



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Department za fiziku



Структурна и микроструктурна карактеризација МАХ фазе
 V_2AlC коришћењем рендгенске дифракције и Ритвелд
утачњавања у програму FullProf
-мастер рад-

Студент: Марија Бугарски

Ментор: Ванредни проф.
др Мирјана Шиљековић

Нови Сад 2025.

Садржај

1. Увод.....	3
2. MAX фаза.....	4
2.1. Максени (<i>MXeni</i>)	5
3. Ритвелд анализа и <i>FullProf Suite</i>	6
4. Анализа кристалне структуре материјала V_2AlC у <i>FullProf</i> програму	9
4.1. Припрема и поступак анализе у <i>FullProf</i> програму	9
4.1.1. Унос експерименталних података	10
4.1.2. Дефинисање почетне структуре и подешавање профилних параметара	10
4.1.3. Рафинација (<i>Refinement</i>)	12
4.1.4. Процена квалитета фитовања.....	14
4.2. Резултати анализе.....	14
4.2.1. Параметри решетке	14
4.2.2. Положај атома у јединичној ћелији.....	14
4.3. Излазни параметри фитовања	15
5. Ванاديјум карбид (VC_x)	19
6. Анализа кристалне структуре материјала V_2C добијеног из V_2AlC	20
6.1. Припрема и поступак анализе.....	20
6.2. Просторна група и почетни модел.....	20
6.3. Резултати Ритвелд рафинације.....	20
6.3.1. Параметри решетке	20
6.3.2. Квалитет фитовања	21
6.3.3. Положај атома у јединичној ћелији	22
6.4. Дискусија компарације V_2AlC и V_2C	23
7. Закључак	24
8. Литература	25

1. Увод

Рендгенска дифракција (X-гау дифракција), скраћено XRD, представља експерименталну технику која се користи за анализу структуре материјала на атомском и молекуларном нивоу, при којој можемо да одредимо кристалну структуру, хемијски састав и фазу материјала. Ова метода се користи тако што се рендгенски сноп усмерава на материјал, а затим се анализира начин на који се зраци савијају (дифрактују) након проласка кроз кристалну решетку.

Начин функционисања: Рендгенски зраци (X-зраци) усмеравају се на узорак кристалне структуре. При интеракцији са равнима атома унутар кристала, зраци се распршују (дифрактују) под одређеним угловима, стварајући низ дискретних дифракционих смерова. Детекцијом дифрактованих зрака добија се дифракциони образац који представља „отисак прста“ материјала. Анализом овог обрасца, уз примену Брагове једначине, могуће је одредити распоред атома у кристалној решетки, што омогућава добијање информација о кристалној структури, хемијском саставу и другим релевантним својствима узорка.

Брагов закон описује математичку зависност између таласне дужине X-зрака (λ), реда дифракције (n), растојања између кристалних равни (d) и угла дифракције (θ), при чему важи једначина:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

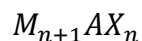
Дифракција X-зрака је техника која има широку примену и користи се у многим областима, као на пример за:

- Идентификацију материјала поређењем дифракционог обрасца узорка са познатим обрасцима, којим се могу идентификовати специфичне присутне кристалне фазе (нпр. да ли је узорак кварц, калцит, итд.),
- Структурна анализа којом се пружају информације о параметрима решетки, оријентације кристала, напрезању и кристалним дефектима унутар материјала,
- Контролу квалитета у индустријама које користе кристалне материјале,
- Процену кристалности чиме висина и ширина дифракционих врхова могу пружити информације о томе да ли је материјал кристални или аморфни,
- Мерење величине кристалита, напрезање и дефекте у кристалу,
- Анализу танких филмова и површинских слојева.

Области примене обухватају хемију и физику чврстог стања, геологију, фармацију (провера кристалне форме лекова) и металургију.

2. MAX фаза

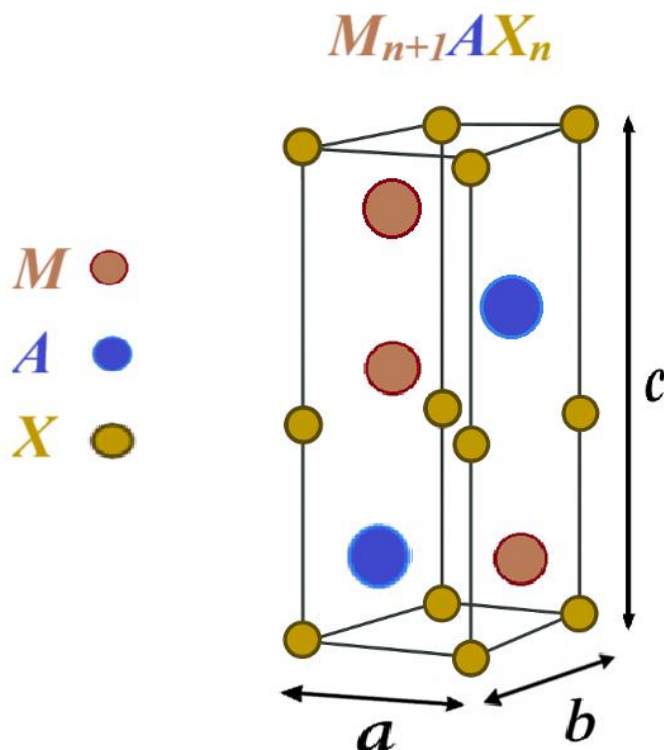
MAX фазе представљају групу сложених материјала са строго дефинисаном хемијском и кристалном структуром, названих по општој хемијској формули:



Где је:

- M - претежно прекурсорни метал, најчешће прелазни метали као што су Ti, V, Nb, Cr;
- A - елемент групе А, најчешће из IIIA или IVA групе (нпр. Al, Si);
- X - угљеник (C) или азот (N)
- (n) - број слојева у структури (1, 2 или 3)

MAX фазе имају слојевиту структуру у којој се метални и C/N слојеви смењују, а A елементи се налазе између њих. Комбинација својстава метала и керамике омогућава добру електричну и топлотну проводљивост, високу отпорност на корозију, као и већу обрадивост у поређењу са конвенционалним керамикама.



Слика 1. Кристална структура MAX фазе- јединична ћелија

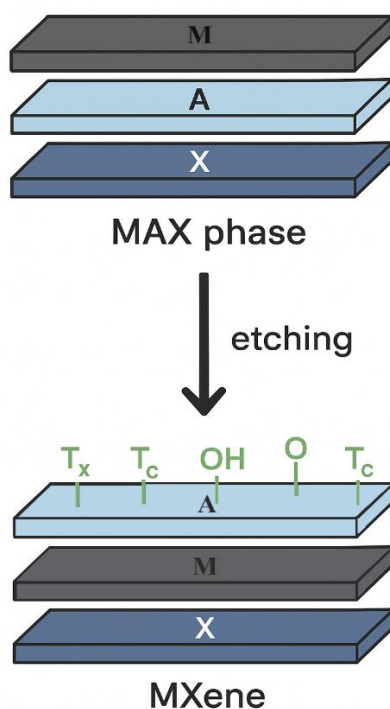
2.1. Максени (MXeni)

Мхені представљају материјале базиране на МАХ фазама, укључујући легуре, наночестице или композите, који настају уклањањем слоја А елемента (нпр. Al). Разлика у својствима МАХ фаза и Мхена приказана је у табели:

Особина	МАХ фазе	Мхені
Отпорност на топлоту и хабање	Висока	Може бити смањена
Електрична и топлотна проводљивост	Добра	Варијабилна
Механичка својства и еластичност	Добра	Могу варирати у зависности од чистоте и дефеката
Отпорност на корозију	Висока	Могућа осетљивост у присуству дефеката или других фаза

Због јединствене комбинације својстава метала и керамике, МАХ фаза и Мхені налазе примену у различитим областима:

- високотемпературна окружења (турбине, мотори),
- електронске компоненте (проводници и заштитни слојеви),
- носиви делови који захтевају комбинацију чистоте и еластичности,
- електрохемијски уређаји, укључујући литијум-јонске батерије и суперкондензаторе.



Слика 2. Шематски приказ претварање MAX фаза у MXene селективним уклањањем A слоја

3. Ритвелд анализа и *FullProf Suite*

Ритвелд анализа представља метод за прецизно одређивање кристалне структуре материјала на основу рендгенских или неутронских дифракционих података. Основна идеја ове анализе је усклађивање теоријског дифракционог обрасца са експерименталним подацима променом структурних параметара све док се не постигне оптимално подударање.

За Ритвелд анализу потребно је имати **полазни модел**, који се састоји из два дела:

1. **Структурни модел** – заснован на приближним атомским позицијама, окупационим факторима и термичким (*Debye-Waller*) факторима.
2. **Неструктурни модел** – укључује преостале доприносе профилу линија, као што су ширина, асиметрија и облик пика, уз помоћ аналитичких или других диференцијабилних функција.

Оба модела се разматрају истовремено како би се добила најбоља репрезентација експерименталног снимка. У процесу рафинације истовремено се утачњавају и

структурни и неструктурни параметри, што омогућава елиминацију емпиријских параметара и задржавање само физички значајних величина.

Један од најчешће коришћених програма за Ритвелд анализу је *FullProf* програм, који обезбеђује и графичко окружење за анализу параметара кристала. *FullProf* представља софтверски пакет које се користи за анализу рендгенских и неутронских дифракционих података, помоћу Ритвелд рафинације (*Rietveld refinement*). Ритвелдова анализа као што је већ напоменуто представља усклађивање теоријског дифракционог обрасца са експерименталним, мењајући структурне параметре (као што су атомски положаји, термички параметри) док се не постигне најбоља подударност. Научници га користе за одређивање и усавршавање кристалних и магнетних структура из података рендгенске и неутронске дифракције. Програм такође може да обавља и друге задатке попут идентификације фаза, квантитативне анализе фаза и симулације образаца.

Поред Ритвелдове рафинације основне функције *FullProf* програма су и:

- **Рафинацију кристалних структура**, укључујући сложене и вишефазне узорке, модификоване и магнетне структуре;
- **Анализу вишефазних система** – одређивање фазног састава мешавине и процентуалног удела сваке фазе;
- **Симулацију дифракционих образаца** – могућност генерисања XRD обрасца за познату структуру без експерименталних података.

Приликом утачњавања кристалне структуре помоћу *FullProf* програмског пакета потребно је да структурни модел буде познат, тј. да се приближно знају параметри елементарне ћелије, координате атома и просторна група. Такви подаци се преузимају из базе података (*ICSD*) *Inorganic Crystal Structure Database*.

Параметри који се утачњавају, могу се поделити у три групе:

1. **Структурни параметри** – обухватају фактор скале, параметре елементарне ћелије (a , b , c , α , β , γ), фракционе координате атома унутар јединичне ћелије, факторе популације (окупациони фактори који описују делимичну заузетост атома), као и термичке факторе вибрације атома (*B-фактор*, *Debye–Waller фактор*);
2. **Профилни параметри** – односе се на описивање облика и ширине дифракционих пикова: параметре нулте тачке бројача, асиметрију пикова, преферентну оријентацију, параметре полуширине (*FWHM*) и мешања Гаусовог и Лоренцовог профила, као и подешавање базне линије и инструменталног доприноса;
3. **Микроструктурни параметри** – описују величину кристалита и микронпрезања у структури, која утичу на ширину и интензитет рефлексија.

Пракса је да се прво утачњавају фактор скале, параметри елементарне ћелије, нула детектора и базна линија. Позадинско зрачење (фон) се утачњава одабиром тачака, при чему се истовремено утачњавају интензитети и 2θ позиције. На основу података о варирању окупационих параметара, добијених овом анализом може се утврдити

стехиометрија, односно хемијска формула једињења. Микроструктурни параметри утацњавају се на крају.

У почетној фази параметри се утацњавају појединачно, а у завршној фази, када су сви параметри довољно прецизно одређени могу се истовремено утацњавати поједине групе параметара.

Успешност процеса утацњавања, односно колика је мера слагања између добијених и израчунатих профила дефинисана је вредностима неколико конвенционалних фактора:

Профилни фактор:
$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} I_0 - I_c}{\sum_{i=1,n} I_0};$$

Отежани профилни фактор:
$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i (I_0 - I_c)^2}{\sum_{i=1,n} w_i I_0^2} \right]^{1/2};$$

Брагов фактор:
$$R_B = \frac{100 \sum_{i=1,n} |I_0 - I_c|}{\sum_{i=1,n} |I_0|};$$

Редуковани χ -квадрат:
$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2;$$

Очекивани отежани профилни фактор:
$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1,n} w_i I_0^2} \right].$$

Где су:

- I_0 и I_c - добијени и израчунати интензитети
- w_i - тежински фактор
- n - укупан број тачака у профилу
- p - број параметара који се утацњавају

Конвенционални Ритвудл R -фактори (cR_p и cR_{wp}) узимају у обзир позадинско зрачење и омогућавају квантификацију квалитета фитова.

Главни улазни фајл у *FullProf*-у је **.PCR fajl** (параметарски фајл), у којем се дефинишу инфомрације о:

- Геометрији експеримента,
- Почетним параметрима структуре,
- Опцијама рафинације.

Формати датотека у FullProf:

- **Главни улазни фајл:** .PCR (параметарски)

- **Дифракциони подаци:** *.dat* или *.xud* фајлови са експерименталним мерењима.

Програм *FullProf* се користи у различитим областима које захтевају XRD анализу материјала, као што су кристалографија за прецизну анализу кристалних структура, фармација за одређивање кристалне форме лека, геологија и минералологија за испитивање минералних узорака, као и магнетизам, где се користи за анализу магнетних структура, што представља посебну функцију програма.

4. Анализа кристалне структуре материјала V_2AlC у *FullProf* програму

4.1. Припрема и поступак анализе у *FullProf* програму

Анализа кристалне структуре V_2AlC спроведена је коришћењем програма *FullProf Suite* и Ритвелд методе, с циљем одређивања просторне групе, параметара решетке, положаја атома у јединичној ћелији и процене квалитета фитовања експерименталних података добијених методом рендгенске дифракције. Овај материјал припада групи интерметалних карбида и у складу са својом хемијском формулом и структуром, класификује се као сложени МАХ-фазни материјал, познат по комбинацији металне проводности и керамичке тврдоће. Ова анализа омогућава прецизно разумевање распореда атома, што је кључно за предвиђање његових физичких и хемијских својстава.

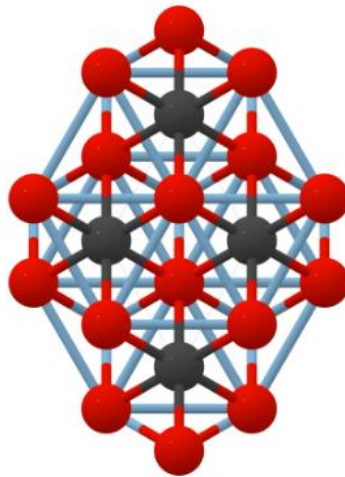
МАХ-фазе имају општу формулу $M_{n+1}AX_n$, а у случају V_2AlC одговарајући елементи су:

- **М** – прелазни метал (ванадијум (V)-метал из групе прелазних метала),
- **А** – елемент главне групе (алуминијум (Al)- елемент из IIIA групе),
- **Х** – угљеник (C),
- **n** – број који може бити 1, 2 или 3 (за наш материјал $n = 1$, па је формула V_2AlC).

Посматрајући V_2AlC као МАХ-фазу ($n = 1$), може се уочити да су ванадијум и алуминијум слојевито распоређени са угљеником у кристалној структури хексагоналне симетрије ($P6_3/mmc$).

МАХ-фаза V_2AlC представља добро дефинисану кристалну структуру са познатом просторном групом, атомским распоредом и карактеристичним физичким својствима, као што су метална проводљивост и отпорност на хабање.

Из ове структуре могуће је добити МХене материјале уклањањем алуминијумског слоја.



Slika 3. Приказ слојевите кристалне структуре MAX-фазе V_2AlC

Црним сферама приказани су атоми угљеника, црвеним атоми метала (Al и V), док плаве линије представљају међуатомске везе унутар хексагоналне јединичне ћелије.

4.1.1. Унос експерименталних података

У програму *FullProf* учитан је XRD узорак у одговарајућем формату (*.xrdml, .xy), а дифракциони подаци анализирани су коришћењем $Cu\ K\alpha$ линије рендгенског зрака таласне дужине ($\lambda = 1,54053\text{ \AA}$).

4.1.2. Дефинисање почетне структуре и подешавање профилних параметара

Почетна структура материјала је дефинисана постављањем основних параметара решетке и избором просторне групе $R\bar{6}_3/mmc$, која је карактеристична за хексагоналне MAX-фазе. У модел су унете фракционе координате атома (X, Y, Z) за C, Al и V, као и вредности термичког фактора (*Biso*) и заузећа (*occupasy*). У истом одељку профилних параметара (*profile parameters*) подешавамо и скални фактор (*scale factor*) ради прилагођавања интензитета израчунатих и експерименталних података, као и параметре ширине рефлекса (U, V, W).

Сваки параметар има специфично значење у опису кристалне структуре:

- **Ћелијски параметри** ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) одређују димензије и углове јединичне ћелије,
- **Положај атома** (x, y, z) представља фракционе координате атома у јединичној ћелији,
- **Biso** описује величину термалних вибрација атома, при чему веће вредности указују на интензивније осцилације,

- **Occupancy** (заузеће/окупација) указује на попуњеност атомског места и може бити вредност између 0 и 1,
- **X и Y** представљају параметре ширине или варијације ширине Лоренцове компоненте који зависе од угла мерења.

Тако дефинисана почетна структура омогућава прецизну основу за даљу анализу материјала унутар *Fullprof* програма, осигуравајући тачну репрезентацију кристалне решетке и атомске позиције.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale		Overall B-factor	
Coefficients	0.12005E-03	☒	0.0000	☐

Cell Parameters

	a		b		c		alpha		beta		gamma	
Coefficients	2.919840	☐	2.919840	☐	13.146103	☐	90.000	☐	90.000	☐	120.000	☐

Слика 4. Приказ прозора за уношење профилних параметара (scale factor, cell parameters)

Atoms Information: Phase 1

List of Atoms

Number of Atoms: 3

	Label	Ntyp	X	Y	Z	B	Occ	Therm. Fact.
Atom # 1	C1	C	0.00000	0.00000	0.00000	0.30000	1.00000	Isotropic
Atom # 2	Al	Al	0.33330	0.66660	0.25000	0.30000	1.00000	Isotropic
Atom # 3	V1	V	0.33330	0.66660	0.54761	0.30000	1.00000	Isotropic

Anisotropic Thermal Factors / Form Factors

	B11/F1	B22/F2	B33/F3	B12/F4	B13/F5	B23/F6	F7
#							
#							
#							
#							

Special Form Factors

	SASH-Type	Matrix	j=1	j=2	j=3	N. Coeff.	Indices	#1	#2	#3	#4	#5	#6
#	Spherical												
	Spherical												
	Spherical												

Buttons: Refine Positions, Refine B_iso, Refine B_aniso, Fix All, Cancel, OK

Слика 5. Приказ прозора за уношење положаја атома као и вредности термичког фактора (*Biso*) и окупационог фактора (*occupancy*)

FWHM / Shape Parameters
Asymmetry Parameters
Preferred Orientation

FWHM Parameters

	U		V		W		IG	
Coefficients	0.015000		-0.002000		0.020000		0.000000	

Shape Parameters

	X		Y		SZ			
Coefficients	0.030000		0.020000		0.000000			

☐ Refine FWHM for second wavelength

	U2		V2		W2			
Coefficients								

Refine All
Fix All
Cancel
OK

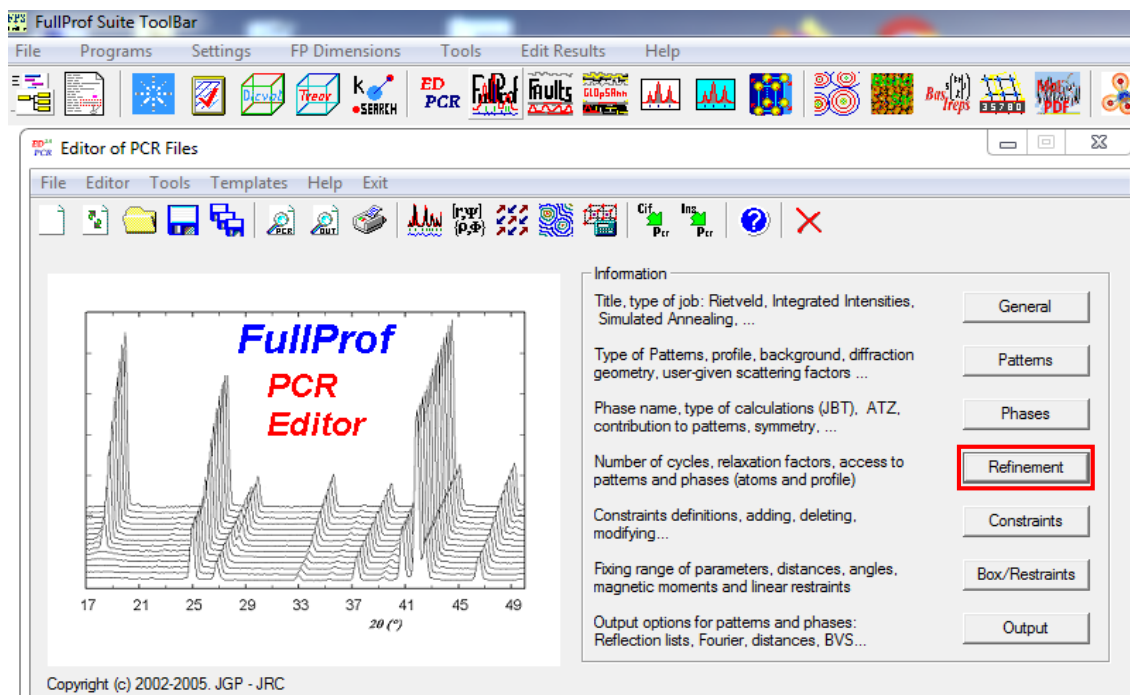
Слика 6. Приказ прозора за уношење почетних вредности профилних параметара: параметре полуширине (FWHM Parameters) и ширине рефлекса (shape parameters- U, V, W)

4.1.3. Рафинација (Refinement)

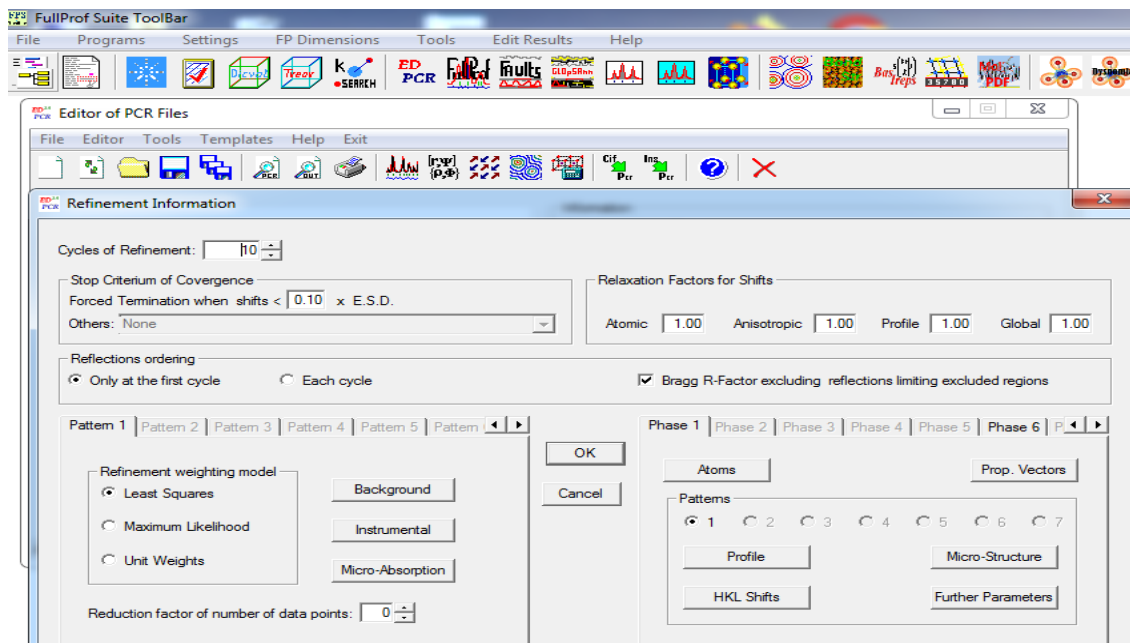
Уобичајено је да се у процесу Ритвелд рафинације најпре одреде основни параметри, као што су скални фактор, параметри елементарне ћелије, нула детектора и базна линија. Позадинско зрачење (фон) се утачњава одабиром одговарајућих тачака, а базна линија се додаје линеарно између тих тачака, којих је обично до двадесет. Истовременим се утачњавају и интензитети и 2θ позиције.

Након почетног подешавања, у рафинацију се укључују координате атома, профилни параметри, окупациони бројеви и анизотропни температурни фактори. У почетној фази параметри се утачњавају појединачно, а у завршној фази могу се истовремено утачњавати групе параметара све док се не постигне конвергенција. Да би се избегла висока корелација између параметара, неки од њих се утачњавају одвојено, као што су термички параметри (U), окупациони параметри (N) и одређени FWHM параметри.

Ритвелд рафинација се спроводи постепено: прво се подешава скални фактор и ширина профила, затим параметри решетке, а на крају положаји атома. Процес се наставља све док вредност параметра „доброте“ фита χ^2 не постане блиска јединици, што указује на добар квалитет фит-а.



Слика 7. Приказ прозора у ком се налази опција за уношење почетних параметара и рафинацију (Refinement)



Слика 8. Изглед прозора за дефинисање параметара рефинације (Refinement Information) у програму FullProf Suite

4.1.4. Процена квалитета фитовања

Процена квалитета модела врши се на основу излазних вредности параметара:

1. ***R_p*** (*Profile R-factor*),
2. ***R_{wp}*** (*Weighted Profile R-factor*),
3. ***R_{exp}*** (*Expected R-factor*),
4. $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$ и
5. ***R_B*** (*Bragg R-factor*).

Ниске вредности *R_p* и *R_{wp}*, као и $\chi^2 \approx 1$, указују на добро поклапање теоријских и експерименталних података.

4.2. Резултати анализе

Рафинацијом је потврђено да V₂AlC кристалише у просторној групи P6₃/mmc, што је у складу са литературним подацима за МАХ фазе. Ова конфигурација карактерише слојевита оријентација атома, типична за сложене карбидне структуре.

4.2.1. Параметри решетке

- $a = b = 2.9145 \text{ \AA}$
- $c = 13.1521 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Параметри решетке потврђују слојевиту кристалну структуру МАХ-фаза. Параметри *a* и *b* су једнаки, док је *c* значајно већи, што одражава наизменично распоређене слојеве Al и V атома са угљеником у структури. Таква оријентација је карактеристична за хексагоналне МАХ-фаза и објашњава физичке и хемијске особине материјала.

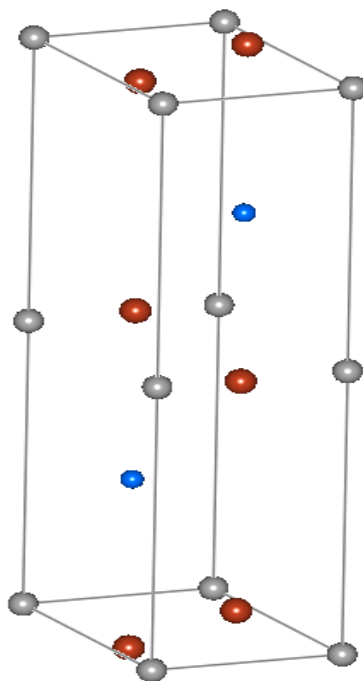
4.2.2. Положај атома у јединичној ћелији

Табела 1. Координате атома и параметри у јединичној ћелији V₂AlC.

Атом	Елемент	X	Y	Z	Biso	Заузеће (occuarcy)
C1	C	0.00000	0.00000	0.00000	0.30000	1.00000
Al1	Al	0.33330	0.66660	0.25000	0.30000	1.00000
V1	V	0.33330	0.66660	0.55444	0.30000	1.00000

Угљеник се налази у центру ћелије, док алуминијум и ванадијум формирају слојевиту структуру око атома угљеника. Максимално заузеће атомских позиција (1.0000) потврђује

да нема делимичних попуњености, што указује на чисту фазу V_2AlC . Положаји атома су у складу са литературом, што потврђује исправност и стабилност модела у рафинацији.



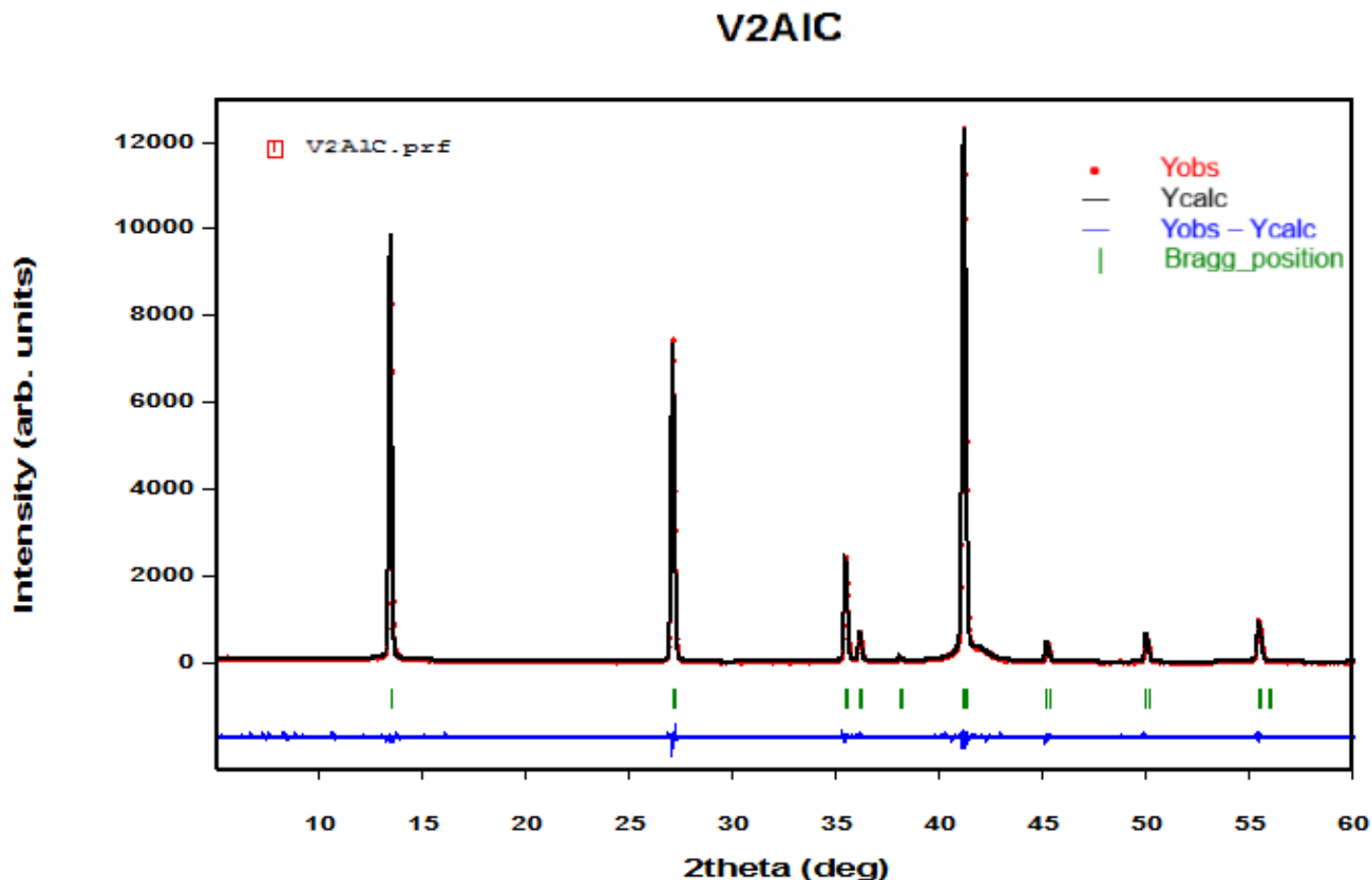
Слика 9. Хексагонална јединична ћелија V_2AlC у просторном приказу

- Сиве куглице— врхови и ивице јединичне ћелије (позиције V атома),
- Црвене куглице —распоређени атоми алуминијума Al,
- Плаве куглице —атоми угљеника (C) који су позиционирани у центру ћелије.

Ова визуелизација јасно илуструје слојевиту структуру материјала и просторно распоређене атоме у оквиру просторне групе $P6_3/mmc$.

4.3. Излазни параметри фитовања

На следећем графикону приказано је поређење теоријског дифракционог профила (Y_{calc}) са експериментално измереним вредностима (Y_{obs}). Визуелно подударање модела са подацима омогућава да се прати квалитет фитовања и представља основу за даљу анализу R -фактора.



Слика 10. Дифракциони профил V₂AlC са експерименталним и теоријским подацима

На слици 10. је приказан дифракциони профил материјала V₂AlC, добијен Ритвелд рафинацијом.

- **Црвени тачкасти графикон (Yobs)** представља експериментално измерене интензитете дифракције као функцију угла 2θ;
- **Црна пуна линија (Ycalc)** је теоријски израчунат дифракциони профил на основу модела структуре и параметара добијених рафинацијом. Висок степен поклапања између црвене и црне линије указује на добру тачност модела;
- **Плава линија (Yobs – Ycalc)** у доњем делу графика приказује разлику између мерених и израчунатих интензитета. Вредности близу нуле показују минималну статистичку девијацију и добар квалитет фитовања;
- **Зелене вертикалне линије (Bragg_position)** означавају положаје Брагових рефлекса, односно теоретске углове на којима се очекују дифракциони максимуми.

Графикон приказује интензитете у апстрактним јединицама (*arb. units*) на вертикалној оси, док је хоризонтална оса угао 2θ у степенима. Опсег углова од око 8° до 60° омогућава приказ најзначајнијих дифракционих рефлекса за испитивани материјал.

Значај елемената слике за процену квалитета рафинације:

- Поклапање црвених тачака и црне линије је показатељ да предложени структурни модел успешно описује стварну структуру узорка,
- Мала амплитуда плаве линије указује на ниску статистичку грешку и добру прецизност фитовања,
- Зелене линије прецизно означавају очекиване позиције дифракционог пика, што помаже у идентификацији фазе и потврди хексагоналне структуре.

Укупно, овај дифракциони профил и његово поклапање са моделом потврђују поузданост добијених параметара и слојевиту структуру V_2AlC MAX-фазе.

Табела 2. Параметри квалитета фитовања и поређење са оптималним вредностима за V_2AlC

Параметар	Вредност (%)	Оптимална вредност (%)	Напомена
R_p	5.2	5–8	<i>Profile R-factor</i> - показује колико добро профил израчунатог модела прати експерименталне податке
R_{wp}	5.5	6–9	<i>Weighted Profile R-factor</i> — узима у обзир тежину података, обично је мало виши од R_p
R_{exp}	5.2	3–5	<i>Expected R-factor</i> - зависи од квалитета података и нивоа шума
χ^2	1.12	≈ 1	Квадратни однос R_{wp}/R_{exp}
R_B	1.7	≤ 5	Брагова константа-показује поклапање појединачних рефлекса са моделом

Интерпретација резултата:

- Ниске вредности R_p и R_{wp} указују на добар фит експерименталних и теоријских података;
- $\chi^2 \approx 1$ означава минималну статистичку девијацију;
- Вредност $R_B = 1.7\%$ потврђује изузетно прецизно поклапање појединачних рефлекса са моделом, с обзиром на то да се у пракси вредности од 1 до 3 % сматрају показатељем врло доброг фитовања;
- Дужи c параметар потврђује слојевиту природу структуре и наизменично распоређене Al и V атоме са C атомима.

Табела 3. Комплетан преглед кристалних параметара, атомских положаја, фита и микроструктурних параметара MAX-фазе V₂AlC добијених FullProf Suite програмом

Категорија	Параметар	Почетна вредност / Улазни подаци	После рафинације (FullProf)	Јединице	Напомена
Структура и састав	Тип структуре	–	Хексагонална	–	P6 ₃ /mmc, слојевита MAX-фаза
	Састав	–	V ₂ AlC	–	MAX фаза (n = 1)
Ћелијски параметри	a	2.9145	2.9198	Å	Хексагонални параметар
	b	2.9145	2.9198	Å	Једнако а (hex)
	c	13.1521	13.1461	Å	Дужи параметар због V/Al–C слојева
	α	90°	90°	°	Прави угао
	β	90°	90°	°	Прави угао
	γ	120°	120°	°	Хексагонални угао
Атомски положаји	C (X,Y,Z)	(0.00000, 0.00000, 0.00000)	(0.00000, 0.00000, 0.00000)	фракционе координате	Центар јединичне ћелије
	Al (X,Y,Z)	(0.33330, 0.66660, 0.25000)	(0.33330, 0.66660, 0.25000)	фракционе координате	Слојевита структура
	V (X,Y,Z)	(0.33330, 0.66660, 0.55444)	(0.33330, 0.66660, 0.55444)	фракционе координате	–
	Biso	–	0.3	–	Термални фактор
	Occupancy (N)	–	1.0	–	Пуно заузеће места
Профилни параметри (фитовање)	U, V, W	иницијално	рафинирано	–	Параметри профила (FWHM)
	Scale factor	иницијално	рафинирано	–	Подешавање интензитета
Фит параметри	Rp	–	5.2	%	Profile R-factor
	Rwp	–	5.5	%	Weighted R-factor
	Rexp	–	5.2	%	Expected R-factor
	χ²	–	1.12	–	Добар фит (χ² ≈ 1)
	R _B	–	1.7	%	Одлично поклапање појединачних рефлекса
Микроструктура	Величина кристалита (D)	–	~4.9	nm	Према Scherrer-овој формули
	Микронапрезање (ε)	–	~0.061	–	Умерена унутрашња напрезања

5. Ванадијум карбид (VC_x)

Ванадијум карбиди (VC_x) представљају важну класу прелазних металних карбида, састављен од ванадијума и угљеника, хемијски сродан и по саставу и елементима које садржи V_2AlC , али припадају различитим класама материјала. Веома тврда керамика, користи се за ојачање легура и алатних материјала (нпр. у челицима за резање). Не поседује „А слој“ као МАХ фаза.

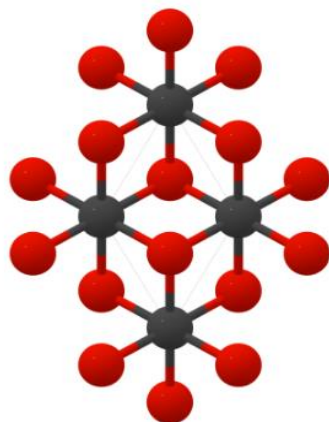
Ванадијум карбиди су интересантни јер комбинују високу тврдоћу ($\approx 20 - 25$ GPa), добру топлотну и електричну проводљивост, отпорност на хабање, а присуство ваканција (празнина) даје флексибилност у особинама: променом концентрације угљеника можемо контролисати тврдоћу, електричну отпорност, па и термичку стабилност. Имају способност да формирају слојевите наноструктуре погодне за Мхене (дводимензионалне материјале добијене уклањањем А-слоја из МАХ фаза), где структура ванадијум-карбида (или ванадијум-карбидне компоненте) може деловати као база.

Као „класичан“ тврди карбид, користи се у:

- Ојачању челика и легура
- Алатима за обраду метала (секачи, бургије итд.)
- Керамичким композитима
- Премазима отпорних на хабање- као танки филмови

Посебно је значајна V_2C фаза, јер поседује комбинацију метала и керамике- металну проводност V атома и ковалентну везу са C, што јој обезбеђује јединствена електронска и механичка својства.

У изворном МАХ једињењу V_2AlC , које служи као прекурсор за добијање V_2C МХене, где је алуминијум структурно лоциран између ванадијумских слојева. Када се ти Al слојеви селективно уклоне (нпр. HF или LiF/HCl методом), структура се трансформише у 2D V_2C МХене са већим међуслојним растојањем и површинским групама које стабилизују нову наноструктуру.



Слика 11. Приказ кристалне структуре V_2C МХене материјала

6. Анализа кристалне структуре материјала V_2C добијеног из V_2AlC

6.1. Припрема и поступак анализе

Након селективног уклањања алуминијумског слоја из MAX-фазе V_2AlC , добијен је MXene материјал V_2C , који представља дводимензионални (2D) слојевити карбид ванадијума. Уклањање алуминијума спроведено је хемијском ексфолијацијом, што доводи до раслојавања структуре и формирања 2D нанолиста. Ова трансформација подразумева очување основног V–C скелета, али и појаву функционалних група на површини (–OH, –O, –F), које стабилизују структуру.

Анализа кристалне структуре V_2C спроведена је у програму *FullProf Suite*, коришћењем Ритвелд рафинације експерименталних XRD података. Циљ анализе био је да се утврди просторна група, параметри решетке, квалитет фитовања и структурне промене у односу на почетни материјал V_2AlC . Као и у претходној анализи, коришћена је Cu K α линија таласне дужине ($\lambda = 1,54053 \text{ \AA}$).

6.2. Просторна група и почетни модел

MXene V_2C кристалише у хексагоналној симетрији, просторне групе $P6_3/mmc$, што је типично за 2D карбиде настале селективним уклањањем Al слојева из MAX фаза. Структура се састоји од слојева ванадијума између којих се налазе атоми угљеника, док су међу слојевима присутне функционалне групе и молекули воде који повећавају међуслојно растојање.

6.3. Резултати Ритвелд рафинације

6.3.1. Параметри решетке

Табела 4. Теоријски и рафинисани параметри јединичне ћелије V_2C добијени методом Ритвелда у *FullProf*-у

Параметар	Теоријска вредност ($\text{\AA}$)	После рафинације (<i>FullProf</i>)	Коментар
$a = b$	2.950	2.973	Без значајне промене у равни слоја
c	9.270	12.64	Значајно повећање због модификације слојева и присуства воде
$\alpha = \beta$	90°	90°	—
γ	120°	120°	Хексагонална симетрија

Поређењем са V_2AlC ($c = 13.146 \text{ \AA}$) уочава се смањење параметра c , што потврђује уклањање алуминијумских слојева и делимично раслојавање структуре. Међутим, вредност c и даље премашује теоријску, због присуства површинских функционалних група и продирања молекула воде у међуслојни простор током хемијске ексфолијације.

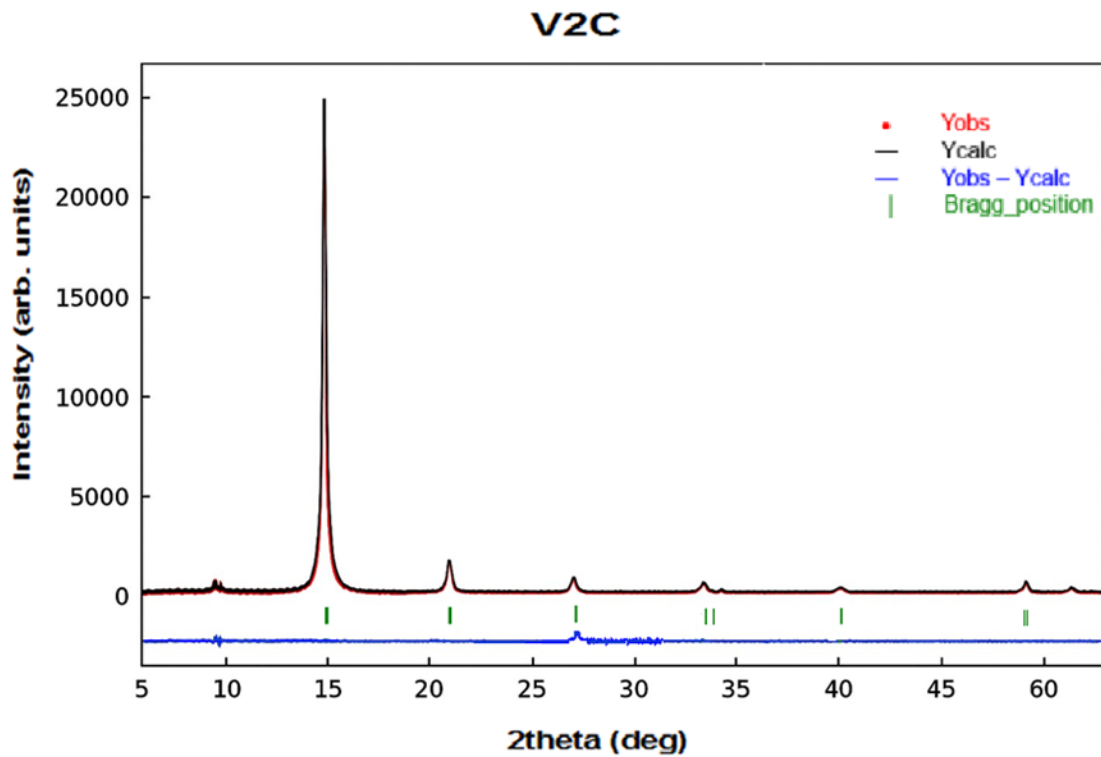
6.3.2. Квалитет фитовања

Табела 5. Параметри квалитета фитовања (R -фактори и χ^2) за V_2C

Параметар	Ознака	Вредност	Оптимална вредност	Напомена
<i>Profile R-factor</i>	R_p	6,8	5–8 %	Добро поклапање профила
<i>Weighted Profile R-factor</i>	R_{wp}	7,3	6–10 %	Веома добар фит
<i>Expected R-factor</i>	R_{exp}	5,8	5–8 %	Адекватан квалитет података
<i>Goodness of fit</i>	χ^2	1,59	≈ 1	Одличан ниво конвергенције
<i>Bragg R-factor</i>	R_B	2,0 %	$\leq 5 \%$	Прецизно поклапање рефлекса

Ниске вредности R -фактора и $\chi^2 \approx 1.59$ потврђују да је фитовање успешно, са минималним статистичким одступањима.

На слици 12. је приказан поређени дифракциони профил V_2C фазе. Црвене тачке (Y_{obs}) представљају експерименталне податке, црна линија (Y_{calc}) модел из Ритвелд рафинације, док је плава линија разлика ($Y_{obs} - Y_{calc}$). Зелени маркери означавају положаје Брагових рефлекса. Јасно се уочава изразит пик у области $2\theta \approx 15^\circ$, који одговара (002) рефлексији типичној за $MXene$ структуру са повећаним међуслојним растојањем. Добро поклапање експерименталних и теоријских података потврђује висок степен структурне уједначености без систематских одступања.



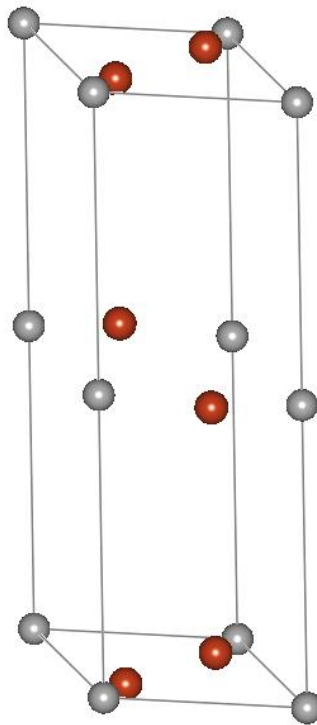
Slika 12. Дифракциони профил V₂C са експерименталним и теоријским подацима

6.3.3. Положај атома у јединичној ћелији

Табела 6. Атомски положаји и термални фактори (*Biso*) за V₂C

Атом	Елемент	X	Y	Z	Biso	Заузеће (N)
C1	C	0.00000	0.00000	0.00000	0.30000	1.00000
V1	V	0.33333	0.66670	0.25000	0.30000	1.00000

Положаји атома су у складу са литературом за MXene структуре типа V₂C. Висока окупација атомских позиција ($N = 1$) потврђује чисту фазу, без делимичних замена.



Слика 13. Јединична ћелија кристалне структуре V_2C фазе приказане у *FullProf* програму

Сиве куглице представљају атоме ванадијума (V), док црвене куглице означавају атоме угљеника (C). Атоми су распоређени у хексагоналној решетки карактеристичној за МХене материјале.

6.4. Дискусија: компаративна анализа структурних параметара V_2AlC и V_2C

Табела 7. Поређење структурних промена између V_2AlC и V_2C

Параметар	V_2AlC	V_2C	Промена	Објашњење
Просторна група	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	—	Губитак Al слојева
$a = b$ (Å)	2.9198	2.973	$\approx 1.8 \%$	Мала релаксација V–C слојева
c (Å)	13.146	12.64	-3.8%	Деламинација и хидратација, потврђује нестанак Al слоја и настанак двослојног МХене материјала
χ^2	1.12	1,59	—	Стабилна конвергенција
R_{Bragg} (%)	1.7	2.0	—	Одличан фит и за МХене фазу

<i>D</i> (nm)	4.9	13.3	171%	Ова разлика указује на спајање мањих кристалита у веће МХене листове током селективног уклањања Al слојева
$\varepsilon (\times 10^{-2})$	6.1	1.0	−83.6 %	Указује на делимичну релаксацију решетке након уклањања алуминијумских атома и редукцију унутрашњих напрезања у слојевима

Ове разлике само потврђују успешну трансформацију МАХ фазе у МХене. Смањење параметра *c* и појачање (002) рефлекса на $\approx 15^\circ$ указују на изражену текстуру и снажну оријентацију слојева, типичну за МХене материјале. Добијени резултати у потпуности потврђују очекивану структурну еволуцију МХене система и представљају добру основу за даљу анализу морфолошких и електричних својстава.

7. Закључак

У овом раду спроведена је свеобухватна анализа кристалне структуре материјала V_2AlC и V_2C , са посебним акцентом на примену рендгенске дифракције (XRD) и Ритвелдове рафинације у оквиру *FullProf* програма. XRD анализа се показала као изузетно значајна метода за прецизно одређивање кристалне структуре, јер омогућава идентификацију просторне групе, параметара решетке, положаја атома и процену квалитета експерименталних података.

Применом *FullProf* програма, моделована је теоријска структура материјала и вршена рафинација параметара, што је допринело постизању високог степена поклапања између експерименталних и израчунатих дифракционих профила. За V_2AlC потврђено је да кристалише у хексагоналној просторној групи $R\bar{6}_3/mmc$, са слојевитим распоредом атома Al, V и C, што је типично за МАХ-фазе и представља основу за потенцијалну синтезу МХене деривата.

Анализа V_2C показала је очекивану промену у параметрима решетке и мало већом вредности „доброте“ фита (χ^2), што одражава промену структуре услед уклањања Al атома, али и даље указује на добар квалитет фитовања. Укупно, добијени резултати показују високу поузданост модела, ниске вредности R_p , R_{wp} и R_v , као и добру визуелну кореспонденцију дифракционих пикова.

Микроструктурни параметри, као што су величина кристалита и микронапрезање, допуњују слику о унутрашњим карактеристикама материјала. Ова анализа омогућава дубље разумевање структурних и физичких својстава V_2AlC и V_2C , показујући зашто је XRD и *FullProf* комбинација кључна за прецизно карактерисање сложених МАХ-фаза и њихових деривата. Укупан резултат рада је добијање поузданих кристалних параметара, потврда слојевите природе материјала и стварање основе за будућа истраживања и примену ових материјала у напредним технологијама.

8. Литература

1. Ж. Цвејић, Д. Лазар, А. Капор и С. Ракић, Основе рендгеноструктурне анализе монокристала и поликристалних прахова, Нови Сад, 2013.
2. M. Naguib, M. W. Barsoum, et al., "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 ", *Advanced Materials*, 23 (2011), 4248–4253.
3. M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, "25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials", *Advanced Materials*, 26 (2014), 992–1005.
4. B. Anasori, M. Lukatskaya, Y. Gogotsi, "2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage", *Nature Reviews Materials*, 2 (2017), 16098.
5. M. Khazaei et al., "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes)", *Advanced Functional Materials*, 23 (2013), 2185–2192.
6. H. Lin et al., "Synthesis, structure, and electrochemical properties of V_2C MXene", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017), 18405–18412.
7. M. Barsoum, "MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides", Wiley-VCH, 2013.
8. J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", *Physica B: Condensed Matter*, 192 (1993), 55–69.
9. D. Music, R. Ahuja, J. M. Schneider, "Ab initio study of the electronic structure of MAX phase carbides", *Phys. Rev. B*, 85 (2012), 184102.
10. W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Kohlenstoffhaltige ternäre verbindungen (h-phase). *Monatshefte fuer Chemie*, 94:672–676, 1963.
11. Haizhou Wang, Yongzhong Zhan, and Mingjun Pang. The structure, elastic, electronic properties and debye temperature of M_2AlC ($M = V, Nb$ and Ta) under pressure from first - principles. *Computational Materials Science*, Elsevier, 54:16–22, 2012.
12. J.C. Schuster, H. Nowotny, and C. Vaccaro. The ternary systems: $Cr-Al-C$, $V-Al-C$, and $Ti-Al-C$ and the behavior of h-phase (M_2AlC). *Journal of Solid State Chemistry*, 32:213–219, 1980.
13. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1025497>
14. <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-1025497/>
15. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1094023>
16. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
17. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/references.html>

Универзитет у Новом Саду
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број:

РБР

Идентификациони број:

ИБР

Тип документације:

Монографска документација

ТД

Тип записа:

Текстуални штампани материјал

ТЗ

Врста рада:

Мастер рад

ВР

Аутор:

Марија Бугарски

АУ

Ментор:

Ванредни проф. др Мирјана Шиљековић

МН

Наслов рада:

Структурна и микроструктурна карактеризација
МАХ фазе V_2AlC коришћењем рендгенске
дифракције и Ритвелд утацњавања у програму
FullProf

НР

Језик публикације:

српски (ћирилица)

ЈП

Језик извода:

српски/енглески

ЈИ

Земља публиковања:

Србија

ЗП

Уже географско подручје:

Војводина

УГП

Година:

2025.

ГО

Издавач:

Ауторски репринт

ИЗ

Место и адреса:

Природно-математички факултет, Трг
Доситеја Обрадовића 4, Нови Сад

МА

Физички опис рада:

број поглавља: 7 / број страна: 25 / број
литерарних цитата: 17 / број табела: 7 / број
слика: 13

ФО

Научна област:

Физика

НО

Научна дисциплина:

Примењена физика- нанонауке

НД

Предметна

одредница/кључне речи:

ПО

УДК

Чува се:

ЧУ

Важна напомена:

Извод:

ИЗ

*Датум прихватања теме од
НН већа:*

ДП

Датум одбране:

ДО

Чланови комисије:

КО

Председник:

Члан:

Члан:

Члан:

V_2AlC ; V_2C ; MAX фазе; MXene; XRD;
Ритвелдова рафинација; структурна анализа;
микроструктурна анализа; FullProf.

Библиотека департмана за физику, ПМФ-а у
Новом Саду

Нема

У раду су применом XRD анализе и
Ритвелдове рафинације одређени поуздани
структурни и микроструктурни параметри
материјала V_2AlC и V_2C , чиме је потврђена
њихова слојевита MAX/MXene природа и
постављена основа за даља истраживања.

01.12.2025.

др Жељка Цвејић
др Јована Кнежевић Радић
др Мирјана Шиљековић
др Маја Стојановић

University of Novi Sad

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

Final paper

CC

Author:

Marija Bugarski

AU

Mentor/comentor:

PhD Mirjana Šiljegović

MN

Title:

Structural and Microstructural analysis of the MAX phase V_2AlC using X-ray Diffraction and Rietveld Refinement in the FullProf

TI

Language of text: Serbian (Cyrillic)

LT

Language of abstract: English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2025.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publication place: Faculty of Science and Mathematics, Trg
Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

PP

Physical description: chapters: 7 / pages: 25 / literature: 17 /
tables: 7 / pictures: 13

PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Applied Physics – Nanoscience

SD

Subject/ Key words:

SKW

UC

Holding data:

HD

Note:

N

Abstract:

AB

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Member:

Member:

Member:

V₂AlC; V₂C; MAX phases; MXenes; XRD;
Rietveld refinement; Structural analysis;
Microstructural analysis; Fullprof

Library of Department of Physics, Faculty of
Sciences in Novi Sad 37

None

Using XRD analysis and Rietveld
refinement, this work determined reliable
Structural and Microstructural parameters of
the V₂AlC and V₂C materials, confirming
their layered MAX/MXene nature and
providing a basis for further research.

01.12.2025.

PhD Željka Cvejić
PhD Jovana Knežević Radić
PhD Mirjana Šiljegović
PhD Maja Stojanović