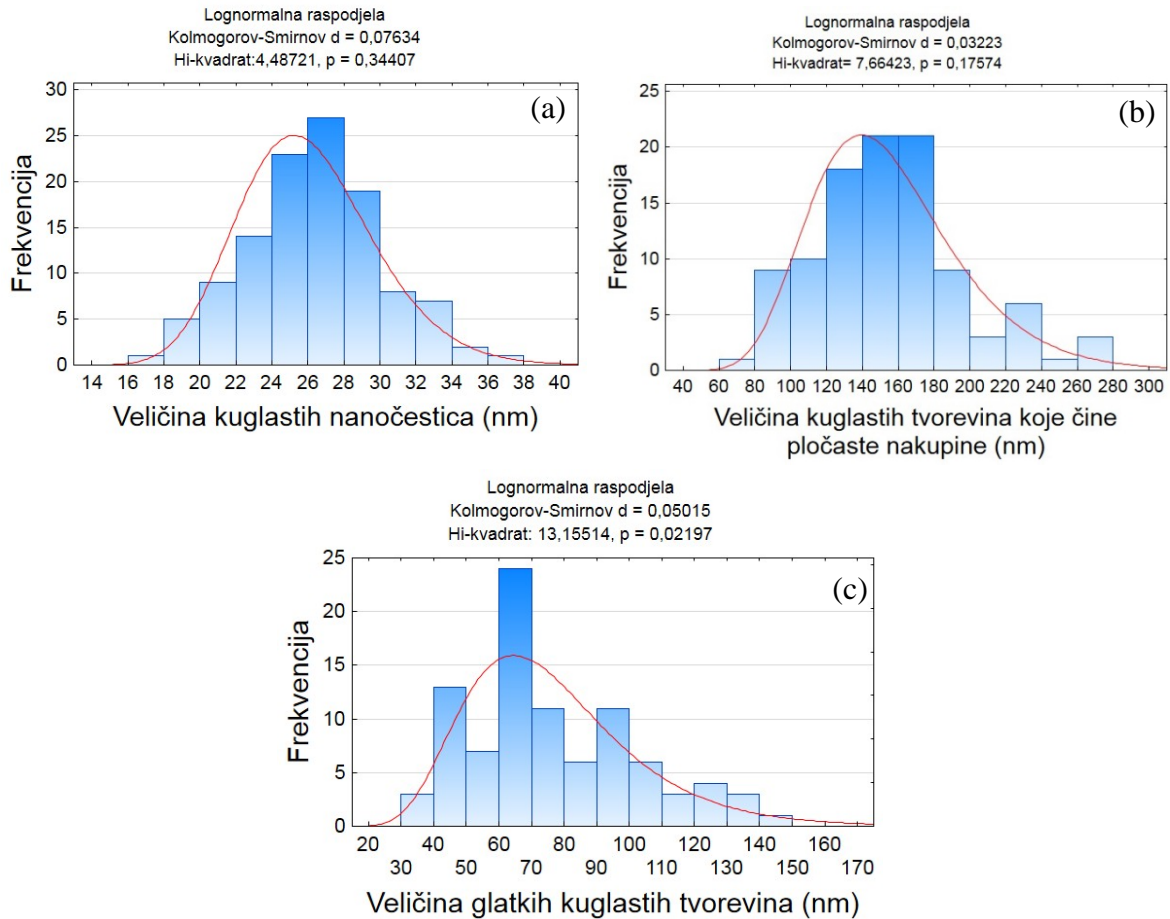
U obje vrste uzoraka *tp* (s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje), uz spomenute nakupine opažaju se i nepravilne nakupine koje čine manje kuglaste nanočestice, opažene i u slučaju uzoraka koji nisu termički popušteni. Opaženo nakupljanje kuglastih nanočestica u istraživanim uzorcima s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> ne isključuje nužno stvaranje košuljice oko spomenutih nanočestica tih uzoraka. Štoviše, rezultati mapiranja površine početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, ukazuju upravo na stvaranje tanke košuljice SiO<sub>2</sub>. Nadalje, na slici 7.4 (b), koja prikazuje uzorak *tp* s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub>, opaža se prisutnost još jedne morfologije, oblika glatkih kuglastih tvorevina većih dimenzija. Različite morfologije prisutne u slučaju uzoraka *tp* (u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje), mogu ukazivati na stvaranje različitih kristalnih faza (kao što je opaženo rendgenskom difrakcijom) uslijed termičkog popuštanja uzoraka pri temperaturi od 650 °C.

Iz FE-SEM slika istraživanih uzoraka izmjerene su dimenzije pojedinih morfologija prisutnih u njima. Statističkom analizom provedenom s pomoću programa *Statistica 12*, za sve je istraživane uzorke (početne i *tp*) utvrđena lognormalna raspodjela mjerenih veličina prisutnih morfologija. To je u skladu s literaturom, gdje se također navodi isti tip raspodjele na primjeru uzoraka CoNiB i FeNiB [73, 74], također pripremljenih metodom kemijske redukcije metalnih soli, kao i u slučaju uzoraka s nanočesticama NiCoB u ovoj disertaciji. Opažena lognormalna raspodjela u slučaju uzoraka *tp* s nanočesticama u ovoj disertaciji (koji se sastoje isključivo od kristalnih faza), u skladu je s ranije objavljenim rezultatima za raspodjelu čestica u nanokristalnim uzorcima [135, 136]. Pripadni histogrami veličina za početne uzorke s nanočesticama prikazani su na slici 7.5 (a) i (b).

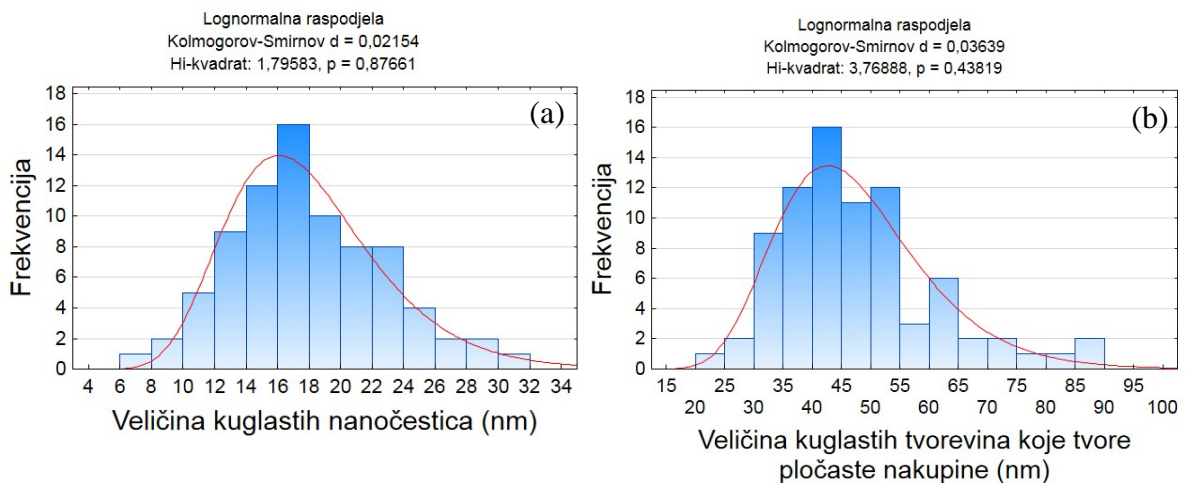


Slika 7.5. Raspodjela veličine kuglastih nanočestica za početne uzorke s nanočesticama NiCoB bez košuljice (a) i u košuljici SiO<sub>2</sub> (b).

Histogrami veličina raznih morfologija opaženih u uzorku *tp* s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub> prikazani su na slici 7.6 (a), (b) i (c), a oni prisutni u termički popuštanom uzorku s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> na slici 7.7 (a) i (b).



Slika 7.6. Raspodjela veličine tipičnih morfologija prisutnih u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice, oblika kuglastih nanočestica (a), kuglastih tvorevina koje čine pločaste nakupine (b) te glatkih kuglastih tvorevina (c).



Slika 7.7 Raspodjela veličine tipičnih morfologija prisutnih u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, oblika kuglastih nanočestica (a) i kuglastih tvorevina koje čine pločaste nakupine (b).

Prosječne veličine tipičnih morfologija opaženih u istraživanim uzorcima priložene su u tablici 7.3.

Tablica 7.3. Prosječne veličine opaženih tvorevina različitih morfologija u početnim uzorcima (označeni s *p*) i u onima koji su termički popušteni (označeni s *tp*), mjerenih iz pripadnih FE-SEM slika.

Uzorci	Tipične morfologije prisutne u uzorku	Broj analiziranih struktura	Promjer analiziranih struktura (nm)
Nanočestice NiCoB bez košuljice SiO <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	kuglaste čestice	107	17 ± 3
Nanočestice NiCoB u košuljici SiO <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	kuglaste čestice	99	19 ± 4
Nanočestice NiCoB bez košuljice SiO <sub>2</sub> ( <i>tp</i> )	kuglaste čestice	116	26 ± 1
	kuglaste tvorevine koje se sljepljuju u pločaste nakupine	92	73 ± 8
	glatke kuglaste tvorevine	102	150 ± 11
Nanočestice NiCoB u košuljici SiO <sub>2</sub> ( <i>tp</i> )	kuglaste čestice	80	17 ± 1
	kuglaste tvorevine koje se sljepljuju u pločaste nakupine	80	46 ± 3

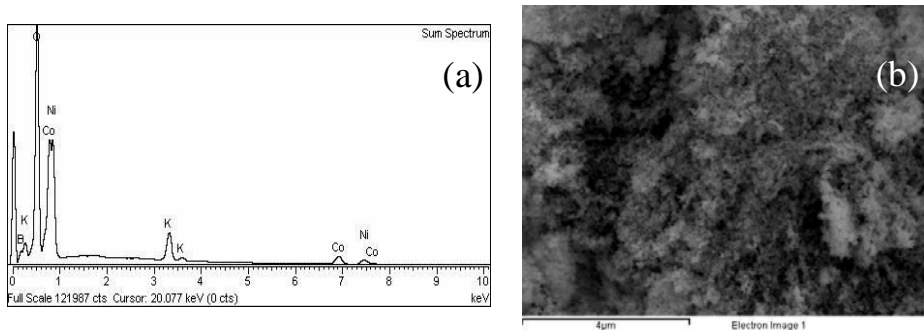
Iz tablice 7.3 je vidljivo da je prosječna veličina kuglastih nanočestica u početnom uzorku s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> nešto veća u odnosu na onu za uzorak s nanočesticama bez košuljice, što bi moglo ići u prilog stvaranju tanke košuljice SiO<sub>2</sub> oko nanočestica (uslijed dodavanja male koncentracije TEOS-a na početku sinteze) [137], no isto se tek treba potvrditi transmisijском elektrоnskom mikroskopijom. Također je vidljivo da su dimenzije nanočestica bez košuljice SiO<sub>2</sub> veće u slučaju uzorka *tp*, dok su one u početnom uzorku nešto manje. Isto ukazuje na to da je uslijed termičkoga popuštanja došlo do mikrostrukturnih promjena nanočestica. U uzorku *tp* s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, opaženo je da su nanočestice u košuljici nešto manje u odnosu na one bez košuljice, što je suprotno opažanju za početne uzorke. Razlog tome može biti da košuljica SiO<sub>2</sub> ograničava rast kristalnih zrna pri postupku termičkoga popuštanja na 650 °C.

#### 7.1.1.2. EDS analiza i elementno mapiranje

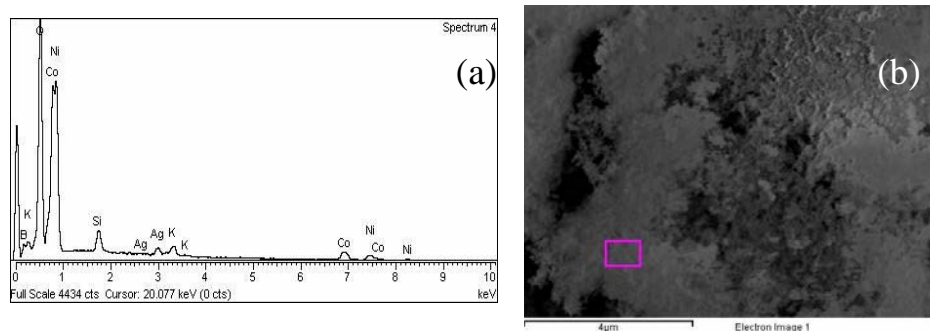
Prema zbirnom EDS spektru početnog uzorka s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>, slika 7.8 (a), snimljenom na dijelu uzorka prikazanom na slici 7.8 (b), taj je uzorak sastavljen od Ni, Co, B, O i K. Isti sastav potvrđen je i u slučaju početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, temeljem pripadnog EDS spektra (slika 7.9 (a)) koji odgovara području uzorka unutar okvira prikazanog na slici (7.9 (b)), uz iznimku opažanja manjeg



udjela (nekoliko at. %) Si (uslijed dodavanja TEOS-a) i Ag (od podloge u obliku vodljive srebrne trake). Zbirni spektar prikazan na slici 7.8 (a) predstavlja prosječnu vrijednost pojedinih spektara u svakoj točki analiziranog dijela uzorka prikazanoga na slici 7.8 (b).



Slika 7. 8. Zbirni EDS spektar početnog uzorka s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (a), uzet s dijela uzorka prikazanoga na slici (b).



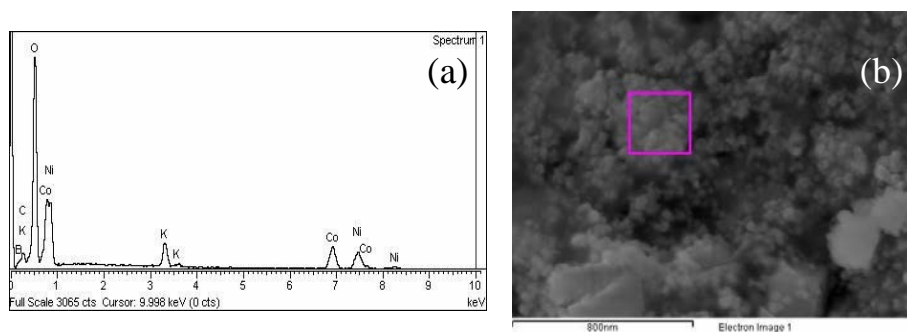
Slika 7. 9. EDS spektar početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (a), uzet s dijela uzorka prikazanog na slici (b).

Rezultati kvantitativne EDS analize različitih dijelova početnih uzoraka, u kojoj su kao standardi korišteni B, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, feldspat K- MAD-10, Co i Ni, pokazuju da se prosječni omjer udjela Ni i Co ne mijenja ( $\approx 1.1$ ), tablica 7.4, unatoč tome što je na pojedinim dijelovima uzoraka opažen manji udjel Ni i Co te suvišak O (do 50 at. %), najvjerojatnije uslijed stvaranja neželjenih produkata kemijske reakcije koji nisu do kraja uklonjeni ispiranjem. Prisutnost manjeg udjela K tumači se kao ostatak od pripreme uzoraka u kojoj je kao redukcijsko sredstvo korišten KBH<sub>4</sub> [138]. Veći udjel O u nekim dijelovima istraživanih uzoraka, može se pripisati njihovoj djelomičnoj oksidaciji.

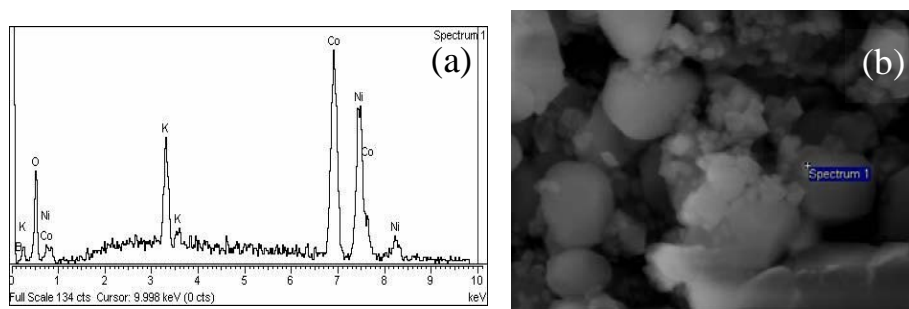
Tablica 7.4. Rezultat kvantitativne EDS analize više različitih područja uzorka u obliku prosječnog omjera udjela Ni i Co za početne uzorke (*p*) i uzorke *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje.

Uzorak	Broj različitih područja uzorka na kojima je provedena EDS analiza	Prosječni omjer Ni:Co
Nanočestice NiCoB bez košuljice SiO <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	7	1.1 ± 0.1
Nanočestice NiCoB u košuljici SiO <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	4	1.1 ± 0.1
Nanočestice NiCoB bez košuljice SiO <sub>2</sub> ( <i>tp</i> )	4	1.1 ± 0.1
Nanočestice NiCoB u košuljici SiO <sub>2</sub> ( <i>tp</i> )	4	1.1 ± 0.1

Iz EDS spektara termički popuštanog uzorka s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub> (slike 7.10 (a) i 11 (a)), snimljenim na dva različita područja uzorka koja obuhvaćaju dvije različite morfologije prisutne u uzorku (pločaste nakupine, slika 7.10 (b) i glatke kuglaste tvorevine, slika 7.11 (b)), vidljivo je da se sastoje od jednakih kemijskih elemenata kao i u slučaju početnih uzoraka s nanočesticama, uz iznimku manjeg udjela C (nekoliko at. %) na pojedinim područjima istraživanih uzoraka, što predstavlja odziv podloge (odnosno vodljive ugljikove vrpce na kojoj su bili smješteni uzorci).



Slika 7.10. EDS spektar uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (a), uzet s dijela uzorka koji obuhvaća pločaste nakupine (b).



Slika 7.11. EDS spektar uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (a), uzet s dijela uzorka koji obuhvaća glatke kuglaste tvorevine (b).

Kvantitativna EDS analiza dijela uzorka s pločastim nakupinama (A na FE-SEM slici 7.4 (a)), ukazuje na to da se one najvjerojatnije sastoje od  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  ili  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , dok se glatke kuglaste tvorevine (B na FE-SEM slici 7.4 (b)) najvjerojatnije sastoje od  $\text{CoNi}$ , što je u skladu s rezultatom rendgenske difrakcije. Naime, iz rezultata Rietveldove analize uzorka *tp* s nanočesticama bez košuljice  $\text{SiO}_2$  (tablica 7.1), vidljivo je da faza  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  (ili  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ) čini glavnu fazu u uzorku. Prisutnost te vrste borata također je opažena i u literaturi na primjeru nanočestica  $\text{CoNiB}$  pripremljenih kemijskom redukcijom [74]. Uzme li se u obzir podatak temeljen na FE-SEM opažanju s više različitih područja uzorka, da se većina uzorka sastoji od pločastih nakupina, odnosno da one predstavljaju najčešću morfologiju prisutnu u uzorku, to navodi na tvrdnju da glavni odziv u EDS spektru sa slike 7.10 (a), snimljen na dijelu uzorka koji obuhvaća pločaste nakupine (slika 7.10 (b)), dolazi upravo od glavne faze prisutne u uzorku. Stoga veći dio udjela O (~ 50 at. %) i B (~ 25 at. %) u odgovarajućim EDS spektrima, dolazi upravo od tih borata. Manji udjel opaženoga B i O dolazi od faze  $\text{B}_2\text{O}_3$ , kao što je to potvrđeno Rietveldovom analizom, tablica 7.1. Uzevši to u obzir, može se tvrditi da je međusobni omjer B i O vrlo je blizak onome koji odgovara  $(\text{BO}_3)^{2-}$ . Osim toga, dimenzije kristalita  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , izračunane temeljem rendgenske difrakcije, u dobrom su slaganju s onima za približno kuglaste tvorevine koje čine pločaste nakupine, uzme li se pri tome u obzir pogreška uslijed FE-SEM mjerenja (tablice 7.1 i 7.3).

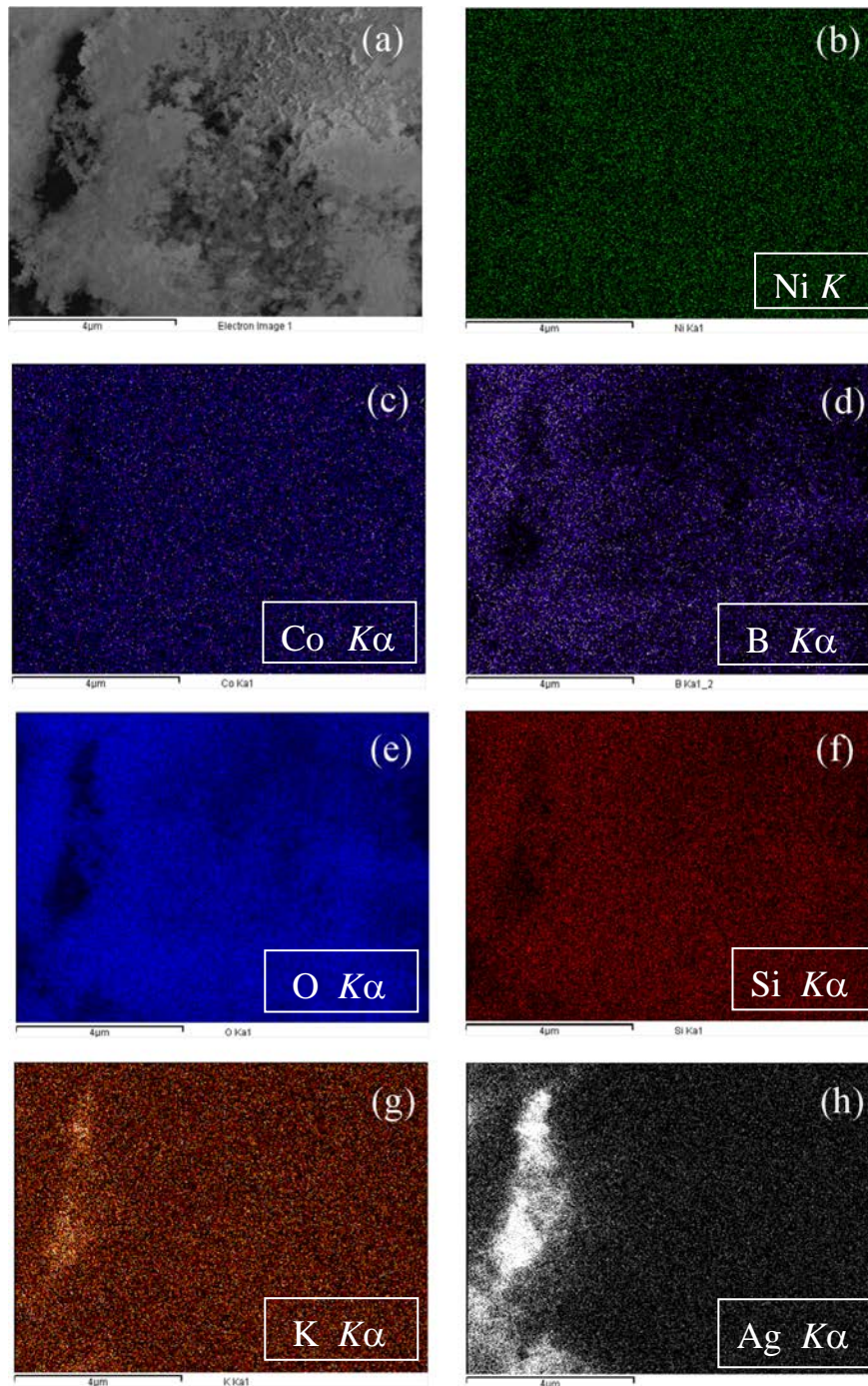
Kemijski sastav treće morfologije, prisutne u obliku kuglastih čestica (druge po redu prema broju opažanja, odnosno odmah iza najbrojnijih pločastih nakupina), bilo je otežano odrediti budući da su one uvijek bile smještene vrlo blizu većih nakupina (pločastih ili glatkih kuglastih tvorevina), ili čak iznad njih (kao na slici 7.10 (b)), tako da je glavni odziv u EDS spektru dolazio od znatno većih nakupina. EDS analizom dijela uzorka koji sadrži glatke kuglaste tvorevine (slika 7.11 (b)), prosječnih dimenzija 150 nm, ranije opaženih FE-SEM-om, slika 7.4 (b), opaženi su znatno veći udjeli Ni i Co (~ 30 at. %) te znatno manji udjeli B i O (gotovo 2 puta za B i 4 puta za O). U svim ranije istraživanim područjima uzorka, koja su obuhvaćala različite morfologije, opaženo je oko 7 at. % Ni i Co (kao npr. u slučaju EDS analize dijela uzorka s pločastim nakupinama na slici 7.10 (b)). Očigledno, veći udjeli Ni i Co (zajedno s nižim udjelima B i O), opaženi za dio uzorka s glatkim kuglastim tvorevinama, ukazuju na to da su tvorevine većinom sastavljene od Ni i Co, kao što je to navedeno i u literaturi na primjeru slitina  $\text{CoNi}$ , gdje se opaža prisutnost jednakih morfologija [82]. U našem slučaju nije moguće pouzdano tvrditi da se radi o spomenutoj slitini, jer opaženi rendgenski difrakcijski maksimum uzorka *tp* s nanočesticama  $\text{NiCoB}$  bez košuljice  $\text{SiO}_2$

(slika 2, donja prikazana crnom bojom), pri kutnom položaju  $2\theta = 45.5^\circ$ , može odgovarati CoNi i/ili Ni. U prilog tvrdnji da su glatke kuglaste tvorevine sastavljene većinom od Ni i Co, ide i opažanje rendgenskom difrakcijom na primjeru uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, koje ukazuje na nedostatak formiranja Ni i/ili CoNi, slika 7.2 (gornja difrakcijska slika označena crvenom bojom) u danom uzorku, a što se na pripadnim FE-SEM slikama očituje time da se ni na jednom od različitih istraživanih područja uzorka ne opaža ta morfologija. Tipični primjer takvoga područja, bez opaženih kuglastih tvorevina, prikazan je na slici 7.4 (c). Prisutnost Ni i/ili CoNi u slučaju uzorka *tp* s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub> može se objasniti djelomičnom oksidacijom međufaze NiB (Ni<sub>2</sub>B) početnog uzorka uslijed termičkoga popuštanja (prema ranije predloženoj kemijskoj reakciji).

EDS kvantitativna analiza uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> ukazuje na to da je uzorak sastavljen od Na<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ili Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> te NiO ili CoO, što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom (tablica 7.2). U prilog tome ide i FE-SEM opažanje kojim nije utvrđena prisutnost glatkih kuglastih tvorevina, većinski sastavljenih od Ni i Co prema provedenoj EDS analizi. Stoga su opažene faze uzorka *tp* s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub>, rezultat kemijske reakcije koja se odvijala drukčijim putem u odnosu na ranije pretpostavljenu na primjeru uzorka s nanočesticama bez košuljice SiO<sub>2</sub>, budući da u tom slučaju nisu opaženi ni Ni i/ili CoNi ni B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nadalje, u slučaju uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> opažena je i manji udjel Si (nekoliko at. %), što bi uz opaženi O moglo upućivati na formiranje košuljice SiO<sub>2</sub>. U prilog tome idu i rezultati predloženi u tablici 7.3, iz koje je vidljivo da kuglaste nanočestice u košuljici SiO<sub>2</sub> uzorka *tp* imaju manje dimenzije u odnosu na one u uzorku *tp* s nanočesticama bez košuljice (stvaranje košuljice oko nanočestica vjerojatno sprječava rast zrna tijekom termičkoga popuštanja). Neopažanje faze SiO<sub>2</sub> na difrakcijskoj slici tog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> objašnjava se vrlo malim udjelom iste (u skladu s EDS analizom kojom je opaženo svega nekoliko at. % Si), što je usko vezano uz dodavanje vrlo male koncentracije TEOS-a na početku kemijske reakcije.

Prosječni omjer opaženih udjela Ni i Co se ne mijenja unatoč istraživanju različitih dijelova uzorka *tp*, od koji su neki ukazivali na veća lokalna odstupanja u opaženim udjelima Ni i Co (npr. uzorak s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>). Također, usporedi li se omjer opaženih udjela Ni i Co termički popuštanih uzoraka s onim opaženim za početne uzorke, vidi se da isti ostaje nepromijenjen unatoč postupku termičkoga popuštanja, tablica 7.4.

Kako bi se utvrdila prostorna raspodjela pojedinih elemenata koji čine istraživane uzorke, provedeno je EDS mapiranje po elementima. FE-SEM slika koja prikazuje područje početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> na kojem je vršeno mapiranje prikazana je na slici 7.12 (a). Mape pojedinih elemenata uzorka prikazane su na slikama 7.12 (b)-(h).



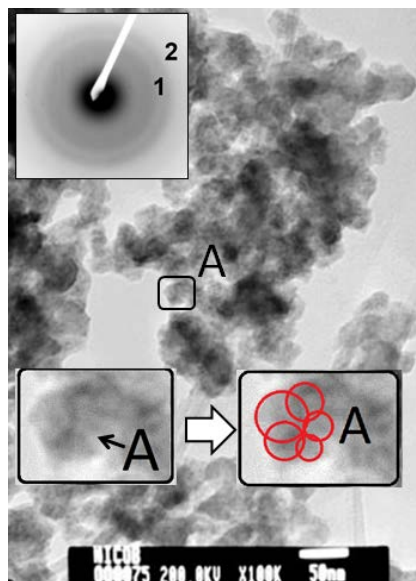
Slika 7.12. FE-SEM slika dijela početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> na kojem je vršeno elementno mapiranje (a) te pripadne mape za Ni (b), Co (c), B (d), O (e), Si (f), K (g) i Ag (h). Veća koncentracija srebra na lijevom dijelu slike (h), koja se opaža kao svjetlija, dolazi od podloge (srebrna pasta). Mjerna ljestvica iznosi 4 μm.

Mape za Ni i Co, slike 7.12 (b) i (c), ukazuju na gotovo istu prostornu raspodjelu s približno jednakom koncentracijom. Usporede li se te dvije mape s onom za B, slika 7.12 (d), vidi se da se da ti elementi imaju vrlo sličnu prostornu raspodjelu, što također može upućivati na prisutnost nanočestica NiCoB. Postojanje te slitine nije bilo moguće utvrditi rendgenskom difrakcijom, jer je početni uzorak s tim nanočesticama okarakteriziran kao amorfan. Veća opažena koncentracija B u odnosu na one opažene za Ni i Co, objašnjava se suviškom redukcijskoga sredstva  $\text{KBH}_4$ , dodanog pri postupku sinteze kako bi se osigurala što bolja iskoristivost bora [139]. Slična prostorna raspodjela opažena je za O koji je prisutan u nešto većoj koncentraciji, slika 7.12 (e), što upućuje na to da je jedan dio bora iskorišten za stvaranje borovih oksida. Jednolika prostorna raspodjela opažena je za Si (slika 7.12 (f)) što uz onu opaženu za O duž cijele površine uzorka upućuje na stvaranje tankoga sloja  $\text{SiO}_2$  preko promatranih nanočestica. EDS analizom opažena je i manja koncentracija K (područje A, slika 7.3 (b)), zaostalog uslijed nepotpune kemijske reakcije  $\text{KBH}_4$  pri sintezi uzorka i/ili nedovoljnog ispiranja uzorka nakon njihove pripreve. Slična prostorna raspodjela kao za K, opažena je i za Ag (slika 7.12 (h)), prisutnog u znatno većoj koncentraciji na dijelu koji dolazi od nosača uzorka, što ukazuje na odziv srebrne paste na kojoj je bio smješten uzorak.

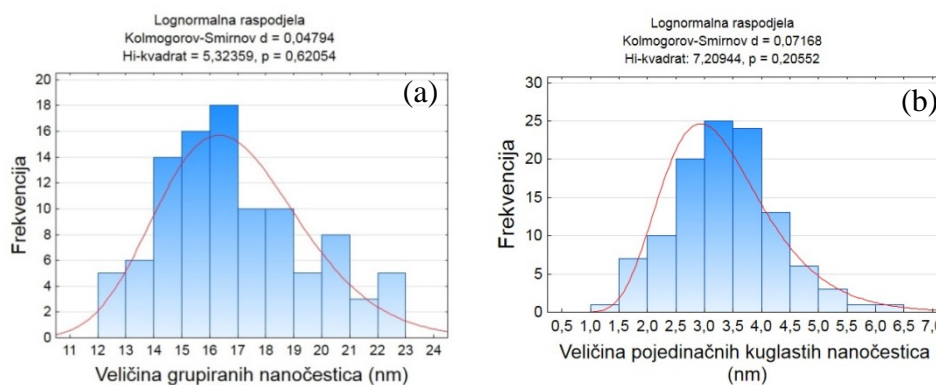
Mapiranjem površine termički popuštanih uzoraka, u košuljici  $\text{SiO}_2$  i bez nje, utvrđena je prisutnost istih elemenata kao i u slučaju početnih uzoraka. No, veća opažena koncentracija za Ni, Co i O u odnosu na onu za B, upućuje na to da su u termički popuštanim uzorcima formirane i neke druge faze (poput  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ), na čiju prisutnost nisu ukazivale mape sastavnih elemenata početnih uzoraka. Stvaranje tih faza potvrđeno je i rendgenskom difrakcijom, slika 7.2, tablice 7.1 i 7.2.

### **7.1.1.3. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i elektronska difrakcija u određenom području uzorka, SAED (engl. *selected area electron diffraction*)**

Promotri li se поближе TEM slika svijetlog polja, BF (engl. *bright field*) za početni uzorak s nanočesticama NiCoB bez košuljice  $\text{SiO}_2$ , slika 7.13, može se vidjeti da je promatrani uzorak sastavljen od kuglastih nakupina, kao što je utvrđeno i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Prema histogramu mjerenih veličina tih nakupina, slika 7.14 (a), njihova prosječna dimenzija iznosi  $\bar{d} = (16.7 \pm 0.4)$  nm.



Slika 7.13. Slika svijetloga polja, BF, početnog uzorka s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>. Uvećani dio kuglaste nakupine označene s A (dolje lijevo), otkriva da je ona sastavljena od kuglastih nanočestica (dolje desno). Odgovarajuća slika elektronske difrakcije (SAED) uzorka sa širokim prstenovima 1 i 2, od kojih prvi odgovara amorfnoj fazi NiB, dok drugi može odgovarati amorfnim fazama NiB i CoNi, predočena je umetnutom slikom (gore lijevo).



Slika 7.14. Raspodjela veličine grupiranih kuglastih nanočestica s prosječnom dimenzijom (16,7 ± 0,4) nm (a), kao i pojedinačnih kuglastih nanočestica koje čine te nakupine (prosječnih dimenzija (3,1 ± 0,5) nm), za početni uzorak s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> snimljen u svijetlom polju (slika 7.13).

Taj je rezultat u vrlo dobrom slaganju s ranijim rezultatom za veličinu kuglastih nanočestica tog uzorka dobivenim s pomoću FE-SEM-a,  $\bar{d} = (17 \pm 3)$  nm, što navodi na zaključak da tako mjerene veličine ustvari odgovaraju kuglastim nakupinama koje su sastavljene od kuglastih nanočestica (kao što je to utvrđeno TEM-om), a ne samim kuglastim nanočesticama kao što bi se dalo zaključiti iz opažanja s pomoću FE-SEM-a. Prosječne veličine kuglastih

nanočestica koje čine te nakupine, također mjerene sa slike 7.13, iznose  $(3.1 \pm 0.5)$  nm (slika 7.14 (b)). Na pripadnoj slici elektronske difrakcije, SAED (umetnuta manja slika u gornjem lijevom kutu slike 7.13), opažaju se dva široka prstena označena s 1 i 2. Prsten 1 odgovara amorfnoj fazi NiB (izmjereni  $d_{110} = 2.721(2)$  Å, koji vrlo dobro odgovara tabličnoj vrijednosti navedenoj u ICDD-PDF bazi podataka (engl. *International Centre for Powder Diffraction Data- Powder Diffraction File*):  $d_{110} = 2.720$  Å, kao što je vidljivo u tablici 7.5. Vrijednosti međumrežnih razmaka  $d_{hkl}$  koje se navode u bazi podataka ICDD-PDF, u nastavku disertacije navodit će se kao tablične vrijednosti  $d_{hkl}$ . U slučaju prstena 2, problem je složeniji, jer na istom kutnom položaju postoji mogućnost preklapanja prstenova dviju faza, a koje je teško razlučiti uslijed širine opaženog prstena (uslijed amorfности faze/a). Prema rezultatu SAED, na tom je položaju moguće preklapanje ovih faza: NiB (izmjereni  $d_{021} = 2.313(1)$  Å koji je u izvrsnom slaganju s tabličnim  $d_{021} = 2.313$  Å) i CoNi (izmjereni  $d_{111} = 2.041(2)$  Å i tablični  $d_{111} = 2.040$  Å), tablica 7.5. U skladu s ranijim rezultatom rendgenske difrakcije, opaženi prsten 2 na slici SAED odgovara širokom maksimumu opaženom oko kuta  $2\theta = 45^\circ$  na rendgenskoj difrakcijskoj slici (slika 1), za kojeg nije bilo moguće razlučiti pripada li fazi NiB i/ili CoNi.

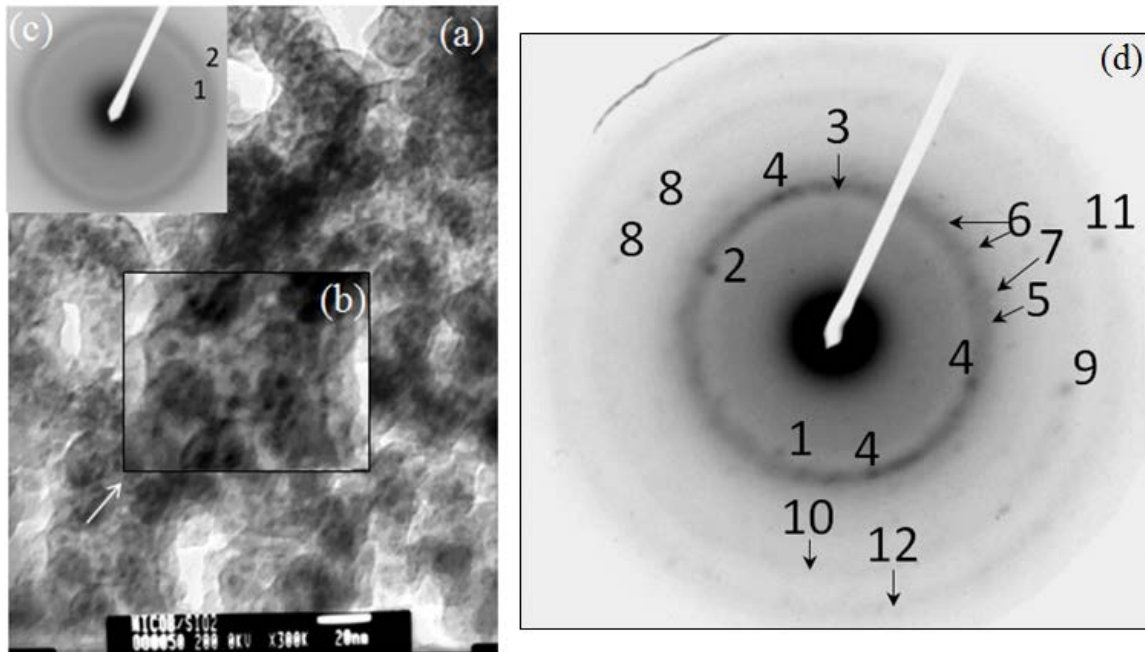
Tablica 7.5. Prikaz rezultata SAED kojom su identificirane amorfne faze NiB i/ili CoNi u početnom uzorku s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>, na temelju izmjerenoga međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$  koji je uspoređen s onim u bazi podataka ICDD-PDF. Na položaju prstena 2 postoji mogućnost preklapanja dviju faza: NiB (unutarnji rub prstena) i CoNi (vanjski rub prstena), što je označeno plavom bojom.

	FAZE		
	NiB		CoNi
	prsten 1	prsten 2 (unutarnji rub)	prsten 2 (vanjski rub)
Izmjereni $d_{hkl}$ [Å] ( <i>hkl</i> )	2.721(2) (110)	2.313(1) (021)	2.041(2) (111)
$d_{hkl}$ prema bazi podataka ICDD - PDF [Å] ( <i>hkl</i> )	2.720 (110)	2.313 (021)	2.040 (111)
Broj kartice u bazi podataka ICDD - PDF	01-074-1207		01-074-5694

Stvaranje nakupina ( $\bar{d} = 18.4 \pm 0.5$  nm) opaženo je i u slučaju početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, što se može vidjeti promotri li se slika svijetlog polja za taj uzorak (slika 7.15 (a)). Na njoj je jasno vidljivo (umetnuta slika 7.15 (b)) da se kuglaste



nanočestice sastoje od jezgre koja je omotana u košuljicu određene debljine. Pripadne slike SAED prikazane su na slikama 7.15 (c) i (d).



Slika 7.15. Slika svijetlog polja (povećanje 300K; mjerna ljestvica 20 nm) početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (a). S uvećanoga srednjeg dijela slike (b) jasno je vidljivo da su kuglaste nanočestice tog uzorka sastavljene od jezgre oko koje je omotana košuljica određene debljine. Na pripadnoj slici elektronske difrakcije, SAED, snimljene s kraćim vremenom ekspozicije uzorka (c), dominiraju dva šira prstena označena s 1 i 2, koji odgovaraju manjim amorfnim česticama identificiranim kao NiB za prsten 1 odnosno NiB i/ili CoNi za prsten 2 (vrlo bliski položaji pripadnih prstenova tih dviju faza). Prema slici SAED, snimane s duljim vremenom ekspozicije uzorka (d), u istraživanom uzorku prisutne su amorfne nanočestice CoNi (širi prstenovi označeni s 3 i 10) te moguće i nanočestice Ni (širi prsten označen s 12, koji može odgovarati fazi Ni i/ili CoNi). Širi „razmazan“ prsten koji se opaža malo izvan prstena 3 (označen s 5), odgovara amorfnoj fazi NiB. Uz spomenute prstenove na slici SAED (d) opažaju se i crne točke, tzv. spotovi, koje odgovaraju velikim česticama SiO<sub>2</sub> (označeno s 1 i 2), CoNi i/ili Ni (označeno s 4) i NiB (označeno s 6, 7, 8, 9 i 11).

Slika SAED (slika 7.15 (c)) karakterizirana je dvama širokim prstenovima označenima s 1 i 2, od kojih prsten 1 odgovara amorfnim nanočesticama faze NiB. Za taj je prsten izmjeren  $d_{110} = 2.720(1) \text{ \AA}$ , koji je u slaganju s tabličnim  $d_{021} = 2.720 \text{ \AA}$  (tablica 7.6). Na slici SAED, uz prsten 1, opaža se i onaj jačeg intenziteta, označen s brojem 2, koji može odgovarati amorfnim nanočesticama faza: NiB (izmjereni  $d_{111} = 2.004(2) \text{ \AA}$  u slaganju je s

tabličnim  $d_{111} = 2.005 \text{ \AA}$ ) i/ili CoNi (izmjereni  $d_{111} = 2.041(2) \text{ \AA}$  u slaganju je s tabličnim  $d_{111} = 2.040 \text{ \AA}$ ), a to je teško zaključiti uslijed bliskih položaja prstenova tih dviju faza koji su obuhvaćeni tim širim prstenom 2 (tablica 7.6). To je u skladu s rendgenskom difrakcijskom slikom, prema kojoj je također bilo otežano utvrditi odgovara li široki maksimum pri  $2\theta \approx 45^\circ$  fazi NiB i/ili CoNi (slika 7.1).

Tablica 7.6. Prikaz rezultata difrakcije SAED, kojom su identificirane amorfne faze NiB i/ili CoNi u početnom uzorku s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, na temelju izmjerenoga međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$  koji je uspoređen s onim u bazi podataka ICDD-PDF. Za prsten 2 postoji mogućnost preklapanja prstenova dviju faza: NiB (vanjski rub prstena) i CoNi (unutarnji rub prstena), što je označeno plavom bojom.

	NiB		CoNi
	prsten 1	prsten 2	prsten 2
<b>Izmjereni <math>d_{hkl} [\text{\AA}]</math> (<i>hkl</i>)</b>	2.720(1) (110)	2.004(2) (111)	2.041(2) (111)
<b><math>d_{hkl}</math> prema bazi podataka ICDD - PDF [<math>\text{\AA}</math>] (<i>hkl</i>)</b>	2.720 (110)	2.005 (111)	2.040 (111)
<b>Broj kartice u bazi podataka ICDD - PDF</b>	01-074-1207		01-074-5694

Nadalje, na istom dijelu uzorka prikazanom na slici BF, slika 7.15 (a), snimljena je SAED slika (slika 7.15 (d)) s duljim vremenom ekspozicije u odnosu na onu prikazanu na slici 7.15 (c). Na njoj se opaža široki prsten najjačeg intenziteta (označen s 3) te dva prstena slabijeg intenziteta (označeni s 10 i 12), koji odgovaraju amorfnim nanočesticama identificiranim kao CoNi, kao i u slučaju prstenova 3 i 10. Identifikacija faza provedena je temeljem usporedbe izmjerenih međumrežnih razmaka  $d_{hkl}$  s onima datima u bazi podataka ICDD-PDF, kao što je prikazano u tablici 7.7. U njoj je vidljivo dobro slaganje izmjerenog  $d_{hkl}$  ( $2.041(3) \text{ \AA}$ ) za prsten označen brojem 3, s tabličnom vrijednosti koja odgovara fazi CoNi ( $d_{111} = 2.040 \text{ \AA}$ ). Izvrsno slaganje mjenoga međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$  ( $1.250(1) \text{ \AA}$ ) s onim tabličnim koji odgovara fazi CoNi ( $d_{220} = 1.250 \text{ \AA}$ ), opaža se i za prsten označen brojem 10. Valja pripomenuti da na temelju izmjerenog  $d_{hkl} = 1.064(2) \text{ \AA}$  u slučaju prstena označenog brojem 12, nije bilo moguće sa sigurnošću utvrditi radi li se o nanočesticama CoNi i/ili Ni, budući da su njihove tablične vrijednosti vrlo bliske:  $d_{311}(\text{CoNi}) = 1.066 \text{ \AA}$  i  $d_{311}(\text{Ni}) = 1.062 \text{ \AA}$ . Uz spomenute prstenove na slici SAED (slika 7.15 (d)), opaža se i pomalo „razmazan“ prsten označen s brojem 5, koji se opaža malo izvan prstena 3. Isti je identificiran

kao NiB. Niz tamnijih točaka, tzv. spotova, koje odgovaraju većim kristalnim česticama, identificirane su kao SiO<sub>2</sub> (točke 1 i 2), CoNi (točke označene brojem 4 koje se preklapaju s prstenom 3) i NiB (točke 6, 7, 8, 9 i 11), kao što je vidljivo u tablici 7.7.

Valja pripomenuti da je opažanje faze SiO<sub>2</sub> u vidu crnih točaka koje odgovaraju velikim kristalnim česticama, koja nije ranije detektirana rendgenskom difrakcijom u slučaju početnog amornog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (slika 7.1, gornja prikazana crvenom bojom), rezultat duljeg vremena izloženosti (tzv. vremena ekspozicije) uzorka visokoenergijskom snopu elektrona (isti se ubrzavaju naponom od 200 kV), što rezultira zagrijavanjem uzorka koje stvara učinak termičkoga popuštanja, zbog čega se u konačnici pojavljuje ta kristalna faza.

Tablica 7.7. Prikaz rezultata difrakcije SAED za početni uzorak s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, kojom su identificirane faze CoNi i NiB u obliku širokih prstenova označenih brojevima 3 i 5 i 10 (koji odgovaraju amornim nanočesticama tih faza), temeljem usporedbe izmjerene međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$  s tabličnim  $d_{hkl}$  datim u bazi podataka ICDD-PDF. Prsten 12 može odgovarati amornjoj fazi CoNi i/ili Ni, jer su tablične vrijednosti (prema bazi ICDD-PDF) obaju komponenti bliske izmjerenoj vrijednosti  $d_{hkl}$  (što je označeno s plavom bojom). Uslijed snimanja SAED-a s duljim vremenom ekspozicije (koje ima učinak termičkoga popuštanja), pojavljuju se i kristalne faze u obliku crnih točaka, koje odgovaraju velikim kristalnim česticama SiO<sub>2</sub> (brojevi 1 i 2), CoNi (broj 4) i NiB (brojevi 6, 8, 9 i 11).

	FAZE										ELEMENTI		
	Opaženo u obliku crnih točaka označenih brojevima										Opaženo u obliku prstenova označenih brojevima		Opaženo u obliku prstenova označenih brojevima
	SiO <sub>2</sub>		CoNi	NiB					CoNi	NiB	CoNi	CoNi i / ili Ni	
	1	2	4	6	8	9	11	3	5	10	12		
Izmjereni $d_{hkl}$ [Å] ( <i>hkl</i> )	2.292(2) (101)	2.171(1) (012)	2.041(1) (111)	1.886(3) (130)	1.303(2) (112)	1.240(3) (221)	1.068(1) (241)	2.041(3) (111)	2.004(2) (111)	1.250(1) (220)	1.064(2) (311)		
$d_{hkl}$ prema bazi podataka ICDD - PDF [Å] ( <i>hkl</i> )	2.292 (101)	2.171 (012)	2.040 (111)	1.885 (130)	1.302 (112)	1.236 (221)	1.070 (241)	2.040 (111)	2.005 (111)	1.250 (220)	1.062 (311)	1.066 (311)	
Broj kartice u bazi podataka ICDD - PDF	01-070-3315		01-074-5694	01-074-1207					01-074-5694	01-074-1207	01-074-5694	01-074-5694	00-004-0850

Uz opaženi SiO<sub>2</sub>, radi istog učinka pojavljuje se i faza CoNi, kao što je to potvrđeno elektronskom difrakcijom na odabranom području, SAED (slika 7.15 (d), tablica 7.7). U slučaju SAED-a s kraćim vremenom ekspozicije (slika 15 (c), tablica 7.6), nije bilo moguće sa sigurnošću utvrditi prisutnost faze CoNi (jer je ista predstavljena širokim prstenom 2, koji uz tu fazu može predstavljati i fazu NiB). Također, stvaranje velikih čestica CoNi i SiO<sub>2</sub> posljedica je nehomogenosti uzorka, odnosno postojanja debljih slojeva u početnom uzorku s amornim nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (tamniji dijelovi na BF slici 7.15 (a)), koje

uslijed zagrijavanja elektronskim snopom formiraju veće kristalne čestice CoNi i SiO<sub>2</sub> (slika 7.15 (d); tablica 7.7). I prethodno FE-SEM opažanje većih prosječnih dimenzija kuglastih nanočestica u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>,  $\bar{d} = (25.8 \pm 0.5)$  nm, u odnosu na one u početnom uzorku s nanočesticama bez košuljice,  $\bar{d} = (17 \pm 3)$  nm, upućivalo je na očigledne mikrostrukturne promjene nanočestica, u skladu s opažanjem nove faze CoNi u početnom uzorku s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub>, izvedenim s pomoću SAED-a s duljim vremenom ekspozicije. Naime, na slici SAED-a (slika 7.15 (d)) ta se faza opaža u obliku prstenova (označeni brojevima 3 i 10), koji odgovaraju manjim amorfnim česticama (tablica 7.7), što objašnjava zašto faza CoNi nije opažena rendgenskom difrakcijom na istraživanom uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (slika 7.1, gornja, prikazana crvenom bojom; tablica 7.2). U slučaju uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>, rendgenskom difrakcijom utvrđeno je postojanje faze CoNi, ali s gotovo dvostruko većom veličinom kristalita prema Rietveldu (48 nm), koja prema FE-SEM-u i EDS-u morfološki odgovara glatkim kuglastim tvorevinama dimenzija 150 nm, koje su uz ranije navedene manje kuglaste čestice (čiji sastav ranije nije bilo moguće odrediti) također prisutne u istraživanom uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>. To je opažanje u skladu s onim ranije izvedenim s pomoću SAED-a (slika 7.15 (d)), gdje se uz prstenove CoNi (koji odgovaraju manjim amorfnim nanočesticama te faze) također opažaju i crne točke, koje odgovaraju većim kristalnim česticama te faze. Također treba imati na umu da kuglaste tvorevine opažene FE-SEM-om, ustvari predstavljaju nakupine kristalita (što je jasno vidljivo usporedbom rezultata za mjerene veličine dobivene s pomoću rendgenske difrakcije i FE-SEM-a).

Prisutnost faze SiO<sub>2</sub>, uz raniji rezultat elementnog mapiranja za O i Si (slike 7.12 (e) i (f)), u slučaju početnog uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, kojim se opaža jednaka prostorna raspodjela tih elemenata duž površine tog uzorka, kao i u slučaju istraživanih mapa za Ni i Co (slike 7.12 (b) i (c)) koji dijele jednaku prostornu raspodjelu s B (slika 7.12 (d)), ukazuje na stvaranje košuljice SiO<sub>2</sub> oko nanočestica NiCoB opaženih na slici BF 7.15 (b). Mjerenjem veličine cjelokupnih nanočestica NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (sa slike 7.15 (a)), utvrđeno je da prosječne dimenzije kuglastih nanočestica iznose  $\bar{d} = 7.2 \pm 0.4$  nm (slika 7.16 (a)), od čega je prosječna veličina magnetskih jezgri  $\bar{d} = 2.0 \pm 0.1$  nm (slika 7.16 (b)), dok ostatak čini košuljicu SiO<sub>2</sub>, prosječne debljine  $\bar{d} = 5.2 \pm 0.4$  nm (slika 7.16 (c)). Nadalje, usporedbom veličina grupiranih kuglastih nanočestica koje tvore kuglaste nakupine za uzorke s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (slika 7.16 (d)) i bez nje (slika 7.14 (a)), opaža se da su te nakupine nešto veće u slučaju uzorka s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> (tablica 7.8). U

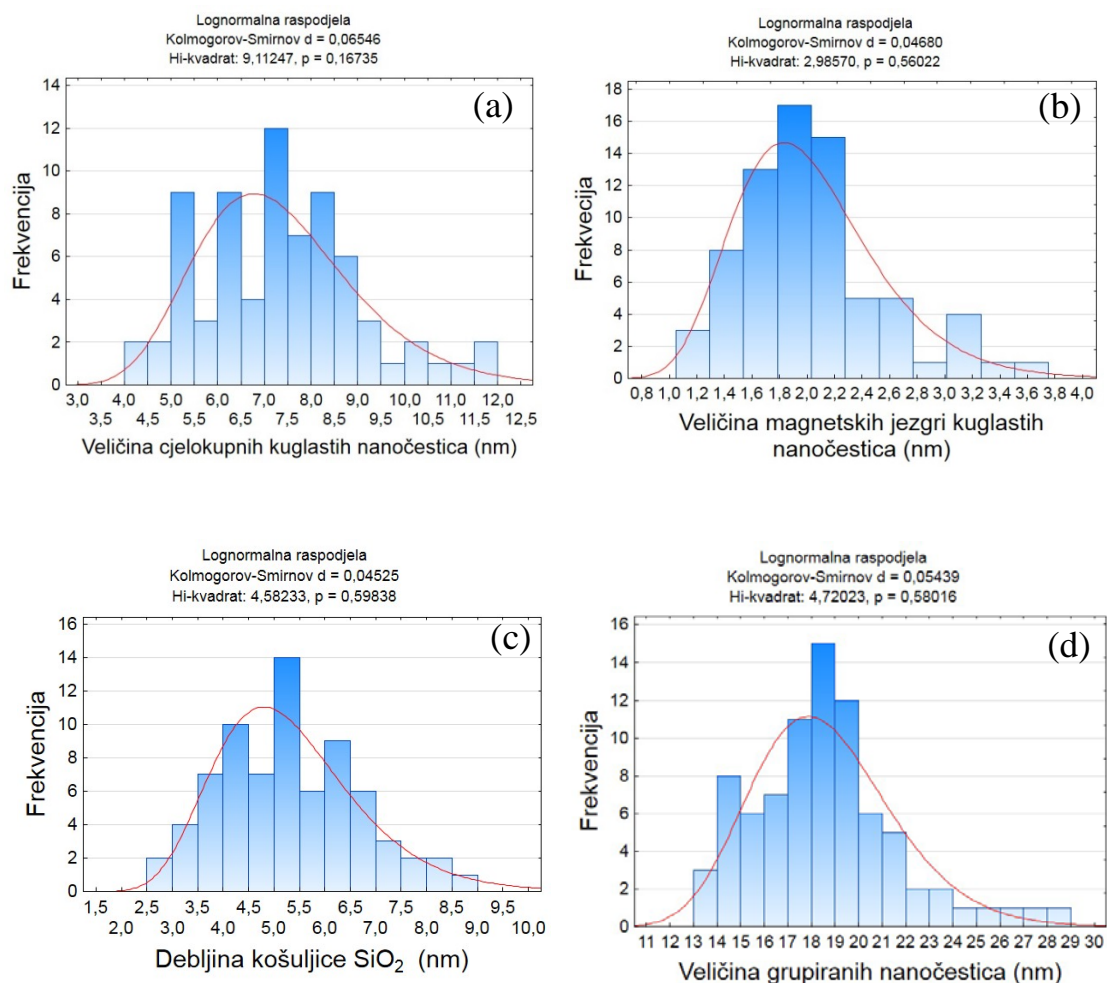
tom je slučaju veličina cjelokupnih kuglastih nanočestica očekivano veća, upravo zahvaljujući košuljici SiO<sub>2</sub> koja se formira oko jezgri, budući da je veličina samih jezgri nanočestica u košuljici manja u odnosu na veličinu cjelokupnih nanočestica bez košuljice SiO<sub>2</sub>.

Tablica 7.8. Prosječna veličina kuglastih čestica NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (magnetske jezgre) i cjelokupnih nanočestica NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, koje su sastavljene od magnetske jezgre i košuljice (čije su prosječne veličine također prikazane u tablici). Sve su veličine mjerene TEM-om iz pripadnih slika BF koje prikazuju određene dijelove početnih uzoraka sa spomenutim nanočesticama.

UZORCI	PROSJEČNA VELIČINA (nm)			
	TEM			
	KUGLASTE ČESTICE (magnetska jezgra)	KUGLASTE ČESTICE (košuljica SiO <sub>2</sub> )	CJELOKUPNE KUGLASTE ČESTICE (magnetska jezgra+košuljica)	NAKUPINE KOJE ČINE MANJE KUGLASTE ČESTICE
NiCoB	(3.1 ± 0.5)	/	(3.1 ± 0.5)	(16.7 ± 0.4)
NiCoB / SiO <sub>2</sub>	(2.0 ± 0.1)	(5.2 ± 0.4)	(7.2 ± 0.4)	(18.4 ± 0.5)

Pripadni histogrami mjerenih veličina predloženih u tablici 7.8, prikazani su na slikama 7.16 (a), (b), (c) i (d).

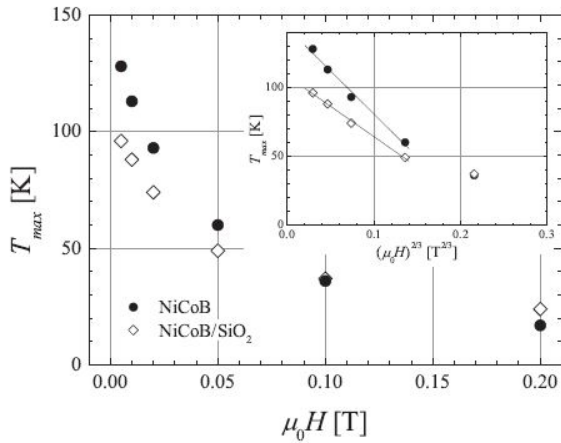
Prethodni rezultat u vezi odnosa veličine kuglastih nanočestica u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, u skladu je s onima dobivenim iz magnetskih mjerenja, koja su također vršena paralelno istraživanju u ovoj disertaciji. Magnetskim mjerenjima je utvrđeno da je za primijenjena magnetska polja  $\leq 0.1$  T, temperatura  $T_{max}$  (temperatura pri kojoj magnetizacija  $M$  postigne najveću vrijednost pri mjerenju ovisnosti magnetizacije o temperaturi tijekom hlađenja bez primijenjenog magnetskog polja, *ZFC* krivulja, engl. *zero field cooled*) veća u slučaju nanočestica bez košuljice SiO<sub>2</sub>, u odnosu na one u košuljici (slika 7.17) [134]. Imajući na umu da je ovisnost volumena o temperaturi  $T_{max}$  dana izrazom  $V \approx 25k_B T_{max}/K$  (dobivenim iz Neelove relacije za vrijeme relaksacije  $\tau$ , gdje je  $K$  gustoća anizotropije), slijedi da je prosječna veličina nanočestica bez košuljice veća od prosječne veličine magnetske jezgre nanočestica u košuljici SiO<sub>2</sub>.



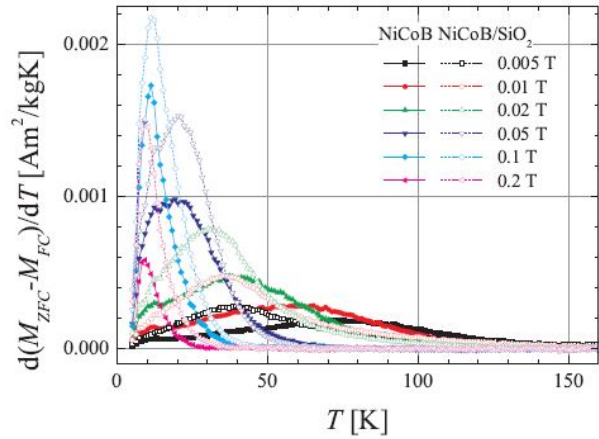
Slika 7.16. Raspodjela veličine pojedinačnih cjelokupnih kuglastih nanočestica (a), sastavljenih od jezgri oko kojih je omotana košuljica SiO<sub>2</sub>, za početni uzorak s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, snimljen u svijetlom polju (slika 7.15 (a)). Pripadne raspodjele veličine jezgri i košuljica SiO<sub>2</sub>, prikazane su na slikama (b) i (c), dok je raspodjela veličine grupiranih nanočestica prikazana na slici (d).

Na manju prosječnu veličinu magnetske jezgre nanočestica NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub>, u odnosu na onu za nanočestice bez pripadne košuljice, ukazuje i rezultat analize mjerenih temperaturnih ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju, slika 7.18 [134]. Slika prikazuje brzinu promjene razlike magnetizacija ZFC i FC s temperaturom,  $\frac{d(M_{ZFC}-M_{FC})}{dT}$ , u ovisnosti o temperaturi  $T$ , za različite iznose primijenjenoga magnetskog polja za obje vrste nanočestica (odnosno krivulja ovisnosti magnetizacije o temperaturi za slučaj hlađenja bez primijenjenog magnetskog polja i uz primijenjeno magnetsko polje; engl. *field cooled*). Na slici se vidi da se maksimum krivulja  $\frac{d(M_{ZFC}-M_{FC})}{dT}$ , za magnetska polja  $\leq 0.1$  T nalazi na nižim temperaturama za nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> u odnosu one za nanočestice bez

košuljice, iz čega slijedi da je prosječna veličina magnetske jezgre nanočestica u košuljici SiO<sub>2</sub> manja od veličine nanočestica bez košuljice.



Slika 7.17. Temperaturna ovisnost maksimuma krivulje ZFC,  $T_{max}$ , o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  za nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje. Umetak slike prikazuje ovisnost  $T_{max}$  o  $(\mu_0 H)^{2/3}$ . Linije su grafovi funkcije prilagodbe. Slika preuzeta iz [134].



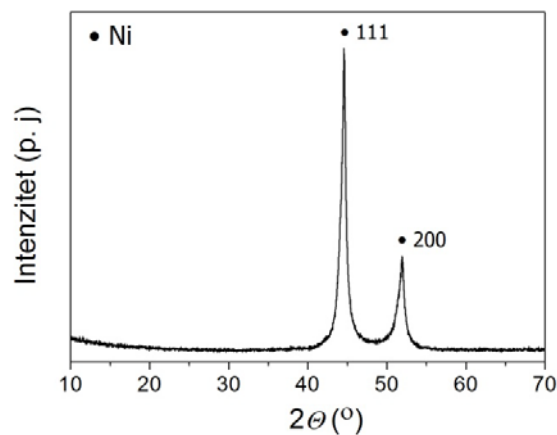
Slika 7.18. Brzina promjene razlike magnetizacija ZFC i FC s temperaturom,  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ , u ovisnosti o temperaturi  $T$  za različita primijenjena magnetska polja za nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje. Slika preuzeta iz [134].

Veličina  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  proporcionalna je broju nanočestica čija je energijska barijera takva da se njihovo termičko „oslobađanje“ (engl. *unblocking*) događa upravo u temperaturnom intervalu  $dT$ . Također, budući je energijska barijera proporcionalna volumenu čestice, u skladu s time će i raspodjela energijskih barijera odražavati raspodjelu veličine čestica u uzorku. Nadalje je utvrđeno da nanočestice NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> imaju veću srednju vrijednost magnetskoga momenta u odnosu na nanočestice u košuljici, što je u skladu s ranije navedenim rezultatima koji upućuju da su i prosječne dimenzije nanočestica bez košuljice veće.

Usporede li se pripadne raspodjele nanočestica NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub> (slika 7.14 (b)) i nanočestica NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> (slika 7.16 (a)) može se vidjeti da je u slučaju potonjih prisutan veći udjel nanočestica s većim dimenzijama u odnosu na nanočestice bez košuljice SiO<sub>2</sub>. Isto se opaža i u slučaju mjerenih veličina nanočestica obiju vrsta s pomoću FE-SEM-a (slike 7.5 (a) i (b)). S tim u skladu je i opažanje izvedeno iz magnetskih mjerenja o većoj relativnoj širini raspodjele magnetskih momenata za nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> [134].

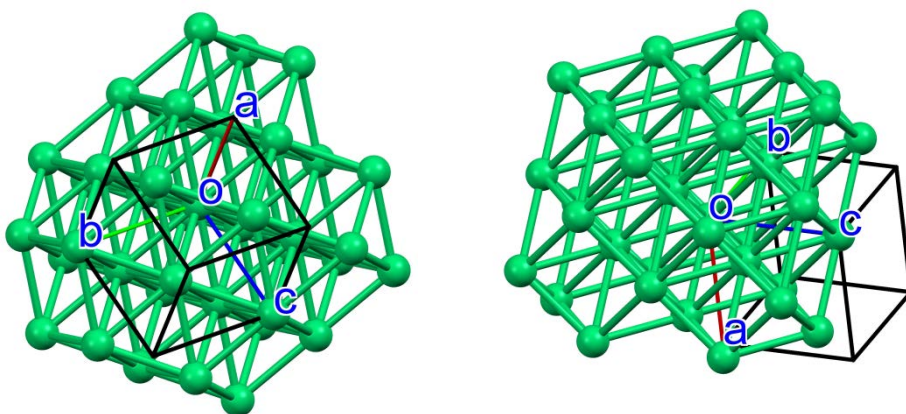
### 7.1.2. Nanočestice Ni u ugljikovoj košuljici (Ni/C nanočestice)

Pripadna rendgenska difrakcijska slika komercijalnih nanočestica Ni u ugljikovoj košuljici prikazana je na slici 7.19. Prisutnost kristalnih nanočestica Ni potvrđena je difrakcijskim maksimumima: 111 pri kutu  $2\theta = 45.50^\circ$  i 200 pri kutu  $2\theta = 53.044^\circ$  (JCPDS, podatkovna kartica 88-2326). Prisutnost ugljikove košuljice nije potvrđena rendgenskom difrakcijom jer je ista najvjerojatnije amorfna.



Slika 7.19. Rendgenska difrakcijska slika uzorka s nanočesticama nikla u ugljikovoj košuljici (Ni/C).

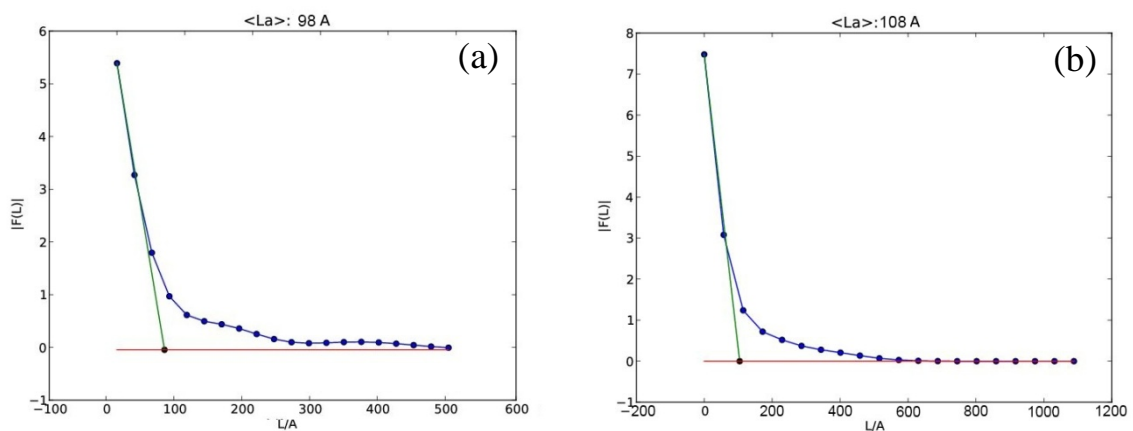
Također, na osnovi baze podataka kristalnih struktura *Inorganic Crystal Structure Database* (2011): 5265 za Ni (Jette i Foote, 1935), utvrđeno je da istraživane nanočestice Ni posjeduju kristalnu strukturu *fcc* (prostorna grupa  $Fm\bar{3}m$ ), čija je jedinična ćelija definirana parametrima:  $a = b = c = 3.52394(8) \text{ \AA}$  (slika 7.20).



Slika 7.20. Shematski prikaz modela kristalne strukture *fcc* nanočestica Ni (kugle predstavljaju atome dok štapići predstavljaju kemijske veze između atoma), gledan duž osi *b* (iz različitih kutova gledišta). Preuzeto iz baze kristalnih struktura *ICSD* (br. podatkovne kartice 5625).



Strukturna karakterizacija rađena je isključivo rendgenskom difrakcijom u svrhu potvrde već poznatih informacija navedenih od strane proizvođača. Metodom Warrena i Averbacha, WA, iz difrakcijskih maksimuma  $hkl$  (slika 7.21 (a) i (b)) utvrđeno je da efektivna veličina kristalita u smjeru [111] iznosi 9.8(1) nm, dok je ona u smjeru [200] jednaka 10.8(2) nm. Stoga srednja efektivna veličina kristalita u uzorku s nanočesticama Ni u košuljici C prema metodi WA iznosi 10.5 nm, što je u dobrom slaganju sa srednjom vrijednošću veličine nanočestica koju navodi proizvođač (10 nm).



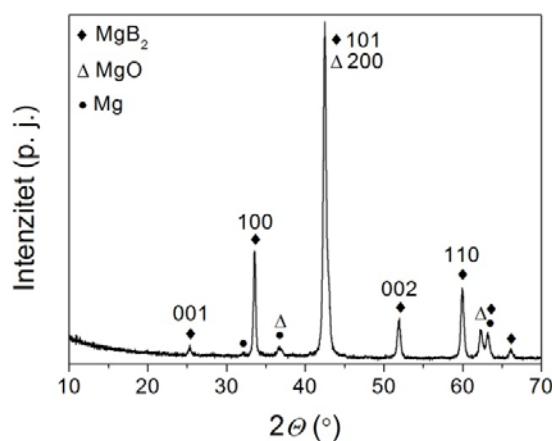
Slika 7.21. Grafički rezultati metode WA za veličinu kristalita uzorka  $\text{MgB}_2$  s nanočesticama Ni u košuljici C. Fourierovi koeficijenti (FK) čistoga difrakcijskog profila istraživanih uzoraka prikazani su plavim točkama. Tangenta u nultoj vrijednosti FK prikazana je zelenom. Presjecište tangente s apcisom (crvena linija) predstavlja efektivnu veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  istraživanog uzorka s nanočesticama Ni/C za difrakcijske maksimume 100 (a) i 002 (b).

Scherrerovom metodom je utvrđena nešto veća veličina (16.5(2) nm). Opažena razlika u izmjerenim veličinama rezultat je toga što se u prvom slučaju dobiva površinski usrednjena veličina kristalita, a u drugom (Scherrer) volumno usrednjena veličina kristalita.

## 7.2. Nedopirani uzorak magnezijeva diborida, MgB<sub>2</sub>

### 7.2.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM

Rendgenska difrakcijska slika uzorka MgB<sub>2</sub>, prikazana na slici 7.22, potvrđuje da kristalni uzorak čine dvije faze (glavna MgB<sub>2</sub> i sekundarna MgO; JCPDS, podatkovne kartice 74-0982, 87-0653) te elementni Mg (JCPDS, podatkovna kartica 78-0429). Prisutnost manjeg udjela Mg navodi na zaključak da sav magnezij nije reagirao do kraja pri sintezi MgB<sub>2</sub>, što se u literaturi tumači sporom difuzijom atoma u reakciji čvrsto-čvrsto pri temperaturi od 650 °C [140]. Formiranje faze MgO te opažanje čistoga Mg pri sintezi nedopiranoga MgB<sub>2</sub> navodi se i u literaturi [141].



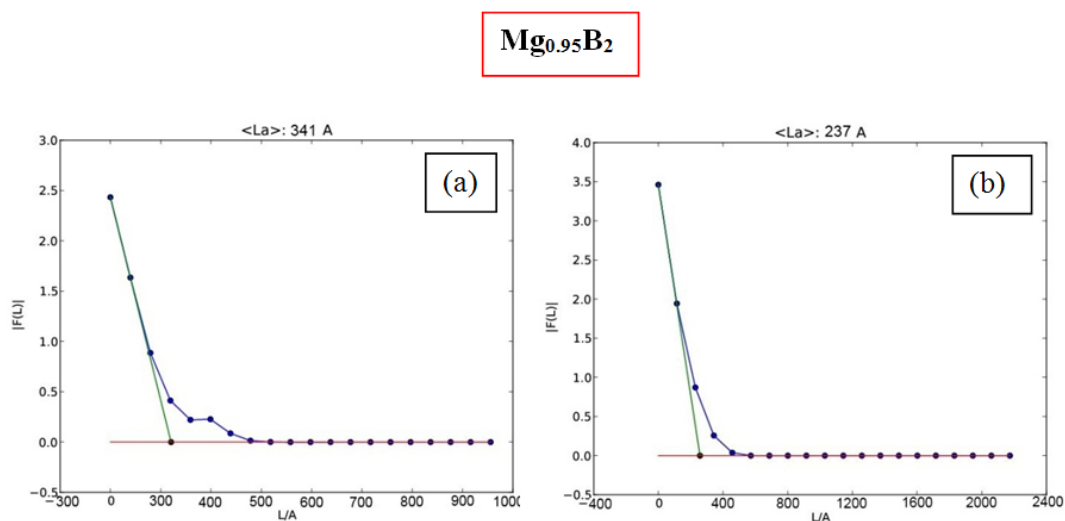
Slika 7. 22. Rendgenska dirakcijska slika nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>.

Veličina kristalita Mg<sub>0</sub>B<sub>2</sub> određena je iz difrakcijskih maksimuma 100 pri kutu  $2\theta = 33.6^\circ$  i 002 pri kutu  $2\theta = 51.9^\circ$ , korištenjem Scherrerove relacije  $L_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\cos \theta B(2\theta)}$  (izvedene iz izraza 6.13), uz pomoć *X'Pert HighScore Plus*, Version 2.1 (PANanalytical 2004) programa (poluširina instrumentnoga proširenja oduzeta je od mjerene poluširine difrakcijskog maksimuma pri odgovarajućem kutu  $2\theta$ ). Dobiveno je da se veličina kristalita MgB<sub>2</sub> razlikuje ovisno o njihovoj kristalnoj orijentaciji (44(2) nm u smjeru [100] odnosno 28(1) nm u smjeru [002]), tablica 7.9, što navodi na zaključak da kristaliti nemaju kuglasti oblik već su izduženi u određenom smjeru. Veličina kristalita dobivena Scherrerovom metodom predstavlja volumno usrednjene veličine kristalita u smjeru okomitom na skup odgovarajućih mrežnih ravnina (*hkl*).

Tablica 7.9. Efektivne veličine kristalita  $\text{MgB}_2$  za različite kristalne smjerove  $[hkl]$  izračunane metodom Scherrera i WA u slučaju nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$ .

	Efektivna veličina kristalita $\text{MgB}_2$ duž određenog kristalnog smjera $[hkl]$ (nm)	
	[100]	[002]
Scherrer	44(2)	28(1)
WA	34.1(1)	23.7(4)

U nastavku je određivana i volumno usrednjena veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  s pomoću metode Rietvelda, kao i površinski usrednjena veličina kristalita s pomoću metode WA. Grafički prikaz rezultata za veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  dobivenu metodom WA prikazan je na slici 7.23. Njome je utvrđeno da efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  u smjeru [100] iznosi 34.1(1) nm dok je ona u smjeru [002] jednaka 23.7(4) nm (tablica 7.9).



Slika 7. 23. Grafički rezultati metode WA za veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$ . Napomena: Fourierovi koeficijenti čistoga difrakcijskog profila istraživanih uzoraka prikazani su plavim točkama. Tangenta u nultoj vrijednosti Fourierovog koeficijenta prikazana je zelenom linijom. Presjecište tangente s apcisosom (crvena linija) predstavlja efektivnu veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  istraživanih uzoraka za difrakcijske maksimume 100 (a) i 002 (b).

Usporedi li se taj rezultat s onim ranijim, izvedenim s pomoću metode Scherrera, vidljivo je da se tom metodom očekivano dobiva veličina kristalita koja je 1.5 do 2 puta manja u odnosu na onu određenu metodom Scherrera [142], što ne čudi jer ova predstavlja volumno usrednjenu veličinu kristalita za razliku od površinski usrednjene vrijednosti izračunane

metodom WA. Usporedbom WA rezultata s onima za volumno usrednjenu veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  dobivenu metodom Rietvelda (36 nm; tablica 7.10), vidi se da se isti slažu s prosječnom vrijednošću dviju veličina određenih metodom Scherrera, prikazanih u tablici 7.9 (36 nm), a što je u skladu s činjenicom da se Rietveldovom metodom dobiva usrednjena veličina kristalita po svim smjerovima.

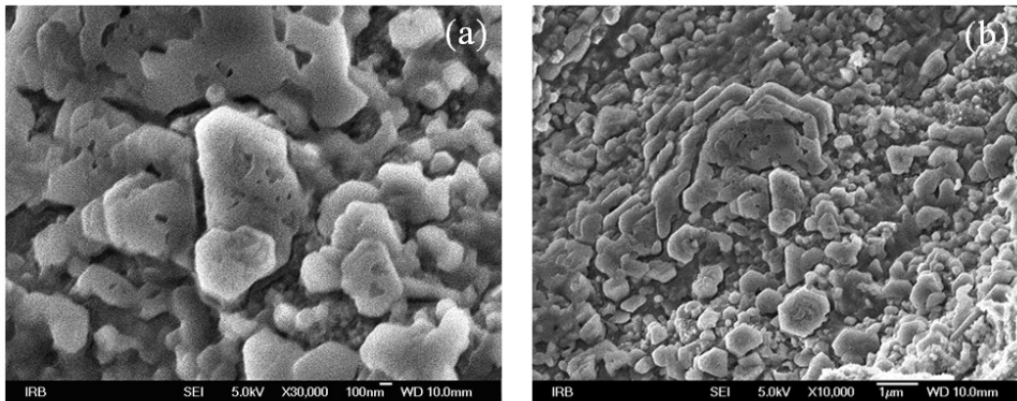
Kvantitativni udjeli pojedinih faza prisutnih u uzorku i bridovi jedinične ćelije, te ostali parametri utočnjeni metodom Rietvelda, prikazani u tablici 7.10.

Tablica 7.10. Mikrostrukturni parametri nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  utočnjeni metodom Rietvelda.

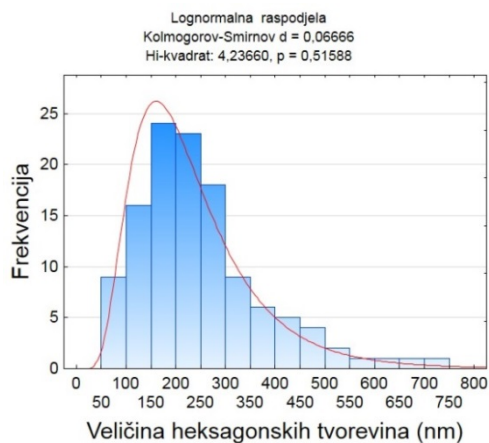
	Phase / Element		
	$\text{MgB}_2$	$\text{MgO}$	$\text{Mg}$
Formula sum	$\text{Mg}_{0.93}\text{B}_{2.0}$	$\text{Mg}_{4.0}\text{O}_{4.0}$	$\text{Mg}_{2.0}$
Formula mass/ $\text{g mol}^{-1}$	44.2160	161.2176	48.6100
Density/ $\text{g cm}^{-3}$	2.5226	3.5720	1.7251
Weight fraction/ %	86.3(7)	12.5(5)	1.18(9)
Space group	$P 6/mmm$ (191)	$F m \bar{3} m$ (225)	$P 63/m m c$ (194)
Lattice parameters:			
$a / \text{Å}$	3.0871(3)	4.2159(4)	3.223(2)
$b / \text{Å}$	3.0871(3)	4.2159(4)	3.223(2)
$c / \text{Å}$	3.5259(3)	4.2159(4)	5.200(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	120	90	120
Fitting mode (Structure fit):			
U	0	0	0
V	0.33(2)	0.28(8)	2.7(8)
W	0.014(8)	0.06(4)	- 0.7(2)
Peak shape parameter	0.54(2)	0.83(5)	0.6(0)
Size/Å	360	93	77
$R_{\text{exp}}$			
0.975			
$R_p$			
0.827			

Vrijednosti parametara  $a$  i  $c$  navedne u tablici 7.10 u vrlo dobrom su slaganju s onima iz literature ( $a = 3.087 \text{ Å}$ ,  $c = 3.524 \text{ Å}$ ) [50]. Analizom FE-SEM slika  $\text{MgB}_2$  uzorka pri različitim povećanjima (slike 7.24 (a) i (b)) opaženo je da isti čine heksagonske tvorevine promjera ( $230 \pm 60$ ) nm, što je vidljivo iz pripadne raspodjele veličine čestica na slici 7.25

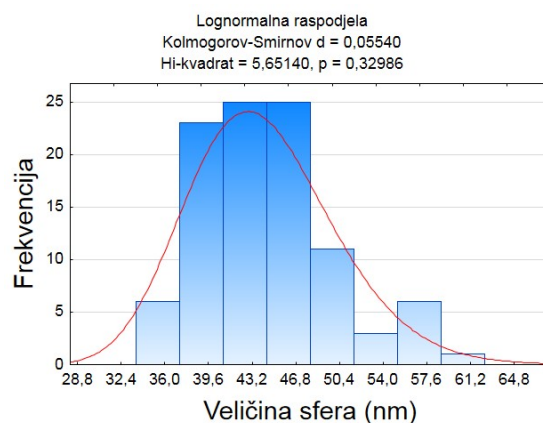
(raspodjela je rađena za obje slike 7.24 (a) i (b)). Ta je veličina u dobrom slaganju s prosječnom veličinom navedenom u literaturi za nedopirani  $\text{MgB}_2$ , 270 nm (koji je također mljeven u kugličnom mlinu u trajanju od 8 h) [143]. Nadalje, na slikama 7.24 (a) i (b) uz heksagonske tvorevine opažaju se i znatno manje kuglaste čestice, koje su prisutne u vidljivo manjem udjelu (slika 7.24 (a)). Mjerenjem veličina tih kuglastih čestica utvrđeno je da je njihova prosječna veličina  $\bar{d} = (44 \pm 1)$  nm (slika 7.26).



Slika 7. 24. FE-SEM slika različitih dijelova nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  pri povećanjima od 30 000 $\times$  (a) i 10 000 $\times$  (b).



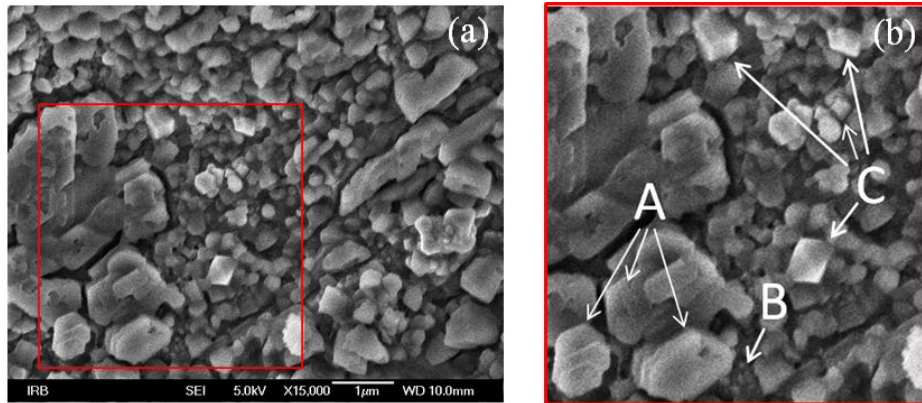
Slika 7. 25. Raspodjela veličine heksagonskih tvorevina s prosječnom veličinom  $(230 \pm 60)$  nm, u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$ .



Slika 7.26. Raspodjela veličine kuglastih čestica s prosječnom veličinom  $(43.7 \pm 0.8)$  nm, u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$ .

Uz ranije spomenute morfologije, u vidu heksagonskih tvorevina i kuglastih čestica, na FE-SEM slici 7.27 (a) drugog dijela uzorka opažena je i morfologija nalik prizmama, koja se opaža kao svjetlija u odnosu na ostale morfologije prisutne u uzorku. Dimenzije tih

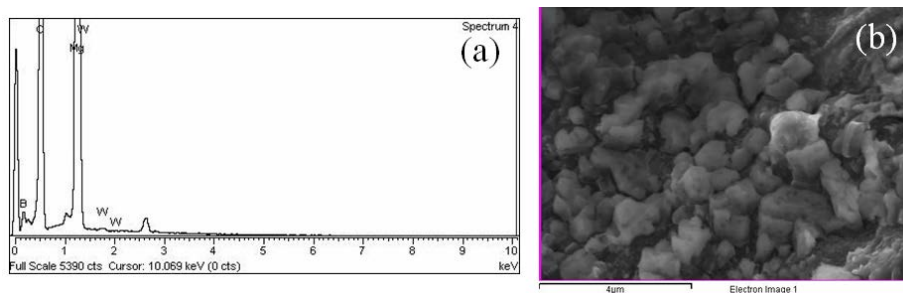
prizmolikih morfologija kreću se od 70 do 200 nm, s prosječnom dimenzijom od  $(140 \pm 6)$  nm. Uvećani dio crveno označenoga područja na slici 7.27 (a), prikazan je na slici 7.27 (b). Uočavaju se sve morfologije prisutne u uzorku: heksagonske tvorevine (A), kuglaste čestice (B) i prizmolike tvorevine (C).



Slika 7.27. FE-SEM slika dijela nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  pri povećanju od  $15\,000\times$  (a) i mjernom ljestvicom  $1\mu\text{m}$ . Opažaju se tri različite morfologije najbolje uočljive unutar crveno označenog dijela. Te su morfologije u obliku heksagonskih tvorevina (A), kuglastih čestica (B) i svjetlijih tvorevina nalik prizmi (C) naznačene na slici (b), koja prikazuje uvećan dio crveno označenog odabranog područja sa slike (a).

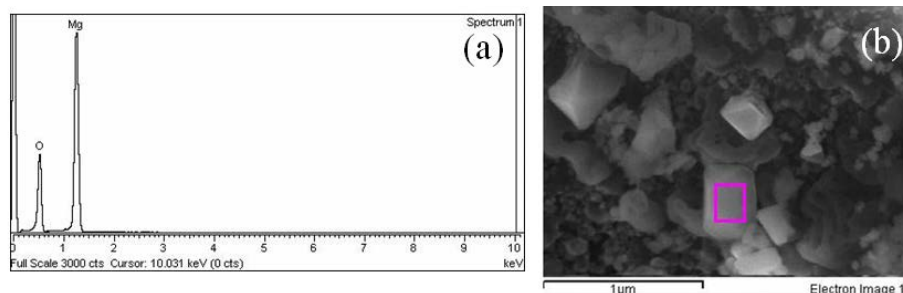
### 7.2.2. EDS i elementno mapiranje

Kemijski sastav uzorka  $\text{MgB}_2$  je istraživao energijski razlučujućom spektroskopijom. Iz pripadnog EDS spektra (slika 7.28 (a)), snimljenog na dijelu uzorka prikazanog na slici 7.28 (b), uz prisutnost očekivanih kemijskih elemenata, Mg i B (energije najintenzivnijih EDS linija su  $E(K\alpha_1) = 1,254$  keV za Mg i  $E(K\alpha_1) = 0,185$  keV za B), opažen je i manji udjel Cl ( $E(K\alpha_1) = 2,622$  keV) te dosta O (posljedica oksidacije uzorka;  $E(K\alpha_1) = 0,523$  keV). Također se opaža i manji udjel volframa, W (0,05 atom. %), koji predstavlja nečistoću. Odnos atomskih udjela Mg:B (opažen EDS kvantitativnom analizom), vrlo je blizak očekivanom omjeru 1:2, uzme li se u obzir činjenica da jedan dio opaženog udjela Mg otpada na čisti Mg, a drugi na MgO (što je ranije potvrđeno rendgenskom difrakcijom).



Slika 7.28. EDS spektar nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  (a), uzet s dijela uzorka prikazanog na slici (b). Mjerna ljestvica iznosi  $4\mu\text{m}$ .

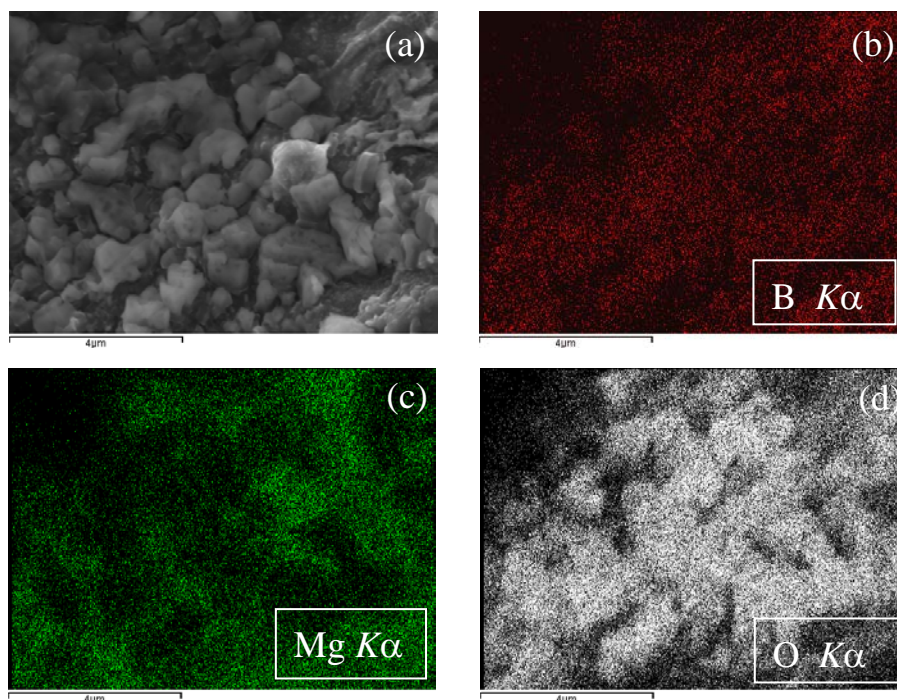
U svrhu određivanja kemijskoga sastava tvorevina nalik prizmi snimljen je EDS spektar (slika 7.29 (a)) dijela uzorka koji obuhvaća te oblike (slika 7.29 (b)). Budući da je opažena prisutnost samo Mg i O, s omjerom atomskih udjela  $\text{Mg}:\text{O} = 46:52$ , može se zaključiti da tvorevine nalik prizmama ustvari predstavljaju  $\text{MgO}$ .



Slika 7. 29. EDS spektar uzorka nedopiranog  $\text{MgB}_2$  (a), uzet s dijela uzorka koji obuhvaća prizmolike tvorevine (b). Mjerna ljestvica iznosi  $1\mu\text{m}$ .

Nije bilo moguće odrediti sastav kuglastih čestica, jer su uvijek bile smještene u blizini većih heksagonskih tvorevina i prizmolikih tvorevina  $\text{MgO}$ , koje su davale znatno veći odziv zasjenjujući time onaj koji pripada kuglastim česticama.

Prostorna raspodjela pojedinih elemenata kao rezultat mapiranja površine (slika 7.30 (a)) predočena je na slikama 7.30 b), c) i d). Usporedbom slika 7.30 a), b) i c) je vidljivo da su heksagonske tvorevine sastavljene od bora i magnezija (koji je prisutan u nešto većoj koncentraciji), prema čemu slijedi da su to tvorevine  $\text{MgB}_2$ . To opažanje je u skladu s onim navedenim u literaturi gdje je također opažen heksagonski oblik kristalita  $\text{MgB}_2$  [3, 40]. Promotri li se поближе slika 7.30 (d), opaža se i prisutnost većeg udjela kisika na mjestima koja ujedno odgovaraju i opaženom magneziju, što navodi na zaključak da je uz  $\text{MgB}_2$  formiran i  $\text{MgO}$ , što se slaže s rezultatom rendgenske difrakcije i kvantitativne EDS analize.



Slika 7. 30. Slika površine nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  na kojoj je izvršeno mapiranje (a), uz priložene elementne mape za B (b), Mg (c) i O (d). Mjerna ljestvica iznosi  $4\mu\text{m}$ .

Usporede li se rezultati za veličinu heksagona  $\text{MgB}_2$ , dobiveni s pomoću FE-SEM-a, s onima za veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  iz rendgenske difrakcije (dobivene metodom Warrena i Averbacha), može se zaključiti da su to polikristali čija se veličina razlikuje ovisno o kristalnoj orijentaciji. Također, prema FE-SEM opažanjima (na temelju zastupljenosti određenih morfologija koje odgovaraju pojedinim fazama prisutnim u uzorku), heksagoni  $\text{MgB}_2$  čine glavnu fazu u uzorku dok prizme  $\text{MgO}$  čine sekundarnu fazu (što je u skladu i s kvantitativnom faznom analizom temeljem utočnjavanja metodom Rietvelde, tablica 7.10). Morfologija koja je najmanje zastupljena u promatranom uzorku  $\text{MgB}_2$  je ona koja odgovara kuglastim česticama, čiji sastav nije bilo moguće utvrditi EDS analizom. No prema kvantitativnoj analizi provedenoj Rietveldovom metodom slijedi da bi ona sastavom trebala odgovarati Mg, odnosno trećoj opaženoj komponenti u uzorku koja je prisutna u najmanjem udjelu (tablica 7.9). Tome u prilog ide i opažanje elementnim mapiranjem, budući da donji lijevi dio slike 7.30 (a), koja prikazuje dio uzorka  $\text{MgB}_2$  koji obiluje malim kuglastim nanočesticama, odgovara upravo povećanoj koncentraciji Mg na donjem lijevom dijelu elementne mape za Mg (slika 7.30 (c)). Upoređi li se prosječna veličina kristalita  $\text{Mg}$   $\bar{d} = 7.7(6)$  nm, utvrđena Rietveldovom metodom, s onom dobivenom temeljem FE-SEM

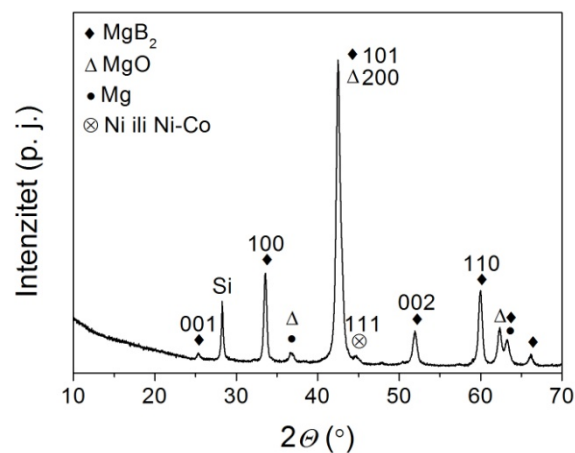


mjerenja  $\bar{d} = 44 \pm 1$  nm (slika 7.26), vidljivo je da se pretražnom elektronskom mikroskopijom ustvari opažaju kuglaste nakupine Mg.

### 7.3. Dopiranje $\text{MgB}_2$ nanočesticama NiCoB ( $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ ) [144]

#### 7.3.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM

Rendgenska difrakcijska slika magnezijeva diborida dopiranoga nanočesticama NiCoB masenog udjela 2.67 % ( $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, dalje u tekstu), prikazana na slici 7.31 pokazuje da je to kristalni uzorak koji čine dominantna faza  $\text{MgB}_2$  (JCPDS 74-0982) te sekundarna faza MgO (JCPDS 87-0653), koja je rezultat oksidacije uzorka. Vrlo mali opaženi udjel Mg (JCPDS 35-0821), kao i u ranijem slučaju nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$ , tumači se sporom difuzijom atoma u reakciji čvrsto-čvrsto pri temperaturi od 650 °C [140].



Slika 7. 31. Rendgenska difrakcijska slika uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , mas. 2.67 %.

Formiranje faze MgO te prisutnost manjeg udjela Mg koji nije reagirao do kraja pri sintezi dopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$ , navodi se i u literaturi [29]. Uz navedene faze, opažen je i manji udjel CoNi i/ili Ni (JCPDS 74-5694, JCPDS 004-0850, što se na slici 7.31 opaža kao difrakcijski maksimum slabijeg intenziteta oko kuta  $\approx 44.5^\circ$ . To je rezultat dopiranja početnoga uzorka  $\text{MgB}_2$  magnetskim nanočesticama NiCoB s vrlo malim masenim udjelom (2.67 mas.%). Potpuna identifikacija faza/elementa rentgenskom difrakcijom bila je dodatno

otežana i vrlo bliskim Braggovim kutovima za Ni i CoNi ( $44.4^\circ$  za Ni;  $44.5^\circ$  za CoNi), kao što je vidljivo u tablici 7.11, u kojoj su naznačene sve identificirane faze kao i pripadni položaji difrakcijskih maksimuma  $hkl$ , temeljem kojih je izvršena identifikacija.

Tablica 7.11. Faze identificirane u uzorku  $MgB_2+NiCoB$ , mas. 2.67 %, temeljem opažanja karakterističnih difrakcijskih maksimuma  $hkl$  s pomoću baze podataka ICDD-PDF. Napomena: preklapanja maksimuma  $hkl$  pojedinih faza uslijed bliskih kutnih položaja, naznačena su na način da su kutni položaji i maksimumi  $hkl$  tih faza označeni istom bojom (npr. preklapanje maksimuma 101 faze  $MgB_2$  i maksimuma 200 faze  $MgO$ , označeno je crvenom bojom). Difrakcijski maksimumi najjačeg intenziteta pojedinih faza označeni su znakom \*.

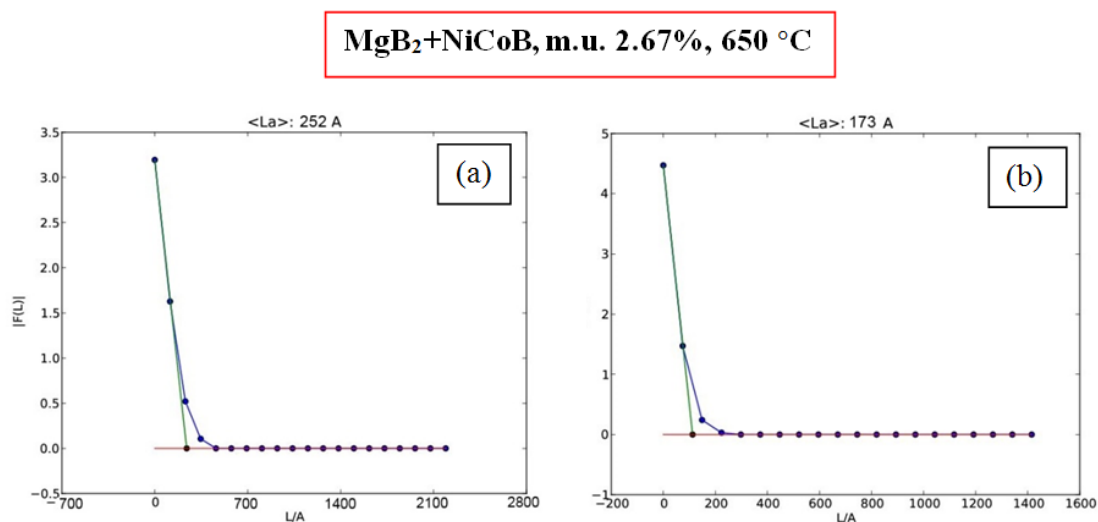
	MgB <sub>2</sub>				MgO		CoNi i / ili Ni		Mg
<b>2<math>\theta</math> (°) kutni položaj pri kojem se opaža difrakcijska linija <math>hkl</math></b>	33.5	42.4	51.9	63.2	42.9	62.3	44.4	44.5	63.1
<b><math>hkl</math></b>	100	101*	002	102	200*	220	111*	111*	103
<b>Broj kartice u bazi podataka ICDD-PDF</b>	01-074-0982				01-087-0653	01-074-5694	00-004-0850	00-035-0821	

Iz difrakcijskih maksimuma 100 pri kutu  $2\theta = 33.6^\circ$  i 002 pri kutu  $2\theta = 51.9^\circ$  (slika 7.31), uz pomoć Topas-Academic 4.1 programa (Coelho Software, Brisbane, Australia, 2010.) određena je veličina kristalita  $MgB_2$  korištenjem Scherrerove relacije (6.13). Prije toga, učinjena je korekcija za instrumentno proširenje. Kao i u slučaju nedopiranoga  $MgB_2$  (poglavlje 7.2.), tako dobivena veličina kristalita  $MgB_2$  ( $L_{hkl}$ ) u dopiranom uzorku  $MgB_2+NiCoB$ , 2.67 mas.%, razlikuje se zavisno o kristalnoj orijentaciji (tablica 7.12):  $L_{100} = 34(1)$  nm i  $L_{002} = 22(1)$  nm [145].

Tablica 7.12. Efektivne veličine kristalita  $MgB_2$  za različite kristalne smjerove [ $hkl$ ] izračunane metodom Scherrera i WA za uzorak  $MgB_2+NiCoB$ , 2.67 mas.%

	Efektivna veličina kristalita $MgB_2$ duž određenog kristalnog smjera [ $hkl$ ] (nm)	
	[100]	[002]
Scherrer	34 (1)	22 (1)
WA	25.2 (3)	17.3 (2)

U nastavku je s pomoću metode Rietvelda, određena i volumno usrednjena veličina kristalita  $\text{MgB}_2$ , dok je površinski usrednjena veličina kristalita određena metodom WA. Grafički rezultat WA veličine kristalita predočen je na slici 7.32.



Slika 7.32. Grafički rezultati metode WA za veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  u uzorku  $\text{MgB}_2 + \text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. FK čistog difrakcijskog profila istraživanih uzoraka prikazani su plavim točkama. Tangenta u nultoj vrijednosti FK prikazana je zelenom linijom. Presjecište tangente s apcisom (crvena linija), predstavlja efektivnu veličinu kristalita  $\text{MgB}_2$  za difrakcijske maksimume 111 (a) i 200 (b).

Utvrđeno je da efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  u smjeru [100] iznosi 25.2(3) nm, a u smjeru [002] 17.3(2) nm (tablica 7.12). Tako dobivene vrijednosti su očekivano manje u odnosu na one izmjerene ranije metodom Scherrera, jer predstavljaju volumno usrednjenu veličinu kristalita (dok vrijednosti izmjerene metodom Scherrera predstavljaju površinski usrednjenu veličinu kristalita) [142]. Također valja istaknuti da je objema metodama (WA i Scherrer) utvrđeno da su kristaliti  $\text{MgB}_2$  dulji u kristalnom smjeru [100], tj. okomito na mrežne ravnine (100). Veličinu kristalita MgO nije bilo moguće odrediti ni metodom Scherrera ni metodom WA, zbog preklapanja difrakcijskog maksimuma 200 te faze s difrakcijskim maksimumom 101 faze  $\text{MgB}_2$  (ostali difrakcijski maksimumi su bili premalog intenziteta), slika 7.31 i tablica 7.11.

Efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  određena metodom Rietvelda  $L = 26.8(7)$  nm predočena je u tablici 7.13.

Tablica 7.13. Mikrostrukturni parametri uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, utočnjeni metodom Rietvelda.

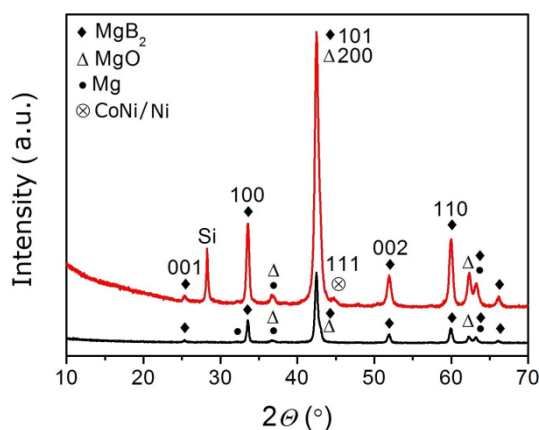
Phase / Element				
	MgB <sub>2</sub>	MgO	Mg	CoNi
Formula sum	Mg <sub>0.91</sub> B <sub>2.0</sub>	Mg <sub>4.0</sub> O <sub>4.0</sub>	Mg <sub>2.0</sub>	Ni <sub>4.0</sub>
Formula mass/ g mol <sup>-1</sup>	43.6911	161.2176	48.6100	234.8000
Density/g cm <sup>-3</sup>	2.4978	3.5778	1.7320	8.9208
Weight fraction/ %	82.4(2)	16.3(2)	1.02(7)	0.24(2)
Space group	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i> (191)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)	<i>P</i> 63/ <i>m m c</i> (194)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
Lattice parameters:				
<i>a</i> /Å	3.0857(2)	4.2137(3)	3.223(2)	3.5223(4)
<i>b</i> /Å	3.0857(2)	4.2137(3)	3.223(2)	3.5223(4)
<i>c</i> /Å	3.5219(3)	4.2137(3)	5.178(8)	3.5223(4)
$\alpha$ /°	90	90	90	90
$\beta$ /°	90	90	90	90
$\gamma$ /°	120	90	120	90
Fitting mode (Structure fit):				
U	0.6(1)	0	0	0
V	-0.1(1)	0.10(6)	0.2(5)	0
W	0.16(3)	0.29(3)	0.2(2)	0.010000
Peak shape parameter	0.71(1)	0.6(0)	0.6(0)	0.6(0)
R <sub>exp</sub>				
0.038				
R <sub>p</sub>				
0.063				
R <sub>wp</sub>				
0.086				
Size/Å	268	101	73.4	65.8
Strain/%	0.000	0.005	0.017	0.063

Efektivna veličina kristalita MgB<sub>2</sub> određena metodom Rietvelda (tablica 7.13; koja daje usrednjenu veličinu kristalita), u dobrom je slaganju s prosječnom vrijednošću veličine kristalita MgB<sub>2</sub> dobivenom s pomoću Scherrerovog izraza ( $\bar{L} = 28$  nm), odnosno onom dobivenom temeljem dviju veličina kristalita predočenih u tablici 7.12, za različite kristalne orijentacije. Veličina kristalita MgO izračunana metodom Rietvelda iznosi 10.1(1) nm. Veličine kristalita Mg, tom su metodom izmjerene kao nešto veće (7.3(4) nm) u odnosu na one za CoNi i/ili Ni (6. 6(3) nm).

Temeljem Rietveldovog utočnjavanja (tablica 7.13) također je utvrđeno da je glavna faza u uzorku očekivano MgB<sub>2</sub>, dok je MgO sekundarna faza s masenim udjelom 16 %. Ostatak čine Mg (1 %) te CoNi i/ili Ni (0.2 %). Rietveldovom analizom bilo je teško utvrditi pripada li

difrakcijski maksimum oko  $2\theta$  kuta  $\approx 44.5^\circ$  CoNi i/ili Ni, jer je intenzitet tog maksimuma vrlo slab, a to su izostrukturane faze. Prisutnost MgO ukazuje na pojavu oksidacije u uzorku unatoč njegovoj pripremi u atmosferi argona. Nepotpuno uklanjanje vode iz početnih otopina metalnih soli korištenih pri sintezi početnog uzorka s nanočesticama NiCoB, jedan je od mogućih uzroka, jer je voda mogla poslužiti kao mogući izvor kisika. Manja početna onečišćenost inertnoga plina kisikom također može doprinijeti opaženoj oksidaciji [133].

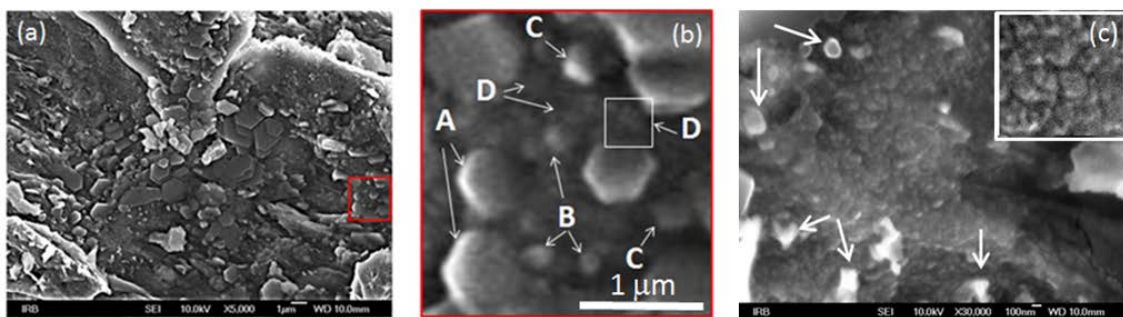
Kako bi se utvrdilo je li došlo do ugradnje nanočestica NiCoB u kristalnu strukturu supravodiča MgB<sub>2</sub>, Rietveldovom metodom određeni su bridovi jedinične ćelije uzorka MgB<sub>2</sub> i dopiranog uzorka MgB<sub>2</sub> (tablica 7.13). Njihovom je usporedbom utvrđeno da nije došlo do ugradnje, jer nije opažena značajnija promjena bridova jedinične ćelije [146], što se također zorno vidi kao izostanak pomaka difrakcijskih maksimuma 100, 002 i 110 faze MgB<sub>2</sub> na rendgenskoj difrakcijskoj slici uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB (slika 7.33, gornja označena crvenom bojom) u odnosu na nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub> (slika 7.33, donja označena crnom bojom).



Slika 7.33. Rendgenska difrakcijska slika uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.% (gornja, označena crvenom bojom) i nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub> (donja, označena crnom bojom).

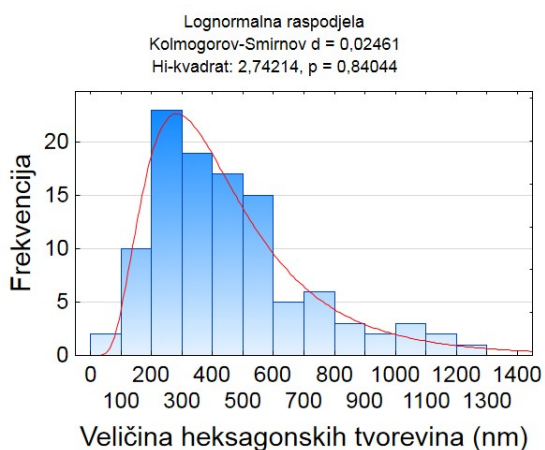
Stoga se očekuje da su nanoprecipitati MgO, Mg te CoNi i/ili Ni, opaženi rendgenskom difrakcijom u istraživanom uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, smješteni na granicama zrna istraživanoga supravodiča MgB<sub>2</sub>. U prilog tome ide i manja veličina kristalita MgB<sub>2</sub> (izračunana metodom WA) uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB u odnosu na veličinu kristalita nedopiranoga MgB<sub>2</sub> (poglavlje 7.2.1.). To se može objasniti time da je rast zrna MgB<sub>2</sub> u uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB ograničen, uslijed stvaranja nanoprecipitata na granicama zrna MgB<sub>2</sub>.

Analizom FE-SEM slike dijela uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$  (slika 7.34 (a)), utvrđeno je da prosječni promjer heksagonskih tvorevina iznosi  $(290 \pm 20)$  nm (slika 7.35), što je približno jednako prosječnom promjeru heksagona nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$ ,  $(230 \pm 60)$  nm. U istraživanom uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , uz heksagone (A na slici 7.34 (b)), opažene su i druge morfologije oblika sfernih nakupina (B na slici 7.34) te tvorevina nalik prizmama (C na slici 7.34), koje se opažaju kao svjetlije u odnosu na tamnije kuglaste čestice znatno manjih dimenzija (D na slici 7.34).

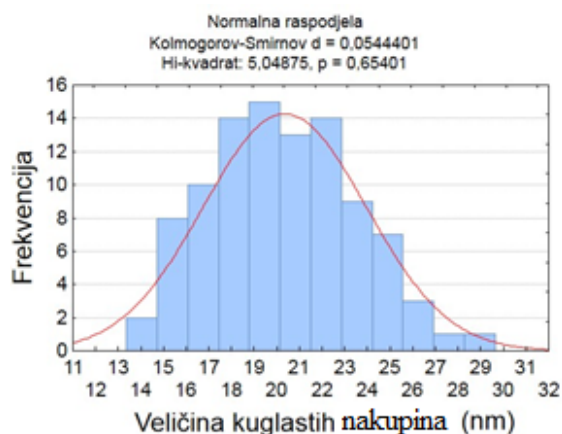


Slika 7. 34. FE-SEM slika dvaju različitih dijelova uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, pri povećanjima od  $5000\times$  (a) i  $30\,000\times$  (c). Na slici (b), koja predstavlja uvećani dio uzorka unutar crvenoga kvadrata sa slike (a), vidljiva je prisutnost četiri različite morfologije: heksagonskih tvorevina (A), tvorevina nalik prizmama (B), svijetlih kuglastih nakupina B i tamnijih kuglastih čestica koje formiraju sferne nakupine, što je naznačeno bijelim kvadratom D. Sklonost formiranja nakupina sačinjenih od tamnih kuglastih nanočestica opažena je i na drugom dijelu istraživanog uzorka, slika (c), što se zorno vidi na uvećanom prikazu tog dijela uzorka, prikazanog bijelim kvadratom u gornjem desnom kutu slike (c). Na slici (c) također se opažaju i tvorevine nalik prizmama, naznačene bijelim strelicama.

Prosječne dimenzije svjetlijih kuglastih nakupina B i tamnijih kuglastih nakupina, sačinjenih od manjih kuglastih čestica D, procijenjene sa slike 7.34 (b), iznose redom oko 34 nm i 20 nm. Uvid u oblik tamnijih kuglastih nakupina znatno je jasniji na drugom dijelu istraživanog uzorka (slika 7.34 (c)), koji obiluje tim nakupinama. Na tom se dijelu jasno opaža da su te nakupine sačinjene od manjih kuglastih čestica.



Slika 7.35. Raspodjela veličine heksagonskih tvorevina prosječne veličine ( $230 \pm 60$ ) nm, mjerenih iz pripadne FE-SEM slike uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (slika 7.34 (a))



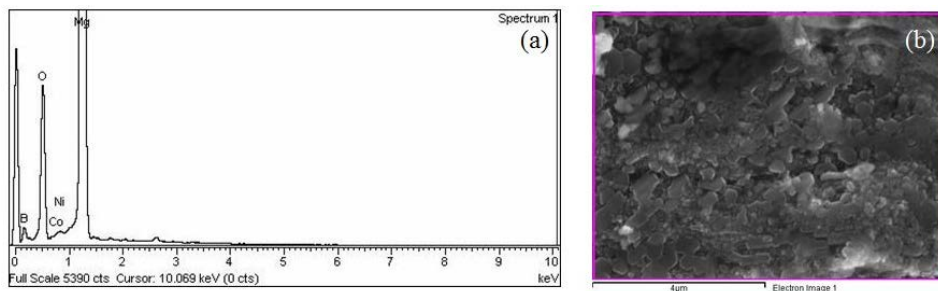
Slika 7.36. Raspodjela veličine kuglastih nakupina s prosječnom veličinom ( $20 \pm 3$ ) nm, sastavljenih od manjih kuglastih čestica D s FE-SEM slike uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (slika 7.34 (b))

Uvećani prikaz dijela uzorka s prisutnim nakupinama nanočestica sa slike 7.34 (c), prikazan unutar bijeloga kvadarta u gornjem desnom kutu te slike, dodatno otkriva da i te nakupine kuglastih čestica formiraju još veće kuglaste nakupine. Prosječne dimenzije spomenutih nakupina, mjerenih sa slike 7.34 (c), iznose: ( $20 \pm 3$ ) nm za manje i ( $150 \pm 10$ ) nm za veće. Raspodjela veličine manjih kuglastih nakupina prikazana je na slici 7.36.

Osim kuglastih čestica i njihovih nakupina, na dijelu uzorka prikazanog na slici 7.34 (c) opažaju se i znatno svjetlije tvorevine nalik prizmama, koje su naznačene bijelim strelicama. Mjerena dimenzija označenih prizmi odgovara intervalu od 150 do 240 nm, s prosječnom dimenzijom od ( $200 \pm 20$ ) nm.

### 7.3.2. EDS i elementno mapiranje

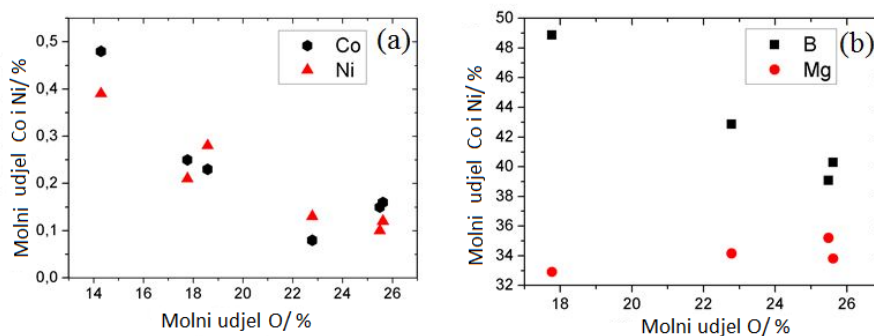
Kemijski sastav uzorka istražen je s pomoću energijski razlučive spektroskopije, temeljem koje je utvrđeno da uzorak prema očekivanju čine: Mg, B, Ni i Co (energije najintenzivnijih difrakcijskih maksimum za Mg i B iznose redom:  $E(K\alpha_1) = 1,254$  keV i  $E(K\alpha_1) = 0,185$  keV, dok su energije za Ni i Co:  $E(L\alpha_1) = 0,849$  keV i  $E(L\alpha_1) = 0,775$  keV). U uzorku je opažen i manji udjel Cl ( $E(K\alpha_1) = 2,622$  keV) i O ( $E(K\alpha_1) = 0,523$  keV). Prisutnost klora može se objasniti korištenjem metalne soli  $\text{CoCl}_2$  pri sintezi početnih nanočestica NiCoB, kojima je zatim dopiran uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. Opažanje kisika upućuje na oksidaciju uzorka, što je i potvrđeno kvantitativnim faznim sastavom uzorka u Rietveldovom utočnjavanju (tablica 7.13). Rezultati EDS analize karakterističnoga zbirnog EDS spektra snimljenog na određenom području uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , prikazani su redom na slikama 7.37 (a) i (b). Kvantitativna EDS analiza odabranog dijela uzorka prikazanog na slici 7.37 (b), koji obuhvaća četiri istaknute morfologije na slici 7.34 (b), ukazuje na prisutnost  $\text{MgB}_2$ , MgO i malog udjela Mg koji nije reagirao do kraja pri pripravi istraživanog uzorka. Znatno manji udjel Co i Ni (~ 0.1 at. %), s omjerom molnih udjela koji je vrlo blizak 1:1, također upućuje i na prisutnost CoNi u istraživanom uzorku.



Slika 7. 37. EDS spektar uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (a) uzet s odabranog dijela uzorka prikazanog na (b). Mjerna ljestvica iznosi 4  $\mu\text{m}$ .

Takav je rezultat u vrlo dobrom slaganju s opažanjima temeljem rendgenske difrakcije (slika 7.31; tablica 7.11) i kvantitativnom analizom temeljem Rietveldovog utočnjavanja (tablica 7.13). Kako bi se istražilo nastaje li formiranje oksida Co i Ni, nacrtan je grafički prikaz ovisnosti molnih udjela Co i Ni o molnim udjelima kisika (slika 7.38 (a)), koji su mjereni na nekoliko različitih područja istraživanog uzorka (odnosno različitim EDS prozorima).





Slika 7. 38. Ovisnost molnih udjela Co (crni šesterokut) i Ni (crveni trokut) o udjelu O (a). Slika (b) prikazuje ovisnost molnih udjela B (crni kvadrat) i Mg (crvena kružnica) o udjelu O. Predočeni prikazi ovisnosti (a) i (b) odgovaraju uzorku  $MgB_2+NiCoB$ .

Na toj slici je vidljivo da su veći molni udjeli Co i Ni zastupljeniji u dijelu EDS prozora koji odgovara manjim molnim udjelima kisika. Stoga se može zaključiti da oksidi Co i Ni ne predstavljaju vjerojatne faze u istraživanom uzorku. Mala vrijednost opaženoga molnog udjela Ni i Co (ispod 0.2 %), opažena u dijelu EDS prozora s većom zastupljenošću kisika, upućuje na moguće formiranje vrlo malih udjela oksida Ni i Co. Odnosno, ako su ti oksidi i prisutni, zastupljeni su u udjelu koji je ispod granice detekcije rendgenskom difrakcijom. Također valja istaknuti da najveća opažena vrijednost molnih udjela Co i Ni (0.47% i 0.39%) na slici 7.38 (a), odgovara specifičnom dijelu uzorka kojim dominiraju kuglaste čestice, poput onoga dijela uzorka prikazanog na slici 7.34 (c). Te čestice su sastavljene od Co i Ni, pa postoji velika vjerojatnost da su to nanočestice  $CoNi$ . Tome u prilog ide i vrijednost prosječnoga molnog omjera Co:Ni od  $1.1 \pm 0.1$ , izračunanoga temeljem molnih udjela za Co i Ni predočeni na slici 7.38 (a), a koji su opaženi na različitim istraživanim dijelovima uzorka.

Nadalje, usporedi li se prosječna veličina kuglastih nakupina sa slike 7.34 (c), koje čine manje kuglaste nakupine sačinjene od kuglastih čestica, s onom koja odgovara kuglastim nakupinama  $CoNi$  iz literature [82], vidljivo je vrlo dobro slaganje (tablica 7.14). Valja pripomenuti da se u literaturi [82] također navodi kuglasti oblik nanočestica slitine  $CoNi$ , dok je u slučaju čistog Co opažena štapićasta morfologija. Također je opaženo da se nanočestice slitine  $CoNi$  nakupljaju u veće približno kuglaste nakupine dimenzija od 145 do 300 nm, ovisno o udjelu Co u toj slitini (dimenzije rastu s povećanjem udjela Co). Za slitinu koja kvantitativnim sastavom najbolje odgovara onoj u našem slučaju (u smislu opaženog omjera udjela elemenata  $Co:Ni \approx 1:1$ ) ta dimenzija iznosi  $(175 \pm 37)$  nm, na primjeru slitine  $Co_{53}Ni_{45}$ .

Tablica 7.14. Usporedba prosječne veličine kuglastih čestica i kuglastih nakupina sastavljenih od kuglastih čestica u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% s onima predloženim u literaturi za slitinu CoNi [82] i za uzorak *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice  $\text{SiO}_2$  iz prijašnjeg rada [129] (u kojem nije bilo moguće utvrditi veličinu pojedinih kuglastih čestica koje čine velike kuglaste nakupine). Napomena: Prosječna veličina CoNi kuglastih nakupina iz literature odgovara slitini  $\text{Co}_{53}\text{Ni}_{47}$ , odnosno onoj čiji je molni udjel Co:Ni najbliži vrijednosti 1:1, kao što je to opaženo i u slučaju glatkih sfernih nakupina u slučaju uzorka *tp* [129].

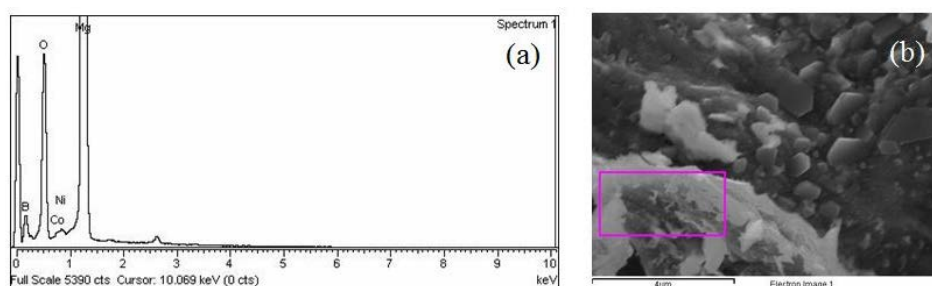
UZORCI	PROSJEČNA VELIČINA (nm)	
	KUGLASTE ČESTICE	KUGLASTE NAKUPINE KOJE ČINE KUGLASTE ČESTICE
<b>MgB<sub>2</sub> + NiCoB</b>	(20 ± 3)	(150 ± 10)
<b>CoNi literatura</b>	17 - 25	(175 ± 37)
<b>NiCoB (tp)</b>	nije izmjereno	(150 ± 11)

Usporedi li se veličina kuglastih nakupina u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, predložena u tablici 7.14, s onom izmjenom za nakupine tog tipa (u obliku glatkih kuglastih nakupina) u slučaju istraženog uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB (tablica 7.3; poglavlje 7.1.1.1.), također se uočava jako dobro slaganje. Valja istaknuti da su i navedene nakupine u uzorku *tp*, s većinskim sastavom u vidu Co i Ni, također formirane kao posljedica termičkoga popuštanja na temperaturi od 650 °C, no u udjelu ispod granice detekcije rendgenskom difrakcijom. Stoga nije bilo moguće sa sigurnošću utvrditi jesu li to nakupine slitine CoNi. U skladu s time je i rezultat elektronske difrakcije s duljim vremenom ekspozicije za početni uzorak s nanočesticama NiCoB u košuljici  $\text{SiO}_2$  kojim je potvrđena prisutnost te slitine (poglavlje 7.1.1.3), pri čemu izlaganje uzorka visokoenergijskom snopu elektrona ima učinak termičkoga popuštanja.

Mali udjel Mg koji nije reagirao do kraja, ukazuje i na moguću prisutnost manjeg udjela B koji nije reagirao do kraja i/ili nekog borovog oksida (ovisno o onom udjelu kisika koji nije iskorišten pri stvaranju MgO, kao sekundarne faze opažene u uzorku). Ukoliko su spomenuti oksidi i formirani u istraživanom uzorku, oni su prisutni u udjelu ispod granice detekcije rendgenskom difrakcijom, pa se i ne opažaju na difrakcijskoj slici uzorka (slika 7.31).

Temeljem prikaza ovisnosti molnih udjela B i Mg o O, slika 7.38 (b), mjerenih u nekoliko EDS prozora na različitim dijelovima uzorka, opaža se kako se molni udjel B smanjuje s porastom udjela O. Opaženi udjel Mg pokazuje suprotno ponašanje: povećava se s porastom

molnog udjela kisika. To upućuje na zaključak da MgO čini prevladavajuću fazu u uzorku, u odnosu na zanemarivo mali udjel oksida B, čije formiranje također nije isključeno. To je opažanje u skladu s kvantitativnom faznom analizom uzorka temeljem Rietveldovog utočnjavanja (tablica 7.13). Maksimalni opaženi molni udjel B (48.86 %), koji odgovara minimalnim opaženim udjelima O i Mg (17.77% i 32.91 %, redom) na slici 7.38 (b), izmjeren je na dijelu uzorka koji obuhvaća potpuno drukčiju morfologiju u odnosu na sve ostale opažene morfologije na različitim istraživanim dijelovima uzorka. Slika 7.39 (a) prikazuje EDS spektar te morfologije prisutne u obliku veće nepravilne nakupine (slika 7.39 (b)). Taj lokalizirani višak B upućuje na prisutnost manjeg udjela B koji nije reagirao do kraja tijekom sinteze istraživanog uzorka.

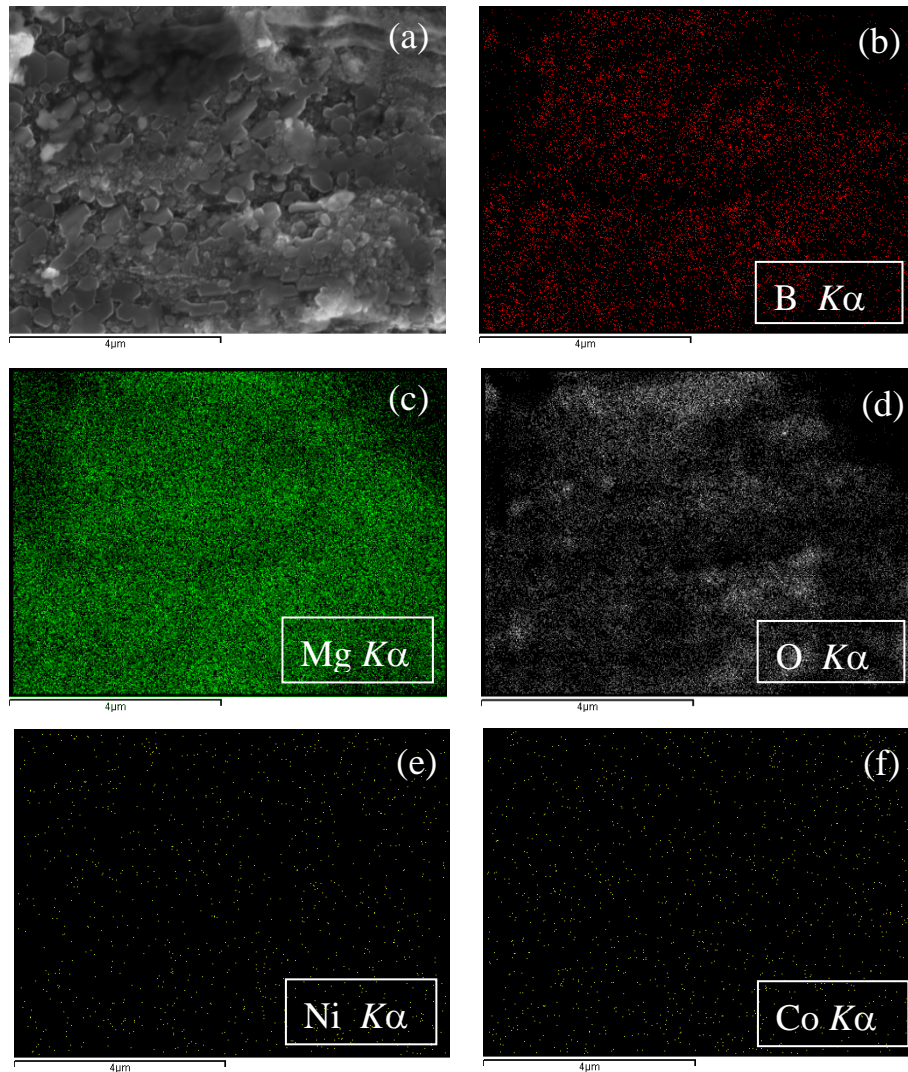


Slika 7. 39. EDS spektar odabranog dijela uzorka  $MgB_2+NiCoB$  (a), koji odgovara potpuno drukčijoj morfologiji u odnosu na druge opažene na ostalim dijelovima uzorka. Ista je prikazana na slici (b), u obliku veće nepravilne nakupine. Mjerna ljestvica iznosi 4  $\mu m$ .

Pri interpretiranju manje vrijednosti opaženoga molnog udjela B, koji se pojavljuje u EDS prozoru s većom zastupljenošću O i Mg, valja imati na umu da većina opaženoga kisika dolazi od MgO, kao što je već istaknuto. S druge strane, većina opaženoga B u dijelu prozora s većom zastupljenošću Mg, odgovara  $MgB_2$ , kao što je potvrđeno analizom kvantitativnoga sastava čiji je rezultat predložen u tablici 7.13. Stoga, ukoliko je i neki tip oksida B prisutan u uzorku, njegov je udjel suviše mali da bi se opazio rendgenskom difrakcijom.

Temeljem lokaliziranih EDS spektara heksagonskih i prizmolikih tvorevina (poput onih na slici 7.34 (a) i (b)), utvrđeno je da odgovaraju  $MgB_2$  i MgO, kao što je to opaženo i u slučaju nedopiranoga uzorka  $MgB_2$  (jer su opaženi omjeri udjela elemenata Mg i B bili vrlo bliski očekivanoj vrijednosti 1:2, odnosno 1:1, u slučaju Mg i O).

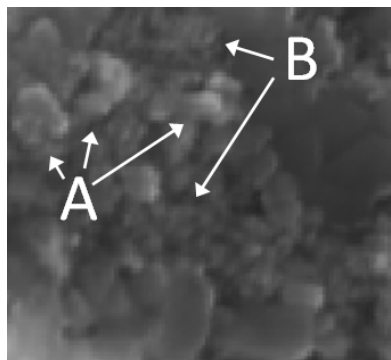
Prostorne raspodjele pojedinih elemenata kao rezultat mapiranja dijela površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (slika 7.40 (a)), predočene su na slikama 7.40 (b), (c), (d), (e) i (f).



Slika 7.40. Slika površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, na kojoj je izvršeno mapiranje (a), uz priložene mape za B (b), Mg (c), O (d), Ni (e) i Co (f). Mjerna ljestvica iznosi 4  $\mu\text{m}$ .

Usporedbom slika 7.40 (a), (b) i (c) vidljivo je da su heksagonske nakupine sastavljene od bora i magnezija (koji je prisutan u nešto većoj koncentraciji). Promotri li se slika 7.40 (d) opaža se i prisutnost manjeg udjela kisika na mjestima koja ujedno odgovaraju opaženom magneziju, što navodi na zaključak da je uz  $\text{MgB}_2$  formiran i  $\text{MgO}$ , a što se slaže s rezultatom rendgenske difrakcije. Očigledni višak magnezija (slika 7.40 (c)) može se objasniti time da pri

sintezi  $\text{MgB}_2$  dio magnezija nije reagirao do kraja, što se također slaže s rezultatom rendgenske difrakcije. Iako je u opažanjima na temelju usporednih analiza FE-SEM-om i EDS-om potvrđena prisutnost heksagona  $\text{MgB}_2$ , prizmi  $\text{MgO}$  te manjih kuglastih čestica  $\text{CoNi}$ , nije opaženo kojoj bi morfologiji odgovarao Mg (čije je prisustvo također potvrđeno rendgenskom difrakcijom). Stoga se pažljivim pretraživanjem slike dijela uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$  na kojoj je rađeno mapiranje (slika 7.40 (a)), nastojalo utvrditi postojanje drukčije morfologije uz one koje odgovaraju  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CoNi}$ , a koje bi odgovarale očiglednom višku Mg opaženom na pripadnoj mapi tog elementa (slika 7.40 (c)). Uvećani donji desni dio te slike, koji odgovara području s povećanom koncentracijom Mg na donjem desnom dijelu mape tog elementa (slika 7.40 (c)), ukazuje na prisutnost gotovo kuglastih čestica koje čine veće nakupine i opažaju se kao svjetlije (A na slici 7.41) u odnosu na tamnije kuglaste čestice (koje prema provedenoj EDS analizi najvjerojatnije predstavljaju čestice  $\text{CoNi}$ ) te se također nakupljaju tako da tvore kuglaste nakupine (B na slici 7.41). Tamnije kuglaste čestice su ujedino i manjih dimenzija u odnosu na čestice Mg.



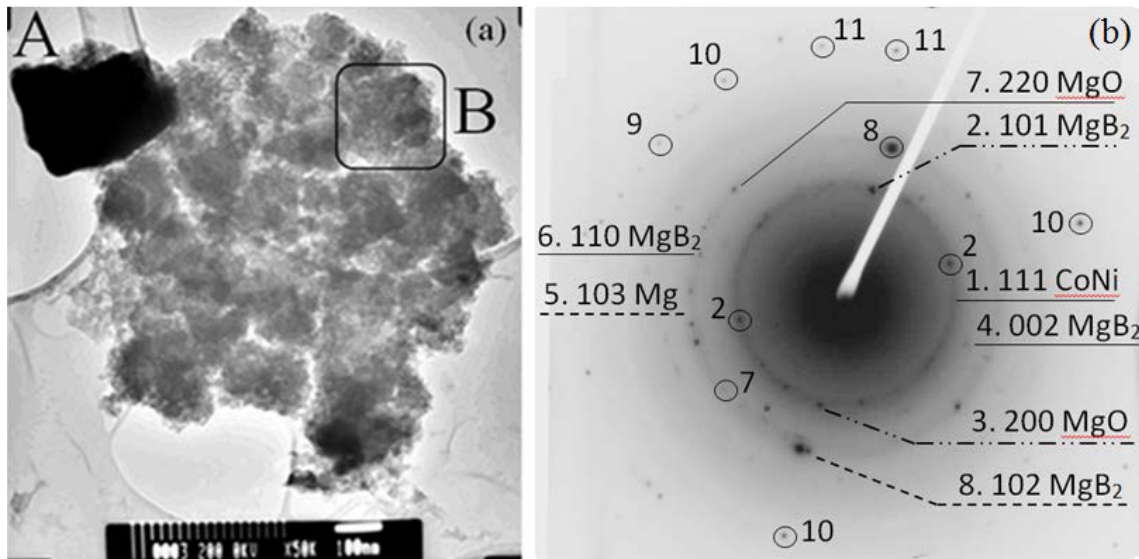
Slika 7.41. Uvećani donji desni dio slike 7.40 (a) površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, na kojoj je izvršeno mapiranje. Na njoj se opažaju dvije različite kuglaste morfologije: veće svjetlije gotovo kuglaste čestice, koje čine veće nakupine nalik kuglama (A), i manje tamnije kuglaste čestice, koje također formiraju kuglaste nakupine (B).

Prosječna dimenzija gotovo kuglastih čestica, koje bi prema elementnom mapiranju trebale odgovarati česticama Mg, procjenjena je sa slike 7.40 (a) i iznosi oko 36 nm. Usporede li se nadalje mape za Ni (slika 7.40 (e)) i Co (slika 7.40 (f)), vidljivo je da ti elementi dijele gotovo jednaku prostornu raspodjelu te su prisutni u približno jednakim koncentracijama (kao što je utvrđeno i kvantitativnom EDS analizom), što ukazuje na nanočestice  $\text{CoNi}$ .

Paralelno s istraživanjima u ovoj disertaciji, uz pomoć rezultata elementnoga mapiranja za Ni i Co, vršeno je i detaljnije istraživanje prostorne raspodjele tih elemenata kako bi se odredilo je li prostorna raspodjela nanočestica CoNi homogena, ili se iste nakupljaju na pojedinim područjima istraživanog uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. U tu su svrhu elementne mape za Ni (slika 7.40 (e)) i Co (slika 7.40 (f)) podjeljene na manja područja čiji je raspon površina iznosio od 0.017 do 1.066  $\mu\text{m}^2$  te je na njima mjerena ovisnost standardne devijacije broja opaženih svjetlih točkica o površini  $A$ . Ti su rezultati naposljetku uspoređeni s računalnom simulacijom nasumične raspodjele točkica na istoj površini kao na slikama 7.40 (e) i (f), pokazujući pri tom dosta dobro slaganje uz iznimku manjih lokalnih odstupanja [146], čije opažanje ide u prilog stvaranju faze CoNi. Također, od većeg je značaja bilo istražiti mogu li te nanočestice omogućiti uspješno zapinjanje magnetskih vrtloga. U tu je svrhu računana prosječna udaljenost između prvih šest najbližih nanočestica,  $d_i$  ( $i = 1 - 6$ ). Pri tom je, uz rezultat o nasumičnoj raspodjeli nanočestica unutar  $\text{MgB}_2$ , korištena prosječna veličina nanočestica (izmjerena ranije s FE-SEM slike 7.34 (b)) te poznati volumni udjel dodanih čestica NiCoB (0.009764). Dobivene udaljenosti  $d_i$  od 49 nm do 93 nm, manje su od dubine prodiranja magnetskoga polja na niskim temperaturama u  $\text{MgB}_2$  [147], pa slijedi da istraživane nanočestice CoNi mogu služiti kao učinkoviti centri zapinjanja magnetskih vrtloga.

### 7.3.3. TEM i SAED

Promotri li se поближе TEM slika svijetlog polja (BF) za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, slika 7.42 (a), uz veće zrno duljine 300 nm i širine 200 nm (označeno s A), opažaju se tamnije i svjetlije kuglaste nanočestice znatno manjih dimenzija koje u oba slučaja stvaraju kuglaste nakupine.



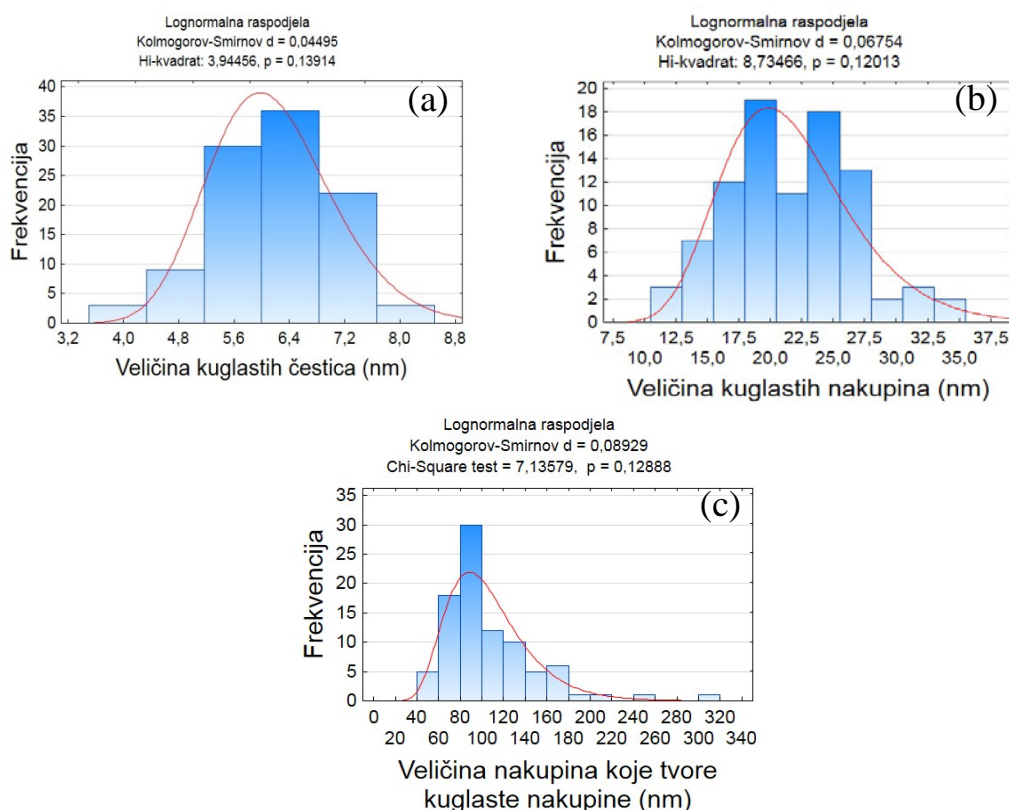
Slika 7.42. Slika svijetlog polja (BF) uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$  (a) snimljena pri povećanju 50K (mjerna ljestvica iznosi 100 nm) i pripadna slika SAED (b) s dijela uzorka prikazanog na slici (a). Na slici (a), uz veće zrno dimenzija  $\sim 300$  nm (A), opažaju se i manje kuglaste čestice koje se nakupljaju u veće kuglaste nakupine ( $\bar{d} \sim 20$  nm). Te kuglaste nakupine formiraju još veće nakupine ( $\bar{d} \sim 100$  nm), morfološki također bliske kuglama (B). Uz dva difrakcijska prstena jačeg intenziteta označena s 1 i 5 (koji odgovaraju manjim kuglastim česticama sa slike BF (a), identificiranih redom kao CoNi (tamnije) i Mg (svjetlije)) na pripadnoj slici SAED (b), opažaju i maksimumi oblika crnih točkica (tzv. *spotova*). Jače izraženi maksimumi (označeni s 2 i 8), koji odgovaraju većim zrnima (poput onog označenog s A na slici BF (a)), identificirani su kao  $\text{MgB}_2$  te se još opažaju i u 4, 6 i 11. Osim njih, na slici SAED (b) opažaju se oni koji odgovaraju česticama MgO (3, 7, 9 i 10).

Mjerenjem pripadnih dimenzija veličina tamnijih nanočestica sa slike 7.42 (a) utvrđeno je da njihova prosječna veličina iznosi  $(6.1 \pm 0.1)$  nm, slika 7.43 (a), dok je veličina kuglastih nakupina  $(21 \pm 1)$  nm, slika 7.43 (b), što je predočeno u tablici 7.15.

Tablica 7.15. Prosječna veličina kuglastih čestica i pripadnih kuglastih nakupina za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (TEM i FE-SEM). Uz njih, u tablici se navodi i veličina većih nakupina, koje čine manje nakupine kuglastih čestica iz stupca 2 (TEM).

PROSJEČNA VELIČINA (nm)				
TEM			FE-SEM	
KUGLASTE ČESTICE (magnetska jezgra)	NAKUPINE KOJE ČINE MANJE KUGLASTE ČESTICE	VEĆE NAKUPINE KOJE ČINE NAKUPINE MANJIH KUGLASTIH ČESTICA	KUGLASTE ČESTICE	VEĆE NAKUPINE KOJE ČINE NAKUPINE MANJIH KUGLASTIH ČESTICA
(6.1 ± 0.1)	(21 ± 1)	(100 ± 10)	(20 ± 3)	(150 ± 10)

U tablici je također predočena prosječna veličina kuglastih čestica izmjerena ranije s pomoću FE-SEM-a. Usporedi li se veličina kuglastih čestica mjerena iz FE-SEM-a s onom mjenom s pomoću TEM-a, dolazi se do zaključka da veličine mjerene FE-SEM-om ustvari predstavljaju nakupine koje čine manje kuglaste čestice veličine 6 nm, što je uslijed boljega razlučivanja opaženo TEM-om (slika 7.42 (a)). Da je tome tako vidljivo je usporedi li se veličina kuglastih nakupina koje čine manje kuglaste čestice mjerene TEM-om, s onom koja je mjerena s pomoću FE-SEM-a za veličinu kuglastih čestica.

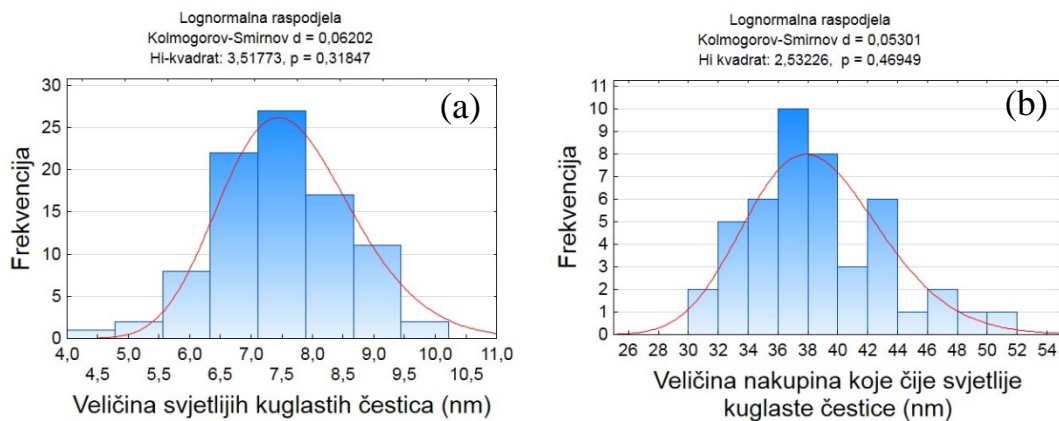


Slika 7.43. Raspodjela veličine tamnijih kuglastih čestica prosječne veličine (6.1 ± 0.1) nm (a) i kuglastih nakupina prosječne veličine (21 ± 1) u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%. Slika (c) prikazuje raspodjelu veličine većih nakupina koje morfološki također odgovaraju kuglama s prosječnom veličinom (100 ± 10) nm, a čine ih kuglaste nakupine manjih dimenzija (b).



Nadalje, na TEM slici 7.42 (a) može se vidjeti da su i te kuglaste nakupine sklone nakupljanju koje rezultira stvaranjem još većih nakupina, također morfološki bliskih kuglama (označeno s B). Njihova prosječna veličina iznosi  $\bar{d} = 100 \pm 10$  nm (slika 7.43 (c); tablica 7.15). Usporedi li se taj rezultat s utvrđenom FE-SEM veličinom glatkih kuglastih nakupina uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB ( $\bar{d} = 150 \pm 11$  nm; odjeljak 7.1.1.1.), za koje je EDS analizom utvrđeno da su sastavljene od Ni i Co, vidljivo je dosta dobro slaganje. Također, dimenzije kuglastih nakupina koje prema opažanjima u literaturi odgovaraju slitinama CoNi,  $\bar{d} = 175 \pm 37$  nm) [82], veće su u odnosu na one izmjerene u ovom istraživanju. Manja izmjerena veličina kuglastih nakupina CoNi u uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, u odnosu na onu izmjerenu za te nakupine u slučaju uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>, kao i one dane u literaturi za kuglaste nakupine CoNi [82], ide u prilog prethodnoj tvrdnji da su one smještene na granicama zrna MgB<sub>2</sub> čime je ograničen njihov rast.

Mjerenjem veličine kuglastih čestica koje se opažaju kao svjetlije na slici BF (slika 7.42 (a)) utvrđeno je da njihova prosječna veličina iznosi  $(7.6 \pm 0.2)$  nm, kao što je naznačeno u opisu histograma veličina prikazanog na slici 7.44 (a). Kao i u slučaju svjetlijih nanočestica, i za tamnije je nanočestice također primjećeno nakupljanje u kuglaste nakupine, no njihova je prosječna dimenzija nešto veća:  $(38.4 \pm 0.5)$  nm (slika 7.44 (b)).



Slika 7.44. Raspodjela veličine svjetlijih kuglastih čestica s prosječnom veličinom  $(7.6 \pm 0.2)$  nm (a) i kuglastih nakupina koje čine te čestice čija prosječna veličina iznosi  $(38.4 \pm 0.5)$  nm (b). Obje veličine čestica i nakupina koje one čine mjerene su iz pripadne slike BF (slika 7.42 (a)) snimljene TEM-om za uzorak MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%.

Na pripadnoj slici SAED opaža se jedan difrakcijski prsten jačeg intenziteta (označen s 1) te drugi slabijeg intenziteta (označen s 5), koji odgovaraju kristalnim česticama faze CoNi

(izmjereni  $d_{111} = 2.039(1) \text{ \AA}$  za prsten 1, koji odgovara difrakcijskom maksimumu 111 na kutnom položaju  $2\theta = 44.4^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{111} = 2.040 \text{ \AA}$ ) te nanočesticama Mg (izmjereni  $d_{103} = 1.473(1) \text{ \AA}$  za prsten 5, koji odgovara difrakcijskom maksimumu 103 na kutnom položaju  $2\theta = 63.1^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{103} = 1.473 \text{ \AA}$ ). To se također vidi usporedbom tablica 7.16 i 7.11.

Tablica 7.16. Prikaz rezultata SAED za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, kojom su identificirane faze CoNi i Mg u obliku difrakcijskih prstenova označenih brojevima 1 i 5 (koji odgovaraju kristalnim nanočesticama tih faza) na temelju izmjerenoga međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$ , koji je uspoređen s tabličnom vrijednosti (baza podataka ICDD-PDF). Na slici SAED pojavljuju se i kristalne faze u obliku crnih točaka koje odgovaraju velikim kristalnim česticama  $\text{MgB}_2$  (brojevi 2, 4, 6, 8 i 11) i MgO (3, 7, 9 i 10), što je također predočeno u tablici. Gotovo preklapanje maksimuma  $\text{MgB}_2$  i MgO (označenih brojevima 2 i 3), koje se opaža na pripadnoj slici SAED (slika 7.42 (b)), u tablici je označeno tako što su pojedine vrijednosti  $d_{hkl}$  (mjerene i tablične) za obje faze prikazane plavom bojom. Isto je učinjeno i u slučaju  $\text{MgB}_2$  i Mg (označenih brojevima 8 i 5).

	FAZE										FAZA I/ILI ELEMENT	
	Opaženo u obliku crnih točaka označenih pripadnim brojevima										Opaženo u obliku prstenova označenih brojevima	Opaženo u obliku prstenova označenih brojevima
	$\text{MgB}_2$	MgO	$\text{MgB}_2$	$\text{MgB}_2$	MgO	$\text{MgB}_2$	MgO	MgO	$\text{MgB}_2$	CoNi	Mg	
	2	3	4	6	7	8	9	10	11	1	5	
Izmjereni $d_{hkl} [\text{Å}]$ ( <i>hkl</i> )	1.129(2) (101)	2.106(1) (200)	1.767(4) (002)	1.544(3) (110)	1.491(1) (220)	1.469(2) (102)	0.963(3) (331)	0.943(2) (420)	0.931(1) (113)	2.039(1) (111)	1.473(1) (103)	
$d_{hkl}$ prema bazi podataka ICDD - PDF ( <i>hkl</i> )	1.128 (101)	2.107 (200)	1.761 (002)	1.542 (110)	1.490 (220)	1.470 (102)	0.966 (331)	0.942 (420)	0.933 (113)	2.040 (111)	1.473 (103)	
Broj kartice u bazi podataka ICDD - PDF	01-074-0982	01-087-0653	01-074-0982		01-087-0653	01-074-0982	01-087-0653		01-074-0982	01-074-5694		

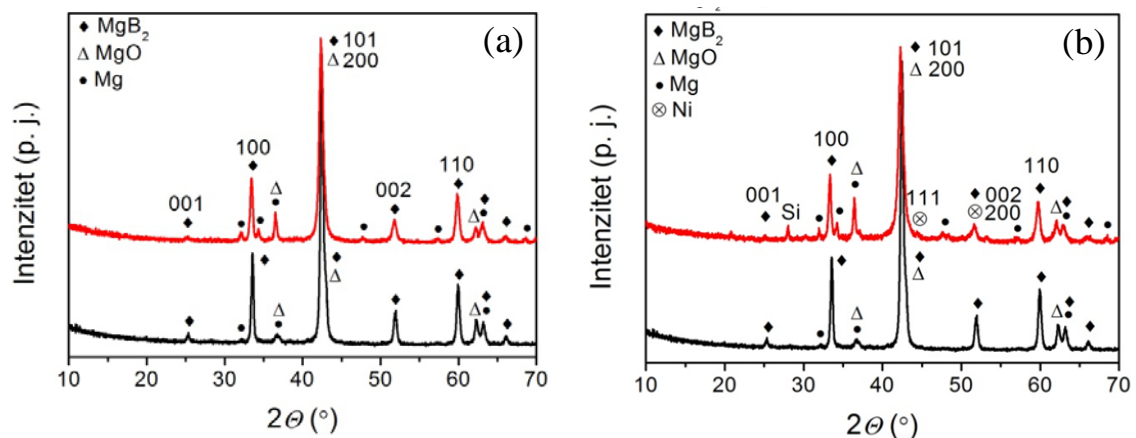
CoNi i Mg na slici BF (slika 7.42 (a)) opažaju se kao kuglaste nanočestice, s time da su nanočestice Mg svjetlije. Prosječna dimenzija nanočestica CoNi iznosi  $\sim 6 \text{ nm}$ , a nanočestica Mg  $\sim 8 \text{ nm}$ . Opažanje faze CoNi u dobrom je slaganju s rendgenskom difrakcijom. Difrakcijski maksimum pri Braggovu kutu  $2\theta \approx 44.5^\circ$  može pripadati ili Ni ili CoNi (što je bilo teško razlučiti uslijed malih intenziteta ostalih dvaju difrakcijskih maksimuma, potrebnih za potvrdu jedne od navedenih mogućnosti, a ti maksimumi se i preklapaju s daleko intenzivnijim maksimumima faze  $\text{MgB}_2$ , tablica 7.11). Prema opažanjima na temelju elektronske difrakcije problem je nešto manje složen. Naime, usporedi li se izmjereni  $d_{hkl} = 2.039(1) \text{ \AA}$ , koji odgovara prstenu najjačeg intenziteta (označenog s 1) na slici SAED (slika

7.40 (b)) s tabličnom vrijednosti za Ni:  $d_{111} = 2.034 \text{ \AA}$  odnosno za Co:  $d_{111} = 2.046 \text{ \AA}$ , vidljivo je znatno bolje slaganje s tabličnom vrijednosti koja pripada fazi CoNi ( $d_{111} = 2.040 \text{ \AA}$ ). Nadalje, uz spomenute difrakcijske prstenove, na slici SAED opažaju i se i crne točke koje odgovaraju velikim česticama, što je također predočeno u tablici 7.16. Najjači maksimumi (točke 2 i 8), koji odgovaraju česticama najvećih dimenzija, identificirani su kao MgB<sub>2</sub> (za točku 2: izmjereni  $d_{101} = 1.129(2) \text{ \AA}$ , koji odgovara difrakcijskom maksimumu 101 na kutnom položaju  $2\theta = 42.4^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{101} = 1.128 \text{ \AA}$ ; za točku 8: izmjereni  $d_{102} = 1.469(2) \text{ \AA}$ , koji odgovara difrakcijskom maksimumu na kutnom položaju  $2\theta = 63.2^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{102} = 1.470 \text{ \AA}$ ) slijedi da zrno A opaženo na slici BF (slika 7.42 (a)) odgovara toj fazi. Također, crne točkice koje se nalaze nešto malo izvan prstena 1 (jedna takva je označena s 3) pripadaju fazi MgO ( $d_{200} = 2.106(1) \text{ \AA}$ , koji odgovara difrakcijskom maksimumu 200 na kutnom položaju  $2\theta = 42.7^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{200} = 2.106 \text{ \AA}$ ), kao što je vidljivo u tablici 7.16. One se gotovo preklapaju s točkama 2, koje odgovaraju zrnima MgB<sub>2</sub>. Taj je rezultat u skladu s onim dobivenim rendgenskom difrakcijom (slika 7.31), gdje je opaženo preklapanje dvaju difrakcijskih maksimuma najvećeg intenziteta, 101 i 200 (pri Braggovu kutu  $2\theta \approx 42^\circ$ ), a koje redom odgovaraju fazama MgB<sub>2</sub> i MgO (tablica 7.11). Crne točke koje odgovaraju zrnima MgB<sub>2</sub> opažaju se još i u 4, 6, 8 i 11, dok se one koje odgovaraju zrnima MgO opažaju još i u 7, 9 10 (izmjereni  $d_{220} = 1.491(1) \text{ \AA}$ , za točku 7, koji odgovara difrakcijskom maksimumu na kutnom položaju  $2\theta = 63.2^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{220} = 1.490 \text{ \AA}$  te izmjereni  $d_{420} = 0.943(2) \text{ \AA}$ , za točku 10, koji bi odgovarao difrakcijskom maksimumu na kutnom položaju  $2\theta = 110.4^\circ$ ; tablična vrijednost:  $d_{420} = 0.942 \text{ \AA}$ ). Preklapanje prstena 103 faze Mg (5 na slici 7.42 (b)) s vrlo jakim maksimumima oblika crnih točaka koje odgovaraju većim česticama MgB<sub>2</sub> (8 na slici 7.42 (b)) u izvrsnom je slaganju s rendgenskom difrakcijom prema kojoj se difrakcijski maksimumi 103 faze Mg i 102 faze MgB<sub>2</sub> preklapaju pri Braggovu kutu  $2\theta \approx 63^\circ$  (tablica 7.11). Na slici SAED se također opažaju i crne točke označene s brojem 7, koje odgovaraju česticama MgO, a koje se gotovo preklapaju s difrakcijskim prstenom 5 koji pripada Mg (odnosno opažaju se malo unutar tog prstena) te točkama 8 koje odgovaraju velikim česticama MgB<sub>2</sub>. Isto se opaža i rendgenskom difrakcijom: difrakcijski maksimum 220 faze MgO pri Braggovu kutu  $2\theta \approx 62^\circ$  vrlo je blizak difrakcijskim maksimumima 103 faze Mg i 102 faze MgB<sub>2</sub> koje se preklapaju (tablica 7.11) Radi preglednosti, na slici 7.42 (b) označeni su samo maksimumi jačeg intenziteta.

## 7.4. Dopiranje $\text{MgB}_2$ s nanočesticama nikla u ugljikovoj košuljici ( $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ )

### 7.4.1. Rendgenska difrakcija i FE-SEM

Na rendgenskoj difrakcijskoj slici uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% (slika 7.45 (a), gornja slika, označena crvenom bojom) opaža se prisutnost faza  $\text{MgB}_2$  i  $\text{MgO}$ , koje kao i u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.76 mas.%, čine glavnu i sekundarnu fazu uzorka. U tom se uzorku također zapaža i manji udjel Mg, koji tijekom sinteze nije reagirao do kraja uslijed spore difuzije atoma u reakciji čvrsto-čvrsto pri temperaturi od 650 °C [140]. Rendgenskom difrakcijom nije opažen Ni zbog malog udjela dopanda (2.5 mas.%) te vrlo male količine uzorka dostupne za analizu rendgenskom difrakcijom (čime je intenzitet ionako slabog difrakcijskog maksimuma koji bi odgovarao Ni, uslijed malog udjela dopanda još dodatno smanjen).



Slika 7.45. Rendgenske difrakcijske slike uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% (a) i  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.% (b), zajedno s onom za uzorak nedopiranog  $\text{MgB}_2$  koja je prisutna na objema slikama (a) i (b). Napomena: dopirani uzorci predočeni su gornjom difrakcijskom slikom koja je označena crvenom bojom dok je ista za nedopirani  $\text{MgB}_2$  predočena donjom difrakcijskom slikom označenom crnom bojom.

U slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas. %, koji je također istraživani u okviru ove disertacije, uz  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgO}$  i Mg (koji su opaženi i u uzorku s nižim udjelom dopanda,  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%), opažen je i manji udjel Ni (slika 7.45 (b), gornja slika, označena crvenom bojom), što se objašnjava većom koncentracijom dopiranja.

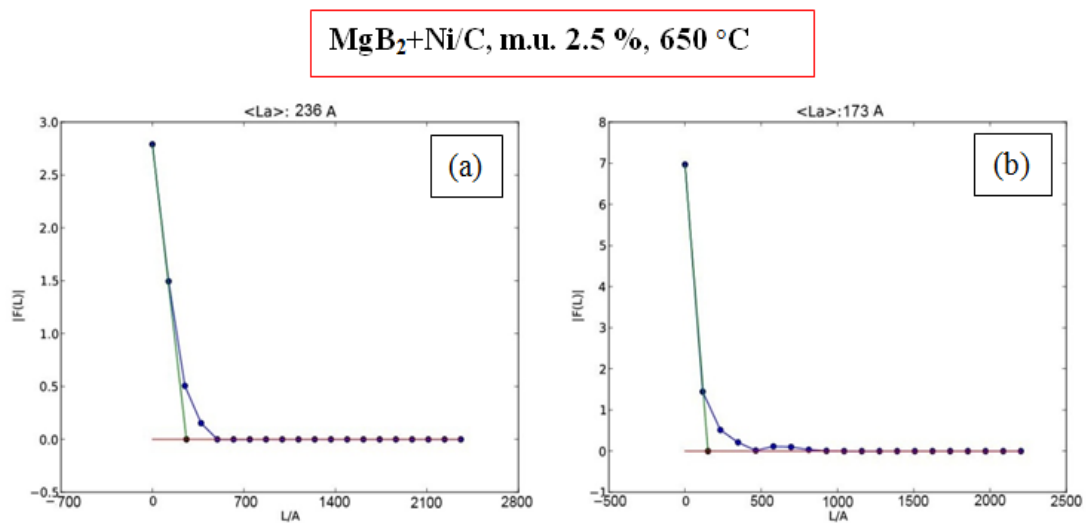
Primjenom Scherrerove relacije (6.13) na difrakcijske maksimume 100 pri kutu  $2\theta = 33.6^\circ$  i 002 pri kutu  $2\theta = 51.9^\circ$  (gornje slike 7.45 (a) i (b) označene crvenom bojom), određena je veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  za oba dopirana uzorka (s udjelom dopiranja nanočesticama Ni/C u iznosima od 2.5 mas.% i 10 mas.%) pomoću programa *X'Pert HighScore Plus*, Version 2.1 (PANanalytical 2004). Prije toga učinjena je korekcija za instrumentno proširenje. Očekivano, kao i u slučaju uzoraka nedopiranog  $\text{MgB}_2$  i  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, (poglavlja 7.2.1. i 7.3.1.), veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  u oba dopirana uzorka razlikuje se ovisno o njihovoj kristalnoj orijentaciji (7.15):  $L_{100} = 33(1)$  nm i  $L_{002} = 25(2)$  nm za udjel dopiranja 2.5 mas.%, odnosno  $L_{100} = 32(2)$  nm i  $L_{002} = 25(1)$  nm za udjel dopiranja 10 mas.% (tablica 7.17). Također je vidljivo da se veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  ne mijenja s udjelom dopiranja.

Tablica 7.17. Efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  za različite kristalne smjerove  $[hkl]$  izračunane metodom Scherrera i WA u slučaju uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.% i  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%.

Uzorci	Efektivna veličina kristalita $\text{MgB}_2$ duž određenog kristalnog smjera $[hkl]$ (nm)			
	[100]		[002]	
	Scherrer	WA	Scherrer	WA
<b><math>\text{MgB}_2+\text{NiC}</math>, 2.5 mas.%</b>	33(1)	23.6(3)	25(2)	17.3(3)
<b><math>\text{MgB}_2+\text{NiC}</math>, 10 mas.%</b>	32(2)	23.1(4)	25(1)	17.5(2)

U nastavku je određivana i volumno usrednjena veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  s pomoću metode Rietvelde, te površinski usrednjena veličina kristalita metodom WA. Grafički prikaz rezultata dobivenog metodom WA na primjeru uzorka s nižom koncentracijom dopiranja ( $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.%) prikazan je na slici 7.46, prema kojima efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  u smjeru [100] iznosi 23.6(3) nm (23.1(4) nm za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%) dok je ona u smjeru [002] jednaka 17.3(3) nm (17.5(2) nm za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%), kao što je prikazano i u tablici 7.17. Te su vrijednosti očekivano manje u odnosu na one izmjerene metodom Scherrera [142]. Također, ni jednom ni drugom metodom nije bilo moguće odrediti veličinu kristalita  $\text{MgO}$ , zbog preklapanja dvaju najintenzivnijih difrakcijskih maksimuma te faze s onima za  $\text{MgB}_2$  (odnosno maksimuma 200 faze  $\text{MgO}$  i 101 faze  $\text{MgB}_2$  u oba uzorka, slika 7.45 (a) i (b)), dok su ostali difrakcijski maksimumi bili premalog intenziteta.

Nadalje, kao i u slučaju ranije istraživanih uzoraka nedopiranog  $\text{MgB}_2$  i dopiranog uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, efektivna veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  određena metodom Rietvelda u dobrom je slaganju s prosječnom vrijednošću dvaju veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  određenih metodom Scherrera za dvije različite kristalne orijentacije (tablica 7.17), koja u oba slučaja dopiranih uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$  (2.5 mas.% i 10 mas.%) iznosi 29 nm. Također valja pripomenuti da je za veličinu kristalita  $\text{MgO}$ , Rietveldovom metodom dobivena vrijednost od 17.3 (5) nm.



Slika 7.46. Grafički rezultati metode WA za veličinu kristalita uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , mas. 2.5 mas.%. Fourierovi koeficijenti (FK) čistoga difrakcijskog profila uzorka prikazani su plavim točkama. Tangenta u nultoj vrijednosti FK Fourierovog koeficijenta prikazana je zelenom linijom. Presjecište tangente s apcisosom (crvena linija) predstavlja efektivnu veličinu kristalita istraživanog uzorka za difrakcijske maksimume 100 (a) i 002 (b).

Metodom Rietvelda određeni su i kvantitativni udjeli pojedinih faza prisutnih u uzorcima  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$  (2.5 mas.% i 10 mas.%), što je prikazano u tablici 7.18. Kao i u slučaju nedopiranoga  $\text{MgB}_2$ , glavna faza u oba istraživana uzorka očekivano je faza  $\text{MgB}_2$ , a  $\text{MgO}$  je sekundarna faza s udjelom od 8.4 %, u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.%, odnosno 23.3 % u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%.

Tablica 7.18. Mikrostrukturni parametri uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% i 10 mas.% određeni Rietveldovom metodom.

Uzorak	Veličina kristalita $\text{MgB}_2$ (nm)	Udjel faza			
		$\text{MgB}_2$	MgO	Mg	ostalo
$\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%, 650 °C	28.6(4)	87.6%	8.4%	4.0%	/
$\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, 650 °C	28.5(6)	71.5%	23.3%	5.0%	0.2% Ni

Vidljivo je da je u slučaju uzorka s većim udjelom dopiranja (10 mas.%) sinteza slabije kvalitete u odnosu na onu kojom je pripremljen uzorak s nižim udjelom dopiranja (2.5 mas.%), što se očituje znatno većim udjelom formiranog oksida MgO te manjim udjelom  $\text{MgB}_2$ .

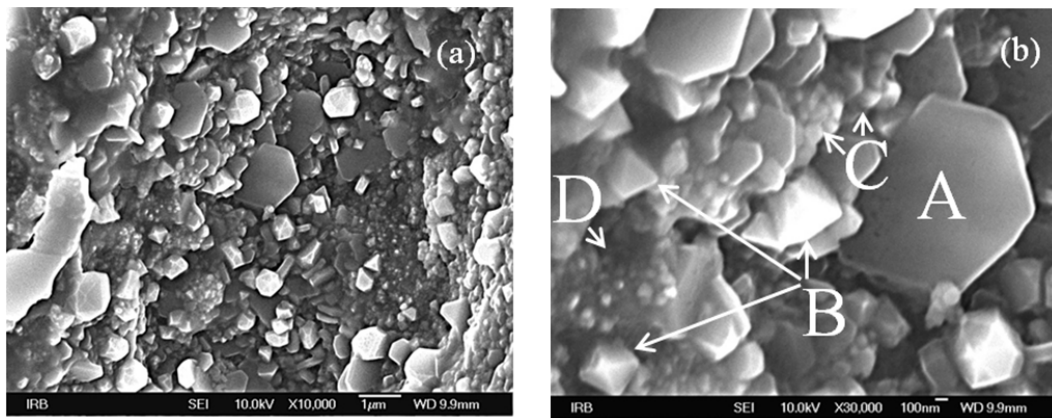
Kako bi se utvrdilo je li došlo do ugradnje nanočestica Ni/C u kristalnu strukturu supravodiča  $\text{MgB}_2$ , Rietveldovom metodom određeni su bridovi jedinične ćelije uzorka nedopiranoga  $\text{MgB}_2$  i uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% i 10 mas.% (tablica 7.19). Njihovom je usporedbom utvrđeno da do ugradnje nije došlo jer nije opažena značajnija promjena bridova jedinične ćelije [148], koja bi u slučaju ugradnje ugljika u kristalnu strukturu  $\text{MgB}_2$  (C se ugrađuje umjesto B) prema opažanjima iz literature trebala biti vidljiva [59]. Taj zaključak slijedi i iz nepomicanja difrakcijskih maksimuma 100, 002 i 110 faze  $\text{MgB}_2$  na rendgenskoj difrakcijskoj slici uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% (slika 7.45 (a), gornja, označena crvenom bojom) u odnosu na onu za nedopirani  $\text{MgB}_2$  (slika 7.45 (a), donja, označena crnom bojom), odnosno na rendgenskoj difrakcijskoj slici uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.% (slika 7.45 (b), gornja, označena crvenom bojom) u odnosu na onu za nedopirani  $\text{MgB}_2$  (slika 7.45 (b), donja, označena crnom bojom).

Tablica 7.19. Bridovi jedinične ćelije nedopiranog  $\text{MgB}_2$  i  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$  (2.5 mas.% i 10 mas.%).

Uzorak	Bridovi jedinične ćelije (Å)
$\text{MgB}_2$	$a=3,0871(3)$ ; $c=3,5259(9)$
$\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%	$a=3,083(6)$ ; $c=3,523(1)$
$\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%	$a=3,085(7)$ ; $c=3,524(1)$

Kao i slučaju istraženih uzoraka nedopiranoga  $\text{MgB}_2$  i dopiranog uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, i u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.% i 10 mas.%, pretpostavlja se da su nanoprecipitati  $\text{MgO}$  i  $\text{Mg}$  također smješteni na granicama zrna  $\text{MgB}_2$  kao što se navodi u literaturi [141]. U prilog tomu su i manje veličine kristalita  $\text{MgB}_2$  (izračunanih metodom WA) u slučaju obaju uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.% i 10 mas.%, u odnosu na veličine određene za nedopirani uzorak  $\text{MgB}_2$  (poglavlje 7.2.1.). To se može objasniti time da je rast zrna  $\text{MgB}_2$  (odnosno kristalita koji čine zrno  $\text{MgB}_2$ ) u istraživanim uzorcima s nanočesticama  $\text{Ni/C}$ , ograničen uslijed stvaranja spomenutih nanoprecipitata na granicama zrna i/ili unutar zrna  $\text{MgB}_2$ .

FE-SEM slika uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.%, prikazana je na slici 7.47 (a).



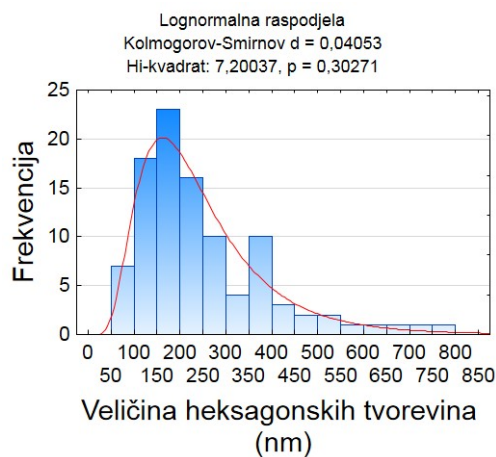
Slika 7.47. FE-SEM slike površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.%, pri povećanjima od 10 000 $\times$  (a) i 30 000 $\times$  (b). Slika (b) predstavlja uvećani središnji dio slike (a) na kojoj se opažaju četiri morfologije prisutne u uzorku oblika heksagonskih tvorevina (A), prizmolikih tvorevina (B), nakupina koje čine tvorevine nalik kuglama (C) i manjih kuglastih nanočestica (D).

Promotri li se pobliže uvećani središnji dio te slike (7.47 (b)), vidi se da istraživani uzorak čine različite morfologije oblika heksagonskih tvorevina (A), prizmolikih tvorevina (B), nakupina označenih s C koje su sastavljene od tvorevina dimenzija  $\sim 60$  nm (procijenjena prosječna veličina na temelju karakterističnih primjera na slici 7.47 (b)), čiji oblik možemo aproksimirati kuglom, te manjih kuglastih nanočestica (D) dimenzija  $\sim 20$  nm. Analizom FE-SEM slike dijela uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas. %, utvrđeno je da prosječni promjer heksagonskih tvorevina iznosi  $(220 \pm 60)$  nm (slika 7.48). Kao i u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2$  i  $\text{MgB}_2/\text{NiCoB}$ , 2.5 mas.%, i ovdje te tvorevine predstavljaju nakupine kristalita, što se jasno vidi usporede li se te veličine s veličinom kristalita određenom iz rendgenske difrakcijske



slike (metodom WA i Scherrera). To se opaža i u slučaju prizmi MgO u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.%, jer je na temelju FE-SEM slike 7.47 (b) procjenjeni raspon njihove veličine 90-570 nm, dok prosječna veličina kristalita MgO temeljem Rietveldove metode iznosi ~ 17 nm. Stoga se može zaključiti da i prizme MgO koje se opažaju FE-SEM-om ustvari predstavljaju nakupine kristalita. I u slučaju uzorka MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.%, također je utvrđeno da su prizme MgO sastavljene od manjih kristalita čija je veličina, 35.7(3) nm, utvrđena Rietveldovom metodom.

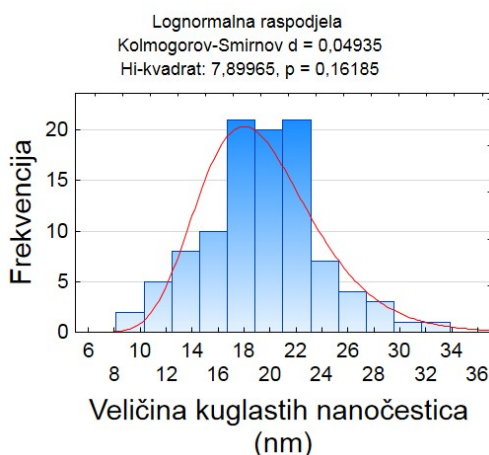
U slučaju uzorka s većim udjelom dopiranja (MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 wt.%), FE-SEM-om je opažen prosječni promjer heksagonskih tvorevina od (180 ± 20) nm. Te tvorevine također su nakupine kristalita što je utvrđeno usporedbom njihove prosječne veličine i veličine kristalita izračunane metodom Scherrera i WA. Unatoč gotovo jednakoj veličini kristalita koji čine heksagonske nakupine u oba uzorka MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), u uzorku s većim udjelom dopiranja opažena je manja prosječna veličina tih nakupina. To je opažanje u skladu s ranijom pretpostavkom da su nanoprecipitati MgO (odnosno Mg), koji su u slučaju tog uzorka opaženi u znatno većem udjelu (≈ 23 %) u odnosu na uzorak MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% (≈ 8 %), tablica 7.18, smješteni na granicama zrna MgB<sub>2</sub> čime je njihov rast ograničen.



Slika 7.48. Raspodjela veličine heksagonskih tvorevina s prosječnom veličinom (220 ± 60) nm u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% .

Veličina kuglastih čestica u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas. %, procjenjena je na ~ 20 nm, uslijed njihova nedovoljnog udjela na slici 7.47 (b) potrebnoga za izradu kvalitetne raspodjele po veličini. FE-SEM slike pri manjem povećanju (poput one na slici 7.47 (a)) nisu uzete u obzir zbog smanjena razlučivanja. Veličina kuglastih čestica u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.

%, dobro se slaže s prosječnom veličinom kuglastih čestica u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas. %, koja iznosi (19 ± 1) nm. Pri mjerenju tih veličina u obzir su uzete samo manje kuglaste čestice raspoređene duž dijela uzorka gdje nema nakupljanja (poput onih naznačenih s D na slici 7.47 (b)). Veće čestice (~ 60 nm) približno kuglastog oblika, koje tvore gotovo kuglaste nakupine na slici 7.47 (b)) te se opažaju kao svjetlije, pri tom nisu uzete u obzir uslijed sumnje da su to čestice drukčijega kemijskog sastava. Pripadna raspodjela po veličini tih manjih kuglastih nanočestica iz koje je određena njihova prosječna veličina prikazana je na slici 7.49.



Slika 7.49. Raspodjela veličine kuglastih nanočestica u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.%.

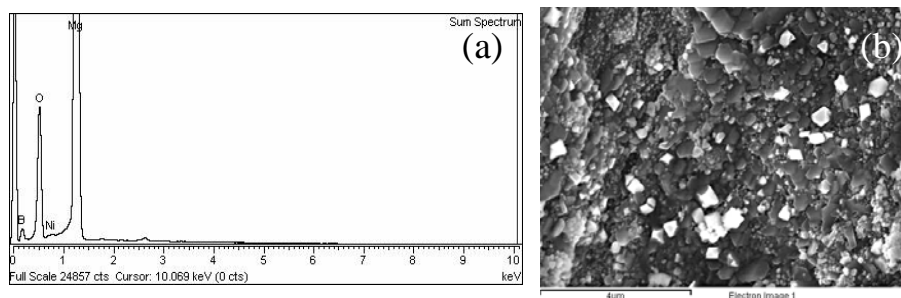
Prosječna veličina manjih kuglastih nanočestica, za oba uzorka MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), u dobrom je slaganju s izračunanom prosječnom veličinom komercijalnih nanočestica Ni dobivenom Scherrerovom metodom (16.5(2) nm) iz difrakcijskih maksimuma 111 i 200 na rendgenskoj difrakcijskoj slici (slika 7.19, poglavlje 7.1.2.), kao i s onom procijenjenom iz magnetskih mjerenja za Ni magnetsku jezgru (~ 15 nm) komercijalnih nanočestica Ni [148], kao što je vidljivo u tablici 7.20.

Tablica 7.20. Prosječna veličina kuglastih čestica mjerenih u uzorcima MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i 10 mas.% iz pripadnih FE-SEM slika. Te su veličine uspoređene s onima za komercijalne čestice Ni/C (prije dopiranja MgB<sub>2</sub> s njima), izračunane metodom Scherrera i procijenjene na temelju magnetskih mjerenja.

	UZORCI			
	MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 2.5 mas.%	MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 10 mas.%	Nanočestice Ni/C	
PROSJEČNA VELIČINA KUGLASTIH ČESTICA (nm)	~ 20	19(1)	16.5(2)	~ 15
METODA MJERENJA	FE-SEM		SCHERRER	MAGNETSKA MJERENJA

## 7.4.2. EDS analiza i elementno mapiranje

Uz prisutnost očekivanih kemijskih elemenata, Mg i B (energije najintenzivnijih EDS linija za Mg i B iznose:  $E(K\alpha_1) = 1,254$  keV i  $E(K\alpha_1) = 0,185$  keV), te za Ni ( $E(L\alpha_1) = 0,849$  keV), energijski razlučivom spektroskopijom u istraženim uzorcima  $MgB_2+Ni/C$ , 2,5 mas.% i 10 mas.%, opažen je i manji udjel Cl ( $E(K\alpha_1) = 2,622$  keV) te malo O (posljedica oksidacije uzorka;  $E(K\alpha_1) = 0,523$  keV). Taj je rezultat prikazan u obliku karakterističnoga zbirnog EDS spektra (slika 7.50 (a)) na primjeru uzorka  $MgB_2+Ni/C$ , 2,5 mas.%, za koji je načinjena analiza na odabranom području prikazanom na slici 7.50 (b). Prisutnost klora objašnjava se onečišćenjem komercijalnih početnih prahova korištenih pri sintezi uzorka (odnosno praha s nanočesticama Ni/C te prahova Mg i B). Iz omjera atomskih udjela opaženih elemenata Mg, B i O (Mg : B : O = 41.5 : 40.4 : 18) slijedi da su u istraženom području uzorka (slika 7.48 (b)) elementi Mg i B, prema očekivanju, prisutni u omjeru bliskom 1:2, dok su elementi Mg i O prisutni u omjeru 1:1, uzme li se pri tome u obzir da jedan dio opaženog Mg sudjeluje u stvaranju faze  $MgB_2$  a drugi u stvaranju faze MgO (što je u skladu s rezultatom rendgenske difrakcije), kao i to da jedan vrlo mali udjel Mg nije reagirao do kraja pa ne sudjeluje u stvaranju tih faza. Uz te elemente, čiji omjeri atomskih udjela ponovno ukazuju na prisutnost MgO i  $MgB_2$ , i manji udjel Mg, u slučaju uzorka  $MgB_2$  s većom koncentracijom dopiranja nanočesticama Ni/C ( $MgB_2+Ni/C$ , 10 mas.%) opažen je i vrlo mali udjel Ni (0.1 at.%).



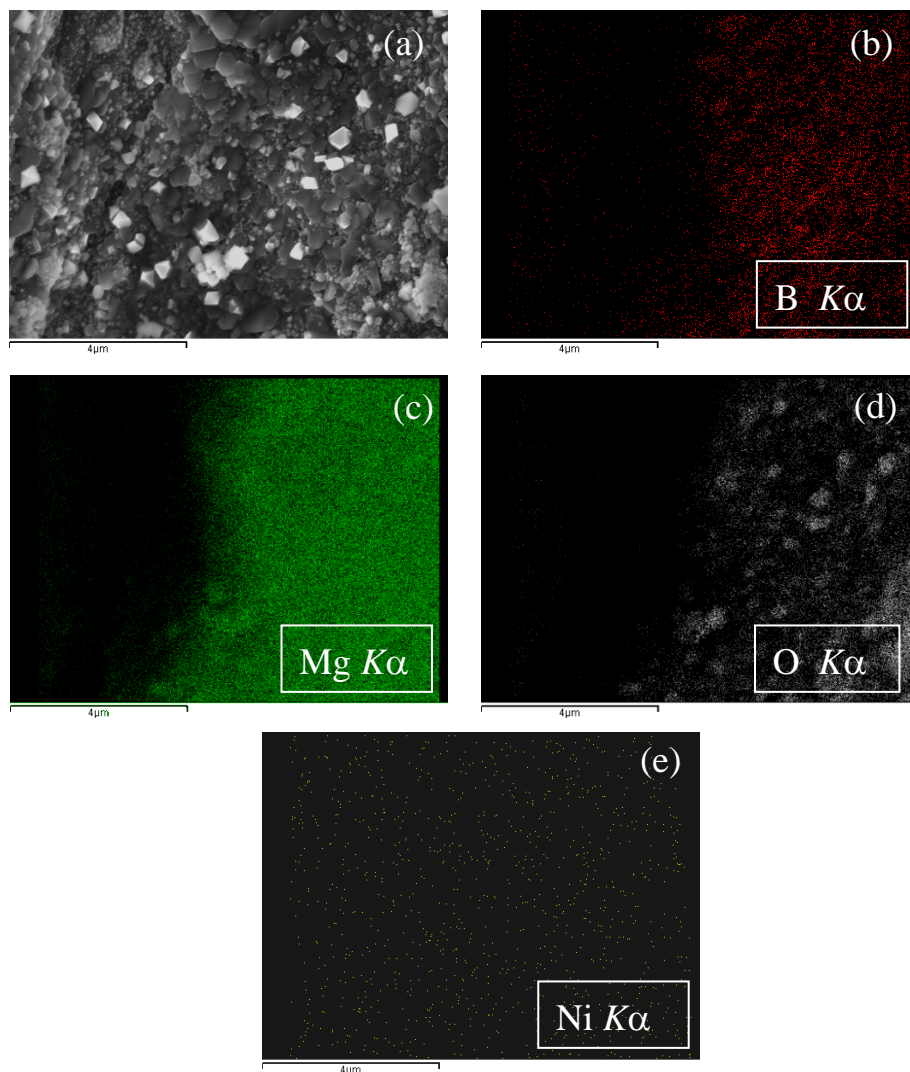
Slika 7.50. Zbirni EDS spektar uzorka  $MgB_2+Ni/C$ , 2,5 mas.%, (a) uzet s dijela uzorka prikazanog na slici (b) s mjernom ljestvicom od 4 µm.

Kako bi se utvrdio kemijski sastav pojedinih morfoloških oblika kuglastih čestica (A), tvorevina nalik prizmi (B) te heksagonskih tvorevina (C), opaženih na FE-SEM slici 7.47 (b) za uzorak  $MgB_2+Ni/C$ , 2,5 mas.%, učinjena je i EDS analiza tih dijelova uzorka. Prema očekivanju, rezultati ukazuju na to da su heksagonske tvorevine sastavljene od  $MgB_2$ , a svjetlije tvorevine nalik prizmi čine MgO. EDS spektar dijela uzorka koji obuhvaća kuglaste

nanočestice potvrđuje prisutnost manjeg udjela Ni (1.5 at.%) i većeg udjela Mg (40 %). Ostatak opaženoga Mg, B i O dolazi od većih zrna  $MgB_2$  i MgO (omjeri atomskih udjela iznose Mg:B:O = 23: 25:10.5), smještenih u neposrednoj blizini kuglastih čestica. Prema tome slijedi da veći dio kuglastih čestica prikazanih na slici 7.50 (b) predstavlja Mg, dok drugi znatno manji dio predstavlja nanočestice Ni.

Na promatranom dijelu uzorka  $MgB_2+Ni/C$ , 2.5 mas.%, također se opaža da su kuglaste nanočestice (koje, kao što je prethodno opaženo, predstavljaju Ni i Mg) i prizmolike tvorevine (koje kao u slučajevima nedopiranoga  $MgB_2$  i dopiranog uzorka  $MgB_2/NiCoB$ , 2.67 mas.% predstavljaju MgO) većinom smještene između većih heksagona  $MgB_2$ . To opažanje potvrđuje prethodnu pretpostavku da su formirani nanoprecipitati MgO, Mg i Ni smješteni na granicama zrna  $MgB_2$  (što potvrđuje i manja veličina kristalita  $MgB_2$  u promatranom uzorku u odnosu na onu izmjerenu u slučaju nedopiranog uzorka  $MgB_2$ ).

Prostorna raspodjela pojedinih elemenata kao rezultat mapiranja dijela površine uzorka  $MgB_2+Ni/C$ , 2.5 mas.% (slika 7.51 (a)) predočena je na slikama 7.51 (b), (c), (d) i (e). Usporedbom slika 7.51 (a), (b) i (c) opaža se da su heksagonske nakupine sastavljene od bora i magnezija (koji je prisutan u nešto većoj koncentraciji). Promotri li se slika 7.49 (d) opaža se i prisutnost kisika, s povećanom koncentracijom na mjestima koja se poklapaju sa svjetlijim prizmolikim tvorevinama na slici 7.51 (a). Mjesta s povećanom koncentracijom kisika ujedino se preklapaju i s mjestima s povećanom koncentracijom magnezija (što se dobro vidi na mjestima gdje koncentracija magnezija nije suviše velika), slika 7.51 (c), što navodi na zaključak da su prizmolike tvorevine sačinjene od MgO. Taj je rezultat, zajedno s onim o formiranju  $MgB_2$ , u dobrom slaganju s rezultatom rendgenske difrakcije i onim izvedenim na temelju EDS analize. Očigledni višak magnezija (slika 7.51 (c)), kao i u slučaju prethodno istraživanih uzoraka  $MgB_2$  (nedopiranog i dopiranog s nanočesticama NiCoB), ponovno se objašnjava time da pri sintezi  $MgB_2$  dio magnezija očigledno nije reagirao do kraja. Suvišak Mg također je opažen i rendgenskom difrakcijom. Nadalje, u slučaju svih spomenutih mapa opaža se povećana koncentracija pojedinih istraživanih elemenata (Mg, B i O) na desnom dijelu mapa, koji odgovara desnom dijelu istraživanog područja uzorka sa slike 7.51 (a), ujedno i bogatijem s heksagonima  $MgB_2$  i prizmama MgO. Nasuprot tome, manji udjel Ni opaža se duž čitave površine uzorka (slika 7.51 (e)).

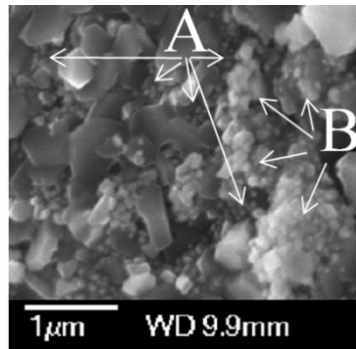


Slika 7.51. Slika površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%, na kojoj je izvršeno mapiranje elemenata (a) uz priložene mape za B (b), Mg (c), O (d) i Ni (e). Mjerna ljestvica iznosi 4  $\mu\text{m}$ .

Nadalje, usporede li se elementne mape za Mg i Ni (koji prema ranijim rezultatima EDS analize morfološki odgovaraju kuglama) s FE-SEM slikom područja uzorka (na kojem je vršeno mapiranje (slika 7. 51 (a))), vidljivo je da na dijelu uzorka s manjim kuglastim česticama (koje ne formiraju nakupine već su naizgled ravnomjerno raspoređene u gornjem lijevom kutu slike 7. 51 (a)) ima znatno manje magnezija koji se gotovo ne opaža, za razliku od Ni koji se opaža na tom mjestu. Na tom dijelu uzorka opaža se i znatno manji udjel B i O (usporedba slika 7. 51 (b) i (d) s (a)), pa slijedi da su te kuglaste čestice (označene s D na slici 7. 47 (b)) zapravo nanočestice Ni.

Također, duž desne strane istraživanog uzorka, na slici 7.51 (a), uz manji udjel nanočestica Ni (A na slici 7.52, koja predstavlja uvećani donji desni dio slike 7.51 (a) površine uzorka na

kojoj je vršeno mapiranje) opaža se dosta kuglastih tvorevina koje tvore veće nakupine (B na slici 7.52).



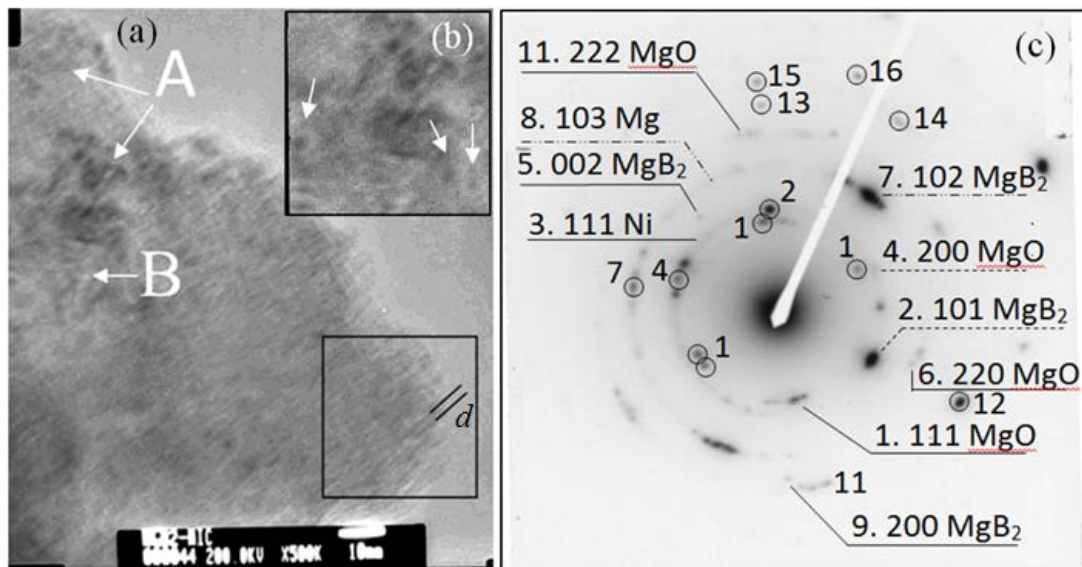
Slika 7.52. Uvećani donji desni dio slike 7.51 (a) površine uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% na kojoj je izvršeno mapiranje elemenata, na kojem se opaža prisutnost manjih kuglastih čestica Ni (A) i većih gotovo kuglastih tvorevina koje stvaraju nakupine (B)

Usporedi li se krajnje desni dio slike 7.52 koji obiluje nakupinama sastavljenim od tvorevina, čiji se oblik može aproksimirati kuglama (B), s mapama ostalih opaženih elemenata, B (slika 7.51 (b)), Mg (slika 7.51 (c)), O (slika 7.51 (d)) i Ni (slika 7.51 (e)), na tom je dijelu vidljiva znatno veća koncentracija Mg u odnosu na ostale elemente prisutne u uzorku, iz čega slijedi da te gotovo kuglaste tvorevine koje stvaraju nakupine B ustvari predstavljaju nakupine čestica Mg.

Paralelno s istraživanjima u ovoj disertaciji, uz pomoć rezultata elementnog mapiranja za Ni, vršeno je i detaljnije istraživanje prostorne raspodjele tog elementa kako bi se odredilo je li prostorna raspodjela nanočestica Ni/C homogena. U tu je svrhu elementna mapa za Ni (slika 7.51 (e)) podjeljena na manja područja čiji je raspon površina iznosio od  $0.024$  do  $1.52 \mu\text{m}^2$  te je na njima mjerena ovisnost standardne devijacije broja opaženih svijetlih točkica o površini A. Ti su rezultati naposljetku uspoređeni s računalnom simulacijom nasumične raspodjele točkica na istoj površini kao na slici 7.51 (e), pokazujući pri tom dobro slaganje (s maksimalnom pogreškom između eksperimentalne i računalno simulirane krivulje manjom od 5 %) [148]. Nadalje, kao i u slučaju nanočestica NiCoB dodanih u  $\text{MgB}_2$ , i nanočestice Ni unutar istraživanog uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , također su obećavajuće za poboljšavanje elektromagnetskih svojstava  $\text{MgB}_2$ , odnosno mogle bi poslužiti kao centri zapinjanja magnetskih vrtloga (jer su izračunane prosječne udaljenosti između prvih šest najbližih nanočestica,  $d_i$  ( $i = 1 - 6$ ), koje iznose od 39 nm do 72 nm, također manje od dubine prodiranja na niskim temperaturama u  $\text{MgB}_2$  [147]).

### 7.4.3. TEM i SAED

TEM slika svijetlog polja (BF) za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, prikazana je na slici 7.53 (a). Slikom dominira veća čestica; razlučene su njene mrežne ravnine čiji je međumrežni razmak označen dvjema paralelnim linijama u crnom uokvirenom dijelu na donjem desnom dijelu te slike. Valja istaknuti da je pri snimanju slike BF obuhvaćen samo jedan dio te čestice, tako da nije bilo moguće procijeniti njenu veličinu.



Slika 7.53. Slika svijetlog polja (BF) za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas. % (a), s pripadnom slikom elektronske difrakcije, SAED (c). Na slici SAED, uz jače maksimume faze  $\text{MgB}_2$  oblika crnih točaka 2 i 7 (opažene još i u točkama 5, 9, 10, 14, 15 i 16) koje odgovaraju velikoj čestici  $\text{MgB}_2$  (čiji je jedan dio prikazan na slici BF (a)), karakteriziranoj međumrežnim razmacima  $d_{hkl}$  (dvije paralelne linije u uokvirenom dijelu uzorka, dolje desno), opažaju se i crne točke koje odgovaraju česticama faze  $\text{MgO}$  (točke 1, 4, 6 i 11). Uz te točke, na slici SAED (c) opažaju se i dva slabija difrakcijska prstena označena s 3 i 8 koji odgovaraju manjim kristalnim česticama Ni i Mg (tamnije i svjetlije kuglaste čestice na slici BF (a)). Na uvećanom donjem desnom dijelu slike (a), predočenom umetnutom slikom (b), opažaju se tamne kuglaste nanočestice u svjetlijoj košuljici (označene bijelim strelicama) koje bi prema SAED i EDS opažanjima te onima iz elementnoga mapiranja trebale predstavljati nanočestice Ni (u košuljici C).

Promotri li se pobliže ta slika BF, na njoj se uz spomenuto zrno opažaju i znatno manje tamnije (označene s A) i svjetlije kuglaste čestice (označene s B). Njihova je veličina, na temelju mjerenja pripadnih dimenzija oko 30-ak čestica (a to je nedovoljan broj za izradu kvalitetne raspodjele po veličini), svjetlijih Mg i tamnijih Ni, u oba slučaja procjenjena na 2

nm. Nadalje, na slici 7.53 (b) koja predstavlja uvećani dio krajnje lijevoga područja sa slike 7.53 (a), opažaju se tamnije kuglaste nanočestice oko kojih je formirana svjetlija košuljica (označeno bijelim strelicama), za koje se pretpostavlja da predstavljaju nanočestice Ni (odnosno magnetsku jezgru Ni) u košuljici C. Dimenzija krajnje lijeve tamne kuglaste nanočestice iznosi  $\approx 2.5$  nm dok je debljina košuljice  $\approx 1.8$  nm.

Na pripadnoj slici elektronske difrakcije, SAED (slika 7.53 (c)), opažaju se dva difrakcijska prstena slabijeg intenziteta od kojih je onaj s manjim promjerom, označen brojem 3, identificiran kao 111 Ni (izmjereni  $d_{111} = 2.033(1)$  Å u izvrsnom je slaganju s tabličnom vrijednosti  $d_{111} = 2.034$  Å, kao što je navedeno u tablici 7.21).

Tablica 7.21. Prikaz rezultata SAED za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, kojom su identificirani Ni i Mg prema difrakcijskim prstenovima označenim brojevima 3 i 8 (koji odgovaraju kristalnim nanočesticama Ni i Mg), na temelju izmjerenog međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$  koji je uspoređen s tabličnom vrijednosti (baza podataka ICDD-PDF). Na slici SAED pojavljuju se i kristalne faze oblika crnih točaka označenih brojevima koje odgovaraju velikim kristalnim česticama  $\text{MgB}_2$  (brojevi 2, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 15 i 16) i MgO (1, 4, 6 i 10), što je također predočeno u tablici. Preklapanje maksimuma  $\text{MgB}_2$  i MgO (označenih brojevima 2 i 4) koje se opaža na pripadnoj slici SAED (slika 7.53 (c)), u tablici je označeno tako što su pojedine vrijednosti  $d_{hkl}$  (mjerene i tablične) za obje faze prikazane plavom bojom. Isto je učinjeno i u slučaju  $\text{MgB}_2$  i Mg (označenih brojevima 7 i 8), samo što su njihove pripadne vrijednosti  $d$  prikazane crvenom bojom.

	FAZE														ELEMENTI	
	Opaženo u obliku crnih točaka označenih brojevima														Opaženo u obliku prstena označenih brojevima	
	MgO	MgB <sub>2</sub>	MgO	MgB <sub>2</sub>	MgO	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgO	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	Ni	Mg
	1	2	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15	16	3	8
Izmjereni $d_{hkl}$ [Å]	2.432	2.129	2.106	1.759	1.491	1.473	1.338	1.248	1.216	1.076	1.062	0.970	0.948	0.883	2.033	1.473
St. dev [Å]	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.001	0.002
(hkl)	(111)	(101)	(200)	(002)	(220)	(102)	(200)	(103)	(222)	(103)	(202)	(211)	(420)	(203)	(111)	(103)
$d_{hkl}$ prema bazi podataka ICDD - PDF	2.432	2.128	2.106	1.761	1.490	1.473	1.335	1.248	1.216	1.075	1.064	0.970	0.942	0.881	2.033	1.473
(hkl)	(111)	(101)	(200)	(002)	(220)	(102)	(200)	(103)	(222)	(103)	(202)	(211)	(420)	(203)	(111)	(103)

U tablici 7.21 je također vidljivo da je prsten 8 identificiran kao Mg (izmjereni:  $d_{103} = 1.473(2)$  Å u izvrsnom je slaganju s danom tabličnom vrijednosti:  $d_{103} = 1.473$  Å). Ti uski difrakcijski prstenovi koji se pojavljuju na slici SAED snimljenoj na dijelu uzorka prikazanog na slici BF (slika 7.53 (a)) odgovaraju kristalnim nanočesticama tih faza, dakle onima



označenima s A i B, što je u skladu s opažanjima izvedenim s pomoću EDS-a i elementnog mapiranja da te kuglaste nanočestice predstavljaju nanočestice Ni i Mg (7.3.2.2). Nadalje, oba difrakcijska prstena opažena na slici SAED odgovaraju opaženim rendgenskim difrakcijskim maksimumima (slika 7.45 (b), gornja, prikazana crvenom bojom): maksimumu Ni, 111, na kutnom položaju  $2\theta = 44.5^\circ$  i maksimumu Mg, 103, na kutnom položaju u  $2\theta = 63.1^\circ$ , što se također vidi iz tablica 7.21 i 7.22. Nanočestice Mg očekivano se opažaju kao svjetlije, jer Mg ima manji atomski broj u odnosu na Ni. Osim tih difrakcijskih prstenova, na slici SAED (slika 7.53 (c)) opažaju se i crne točke koje odgovaraju česticama znatno većih dimenzija. Pri tome najjači maksimumi oblika crnih točaka označeni s 2 odgovaraju čestici velikih dimenzija sa slike BF 7.53 (a), što je utvrđeno usporedbom mjerenoga međumrežnog razmaka ( $d_{101} = 2.129(2) \text{ \AA}$ ) u odnosu na tabličnu vrijednost iz baze podataka ICDD-PDF ( $d_{101} = 2.128 \text{ \AA}$ ), kao što je prikazano u tablici 7.21. Ti maksimumi oblika crnih točaka označeni brojem 2, koji su opaženi na slici SAED, odgovaraju difrakcijskom maksimumu  $\text{MgB}_2$ , 101, na kutnom položaju  $2\theta = 42.4^\circ$  na rendgenskoj difrakcijskoj slici (slika 7.45 (b), gornja, prikazana crvenom bojom), kao što je vidljivo usporedbom tablica 7.21 i 7.22. Vrlo jaki maksimum faze  $\text{MgB}_2$  oblika crne točke označene brojem 12, temeljem usporedbe izmjerene i tablične vrijednosti međumrežnih razmaka (izmjereni:  $d_{103} = 1.076(1) \text{ \AA}$  i tablični:  $d_{103} = 1.075 \text{ \AA}$ ), identificiran je kao  $\text{MgB}_2$ .

Tablica 7.22. Faze identificirane u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , mas. 10 %, temeljem opažanja karakterističnih difrakcijskih maksimuma  $hkl$  s pomoću baze podataka ICDD-PDF. Maksimumi  $hkl$  nekih faza se preklapaju uslijed bliskih kutnih položaja, što je u tablici označeno tako što su kutni položaji maksimuma  $hkl$  tih faza označeni istom bojom (npr. plavom bojom označeno je preklapanje maksimuma 101 faze  $\text{MgB}_2$  i maksimuma 200 faze  $\text{MgO}$ , koji ujedino predstavljaju i maksimume maksimalnog intenziteta što je označeno znakom \*).

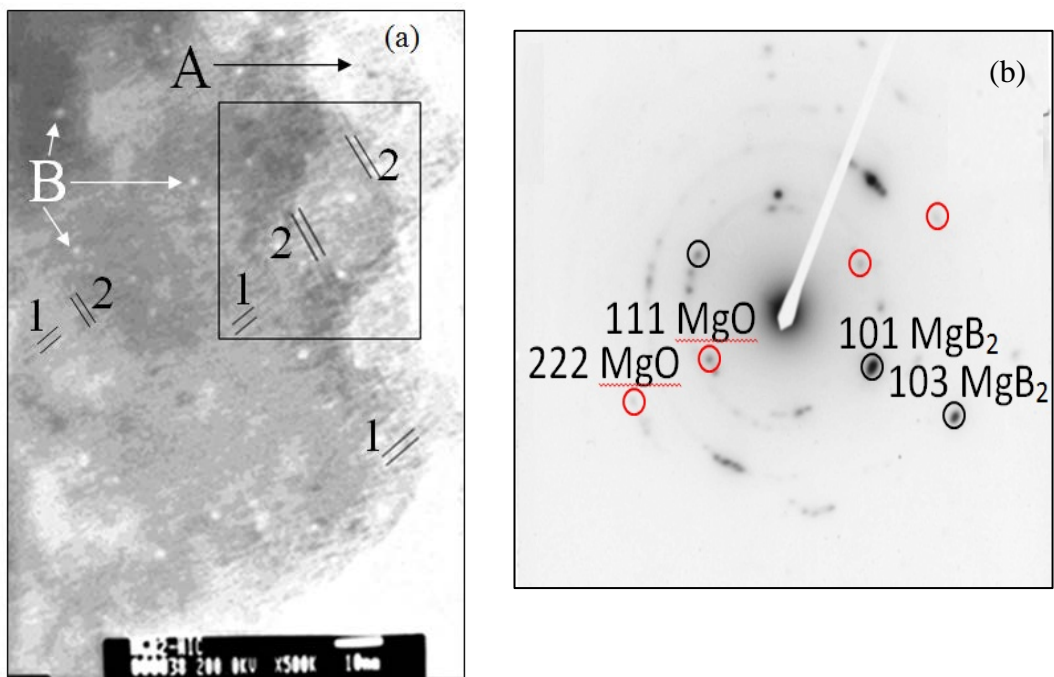
	FAZE						ELEMENTI		
	$\text{MgB}_2$				$\text{MgO}$		Mg	Ni	
<b><math>2\theta</math> kutni položaj (<math>^\circ</math>) pri kojem se opaža difrak.</b>	33.5	42.4	51.9	63.2	42.9	62.3	63.1	44.5	51.8
<b><math>hkl</math></b>	100	101*	002	102	200*	220	103	111*	200
<b>Broj kartice u bazi podataka ICDD-PDF</b>	01-074-0982				01-087-0653		00-035-0821	00-004-0850	

Položi li se na slici SAED (7.53 (c)) pravac (koji prolazi središnjom točkom slike) kroz crnu točku 2 (onu s jačim intenzitetom, na kojoj je označeno da je to faza  $\text{MgB}_2$ , 102) i točku 12

(tako da pravac obuhvaća i crne točke znatno slabijeg intenziteta koje su zrcalno simetrične točkama 2 i 12 (jer one pripadaju istim zamišljenim prstenovima na kojima se nalaze i točke 2 i 12), vidljivo je da su mrežne ravnine koje se naziru na slici BF (donji desni uokvireni dio slike 7.53 (a)) okomite na taj pravac što znači da formiraju jednu zonu MgB<sub>2</sub>. Kao što se opaža na slici SAED (slika 7.53 (c)) i tablici 7.20, fazi MgB<sub>2</sub> pripada i niz crnih točaka označenih brojevima 5, 7, 9, 10, 14, 15 i 16, koje odgovaraju velikim česticama te faze u drugim kristalnim orijentacijama  $[hkl]$ . Opaženi maksimumi oblika crnih točaka označeni brojevima 5 (002, MgB<sub>2</sub>) i 7 (102, MgB<sub>2</sub>), odgovaraju difrakcijskim maksimumima 002, MgB<sub>2</sub>, i 102, MgB<sub>2</sub>, na rendgenskoj difrakcijskoj slici (slika 7.45 (b), gornja, prikazana crvenom bojom) na kutnim položajima  $2\theta = 51.9^\circ$  i  $2\theta = 63.2^\circ$ , kao što je vidljivo u tablicama 7.21 i 7.22. Nadalje, uz fazu MgB<sub>2</sub> na slici SAED opaža se još i MgO: crne točke označene brojevima 1, 4, 6 i 11, koje pripadaju velikim česticama te faze, što je ponovno utvrđeno usporedbom mjerenih i tabličnih međumrežnih razmaka koji su predočeni u tablici 7.21. Na slici SAED opaženo je preklapanje točaka faza MgB<sub>2</sub> (101, točka označena brojem 2) i MgO (200, točka označena brojem 4), smještenih u neposrednoj blizini difrakcijskog prstena označenog brojem 3 koji odgovara nanočesticama Ni, što je u slučaju rendgenske difrakcije opaženo kao preklapanje difrakcijskih maksimuma 101 faze MgB<sub>2</sub> i 200 faze MgO pri kutnom položaju  $2\theta \approx 43^\circ$ , smještenih u neposrednoj blizini difrakcijskog maksimuma 111 faze Ni pri kutu  $2\theta \approx 44.5^\circ$  (slika 7.45 (b), gornja, prikazana crvenom bojom; tablica 7.22). Nadalje, na istoj slici SAED opaža se i preklapanje točaka označenih s brojem 7 (102), koje odgovaraju velikim česticama MgB<sub>2</sub>, te difrakcijskog prstena 8 (103) koji odgovara nanočesticama Mg, a koje se također nalaze vrlo blizu točkama koje odgovaraju fazi MgO (označenim s brojem 6), što je u slaganju s rendgenskom difrakcijom (slika 7.45 (b), gornja, prikazana crvenom bojom; tablica 7.21).

Promotri li se slika BF (slika 7.54 (a)) snimljena za malo pomaknut položaj u odnosu na prethodno opisan (sa slike 7.53 (a)), na njoj se unatoč slabijoj kvaliteti opaža velika čestica karakterizirana mrežnim ravninama, označenima brojem 1, čiji je međumrežni razmak prikazan parovima paralelnih linija. Ta čestica, prema slici SAED (slika 7.54 (b)), koja je gotovo identična onoj na slici 7.53 (c) (s razlikom da su pojedini maksimumi manjeg intenziteta), odgovara jačim maksimumima opaženima u obliku crnih točaka (označenih crnim kružnicama), koje pripadaju fazi MgB<sub>2</sub>. Uz tu fazu, na slici SAED (slika 7.54 (b)) opaža se i MgO (crne točke označene crvenim kružnicama), koji je karakteriziran mrežnim ravninama, označenima brojem 2 čiji je međumrežni razmak prikazan parovima paralelnih

linija (slika BF, 7.54 (a)). Unatoč slabijoj kvaliteti slike BF, na njoj se opažaju međumrežni razmaci dviju različitih kristalnih orijentacija (brojevi 1 i 2). Također, na slici SAED, 7.54 (b), opažaju se maksimumi u obliku crnih točaka, 101 i 103, koji pripadaju fazi  $\text{MgB}_2$  (označeni crnim kružnicama) te maksimumi 111 i 222 faze  $\text{MgO}$  (označeni crvenim kružnicama) koji odgovaraju velikim česticama tih faza. Provuče li se pravac kroz dvije crne točke koje su na slici SAED označene kao 101,  $\text{MgB}_2$ , i 103,  $\text{MgB}_2$ , vidljivo je da on obuhvaća i crne točke koje su zrcalno simetrične s obzirom na središte slike SAED, što znači da svi ti maksimumi čine jednu zonu  $\text{MgB}_2$ . Slično je opaženo za maksimume označene crvenim kružnicama koji čine jednu zonu  $\text{MgO}$ . Pravac kroz te maksimume okomit je na mrežne ravnine označene brojem 2 na slici BF (slika 7.54 (a)). Nadalje, usporede li se mrežne ravnine označene brojem 1 (koje se opažaju na slici BF, koja prikazuje odabrano područje uzorka na kojem je snimljena slika SAED) s pravcem provučenim kroz maksimume označene crnim kružnicama, opaža se da su oni međusobno okomiti što znači da maksimumi zaista odgovaraju fazi  $\text{MgB}_2$ .



Slika 7.54. Slika svijetlog polja (BF) za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiC}$ , 10 mas. % (a), snimljena na malo pomaknutom području u odnosu na ono prikazano na slici 7.53 (a), s pripadnom slikom SAED (b). Na slici SAED opažaju se jaki maksimumi oblika crnih točaka (označeno crnim kružnicama), identificirani kao  $\text{MgB}_2$ , koji odgovaraju velikoj čestici karakteriziranoj međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$ , označenim s dvije paralelne linije označene brojem 1. Osim njih opažaju se i jaki maksimumi koji odgovaraju  $\text{MgO}$  (crne točke označene crvenim kružnicama), karakterizirani međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  označenim brojem 2.

Za drukčije orijentirane mrežne ravnine označene brojem 2 na slici BF (slika 7.54 (a)) opaženo je da su okomite na pravac provučen kroz maksimume MgO označene crvenim kružnicama na slici SAED (slika 7.54 (b)), što znači da oni odgovaraju fazi MgO.

Također, osim spomenutih faza, na slici BF opažaju se i manje tamnije i svjetlije kuglaste čestice, označene s A i B, čije je postojanje potvrđeno opažanjem dvaju difrakcijskih prstenova označenih brojevima 3 i 8, koji pripadaju fazama Ni i Mg. Drugim rječima, opažene kuglaste nanočestice na slici BF (slika 7.54 (a)), čija je dimenzija (uslijed nedovoljnoga broja nanočestica potrebnog za izradu kvalitetne raspodjele po veličini) u oba slučaja procijenjena na  $\sim 2$  nm, odgovaraju nanočesticama Ni i Mg, što je u skladu s opažanjima izvedenim s pomoću EDS-a i elementnoga mapiranja da svjetlije čestice odgovaraju nanočesticama Mg dok one tamnije predstavljaju nanočestice Ni. To je u skladu i s činjenicom da Mg ima manji atomski broj u odnosu na Ni pa se te čestice TEM-om opažaju kao svjetlije.

## 8. Sinteza rezultata

---

### 8.1. Magnetske nanočestice

Rezultati mikrostrukturnog istraživanja početnih uzoraka s magnetskim nanočesticama NiCoB, upućuju na to da su metodom kemijske redukcije metalnih soli pripravljene amorfne nanočestice NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje [129]. Postojanje košuljice oko magnetske jezgre nanočestica NiCoB direktno je potvrđeno opažanjima transmisijske elektronske mikroskopije (TEM). Štoviše, elektronskom difrakcijom odabranoga dijela početnog uzorka, koji sadrži nanočestice u košuljici, potvrđeno je postojanje faze SiO<sub>2</sub>, što ide u prilog stvaranju košuljice SiO<sub>2</sub> oko nanočestica. Dodatno opažanje usklađenih prostornih raspodjela za Si i O, izvedeno temeljem elementnoga mapiranja s pomoću FE-SEM/EDS analize (odjeljak 7.1.1.1.) također potvrđuje taj rezultat. Nasuprot tome, rendgenskom difrakcijom nije opažena prisutnost SiO<sub>2</sub> u tom uzorku, što se objašnjava njegovim vrlo malim udjelom (kvantitativnom EDS analizom opaženo je svega nekoliko at. % Si), što je pak usko povezano uz dodavanje vrlo male koncentracije TEOS-a (spoja za dobivanje silicijeva dioksida) na početku kemijske sinteze nanočestica.

Elementne mape za Ni (slika 7.12 (b)), Co (slika 7.12 (c)) i B (slika 7.12 (d)), ukazuju na formiranje slitine NiCoB, na što upućuje njihova gotovo jednaka prostorna raspodjela duž promatranog uzorka. Unatoč tome, prisutnost te slitine nije opažena rendgenskom difrakcijom, što i ne čudi jer je u oba slučaja početnih uzoraka utvrđena njihova amorfnost (slika 7.1). U prilog stvaranju trostruke slitine NiCoB idu i rezultati kvantitativne EDS analize, temeljem koje je utvrđeno da prosječni omjer Ni:Co odgovara očekivanoj vrijednosti 1:1. Uzme li se u obzir da manji dio B, od opaženoga suviška B prisutnog u uzorcima, također sudjeluje u stvaranju slitine NiCoB, kao što na to ukazuju rezultati elementnoga mapiranja, može se govoriti o prisutnosti te slitine u istraživanim uzorcima. Veći opaženi udjel B, u odnosu na one opažene za Ni i Co, tumači se suviškom redukcijskoga sredstva KBH<sub>4</sub>, dodanog u postupku sinteze kako bi se osigurala što bolja iskoristivost bora. Budući da je elementnim mapiranjem opažena vrlo slična prostorna raspodjela suviška B i O, u uzorku je kao posljedica oksidacije također formirana i neka vrsta borovog oksida.

Transmisijskom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da prosječna veličina kuglastih nanočestica NiCoB bez košuljice iznosi  $\bar{d} = (3.1 \pm 0.5)$  nm, dok je u slučaju cjelovitih

kuglastih nanočestica u košuljici SiO<sub>2</sub>, dobivena očekivano veća prosječna veličina:  $\bar{d} = (7.2 \pm 0.4)$  nm, pri čemu prosječna veličina magnetske jezgre NiCoB iznosi  $\bar{d} = (2.0 \pm 0.1)$  nm, dok preostalih  $\bar{d} = (5.2 \pm 0.4)$  nm predstavlja prosječnu debljinu košuljice SiO<sub>2</sub>. Ti su rezultati u skladu s onima koji slijede iz magnetskih mjerenja, a prema kojima je veličina nanočestica NiCoB bez košuljice (odnosno same magnetske jezgre) veća od magnetske jezgre nanočestica u košuljici SiO<sub>2</sub> [134]. Osim karakterističnoga kuglastog oblika nanočestica, u oba istraživana početna uzorka s nanočesticama u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, transmisijskom elektronskom mikroskopijom opaženo je i stvaranje nakupina sastavljenih od tih manjih kuglastih čestica. Prosječne dimenzije tih čestica nešto su veće u slučaju kuglastih nakupina koje tvore male kuglaste nanočestice NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>,  $\bar{d} = (16.7 \pm 0.4)$  nm, u odnosu na one sastavljene od malih kuglastih nanočestica NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> ( $\bar{d} = (18.4 \pm 0.5)$  nm). Rezultat je u skladu s onim izvedenim temeljem FE-SEM-a, ima li se na umu činjenica da tako izmjerene veličine ustvari odgovaraju kuglastim nakupinama tih nanočestica (a ne kuglastim česticama koje ih sačinjavaju), kao što je to naknadno utvrđeno TEM-om (tablica 8.1).

Tablica 8.1. Prosječna veličina kuglastih čestica mjerena s pomoću TEM-a i FE-SEM-a za početne uzorke s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje. Njihovom je usporedbom utvrđeno da veličine mjerene FE-SEM-om ustvari predstavljaju nakupine manjih kuglastih čestica, kao što je to naknadno opaženo TEM-om zbog većega razlučivanja.

UZORCI	PROSJEČNA VELIČINA (nm)		
	TEM		FE-SEM
	KUGLASTE ČESTICE (magnetska jezgra)	NAKUPINE KOJE ČINE MANJE KUGLASTE ČESTICE	KUGLASTE ČESTICE
NiCoB	$(3.1 \pm 0.5)$	$(16.7 \pm 0.4)$	$(17 \pm 3)$
NiCoB / SiO <sub>2</sub>	$(2.0 \pm 0.1)$	$(18.4 \pm 0.5)$	$(19 \pm 4)$

Da bi se utvrdila termička stabilnost početnih uzorka s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, prije same sinteze uzoraka MgB<sub>2</sub> dopiranih spomenutim nanočesticama, početni su uzorci termički popušteni pri temperaturi 650 °C u atmosferi Ar. Rendgenskom difrakcijom termički popuštenih uzoraka, uzoraka *tp*, s nanočesticama NiCoB bez košuljice i u košuljici SiO<sub>2</sub>, opaženo je formiranje različitih kristalnih faza (slika 7.2; donja, prikazana crnom bojom i gornja, prikazana crvenom bojom), čiji su udjeli kao i veličine pripadnih sastavnih koherentnih domena (kristalita) određeni metodom Rietvelda (tablice 7.1 i 7.2). Kristalne faze, formirane u uzorcima *tp*, rezultat su mikrostrukturnih promjena nastalih uslijed

termičkoga popuštanja amorfnih početnih uzorka s nanočesticama. Kvantitativna EDS analiza različitih dijelova uzoraka *tp* također upućuje na formiranje različitih faza, koje se između ostaloga očituju raznolikim morfologijama opaženih FE-SEM-om. Temeljem Rietveldove analize, utvrđeno je da glavnu fazu u oba istraživana uzorka *tp* čini  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , koja se na pripadnim FE-SEM slikama očituje kao najzastupljenija morfologija u obliku pločastih nakupina prosječnih dimenzija  $\sim 50$  nm (za uzorak *tp* s nanočesticama u košuljici  $\text{SiO}_2$ ) i  $\sim 70$  nm (za uzorak *tp* s nanočesticama bez košuljice  $\text{SiO}_2$ ), na što između ostaloga upućuju i rezultati kvantitativne EDS analize tih morfologija. U obje vrste istraživanih uzoraka *tp* (s nanočesticama u košuljici i bez nje), opažene su i znatno manje kuglaste nanočestice s prosječnim dimenzijama  $\sim 25$  nm i  $17$  nm (prva, nešto većih dimenzija, izmjerena je za uzorak *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice  $\text{SiO}_2$ , dok druga odgovara dimenzijama spomenutih nanočestica u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB u košuljici  $\text{SiO}_2$ ). Unatoč činjenici što su kuglaste nanočestice druge po zastupljenosti u obje vrste uzorka *tp*, njihov je kemijski sastav bilo otežano odrediti, jer su uvijek bile smještene vrlo blizu većih nakupina (pločastih ili glatkih kuglastih tvorevina), ili čak iznad njih (kao na slici 7.10 (b)), tako da je glavni odziv u EDS spektru dolazio od znatno većih nakupina. Glatke kuglaste nakupine znatno većih dimenzija ( $\sim 150$  nm) opažene su samo u slučaju uzorka *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice  $\text{SiO}_2$  na jednom manjem dijelu uzorka. Naime, temeljem točkastog EDS spektra tih morfologija u obliku kuglastih nakupina, utvrđeno je da su one većinom sastavljene od Co i Ni, s atomskim udjelom elemenata u omjeru vrlo bliskom 1:1. To opažanje, zajedno s utvrđenim lokalnim odstupanjem udjela Co i Ni na tim specifičnim morfologijama ( $\sim 30$  at. %, što je oko 7 puta veći udjel u odnosu one opažene za iste elemente na ostalim istraživanim područjima uzorka), lokaliziranim na određenom dijelu uzorka, upućuje na to da je to slitina CoNi. Takva je tvrdnja u skladu s rendgenskom difrakcijom i analizom metodom Rietvelde, koje također upućuju na prisutnost faze CoNi u uzorku *tp* s nanočesticama NiCoB bez košuljice  $\text{SiO}_2$ . Formiranje faze CoNi u skladu je s ranijim SAED opažanjem za početni uzorak s nanočesticama NiCoB u košuljici  $\text{SiO}_2$  (konkretno, u slučaju elektronske difrakcije s duljim izlaganjem uzorka visokoenergijskom snopu elektrona ima učinak termičkoga popuštanja te posljedično stvaranja nove faze CoNi).

Iako je sastav manjih kuglastih čestica, koje se opažaju u oba uzorka *tp*, bilo otežano odrediti, elementno mapiranje, kao i u slučaju početnih uzoraka s nanočesticama NiCoB u košuljici  $\text{SiO}_2$  i bez nje, ukazuje na to da su to najvjerojatnije nanočestice NiCoB. Tome u prilog ide i podatak da je prosječan omjer udjela Ni i Co, unatoč nekim lokalnim odstupanjima (kao u

slučaju većih kuglastih nakupina CoNi, prisutnih u uzorku s nanočesticama NiCoB bez košuljice SiO<sub>2</sub>), sukladno očekivanjima, jednak 1. Uzevši u obzir da veći dio opaženog udjela B odgovara formiranim boratima u obliku pločastih nakupina, kao što je utvrđeno EDS analizom, i da preostali manji dio at. udjela B sudjeluje u stvaranju slitine NiCoB prema opažanjima elementnoga mapiranja, može se govoriti o prisutnosti te faze u istraživanim uzorcima. Iako bi se, temeljem prosječnog omjera udjela elemenata Co:Ni jednakoga 1 koji odgovara različitim dijelovima istraživanih uzoraka *tp* s manjim kuglastim nanočesticama, moglo pretpostaviti da spomenute nanočestice mogu predstavljati i nanočestice Ni i nanočestice Co (jer je, kao što je istaknuto u slučaju formiranja slitine CoNi, ista karakterizirana znatno drukčijom morfologijom i dimenzijama, što je u slaganju i s navodima iz literature [82]), ta je mogućnost isključena, jer je Co na sobnoj temperaturi (ili na temperaturi ispod 417 °C [149]) karakteriziran kristalnom strukturom hcp s očekivanim karakterističnim difrakcijskim maksimumom na  $2\theta = 47.6^\circ$  (JCPDS 00-005-0727), te bi, s obzirom na zastupljenost prema FE-SEM analizi uzorka, trebao biti vidljiv i na rendgenskoj difrakcijskoj slici. To naročito vrijedi s obzirom na to da je vrlo malo vjerojatno da bi pri temperaturi 650 °C ijedna prisutna faza ili element ostali amorfni, čemu u prilog ide i rendgenska difrakcijska slika obaju uzorka *tp*, koji su u potpunosti kristalni. Osim toga, nanočestice Co imaju drukčiju morfologiju oblika štapića, kao što se navodi u literaturi [82]. Unatoč opažanjima elementnoga mapiranja, koji upućuju na to da manje kuglaste nanočestice predstavljaju nanočestice NiCoB, prisutnost te slitine nije opažena rendgenskom difrakcijom, jer je najvjerojatnije to slitina s vrlo malom veličinom kristalita, ispod nekoliko nanometara (skoro ispod granice opažanja rendgenskom difrakcijom).

## 8.2. Nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub>

Rendgenskom difrakcijom nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>, osim glavne faze MgB<sub>2</sub> (s udjelom od 86.3% prema Rietveldovoj analizi), opažen je i MgO (12.5 %) te manji udjel Mg (1.2%). Prisutnost Mg navodi na zaključak da sav magnezij nije reagirao do kraja tijekom sinteze MgB<sub>2</sub>. U literaturi se to objašnjava sporom difuzijom atoma u reakciji čvrsto-čvrsto (s-s) pri temperaturi od 650 °C [140]. Metodom Scherrerera i WA, utvrđeno je da se veličina kristalita MgB<sub>2</sub> razlikuje ovisno o smjeru u kristalu [*h k l*], iz čega slijedi da kristaliti nemaju kuglasti



oblik. Nadalje, veličina kristalita određena metodom WA očekivano je različita u odnosu na onu određenu metodom Scherrera, kao što je objašnjeno u odjeljku 7.2 [142]. Veličina kristalita određena s pomoću tri metode prikazana je u tablici 8.2. Iz tablice je vidljivo da je veličina kristalita određena metodom Rietvelda, kojom se kao i u slučaju metode Scherrera dobiva volumno usrednjena veličina kristalita, ali bez informacija o pojedinim veličinama duž određenih kristalnih smjerova, usporediva s prosječnom vrijednosti kristalita MgB<sub>2</sub> iz Scherrera (36 nm), izračunanom temeljem dviju navedenih veličina kristalita koje odgovaraju različitim smjerovima  $[hkl]$ .

Tablica 8.2. Efektivna veličina kristalita MgB<sub>2</sub> određena metodama Scherrera, WA i Rietvelda za nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub>.

	Metode				
	Scherrer		WA		Rietveld
	[100]	[002]	[100]	[002]	neovisno o $[hkl]$
<b>Efektivna veličina kristalita MgB<sub>2</sub> (nm)</b>	44(2)	28(1)	34.1(1)	23.7(4)	36.0 (7)

Rietveldovom metodom su određeni i bridovi jedinične ćelije nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>:  $a = 3.0871(3) \text{ \AA}$  i  $c = 3.5259(3) \text{ \AA}$ , koji su u vrlo dobrom slaganju s vrijednostima navedenim u literaturi ( $a = 3.087 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.524 \text{ \AA}$ ) [50].

Prema FE-SEM i EDS opažanjima, u istraživanom uzorku faza MgB<sub>2</sub> morfološki odgovara heksagonima veličine  $(230 \pm 60) \text{ nm}$ , dok je sekundarna faza, odnosno, druga po zastupljenosti u uzorku, prisutna u obliku prizmolikih tvorevina MgO, koje se opažaju kao svjetlije. Tome u prilog jesu i rezultati elementnoga mapiranja. Nadalje, usporedi li se veličina čestica MgB<sub>2</sub> određena FE-SEM-om s onom određenom s pomoću metode Scherrera i WA (tablica 8.2), slijedi da su heksagoni MgB<sub>2</sub> opaženi FE-SEM-om ustvari nakupine kristalita. Sastav treće morfologije prisutne u uzorku, tj. kuglastih nanočestica dimenzija  $(44 \pm 1) \text{ nm}$ , nije bilo moguće odrediti EDS-om, jer su one uvijek bile smještene u blizini znatno većih heksagona MgB<sub>2</sub> i prizmi MgO. No, prema rezultatima Rietveldove kvantitativne analize i opažanjima FE-SEM-om, slijedi da kuglaste nanočestice (odnosno one koje se u istraživanom uzorku pojavljuju s najmanjom zastupljenosti) odgovaraju nanočesticama Mg. To je u skladu i s opažanjem izvedenim uz pomoć elementnoga mapiranja, na osnovi kojeg je utvrđeno da dio uzorka koji obiluje kuglastim nanočesticama, odgovara dijelu mape Mg s povećanom koncentracijom tog elementa (dok je istodobno na tom dijelu opažena gotovo nezamjetna

koncentracija B i O). Rietveldovom metodom utvrđeno je da veličina kristalita Mg iznosi 7 nm. Usporedi li se ta veličina kristalita s onom za kuglaste nanočestice koja je izmjerena s pomoću FE-SEM-a, očito je da se pretražnim elektronskim mikroskopom ustvari opažaju nakupine Mg. Također, Rietveldovom metodom utvrđena je i veličina kristalita MgO, koja iznosi 9 nm. Usporedi li se ta veličina s onom procijenjenom iz FE-SEM mjerenja (~ 150 nm), slijedi da su, kao i u slučaju MgB<sub>2</sub> te Mg, i to nakupine kristalita. Opažene faze MgO i Mg nalaze se na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, kao što se to navodi u literaturi [141].

### 8.3. Uzorci MgB<sub>2</sub> dopirani magnetskim nanočesticama

Rendgenskom difrakcijom istraživanih uzoraka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.% i MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), utvrđeno je da, kao i u slučaju nedopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>, većinski sastav obaju uzoraka čine MgB<sub>2</sub> i MgO, uz manji udjel Mg. U slučaju uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, opažen je i manji udjel CoNi (0.2 %, prema rezultatima Rietveldove i EDS kvantitativne fazne analize (7.3), čija je prisutnost potvrđena elektronskom i rendgenskom difrakcijom. Prisutnost nove kristalne faze, CoNi, tumači se kao rezultat mikrostrukturnih promjena koje su unutar istraživanog uzorka nastupile uslijed termičkoga postupka na temperaturi 650° C (odnosno temperaturi sinteze uzorka). U uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas. %, uz navedene MgB<sub>2</sub>, MgO i Mg, opažen je i manji udjel Ni (0.2 %), kao rezultat dopiranja uzorka nanočesticama Ni u ugljikovoj košuljici (Ni/C). U uzorku MgB<sub>2</sub> koji je dopiran s manjim udjelom nanočestica Ni/C (MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.%), rendgenskom difrakcijom nije opažen Ni, što se objašnjava vrlo malim udjelom dopiranja.

Temeljem FE-SEM slika uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, utvrđeno je da su MgO, Mg te CoNi smješteni na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, što je u skladu s opažanjima navedenim u literaturi [141]. Isto se opaža i u uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.% (za MgO, Mg i Ni) te uzorku MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% (za MgO i Mg). Prisutnost MgO u trima dopiranim uzorcima rezultat je oksidacije, kao što je već objašnjeno. Manji udjel Mg koji nije reagirao do kraja, u svim istraživanim dopiranim uzorcima tumači se sporom difuzijom atoma pri temperaturi 650 °C (odnosno temperaturi sintetiziranja uzoraka).

Kvantitativni udjeli pojedinih faza i elemenata, opaženi u svim dopiranim uzorcima koji su istraživani u okviru ove disertacije, kao i pripadna veličina kristalita MgB<sub>2</sub> u pojedinim uzorcima, prikazani su u tablici 8.3. U tablici su navedeni i podatci dobiveni za nedopirani

uzorak  $MgB_2$ , kako bi se stekao uvid u eventualne promjene veličine kristalita pojedinih faza i elemenata uslijed dopiranja magnetskim nanočesticama različitoga kemijskog sastava te različite koncentracije u uzorcima  $MgB_2+Ni/C$  (2.5 mas.% i 10 mas.%).

Tablica 8.3. Efektivna veličina kristalita  $MgB_2$  za različite kristalne smjerove  $[hkl]$ , određene metodom Scherrera za nedopirani uzorak  $MgB_2$  i dopirane uzorke  $MgB_2+NiCoB$ , 2.67 mas.% i  $MgB_2+Ni/C$ , 2.5 mas.% i 10 mas.%. U tablici je predočen i rezultat kvantitativne analize uzoraka temeljem Rietveldove analize.

Uzorak	Veličina kristalita $MgB_2$ u smjeru [100] (nm)	Veličina kristalita $MgB_2$ u smjeru [002] (nm)	Udjel faza			
			$MgB_2$	MgO	Mg	ostalo
$MgB_2$ , 650 °C	44(2)	28(1)	86.3%	12.5%	1.2%	
$MgB_2+NiCoB$ , 2.67 mas.%, 650 °C	34(1)	22(1)	82.44 %	16.3%	1.02%	0.24% CoNi
$MgB_2+Ni/C$ , 2.5 mas. %, 650 °C	33(1)	25(2)	87.6%	8.4%	4.0%	
$MgB_2+Ni/C$ , 10 mas. %, 650 °C	32(2)	25(1)	71.5%	23.3%	5.0%	0.2% Ni

U tablici 8.3 se opaža da je veličina kristalita  $MgB_2$  u svim dopiranim uzorcima manja u odnosu na nedopirani uzorak  $MgB_2$ , što je u skladu s FE-SEM opažanjem da su opaženi MgO, Mg te CoNi u uzorku  $MgB_2+NiCoB$ , 2.67 mas.%, odnosno Ni u uzorku  $MgB_2+Ni/C$ , smješteni na granicama zrna  $MgB_2$  (čime je rast zrna, a time i kristalita ograničen). Veličina kristalita  $MgB_2$  u dopiranim uzorcima u smjeru [100] osjetno je manja u odnosu na veličinu kristalita u nedopiranom uzorku  $MgB_2$ . To, zajedno s opažanjem za veličinu kristalita  $MgB_2$  u smjeru [002], koja se tek neznatno smanjuje u odnosu na nedopirani uzorak  $MgB_2$ , daje vrlo korisnu informaciju o tome kako se mijenja oblik kristalita  $MgB_2$  u istraživanim dopiranim uzorcima.

Rezultati svih indirektnih metoda mjerenja veličine kristalita  $MgB_2$  iz rendgenskih difrakcijskih maksimuma  $hkl$  istraživanih uzoraka (temeljem metoda WA i Rietvelde te metode Scherrera, a ti su rezultati predočeni u tablici 8.3) i direktne metode mjerenja veličine heksagona  $MgB_2$  s pomoću FE-SEM-a, prikazani su u tablici 8.4. Iz nje je vidljivo da je veličina kristalita  $MgB_2$  u svim dopiranim uzorcima manja u odnosu na onu u nedopiranom uzorku  $MgB_2$ , neovisno o metodi mjerenja. Nadalje, u slučaju uzoraka  $MgB_2+Ni/C$ , 2.5 mas.% i 10 mas.%, također se opaža i manja veličina nakupina kristalita  $MgB_2$  (FE-SEM) u

odnosu na onu u nedopiranom uzorku MgB<sub>2</sub>. Smanjenje zrna MgB<sub>2</sub> u skladu je s opažanjem da su MgO, Mg i Ni smješteni na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, što ograničava njihov rast. Usporedi li se prosječna veličina zrna MgB<sub>2</sub> u dopiranim uzorcima MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 10 mas.%, određena FE-SEM-om vidi se da je veličina manja u uzorku s većom koncentracijom dopiranja, što se tumači znatno većim udjelom MgO (tablica 8.3) na granicama zrna, čime je rast zrna dodatno ograničen. Iz tablice je također vidljivo da se veličina kristalita MgB<sub>2</sub> u dopiranim uzorcima MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i 10 mas.%, ne mijenja s promjenom koncentracije dopiranja. Dakle smještanjem precipitata na granicama zrna MgB<sub>2</sub> smanjuje se samo slobodan prostor između kristalita koji čine ta zrna.

Tablica 8.4. Efektivne veličine kristalita MgB<sub>2</sub> određene indirektnim metodama Scherrea, WA i Rietvelda, pomoću kojih su te veličine računane iz pripadnih difrakcijskih maksimuma *hkl* te faze za sve dopirane uzorke MgB<sub>2</sub>+NiCoB (2.67 mas.%) i MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), kao i za nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub>. U tablici je također priložena i veličina nakupina kristalita MgB<sub>2</sub>, direktno mjerena s pripadnih FE-SEM slika pojedinih uzoraka.

UZORCI	Efektivna veličina kristalita MgB <sub>2</sub> određena indirektnim metodama Scherrea, WA i Rietvelda, pomoću kojih su te veličine računane iz pripadnih difrakcijskih maksimuma <i>hkl</i> te faze za sve dopirane uzorke MgB <sub>2</sub> +NiCoB (2.67 mas.%) i MgB <sub>2</sub> +Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), kao i za nedopirani uzorak MgB <sub>2</sub> . U tablici je također priložena i veličina nakupina kristalita MgB <sub>2</sub> , direktno mjerena s pripadnih FE-SEM slika pojedinih uzoraka.					
	INDIREKTNE METODE					DIREKTNA METODA
	Scherrer		WA		Rietveld	FE-SEM
	[100]	[002]	[100]	[002]	neovisno o <i>[hkl]</i>	neovisno o <i>[hkl]</i>
MgB <sub>2</sub>	44(2)	28(1)	34.1(1)	23.7(4)	36.0 (7)	230 (60)
MgB <sub>2</sub> +NiCoB, 2.67 mas.%	34(1)	22 (1)	25.2(3)	17.3(2)	26.6(7)	290 (20)
MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 2.5 mas.%	33(1)	25(2)	23.6(3)	17.3(3)	28.6(4)	220 (60)
MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 10 mas.%	32(2)	25(1)	23.1(4)	17.5(2)	28.5(6)	180(20)

U dopiranom uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, FE-SEM-om je opažena veličina zrna MgB<sub>2</sub> koja je usporediva s onom izmjenom u nedopiranom uzorku MgB<sub>2</sub> (uzevši u obzir pogrešku pri mjerenju), unatoč opaženom smanjenju veličine sastavnih kristalita MgB<sub>2</sub> u tom uzorku. To znači da je u dopiranom uzorku prostor između kristalita unutar zrna MgB<sub>2</sub> nešto veći u odnosu na onaj unutar zrna nedopiranog uzorka. Moguće objašnjenje jest da se jedan dio precipitata MgO, Mg i CoNi smjestio unutar zrna MgB<sub>2</sub> (odnosno između kristalita koji čine zrno MgB<sub>2</sub>), ograničavajući pri tome njihov rast. No jednako je tako, to smještanje precipitata između kristalita zrna MgB<sub>2</sub> moglo utjecati i na povećavanje prostora između kristalita.

Nadalje, osim utjecaja dopiranja na veličinu zrna MgB<sub>2</sub> te veličinu kristalita tih zrna, metodom Rietvelda istraživao je i utjecaj dopiranja magnetskim nanočesticama NiCoB i Ni/C

na bridove jedinične ćelije *a* i *c* magnezijeva diborida, ne bi li se utvrdilo je li došlo i do ugradnje Ni i/ili Co umjesto Mg u kristalnu strukturu MgB<sub>2</sub> pri dopiranju nanočesticama NiCoB, odnosno ugradnje Ni umjesto Mg te možda i do ugradnje C umjesto B u uzorcima MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i 10 mas.%. Temeljem rezultata prikazanih u tablici 8.5, u kojoj se ne opažaju značajnije promjene bridova *a* i *c* dopiranih uzoraka u odnosu na nedopiran uzorak MgB<sub>2</sub>, zaključuje se da nije došlo do ugradnje atoma kemijskih elemenata u kristalnu strukturu MgB<sub>2</sub>, već su opaženi precipitati koji se stvaraju pri sintezi istraživanih uzoraka (MgO, Mg, Ni ....) smješteni na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, kao što je već istaknuto. To je opažanje u skladu s očekivanjima, jer su svi uzorci sintetizirani pri relativno niskoj temperaturi od 650 °C, pri kojoj je ugradnja u kristalnu strukturu MgB<sub>2</sub> vrlo malo vjerojatna.

Tablica 8.5. Bridovi jedinične ćelije MgB<sub>2</sub> određeni metodom Rietvela za nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub> te dopirane uzorke MgB<sub>2</sub>+NiCoB (2.67 mas.%) i MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%).

Uzorak	Bridovi j.ć. MgB <sub>2</sub> (Å)	
	<i>a</i>	<i>c</i>
MgB <sub>2</sub>	3.0871(3)	3.5259(3)
MgB <sub>2</sub> +NiCoB, 2.67 mas.%	3.0857(2)	3.5219(3)
MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 2.5 mas.%	3.083(6)	3.523(1)
MgB <sub>2</sub> +Ni/C, 10 mas.%	3.085(7)	3.524(1)

Prisutnost različitih faza i elemenata u istraživanim dopiranim uzorcima MgB<sub>2</sub>+NiCoB (2.67 mas.%) i MgB<sub>2</sub>+Ni/C (2.5 mas.% i 10 mas.%), opaženih temeljem rendgenske difrakcije (slika 7.31 i slike 7.45 (a) i (b) gornja, prikazana crvenom bojom), također se očituje i u opažanjima FE-SEM-om i TEM-om, kao prisutnost različitih morfologija. Kao i u nedopiranom uzorku MgB<sub>2</sub>, u svim istraživanim dopiranim uzorcima, FE-SEM-om se opažaju karakteristične morfologije oblika heksagona i svjetlijih prizmi, koje prema rezultatima EDS analize i elementnoga mapiranja odgovaraju redom fazama MgB<sub>2</sub> i MgO. Prosječna veličina heksagona MgB<sub>2</sub> mjerena iz FE-SEM slika istraživanih uzoraka prikazana je u tablici 8.4.

Nadalje, transmisijskom elektronskom mikroskopijom, temeljem istraživanja dopiranih uzoraka MgB<sub>2</sub>, MgB<sub>2</sub>+NiCoB (2.67 mas.%) i MgB<sub>2</sub>+Ni/C (10 mas.%), uključujući različite načine rada (slika svijetlog polja, slika BF; elektronska difrakcija odabranoga područja,

SAED), potvrđena je prisutnost svih faza i elemenata koji su identificirani metodama navedenim u prethodnim odlomcima. Uz očekivane  $\text{MgB}_2$  i  $\text{MgO}$ , utvrđena je i prisutnost približno kuglastih nanočestica  $\text{Mg}$ , koje se kao i u slučaju FE-SEM analize opažaju kao svjetlije u odnosu na tamnije kuglaste nanočestice  $\text{CoNi}$  (u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%) i  $\text{Ni}$  (u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%), jer su iste karakterizirane većim atomskim brojem  $Z$  ( $Z(\text{Ni}), Z(\text{Co}) > Z(\text{Mg})$ ), uslijed čega se tijekom snimanja TEM-om postiže veći kontrast. Prisutnost  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{CoNi}$  u istraživanim uzorcima potvrđena je i elektronskom difrakcijom odabranih područja uzoraka (tablice 7.16 i 7.21). Na pripadnoj slici svijetlog polja uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.% (slika 7.53 (a)), oko nanočestica  $\text{Ni}$  opaža se svjetlija košuljica (koja najvjerojatnije odgovara ugljikovoj košuljici). Transmisijskom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da opaženi  $\text{CoNi}$  (u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%) i  $\text{Ni}$  (u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%), koji su FE-SEM-om okarakterizirani kao kuglaste nanočestice dimenzija  $\sim 20$  nm, ustvari predstavljaju nakupine koje se sastoje od još manjih kuglastih čestica:  $d_{\text{CoNi}} = (6.1 \pm 0.1)$  nm i  $d_{\text{Ni}} \sim 2$  nm (procijenjeno temeljem mjerenja veličine 30-ak nanočestica  $\text{Ni}$ ; uz debljinu košuljice oko nanočestica  $\sim 1.8$  nm). To je opaženo i za gotovo kuglaste čestice  $\text{Mg}$ , za obje vrste istraživanih uzorka, s razlikom da su nanočestice  $\text{Mg}$  manje u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.% ( $d_{\text{MgB}_2+\text{Ni/C}}(\text{Mg}) \sim 2$  nm;  $d_{\text{MgB}_2+\text{NiCoB}}(\text{Mg}) = (7.6 \pm 0.2)$  nm). Veličina nakupina  $\text{Mg}$ , koja je temeljem FE-SEM-a izmjerena u uzorcima  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, i  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas.%, prikazana je u tablici 8.6. U tablici je također predočena veličina nanočestica  $\text{Mg}$ , dobivena FE-SEM-om, za sve ostale uzorke koji su istraživani u okviru ove disertacije.

Tablica 8.6. Veličina gotovo kuglastih čestica  $\text{Mg}$  izmjerena s pripadnih FE-SEM slika nedopiranog uzorka  $\text{MgB}_2$  i dopiranih uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% i  $\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas.% i 10 mas.%. Veličina čestica  $\text{Mg}$  u dopiranim uzorcima  $\text{MgB}_2$  procijenjena je temeljem premjeravanja 30-ak čestica.

Uzorak	Veličina kuglastih čestica $\text{Mg}$ izmjerena iz pripadnih FE-SEM slika uzoraka (nm)
$\text{MgB}_2$	44 (1)
$\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%	38 (1)
$\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 2.5 mas. %	60 (3)
$\text{MgB}_2+\text{Ni/C}$ , 10 mas. %	25 (1)

Usporedi li se veličina gotovo kuglastih čestica Mg u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.% (~ 25 nm), s onom prosječnog iznosa ( $44 \pm 1$ ) nm za kuglaste čestice Mg u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$  (izračunanom temeljem promjeravanja s pripadne FE-SEM slike 7.24 (a)), vidi se da je njihova veličina manja u slučaju dopiranog uzorka (tablica 8.6). To je opaženo i za kuglaste nanočestice Mg u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, koje također imaju manju prosječnu veličinu u odnosu na one u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$ . U tablici se također može vidjeti da prosječna veličina kuglastih čestica Mg dopiranog uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%, pokazuje suprotan trend, što znači da je ona veća u odnosu na izmjerenu prosječnu veličinu čestica u nedopiranom uzorku.

Smanjenje prosječne veličine kuglastih čestica Mg u dopiranim uzorcima  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% i  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, u odnosu na onu u nedopiranom uzorku  $\text{MgB}_2$ , također je u skladu s vrdnjom da je veći dio precipitata (MgO, Mg, CoNi, Ni) smješten između granica zrna  $\text{MgB}_2$  pa je uslijed toga i njihov rast ograničen. Još izraženije smanjenje prosječne veličine kuglastih čestica Mg u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, u odnosu na dopirani uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.% (tablica 8.3), tumači se time da je u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, opažen veći udjel MgO, čime je i rast kuglastih čestica Mg unutar njega dodatno ograničen, što naposljetku rezultira manjim dimenzijama čestica. Jedino je u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.%, opažena veća prosječna veličina kuglastih čestica Mg u odnosu na nedopirani uzorak. To se tumači time da je u tom uzorku opažen i dvostruko manji udjel faze MgO te je time i utjecaj na ograničenje rasta čestica Mg smanjen, što u konačnici ima za posljedicu i njihovu veću veličinu.

## 9. Zaključak

---

U okviru ove disertacije provedeno je detaljno strukturno i mikrostrukturno istraživanje magnetskih nanočestica (početni uzorci s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje, termički popuštani uzorci s nanočesticama NiCoB u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje te komercijalne nanočestice Ni u ugljikovoj košuljici), nedopiranoga uzorka MgB<sub>2</sub> i dopiranih uzoraka (MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.% te MgB<sub>2</sub>+Ni/C, 2.5 mas.% i 10 mas.%), koje je uključivalo upotrebu različitih eksperimentalnih metoda (rendgenska difrakcija, pretražna elektronska mikroskopija (FE-SEM), energijski razlučiva spektroskopija (EDS), elementno mapiranje te transmisijaska elektronska mikroskopija, TEM) i računskih metoda (Scherrerova metoda, metoda Warrena i Averbacha (WA) te Rietveldova metoda).

Tako provedeno istraživanje ukazuje na to da su metodom kemijske redukcije metalnih soli proizvedeni uzorci s amorfnim nanočesticama slitine NiCoB, u košuljici SiO<sub>2</sub> i bez nje. U slučaju uzorka magnezijeva diborida, koji je dopiran spomenutim nanočesticama, u masenom udjelu 2.67 % (MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%), postojanje slitine NiCoB nije opaženo ni jednom od navedenih metoda analize sintetiziranih uzoraka, što upućuje na to da je pri sintezi dopiranog uzorka došlo do određenih mikrostrukturnih promjena u odnosu na početni uzorak s nanočesticama NiCoB. Te su promjene, opažene u obliku formiranja nove kristalne faze CoNi, posljedica termičkoga popuštanja pri temperaturi 650 °C tijekom sinteze dopiranog uzorka. Osim postojanja faze CoNi (što je utvrđeno elektronskom difrakcijom, a s čime se slažu i opažanja izvedena temeljem rendgenske difrakcije, EDS-a i elementnoga mapiranja), u istraživanom je uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, uz heksagone MgB<sub>2</sub> i prizmolike tvorevine MgO, utvrđeno i postojanje gotovo kuglastih nanočestica Mg (prosječne veličine ~ 8 nm), koje kao i kuglaste nanočestice CoNi također tvore nakupine, a na slikama snimljenim TEM-om i FE-SEM-om opažaju se kao svjetlije u odnosu na kuglaste nanočestice CoNi. Te nanočestice predstavljaju ostatak od pripreve uzorka, tj. odgovaraju onome Mg koji tijekom sinteze dopiranog uzorka MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.% nije reagirao do kraja. Valja istaknuti da se MgO, Mg i CoNi nalaze na granicama zrna MgB<sub>2</sub>, kao što je utvrđeno opažanjima izvedenima temeljem FE-SEM-a. Izostanak značajnije promjene bridova jedinične ćelije *a* i *c* u dopiranom uzorku MgB<sub>2</sub>+NiCoB, 2.67 mas.%, u odnosu na nedopirani uzorak MgB<sub>2</sub>, također ide u prilog tome da su opaženi precipitati smješteni na granicama zrna MgB<sub>2</sub>.



Slično je opaženo i u slučaju dopiranih uzoraka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 i 10 mas. %, u kojih izostanak značajnije promjene bridova jedinične ćelije u odnosu na nedopirani uzorak  $\text{MgB}_2$  (što pruža dodatnu informaciju da nije došlo do ugradnje Ni i/ili C u kristalnu strukturu  $\text{MgB}_2$ ), upućuje na to da su formirane prizmolike tvorevine MgO, gotovo kuglaste nanočestice Mg i kuglaste nanočestice Ni u ugljikovoj košuljici smještene na granicama zrna  $\text{MgB}_2$ , u prilog čemu idu i direktna opažanja FE-SEM-om. Dodatno opažanje temeljem TEM-a, na odabranom uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas. %, ukazuje na to da kuglaste tvorevine opažene FE-SEM-om (prosječne veličine ~ 20 nm, u slučaju oba istraživana uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 i 10 mas. %), predstavljaju nakupine znatno manjih nanočestica, čija je veličina procjenjena na ~ 2 nm. Te se nanočestice opažaju kao tamnije u odnosu na svjetlije nanočestice Mg. Takvo opažanje temeljem TEM-a dodatno je potvrđeno i FE-SEM-om.

Manja veličina kristalita  $\text{MgB}_2$  u slučaju svih istraživanih dopiranih uzoraka ( $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%;  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 i 10 mas. %) u odnosu na nedopirani uzorak  $\text{MgB}_2$ , dobivena metodama Scherrera, Warrena i Averbacha te Rietvelda, uz manju veličinu zrna  $\text{MgB}_2$  u slučaju gotovo svih dopiranih uzorka (izuzev  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas.%, kod kojeg je opažena veličina zrna  $\text{MgB}_2$  usporediva s onom u nedopiranom uzorku), također idu u prilog ranijem opažanju o smještanju MgO, Mg, CoNi, odnosno Ni (u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 i 10 mas. %) na granicama zrna  $\text{MgB}_2$  (ograničavajući pri tome njihov rast, odnosno rast kristalita koji čine zrno).

Valja istaknuti da sintetizirane magnetske nanočestice CoNi i Ni (u istraživanim uzorcima  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$  i  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ ), karakterizirane jednodomenskom magnetskom strukturom i temperaturom blokiranja  $T_B$  ispod sobne temperature, smještene na granicama zrna  $\text{MgB}_2$ , mogu poslužiti kao centri magnetskoga zapinjanja u supravodiču  $\text{MgB}_2$ , poboljšavajući time njegova elektromagnetska svojstva. Također, sukladno očekivanjima opaženo je da uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas. %, daje bolje rezultate u odnosu na uzorak  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , 2.67 mas. %: povećavanje ireverzibilnog magnetskog polja  $B_{irr}$  pri niskom magnetskom polju i veće povećanje gustoće kritične struje  $J_c(B)$  pri niskim temperaturama. Takav rezultat objašnjavamo činjenicom da su nanočestice Ni karakterizirane većom magnetizacijom u odnosu na nanočestice CoNi [147], pa je i učinak magnetskoga zapinjanja veći. Slabiji učinak dopiranja na poboljšavanje supravodičkoga svojstva  $\text{MgB}_2$  u slučaju uzorka  $\text{MgB}_2+\text{NiCoB}$ , osim spomenute činjenice da se nanočestice CoNi nalaze u uzorku, karakterizirane s manjom vrijednošću magnetizacije, tumačimo i time da je u danom uzorku opažen dvostruko veći udjel MgO (16.3 %), čime se smanjuje povezanost zrna  $\text{MgB}_2$  u uzorku (što posljedično ima

negativan učinak na njegova elektromagnetska svojstva). To je ujedino i razlog zašto je u uzorku  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 10 mas.%, opažen slabiji pozitivni učinak dopiranja na elektromagnetska svojstva  $\text{MgB}_2$ , u usporedbi s istovjetim dopiranjem u manjoj koncentraciji za uzorak  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 mas.% (jer je u istom opažen gotovo tri puta veći udjel  $\text{MgO}$ , 23.3%).

Budući da su mikrostrukturnim i strukturnim istraživanjem dopiranih uzoraka u okviru ove disertacije dobivene detaljne informacije o utjecaju dopiranja nanočesticama različitoga kemijskog sastava (i različite koncentracije u uzorcima  $\text{MgB}_2+\text{Ni}/\text{C}$ , 2.5 i 10 mas.%), sljedeća bi istraživanja bila usmjerena k istraživanju utjecaja temperature sinteriranja na veličinu zrna i kristalita svih faza i elemenata koji se nalaze u tim uzorcima. Valjalo bi i istražiti i kako promjena temperature utječe na mehanizam smještanja raznih komponenata kojima se dopira  $\text{MgB}_2$  (Ni, Co), odnosno bi li za određenu temperaturu došlo do ugradnje određenog udjela Ni i/ili Co u kristalnu strukturu  $\text{MgB}_2$ , a što bi također poslužilo kao vrlo vrijedan i koristan izvor informacija za poboljšanje njihove daljnje potencijalne primjene (naročito pri poboljšavanju elektromagnetskih svojstava supravodiča  $\text{MgB}_2$  pri dopiranju).

# Literatura

---

- [1] M. E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1434-1436.
- [2] J. Nagamitsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [3] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **418** (2002) 758-760.
- [4] J. M. An, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4366-4369
- [5] P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmarčík, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marecenat, A. G. M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 1375005-1-4.
- [6] 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.
- [7] X. K. Chen, M. J. Konstantinović, J. C. Irwin, D. D. Lawrie, J. P. Franck, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 157002-1-4.
- [8] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 177006-1-4.
- [9] C. Buzea, T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115.
- [10] E. W. Collings, M. D. Sumption, M. Bhatia, M. A. Susner, S. D. Bohnenstiehl, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 103001.
- [11] A. Gurevich, *Physica C* **456** (2007) 160.
- [12] D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, M. Haas, *Nature* **410** (2001) 186.
- [13] K. P. Singh, V. P. S. Awana, M. Shahabuddin i dr., *J. Supercond. Novel Magn.* **21** (2008) 39.
- [14] I. A. Ansari, M. Shahabuddin, K. A. Ziq i dr., *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 827.
- [15] J. H. Lim i dr., *Physica C* **468** (2008) 1829.
- [16] N. K. Kim, K. S. Tan, B. H. Jun i dr., *Physica C* **468** (2008) 1375.
- [17] Y. Yang, D. Zhao, T. M. Shen, G. Li i dr., *Physica C* **468** (2008) 1202.
- [18] M. Mudgel, V. P. S. Awana, H. Kishan, G. L. Bhalla, *Sol. Stat. Commn.* **146** (2008) 330.

- [19] E. Bayazit, S. Altin, M. E. Yakinci, M. A. Aksan, Y. Balci., *J. Alloys. Comp.* **457** (2008) 42.
- [20] M. A. Susner, M. D. Sumption, M. Bhatia i dr., *Physica C* **456** (2007) 80.
- [21] C. H. Cheng, Y. Zhao, *Physica C* **220** (2007) 463-465.
- [22] L. Gozzelino, B. Minetti, R. Gerbaldo i dr., *Physica C* **604**, (2007) 460-462.
- [23] Y. Wang i dr., *J. Phys. Cond. Matter* **15** (2003) 883.
- [24] M. Putti i dr., *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 077003.
- [25] A. Hiroya, N. Makio, N. Kiyoshi i dr., *Physica C* **391** (2003) 211
- [26] A. Gumbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K. H. Muller, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2725.
- [27] M. Herrmann, W. Haessler, C. Rodig, W. Gruner, B. Holzapfel, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 0852507.
- [28] X. Xu, J. H. Kim, M. S. A. Hossain, J. S. Park, Y. Zhao i dr., *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 023912.
- [29] S. X. Dou, S. Soltanian, Y. Zhao, E. Getin, Z. Chen, O. Shcherbakova, J. Horvat, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 710-715.
- [30] C. Shekar, R. Giri, R. S. Tiwari, D. S. Rana, S. K. Malik, O. N. Srivastava, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 1210.
- [31] C. H. Cheng, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Feng, X. F. Rui, P. Munroe, H. M. Zeng, N. Koshizuka, M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2013) 1182.
- [32] Y. Zhao, Y. Feng, C. H. Cheng, L. Zhou, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka, M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1154-1156.
- [33] Y. Feng, Y. Zhao, Y. P. Sun, F. C. Liu, B. Q. Fu, L. Zhou, C. H. Cheng, N. Koshizuka, M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3983.
- [34] D. Kumar, S. J. Pennycook, J. Naravan, H. Wang, A. Tiwari, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 455.
- [35] X. L. Wang, S. H. Zhou, M. J. Qin, P. R. Munroe, S. Soltanin, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* **385** (2002) 461.
- [36] S. K. Chen, M. Wei, J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 192512.
- [37] J. Wang, Y. Bugoslavsky, A. Berenov, L. Cowey, A. D. Caplin, L. F. Cohen, J. L. MacManus-Driscoll, L. D. Cooley, X. Song, D. C. Larbalestier, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2026.
- [38] S. X. Dou, A. V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. R. Monroe, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1587.

- [39] Y. Sun, D. Yu, Z. Liu, T. Wang, J. He, J. Xiang, D. Zheng, Y. Tian, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 261-266
- [40] Q. Zhao, Y. Liu, N. Zhao, S. Penner, Z. Ma, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10** (2011) 331-337
- [41] I. Felner, *Physica C* **353** (2001) 11.
- [42] Y. G. Zhao, X. P. Zhang, P. T. Qiao, H. T. Zhang, S. L. Jia, B. S. Cao, M. H. Zhu, Z. H. Han, X. L. Wang, B. L. Gu, *Physica C* **361** (2001) 91.
- [43] C. H. Cheng, Y. Yang, C. Ke, H. T. Lin, *Physica C* **470** (2010) 1092-1095.
- [44] T. Klein, L. Lyard, J. Marcus, C. Marcenat, P. Szabó, Z. Hol'ánová, P. Samuely, B. W. Kang, J. Kim, H-S. Lee, H-K. Lee, S-I. Leel, *Phys. Rev B* **73** (2006) 224528-224536.
- [45] 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.
- [46] Y. Zhang, S. X. Dou, *J. Mater. Res.* **26** (2011) 2701-2706.
- [47] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. M. Loureiro, M. K. Haas, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, *Nature* **410** (2001) 243
- [48] W. X. Li, R. Zeng, C. K. Poh, Y. Li, S. X. Dou, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 135701.
- [49] W. Li, Y. Li, R. H. Chen, R. Zeng, S. X. Dou, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 094517.
- [50] W. Mickelson, J. Cumings, W. Q. Han, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 052505.
- [51] R. A. Riberio, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, P. C. Canfield, *Physica C* **384** (2003) 227.
- [52] C. Terzioglu, A. Varilici, I. Belenli, *J. Alloy. Compound.* **478** (2009) 836-841
- [53] 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.
- [54] <http://www.phy.cam.ac.uk/research/research-groups/qm/novelsc>
- [55] J. D. Jorgenson, D. G. Hinks, S. Short, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 224522.
- [56] S. Li, T. White, J. Plevart, C. Sun, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) S589-S594.
- [57] H. Mori, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, S. Sato, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 092507.
- [58] V. Tsirelson, A. Stash, M. Kohout, H. Rosner, H. Mori, S. Sato, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, Y. Grin, *Acta Cryst. B* **59** (2003) 575-583.
- [59] S. M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A. V. Mironov, N. D. Zhigadlo, J. Jun, C. Soltmann, B. Batlogg, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 024533.

- [60] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **26** (2005) 3995-4021.
- [61] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R182-197.
- [62] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167-181.
- [63] M. Zahn, *J. Nanopart. Res.* **3** (2001) 73-78.
- [64] I. Koh, L. Josephson *Sensors* **9** (2009) 8130-8145.
- [65] A. Snezhko, T. Prozorov, R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 124527.
- [66] J. van Wonterghem, S. Mørup, C. J. W. Koch, S. W. Charles, S. Wells, *Nature* **322** (1986) 622.
- [67] D. Buchkow, S. Nikolov, I. Dragieva, M. Slavcheva, *J. Magn. Magn. Mater.* **62** (1986) 87.
- [68] S. Mørup, J. van Wonterghem, A. Meagher, C. J. W. Koch, *IEE Trans. Magn.* **23** (1987) 2978.
- [69] S. Wells, S. W. Charles, S. Mørup, S. Linderorth, J. van Wonterghem, J. Larsen, M. B. Madsen, *J. Phys: Condens. Matter* **1** (1989) 8199-8208.
- [70] W. Dudek, J. Gwiazda, E. Marianska, J. Oleniacz and W. Zych, *J. Magn. Magn. Mater.* **86** (1990) 213.
- [71] P. Vavassori, F. Ronconi, E. Puppini, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 6177.
- [72] J. Jiang, I. Dézsi, U. Gonser, X. Lin, *J. Non-Cryst. Solids* **124** (1990) 139-144.
- [73] B. Molina Concha, R. D. Zysler, Romero, *Physica B* **384** (2006) 274-276.
- [74] R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. De Biasi, D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **266** (2003) 233-242.
- [75] S. Mørup, S. A. Sethi, S. Linderorth, C. Bender Koch, M. D. Bentzon, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 3010-3013.
- [76] A. Yedra, L. Fernández Barquin, R. Garcia Calderón, Q. A. Pankhurst and J. C. Gómez Sal, *J. Non-Cryst. Solids* **287** (2001) 20-25.
- [77] I. Fernandez Barquin, G. D. Forster, N. S. Cohen, Q. A. Pankhurst, *J. Mater. Sci Lett.* **18** (1999), 452-426.
- [78] S. Linderorth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 4472.
- [79] S. Linderorth, S. Mørup, M. D. Bentzon, *J. Magn. Magn. Mater.* **83** (1990) 457.
- [80] S. Linderorth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5256.

- [81] R.S. Alam, M. Moradi, H. Nikmanesh, J. Ventura, M. Rostam, *J. Magn. Magn. Mater.* **402** (2016) 20-27.
- [82] S. Panday, B. S. S. Daniel, P. Jeevanandam, *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 2271-2280 i reference unutar.
- [83] A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. González-Carreño, M. P. Morales , C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 224002.
- [84] R. J. Cava, H. W. Zandberggen, K. Inumaru, *Physica C* **385** (2003) 8-15.
- [85] S. M. Kazakov, M. Angst, J. Karpinski, *Sol. St. Comm.* **119** (2001) 1.
- [86] M. R. Cimberle, M. Novak, P. Manfretti, A. Palenzona, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 43.
- [87] M. M. A. Sekkina, K. M. Elsabawy, *Sol. St. Comm.* **123** (2002) 1.
- [88] A. Tampieri, C. Celotti, S. Spiro, D. Rinaldi, G. Barucca, R. Caciuffo, *Sol. St. Comm.* **212** (2002) 497.
- [89] J. S. Ahn, Y.-J. Kim, M.-S. Kim, S.-I. Lee, E. J. Choi, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 172503.
- [90] M. Kutzberger, G. Gritzner, *Physica C* **370** (2002) 39.
- [91] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, K. Inumaru, *Physica C* **385** (2003) 8-15.
- [92] S. Xu, Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 1889.
- [93] T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, K. Prassides, Y. Iwasa, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 134513.
- [94] M. Majoros, B. A. Glowacki, M. E. Vickers, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 269-275.
- [95] T. He, J. M. Rowel, R. J. Cava, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 291.
- [96] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, S. Tajima, *Physica C* **31** (2003) 412-414.
- [97] J. Wang, R. Zeng, J. H. Kim, L. Lu, S. X. Dou, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 174501-1-174501-7.
- [98] W. X. Li, R. Zeng, L. Lu, Y. Zhang, S. X. Dou, Y. Li, R. H. Chen, M. Y. Zhu, *Physica C* **469** (2009) 1519-1522.
- [99] M. Avdeev, J. D. Jorgensen, *Physica C* **387** (2003) 301-306.
- [100] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company (1969).
- [101] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons (1996).
- [102] J. R. Connolly, *Introduction to X-Ray Powder Diffraction* (2009).

- [103] J. I. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, I. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003) 22.
- [104] J. I. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, New York (1981) 60.
- [105] [http://www.phy.pmf.unizg.hr/~andelka/Odabrana%20poglavlja%20OF/TEM\\_i\\_difrakcija.pdf](http://www.phy.pmf.unizg.hr/~andelka/Odabrana%20poglavlja%20OF/TEM_i_difrakcija.pdf)
- [106] <https://www.asu.edu/courses/phs208/patternsbb/PiN/rdg/elmicr/elmicr-tem.shtml>
- [107] <http://www.microscopy.ethz.ch/ED-XRD.htm>
- [108] P. Scherrer, *Nachr. Göttinger Gesell.* 98 (1918) Zsigmondy's Kolloidchemie, 3rd Ed., pp. 394.
- [109] B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595; **23** (1952) 497.
- [110] S. Popović, Analysis of X-ray diffraction line broadening, *Izv. Jugosl. cent. kristalogr.*, JAZU, Zagreb (1977) 47-80
- [111] E. F. C. Bertaut, C. R. *Acad. Sci. Paris* **228** (1949) 187.
- [112] B. E. Warren, *Acta Cryst.* **8** (1955) 483; *Prog. Met. Phys.* **8** (1959) 147.
- [113] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley, Inc., New York (1974).
- [114] Ž. Skoko, J. Popović, K. Dekanić, V. Kolbas, S. Popović, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 1-4.
- [115] B. Gržeta, H. Toraya, *Croatia Chemica Acta* **67** (1994) 273-288.
- [116] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65-71.
- [117] R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Cryst.* **10** (1977) 262-269.
- [118] R. S. Young (Ed.), *The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5* (Oxford, Oxford University Press) (1996) 132-166.
- [119] R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 467-474.
- [120] L. Alexander, H. P. Klug, *Anal. Chem.* **20** (1948) 886-889.
- [121] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*, 1<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH (1999).
- [122] S. Popović, B. Gržeta, T. Balić-Žunić, *God. Jugosl. centr. kristalogr.*, JAZU (HAZU) **21** (1986) 59-83.
- [123] S. Popović, B. Gržeta, *J. Appl. Cryst.* **12** (1979) 205-208.
- [124] S. Popović, B. Gržeta, *J. Appl. Cryst.* **16** (1983) 505-507.
- [125] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.* **7** (1974) 519-521.
- [126] R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 467-474.



- [127] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **14** (1981) 357-361.
- [128] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447-452.
- [129] I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, K. Zadro, *Croatica chemica acta* **86** (2013) 297-307
- [130] C. Saiyasombat, N. Petchsang, I. M. Tang i J. H. Hodak, *Nanotechnol.* **19** (2008) 085705-085712.
- [131] M. Mustapić, D. Pajić, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Cindrić, J. Horvat, Ž. Skoko, M. Bijelić i A. Shcherbakov, *Croat. Chem. Acta* **83** (3) (2010) 275-282.
- [132] W. A. Heer, P. Milani, A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 488.
- [133] Q. Zhao, Y. Liu, Q. Shi, Z. Ma, Z. Gao, *J. All. Comp.* **470** (2009) 443-447.
- [134] N. Novosel, *Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov utjecaj na supravodljivost magnezijeva diborida*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2012, Zagreb.
- [135] M. Ivanda, A. M. Tonejc, I. Djerdj, M. Gotić, S. Musić, G. Mariotto, M. Montagna, *Springer Lecture Notes in Physics: Nanoscale Spectroscopy and its Application to to Semiconductor Research*, ur: Y. Watanabe, S. Heun, G. Salviati, N. Yamamoto (Berlin Springer-Verlag) (2002) 24-36.
- [136] I. Djerdj, A. M. Tonejc, *J. Alloys. Compd.* **413** (2006) 159-174.
- [137] E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L. M. Liz-Marzán, *J. Colloid Interface Sci.* **264** (2003) 385-390.
- [138] J. Hájek, P. Mäki-Arvela, E. Toukoniitty, N. Kumar, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **30** (2004) 187-195
- [139] R. D. Zysler, C. A. Ramos, H. Romero, A. Ortega, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 2201-2294.
- [140] Y. C. Liu, Q. T. Shi, N. Zhao, Z. Q. Ma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **18** (2007) 855.
- [141] Y. Zhu, L. Wu, V. Volkov, Q. Li, G. Gu, A. R. Moodenbaugh, M. Malac, M. Suenaga, J. Tranquada, *Physica C* **356** (2001) 239-253
- [142] D. Balzar, Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, *Int. Union Monogr. Crystallogr.* **10** (1999) 94-126.
- [143] M. Shahabuddin, N. S. Alzayed, M. P. Jafar, M. Asif, *Physica C* **471** (2011) 1635-1642.
- [144] I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, *Croatica Chemica Acta* **90** (2017) 1-15

- [145] I. Lončarek, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro i M. Ristić, *Istraživanje strukturnih karakteristika supravodiča magnezijevog diborida dopiranog nanočesticama NiCoB*, Kristalografija u Hrvatskoj, S. Popović (ur.), Zagreb: HAZU, Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti, Hrvatska kristalografska zajednica, 2013.
- [146] N. Novosel, S. Galić, D. Pajić Ž. Skoko, I. Lončarek, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 065004-1-065004-9.
- [147] V. V. Moshchalkov, J. Fritzsche, *Nanostructured Superconductors*, World Scientific Publishing Co. (2011) Singapore.
- [148] N. Novosel, S. Galić, D. Pajić Ž. Skoko, I. Lončarek, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 095018-1-095018-9.
- [149] F. C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2008, p. 557.

Ivana Lončarek

Franje Miličevića 39

10040 Zagreb, Hrvatska

E-mail: ivana@phy.hr

## ŽIVOTOPIS

---

Ivana Lončarek rođena je 13. Siječnja 1979. godine u Zagrebu, gdje je pohađala i završila redovnu osnovnu školu, školu za klasični balet i gimnaziju. Studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu upisuje 1998. godine. 21. travnja 2002. godine Fakultetsko Vijeće Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu dodjeljuje joj *Pohvalnicu za izuzetan uspjeh u studiju*, kojeg završava 29. ožujka 2005. godine s diplomskim radom *Nanokristalni materijali: struktura, svojstva i primjena* pod vodstvom prof. dr. sc. Antuna Tonejca. Tijekom 2006. godine zapošljava se kao profesor fizike u OŠ. „Ivan Mažuranić“ te profesor fizike i matematike u OŠ. „Cvjetno naselje“. U prosincu 2006. godine počinje raditi kao znanstveni novak na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, gdje radi na znanstvenom projektu *Mikrostrukturna istraživanja potencijalno primjenljivih novih materijala* (glavni istraživač prof. dr. sc. Antun Tonejc) te sudjeluje u radu na projektu *Poboljšavanje elektromagnetskih svojstava supravodiča MgB<sub>2</sub> pomoću dopiranja magnetskim česticama* (projekt UKF 1B No.01/07, glavni istraživač prof. dr. sc. Emil Babić). 2007. godine upisala je poslijediplomski sveučilišni studij (doktorski studij) fizike, smjer Fizika kondenzirane materije, pri istoj instituciji. Sudjelovala je u izradi 6 znanstvenih radova te aktivno prisustvovala na 6 znanstvenih konferencija, od čega 4 puta s posterom i 2 puta usmenim izlaganjem na međunarodnim skupovima. Na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta sudjelovala je u izvođenju nastave (vježbe iz opće fizike i praktikumi)\*.

### \*Nastavna zaduženja:

- Fizika za geologe (smjer: ing. geologije, prva godina; profesor geologije i geografije, I. godina), nositelj kolegija: Prof. dr. sc. A. M. Tonejc
- Odabrana poglavlja opće fizike, nositelj kolegija: Prof. dr. sc. A. M. Tonejc
- Fizika metala i slitina, nositelj kolegija: Prof. dr. sc. A. Tonejc
- Praktikum fizike (smjer: ing. kemije, II. godina), nositelj kolegija: Izv. prof. dr. sc. I. Kokanović
- Praktikum 3 (smjer: prof. fizike III. god.), nositelj kolegija: Izv. prof. dr.sc. M. Basletić
- Napredni fizički praktikum 2 (smjer: prof. matematike fizike V. god.), nositelj kolegija: Izv. prof. dr.sc. M. Basletić

### Sudjelovanja na radionicama i školama:

1. Radionica *Razvoj projektne ideje i prijava na EU fondove*, Zagreb (04.04-07. travnja 2016.)
2. Škola *The 1<sup>st</sup> Croatian Synchrotron Radiation Summer School, SynCro'07*, Rijeka, Hrvatska (03.-07. rujna 2007. )

### Članstva

Hrvatska kristalografska zajednica

Hrvatsko mikroskopijsko društvo

## **POPIS RADOVA**

### Znanstveni radovi u *Current Contents* časopisima

1. **I. Lončarek**, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, Microstructural features of magnetic NiCoB nanoparticles addition to MgB<sub>2</sub> precursor powders, *Croatica chemica acta* **90** (2017) 1-15.
2. A. M. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, A. Jaklin, M. Bijelić, **I. Lončarek**, Biomineralization in the Sea Hare *Aplysia punctata* Initiated by Nano-Dolomite, *Croatica chemica acta* **87** (2014) , 2; 143-152.
3. **I. Lončarek**, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, K. Zadro, Composition and morphology investigation of NiCoB nanoparticles, as-prepared and coated by SiO<sub>2</sub>, *Croatica chemica acta* **86** (2013) 297-307.
4. N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, Ž. Skoko, **I. Lončarek**, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, Effect of magnetic NiCoB nanoparticles on superconductivity in MgB<sub>2</sub> wires, *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013), 6; 065004 -1-065004 -9

5. N. Novosel, S. Galić, D. Pajić, Ž. Skoko, **I. Lončarek**, M. Mustapić, K. Zadro, E. Babić, Enhancement of critical fields and current of MgB<sub>2</sub> by co-doping, *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) , 10; 105024-1-105024-6.
6. 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, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 095018-1-095018-9.

### Sažeci u zbornicima skupova

1. **I. Lončarek**, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, E. Babić; K. Zadro, A. Tonejc, Composition and morphology investigation of NiCoB nanoparticles, uncoated and coated in SiO<sub>2</sub> *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, 2012. (poster, sažetak, znanstveni).
2. **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, 2011. (poster, sažetak).
3. **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, 2011. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. **I. Lončarek**, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, M. Bijelić, Characterization and properties of NiCoB nanoparticles with/without silicone dioxide coating, *17. međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika*, Zagreb, Hrvatska, 2010. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
5. **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*, Ljubljana, Slovenija, 2010. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
6. A. M. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, A. Jaklin, A. Tonejc, M. Bijelić, Ž. Skoko, **I. Lončarek**, Strukturna ispitivanja biomineralizacije morskog zekana vrste *Aplysia punctata*, *6. znanstveni sastanak Hrvatskog Fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 2009. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

### Poglavlja u knjizi:

1. M. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, A. Jaklin, M. Bijelić, **I. Lončarek**, Strukturna istraživanja biomineralizacije morskog zekana vrste *Aplysia punctata* metodama elektronske mikroskopije i difrakcije, *Suvremena kristalografija u Hrvatskoj*, S. Popović (ur.), HAZU-Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti, Znanstveno vijeće za kristalografiju HAZU-Hrvatska kristalografska zajednica, Zagreb (2015) 95-108.

2. **I. Lončarek**, A. M. Tonejc, Ž. Skoko, N. Novosel, M. Mustapić, E. Babić, K. Zadro, M. Ristić, Istraživanje strukturnih karakteristika supravodiča magnezijevog diborida dopiranog nanočesticama NiCoB, *Kristalografija u Hrvatskoj*, S. Popović, (ur.), HAZU-razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti i Hrvatska kristalografska zajednica, Zagreb (2013) 193-202.