

Analiza struktura sintetiziranih čestica bakrovog i kositrovog oksida

Jozić, Fabjan

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:572039>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno - matematički fakultet

Analiza struktura sintetiziranih čestica bakrovog i kositrovog oksida

Završni rad

Fabjan Jozić

Split, rujan 2024.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno - matematički fakultet
Odjel za Fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

Analiza struktura sintetiziranih čestica bakrovog i kositrovog oksida

Fabjan Jozić

Sveučilišni preddiplomski studij Fizika

Sažetak:

Kristal je naziv za čvrsto tijelo oblika poliedra svojstvenog tvari od koje je građen. Mnoge tvari pri određenim uvjetima mogu prijeći u kristalno stanje. Štoviše, kristalno stanje tipično je za metale. U ovom radu analizirana je kristalna struktura metala bakra i kositra. Također je analizirana struktura čestica bakrovog i kositrovog oksida, koje su bile sintetizirane oksidacijom prahova bakra i kositra u peći pri temperaturi od 900 °C. Tip kristalne strukture analiziran je metodom skenirajuće difraktometrije. U svrhu vizualizacije kristalne prirode navedenih tvari korišten je pretražni elektronski mikroskop. Pokazano je da bakar ima kubičnu plošno centriranu, kositar tetragonsku volumno centriranu, bakrov (I) oksid kubičnu volumno centriranu, bakrov (II) oksid monoklinsku baznu centriranu, a kositrov (IV) oksid tetragonsku volumno centriranu Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju. Također je detektirana faza kositrovog (IV) oksida s kubičnom plošno centriranom te faza kositra s rompskom volumno centriranom kristalnom ćelijom. Navedeni tipovi kristalnih ćelija poklapaju se s teorijskim predviđanjima. Slike dobivene skenirajućim elektronskim mikroskopom također ukazuju na postojanje kristalne strukture.

- Ključne riječi:** kristalna struktura, Bravaisova kristalna rešetka, ogib rendgenskih zraka, pretražni elektronski mikroskop, bakar, kositar, bakrov (II) oksid, kositrov (IV) oksid
- Rad sadrži:** 30 stranica, 23 slike, 12 tablica, 24 literaturna navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.
- Mentor:** prof. dr. sc. Ante Bilušić
- Ocjenjivači:** prof. dr. sc. Ante Bilušić
izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić
doc. dr. sc. Ivana Weber
- Rad prihvaćen:** 25. rujna 2024.

Rad je pohranjen u Knjižnici Prirodoslovno - matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

Basic documentation card

Univesity of Split
Faculty of Science
Departement of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Bachelor thesis

Structure analysis of synthesized copper and tin oxide particles

Fabjan Jozić

Univesity undergraduate study programme Physics

Abstract:

A crystal is a solid body in the form of a polyhedron that is characteristic of the substance of which it is composed. Many substances can change into a crystalline state under certain conditions. The crystalline state is also typical for metals. In this thesis, crystal structure of copper and tin metals was analysed. The structure of copper and tin oxide particles, synthesized by oxidation of copper and tin powders in a furnace at a temperature of 900 °C, was also analyzed. The type of the crystal structure was analyzed using scanning diffractometry. A scanning electron microscope was used to visualize the crystalline nature of the mentioned substances. It was found that copper is face-centered cubic, tin is body-centered tetragonal, copper (I) oxide is body-centered cubic, copper (II) oxide is base-centered monoclinic and tin (IV) oxide is body-centered tetragonal in a primitive Bravais lattice cell. A phase of tin (IV) oxide with face-centered cubic crystal cell and a phase of tin with a body-centered orthorhombic crystal cell were also detected. The listed types of crystal cells correspond to the theoretical predictions. Images taken with a scanning electron microscope also indicate the existence of a crystalline structure.

Keywords: crystal structure, Bravais crystal lattice, X-ray diffraction, scanning electron microscope, copper, tin, copper (II) oxide, tin (IV) oxide
Thesis consists of: 30 pages, 23 figures, 12 tables, 24 references. Original language: Croatian
Supervisor: Prof. Dr. Ante Bilušić
Reviewers: Prof. Dr. Ante Bilušić
Assoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić
Assist. Prof. Dr. Ivana Weber
Thesis accepted: September 25th, 2024

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Struktura kristala	2
2.1	Bravaisova rešetka	2
2.2	Recipročna rešetka	2
2.3	Kristalni sustavi	3
3	Ogib rendgenskih zraka na kristalu	5
3.1	O rendgenskim zrakama	5
3.2	Braggov opis ogiba rendgenskih zraka na kristalu	6
3.3	Von Laueov opis ogiba rendgenskih zraka na kristalu	7
3.4	Metoda skenirajuće difraktometrije	9
4	Pretražni elektronski mikroskop	10
4.1	Građa i princip rada	10
4.2	Interakcije elektrona s uzorkom	12
5	Priprema uzorka	13
5.1	Sinteza bakrovog i kositrovog oksida	13
5.2	Prilagođavanje uzorka za XRD metodu i SEM	13
6	Rezultati mjerenja i rasprava	15
6.1	Bakar	15
6.2	Kositar	18
6.3	Bakrov (II) oksid	20
6.4	Kositrov (IV) oksid	24
7	Zaključak	28

1 Uvod

Tvari u krutom agregatnom stanju općenito dijelimo na amorfne i tvori kristalne građe. Kristal (od starogrčkog *κρῖσταλλος*, "bistri led") je čvrsto tijelo oblika poliedra svojstvenog tvori od koje se sastoji [1]. Tvari kristalne građe posjeduju određene simetrije zbog pravilnog slaganja osnovnih gradivnih jedinica u prostoru. Amorfne tvori, s druge strane, nemaju pravilnu strukturu niti posjeduju simetrije zbog nepravilnog slaganja atoma ili molekula od kojih su građene u prostoru.

Kristalografija je grana znanosti koja proučava raspored i međusobno vezivanje atoma ili molekula u kristalnim krutinama te geometrijsku građu kristalnih rešetki [2]. Prvi koji je znanstveno istraživao kristale bio je J. Kepler (1571. - 1630.), koji je u radu iz 1611. godine ustanovio da kristalna struktura leda potječe od pravilnog slaganja molekula vode [3]. Da je kut između kristalnih ploha bitan podatak o kristalnom obliku koji se može izmjeriti i izraziti brojem, zaključio je N. Stensen (1638. - 1686.) 1669. godine kada je postavio zakon o stalnosti kutova što ga čine plohe kristala određene tvori. Mineralog R. J. Haüy (1743. - 1822.) dao je kristalnim bridovima ulogu osi te je položaj plohe odredio odsječcima što ga plohe čine na osima, a 1784. godine postavio je zakon racionalnih indeksa ploha na kristalu [1]. Matematičku osnovu opisa kristalnih ravnina korištenjem uređene trojke cijelih brojeva opisao je W. H. Miller (1801. - 1880.), takozvanim Millerovim indeksima. Kristalograf C. S. Weiss (1780. - 1856.) ustanovio je da svaka zamišljena ploha usporedna dvama kristalnim bridovima postoji ili je moguća te da svaki zamišljeni pravac usporedan s nekom kristalnom plohom postoji ili je moguć kao brid na kristalu, što je Weissov zakon o kristalnim zonama. Otkrićem rendgenskih ili X-zraka dolazi do usavršavanja metoda proučavanja kristalne građe tvori. Da bi za difrakciju rendgenskih zraka mogao poslužiti kristal kao prostorna rešetka, pretpostavio je 1912. godine M. von Laue (1879. - 1960.). Fizičar W. H. Bragg (1862. - 1949.), zajedno sa sinom W. L. Braggom (1890. - 1971.), odredio je kristalnu strukturu mnogih lako dostupnih minerala i metala te uspostavio Braggov zakon refleksije rendgenskih zraka na kristalu [1].

Kristalno stanje jest stanje tipično za metale. Dobra električna i toplinska vodljivost, kovkost, čvrstoća, odsjaj i boja - dobro su poznata fizikalna svojstva po kojima se metali razlikuju od drugih kemijskih elemenata u periodnom sustavu elemenata. Razlog slaganja atoma metala u pravilne guste slagaline kristala njihova je metalna veza, najjači oblik međuatomnog vezivanja. Metali, kao i metalni oksidi, ionski spojevi i mnoge druge tvori, zbog nesavršenih vanjskih uvjeta imaju polikristalnu strukturu, pa na makroskopskoj skali ne možemo prepoznati tip kristalne strukture tipičan za promatrani materijal. Tehnološki je iznimno bitan jedinični kristal metala (eng. *single crystal*) jer posjeduje drugačija fizikalna svojstva od već spomenutih polikristalnih metala. Ovaj oblik metala i polumetala temelj je poluvodičke industrije. Prema [4], jedinični kristali metala također se mogu koristiti kao učinkovitiji vodiči ili elektrode te kao visokotemperaturni supervodiči.

Glavni je cilj ovog rada odrediti tip kristalne strukture elementarnog bakra i kositra te sintetiziranih bakrovih i kositrovih oksida. Uzorci će biti analizirani uređajem koji određuje kristalnu strukturu metodom skenirajuće difraktometrije te elektronskim mikroskopom, koji će omogućiti grafički prikaz pripremljenih uzoraka na mikro-skali.

Bakar i kositar su lako dostupni metali s vrlo širokom primjenom u današnjem društvu (elektronika, glazbena industrija, kiparstvo...). Bronca je legura bakra i kositra te prva legura metala koju je čovjek intenzivno koristio (oruđe, oružje, nakit) [5]. Dakle, čovjekova fascinacija bakrom, kositrom i njihovim spojevima opravdana je danas kao i u dalekoj prošlosti.

2 Struktura kristala

Kako bismo valjano razumjeli krajnje rezultate, prvo ćemo definirati osnovne pojmove koji opisuju strukturu kristala, kao što su Bravaisova kristalna rešetka te recipročna kristalna rešetka. Također je potrebno definirati osnovne kristalne sustave unutar kojih želimo svrstati dobivene rezultate.

Za opis strukture kristala koristimo klasičan model po kojemu su atomi¹ koji grade kristal nestlačive kugle koje međusobno razlikujemo u kristalnoj rešetci. Atomi se organizirano slažu u guste pravilne slagaline jer tako minimiziraju potencijalnu energiju.

2.1 Bravaisova rešetka

Bravaisova rešetka, nazvana po francuskom fizičaru A. Bravaisu (1811. - 1863.), je beskonačan niz diskretnih točaka generiranih skupom diskretnih translacijskih operacija opisanih u trodimenzionalnom prostoru pomoću vektora

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

gdje su n_i cijeli brojevi te \mathbf{a}_i primitivni translacijski vektori, $i \in \{1, 2, 3\}$ [6]. Vektori \mathbf{a}_i čine bazu primitivne kristalne rešetke. Za bilo koji izbor smjera, rešetka izgleda potpuno isto iz svake diskretne točke rešetke kada se gleda u tom odabranom smjeru. Koncept Bravaisove rešetke koristi se u svrhu formalnog definiranja kristalne strukture i njenih konačnih granica. Jedinična kristalna rešetka obuhvaća prostor između susjednih točaka kristalne rešetke, koji kada se translacija kroz podskup svih vektora opisanih sa (2.1) ispunjava prostor rešetke bez preklapanja ili praznina.

Primitivna ćelija najmanja je komponenta rešetke, odnosno kristala, koja kada se slaže s translacijskim operacijama rešetke reproducira cijelu rešetku ili kristal [7]. Primitivne jedinične ćelije definiraju se kao jedinične ćelije s najmanjim volumenom za određeni kristal. Bravais je u trodimenzionalnom prostoru definirao 14 različitih primitivnih ćelija koje će se navesti u pododjeljku 2.3.

2.2 Recipročna rešetka

Recipročna rešetka definirana je u odnosu na specifičnu Bravaisovu rešetku preko vektora \mathbf{b}_i kao

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \end{aligned}$$

gdje su \mathbf{a}_i , $i \in \{1, 2, 3\}$, jedinični ili primitivni vektori Bravaisove rešetke [3]. Iz ovakve definicije recipročne rešetke vrijedi uvjet

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.2)$$

¹Pod *atom* podrazumijevaju se još ioni, molekule i druge moguće gradivne jedinice tvari kristalne građe.

gdje je δ_{ij} Kroneckerov delta-simbol definiran kao

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} .$$

Vektore Bravaisove i recipročne rešetke možemo izraziti kao

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i , \quad (2.3)$$

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^3 k_i \mathbf{b}_i , \quad (2.4)$$

iz čega uz (2.2) slijedi

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{K} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i k_i . \quad (2.5)$$

Pod recipročnom rešetkom podrazumijevamo skup svih vektora \mathbf{K} koji daju ravne valove s periodičnošću zadane Bravaisove [3],

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r})} \implies e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 .$$

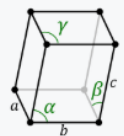
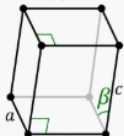
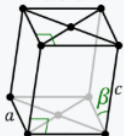
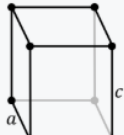
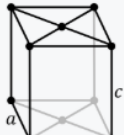
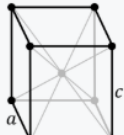
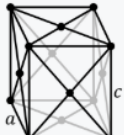
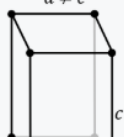
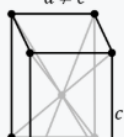
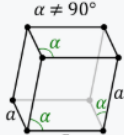
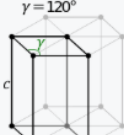
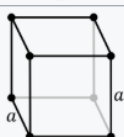
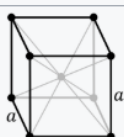
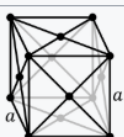
Iz (2.5) slijedi da brojevi k_i , kao i n_i , moraju biti cijeli brojevi. Dakle, recipročna kristalna rešetka također je Bravaisova, što znači da položaj atoma u kristalnoj rešetki možemo ekvivalentno opisati sa (2.3) i (2.4). Recipročna rešetka jest rešetka u prostoru valnih brojeva.

2.3 Kristalni sustavi

C. S. Weiss je 1813. godine kristale svrstao u šest sustava: triklnski (a), monoklnski (m), rompski (o), tetragonski (t), heksagonski (h) i kubični (c). Pojedini sustav definirao je trima osima, njihovom relativnom duljinom i kutovima pod kojim se sijeku u jednoj točki u središtu kristala [1]. Trigonski sustav smatrao se hemimorfim² oblikom heksagonskog, no sredinom 20. stoljeća izdvojen je u zaseban sustav.

14 Bravaisovih ćelija dobija se kombinacijom jednog od sedam kristalnih sustava s jednom vrstom centriranja; primitivno, bazno centrirano, volumno centrirano i plošno centrirano. Primitivna (P) ili jednostavna ćelija ima točke rešetke samo u kutovima ćelije. Bazno centrirana (S ili C) ima točke rešetke u kutovima ćelije s jednom dodatnom točkom u središtu svake strane jednog para paralelnih baza ćelije. Tijesno ili volumno centrirana (I) ima točke rešetke u kutovima ćelije s jednom dodatnom točkom u središtu ćelije. Plošno centrirana (F) ima točke rešetke u kutovima ćelije s jednom dodatnom točkom u središtu svake od ploha koje čine ćeliju [7]. Na slici 2.1 mogu se vidjeti opisane vrste ćelija.

²Trigonski sustav smatrao se dvojnim oblikom heksagonskog zbog sličnosti pri formiranju složenijih struktura.

Crystal Family	Lattice System	Schönflies	14 Bravais Lattices			
			Primitive (P)	Base-centered (C)	Body-centered (I)	Face-centered (F)
Triclinic		C_i				
Monoclinic		C_{2h}	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 		
Orthorhombic		D_{2h}	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Tetragonal		D_{4h}	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
Hexagonal	Rhombohedral	D_{3d}	$\alpha \neq 90^\circ$ 			
	Hexagonal	D_{6h}	$\gamma = 120^\circ$ 			
Cubic		O_h				

Slika 2.1: 14 vrsta Bravaisovih primitivnih kristalnih ćelija (slika preuzeta iz [7]). Pod crystal family ili lattice system navode se Weissovi kristalni sustavi: triklinski (eng. triclinic), monoklinski (eng. monoclinic), rompski (eng. orthorhombic), tetragonski (eng. tetragonal), kubični (eng. cubic) i heksagonski (eng. hexagonal) sa trigonskim (eng. rhombohedral). Pod Schönflies navode se točkaste grupe simetrije, koje za tematiku ovog rada nisu bitne. Četiri vrste centriranja koje mogu biti primjenjive na dani kristalni sustav su primitivno (eng. primitive), bazno centrirano (eng. base-centered), volumno centrirano (eng. body-centered) i plošno centrirano (eng. face-centered).

3 Ogib rendgenskih zraka na kristalu

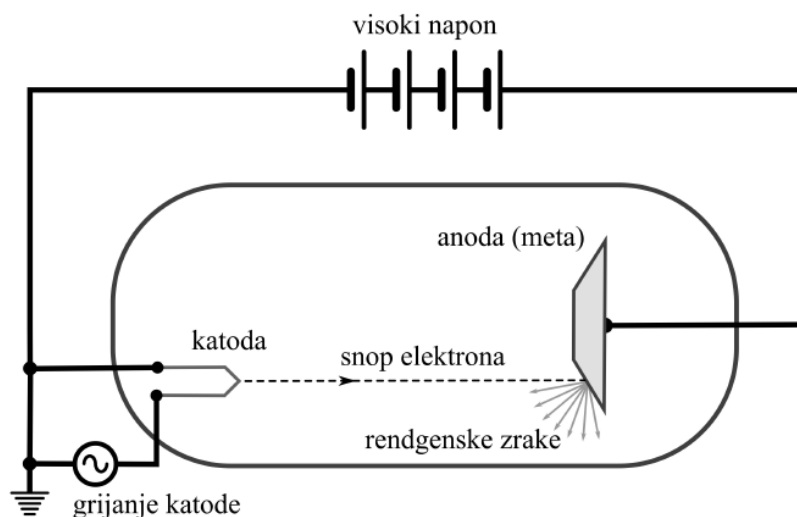
Ovo poglavlje posvećeno je rendgenskim zrakama - nezaobilaznom sredstvu u kristalografiji. Ukratko će biti predstavljena glavna fizikalna obilježja rendgenskih zraka te dva ekvivalentna opisa njihovog ogiba na kristalu: Braggov i von Laueov. Također će biti objašnjen princip rada uređaja kojim će se prikupljati podaci za određivanje tipa kristalne strukture uzoraka.

3.1 O rendgenskim zrakama

Elektromagnetsko zračenje kontinuirani je spektar zračenja. Dio spektra elektromagnetskog zračenja koji obuhvaća valne duljine od 10^{-8} do 10^{-12} m pripada rendgenskim ili X-zrakama. One nastaju akceleracijom električki nabijenih čestica (katodne cijevi, sinkrotroni³, skladišni prstenovi⁴) ili emisijom u slučaju vrlo pobuđenih atoma [8].

Ovaj oblik zračenja slučajno je otkrio W. C. Röntgen (1845. - 1923.) 1895. godine kada je katodnu cijev obložio aluminijskom folijom dok je proučavao vanjske učinke katodnih cijevi dok kroz njih prolazi električna struja. Da zaštiti foliju od snažnog električnog polja, pokrio ju je kutijom koja je na jednom dijelu imala premaz od barijeva platinacijanida. Puštanjem struje kroz cijev uočio je da premazani dio fluorescira, što znači da u katodnoj cijevi nastaje neka do tada nepoznata vrsta zračenja [3]. Za svoje otkriće, Röntgen je 1901. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku.

Katodna cijev je vakuumirana staklena cijev u kojoj se elektronski snop, nastao zagrijavanjem katode na visoke temperature, ubrzava ka anodi pod visokom razlikom potencijala (nerijetko reda veličine 10 kV) narinutog između anode i katode. Brzi elektroni u interakciji s anodom, koja je načinjena od metala, uzrokuju emitiranje rendgenskih zraka.



Slika 3.1: Shematski prikaz katodne cijevi kao izvora rendgenskih zraka (slika preuzeta iz [3]).

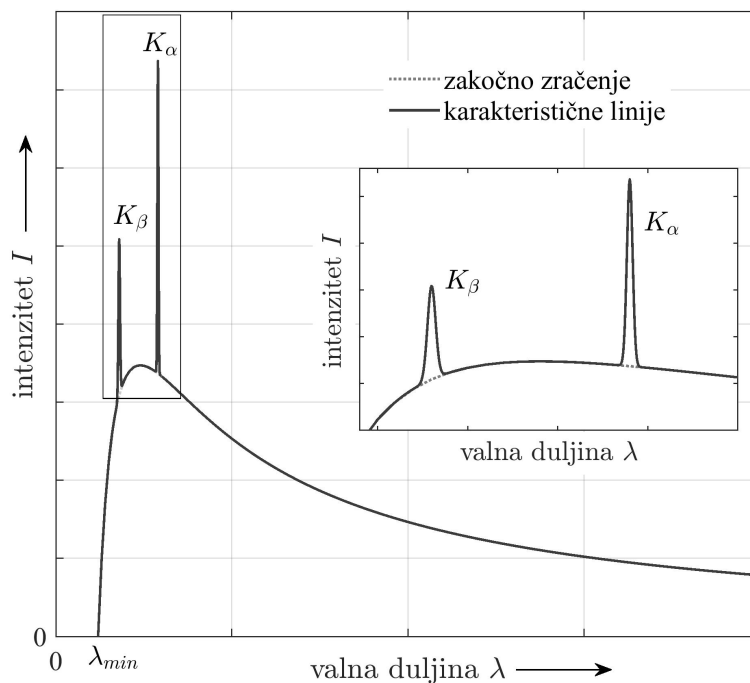
³Sinkrotron je vrsta kružnog akceleratora čestica u kojemu se nabijene čestice (elektroni, protoni, ioni teških metala) ubrzavaju do visokih energija promjenjivim električnim poljem te održavaju u kružnoj putanji magnetskim poljem [9].

⁴Akceleratori skladišni prstenovi vrsta su kružnog akceleratora čestica koji može biti korišten za skladištenje i ubrzavanje dvije kontrarotirajuće zrake čestica prije njihovog međusobnog sudara. Primjer ovakvog akceleratora nalazi se u CERN-u i Fermilab-u [10].

Shematski prikaz katodne cijevi može se vidjeti na slici 3.1. Nailaskom visokoenergetskih elektrona na metu (anodu) elektroni prodiru u nju pri čemu dio svoje energije pretvore u rendgensko zračenje. Zakočno zračenje (njem. *Bremsstrahlung*) nastaje preletom brzog elektrona blizu atomske jezgre. Zbog privlačnog međudjelovanja, elektron uspori te se razlika energija zrači u vidu elektromagnetskog vala. Zbog nasumične prirode procesa, spektar nastalog zračenja trebao bi biti kontinuiran [3]. Intenzitet zakočnog zračenja određuje se Kramersovim zakonom,

$$dI = K \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda,$$

gdje je K mjera elektrostatskog privlačenja upadnog elektrona i atomske jezgre, a λ_{\min} valna duljina za minimalnu energiju izračenog fotona. Pri sudaru elektrona s atomom mete, atom prijeđe u pobuđeno stanje nakon čega emitira rendgensko zračenje u K_{α} i K_{β} linijama (slika 3.2), koje su karakteristične za materijal od kojeg je meta napravljena.

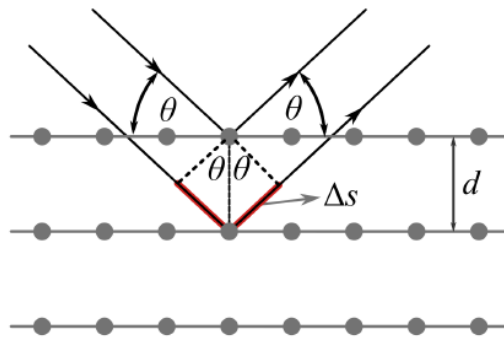


Slika 3.2: Ovisnost intenziteta o valnoj duljini spektra izvora rendgenskog zračenja (slika preuzeta iz [3]).

Navedene pojave koriste u se emisijskoj rendgenskoj spektroskopiji, gdje se mjerenjem energije izračenog fotona scinilatorom određuju K_{α} i K_{β} linije, na temelju kojih se prepoznaje od kojeg materijala je izrađena meta. Ovaj oblik emisijske rendgenske spektroskopije još se naziva EDS (eng. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*).

3.2 Braggov opis ogiba rendgenskih zraka na kristalu

Braggov opis ogiba rendgenskih zraka polazi od činjenice da se svaki kristal može prikazati kao niz međusobno paralelnih ravnina od kojih se rendgenske zrake elastično odbijaju [3]. Na slici 3.3 je shematski prikaz ogiba na kristalnim ravninama.



Slika 3.3: Shematski prikaz ogiba rendgenskih zraka na kristalu iz Braggovog opisa (slika preuzeta iz [3]).

Dvije upadne zrake, koje pod kutem θ obasjavaju kristal, odbiju se od dvije susjedne ravnine međusobno udaljene za d , pri čemu donja zraka prijeđe dodatni put za $2\Delta s$,

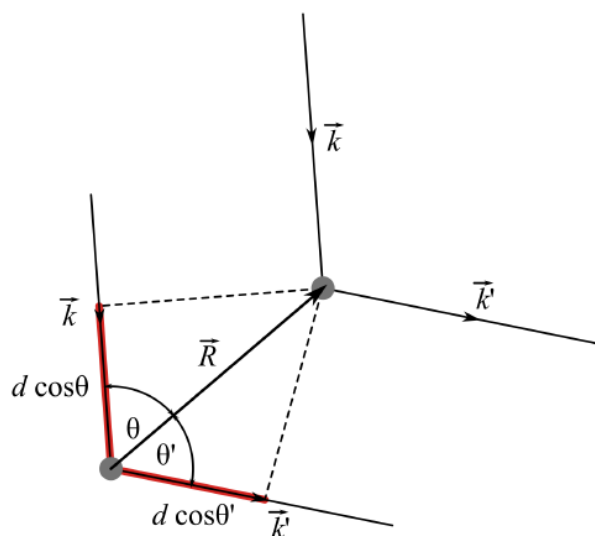
$$2\Delta s = 2d \sin \theta .$$

Konstruktivna interferencija dviju navedenih zraka nastat će kada je razlika optičkih puteva jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine rendgenske zrake λ . Dakle, Braggov uvjet ogiba rendgenskih zraka na kristalu glasi

$$2d \sin \theta = n\lambda , n \in \mathbb{N} . \quad (3.1)$$

3.3 Von Laueov opis ogiba rendgenskih zraka na kristalu

Von Laueov opis ogiba rendgenskih zraka polazi od pretpostavke da je svaki atom obasjan rendgenskim zrakama izvor sfernog vala [3]. Na slici 3.4 može se vidjeti shema procesa koji će biti detaljnije opisan.



Slika 3.4: Shematski prikaz ogiba rendgenskih zraka na kristalu iz von Laueovog opisa (slika preuzeta iz [3]).

Iz snopa upadnog rendgenskog zračenja izdvojene su dvije paralelne zrake valnog vektora \mathbf{k}^5 koje obasjavaju dva atoma međusobno udaljena za vektor Bravaisove rešetke \mathbf{R} . Svaki od obasjanih atoma predstavlja izvor sfernog vala, a promatra se smjer širenja vala koji sa spojnicom dvaju atoma zatvara kut θ' . Valni vektori ta dva vala \mathbf{k}' su jednaki te imaju jednak iznos kao i vektor \mathbf{k} , $k = k'$. Razlika optičkih puteva istaknuta je crvenom bojom te iznosi

$$\Delta s = R \cos \theta + R \cos \theta' .$$

Definirajmo jedinične vektore $\hat{\mathbf{p}}$ i $\hat{\mathbf{p}}'$ koji leže na pravcima vektora \mathbf{k} i \mathbf{k}' te imaju njihovu orijentaciju. Tada za razliku optičkih puteva vrijedi

$$\Delta s = -\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{p}}' = \mathbf{R} \cdot (\hat{\mathbf{p}}' - \hat{\mathbf{p}}) .$$

Do konstruktivne interferencije dolazi ako je Δs jednak cjelobrojnom višekratniku valne duljine upadne rendgenske zrake,

$$\mathbf{R} \cdot (\hat{\mathbf{p}}' - \hat{\mathbf{p}}) = n\lambda , n \in \mathbb{N} ,$$

što množenjem sa $2\pi/\lambda$ daje

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 2\pi n ,$$

odnosno

$$e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k})} = 1 . \quad (3.2)$$

Izraz (3.2) predstavlja von Laueov uvjet konstruktivne interferencije ogiba rendgenskih zraka na kristalu.

Zamislimo da je razlika valnog vektora upadne i reflektirane rendgenske zrake, opisana s (3.2), jednaka $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Raspršenje je elastično, pa vrijedi $k' = k$. Kut θ je kut koji vektori upadne zrake \mathbf{k} i reflektirane zrake \mathbf{k}' zatvaraju s ravninom kristala (slika 3.5). Vrijedi

$$\frac{1}{2}K = k \sin \theta .$$

Vektor recipročne rešetke \mathbf{K} okomit je na kristalnu ravninu od koje se reflektira upadna rendgenska zraka. S obzirom da su kristalne ravnine međusobno udaljene za d , najmanji odgovarajući iznos vektora kristalne rešetke je $K_0 = 2\pi/d$, dok za vektor recipročne rešetke općenito vrijedi

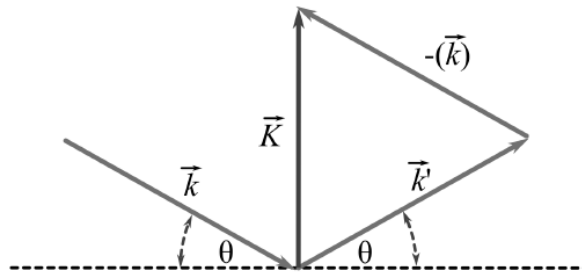
$$K = nK_0 = \frac{2\pi n}{d} , n \in \mathbb{N} ,$$

iz čega slijedi

$$k \sin \theta = \frac{n\pi}{d} , n \in \mathbb{N} . \quad (3.3)$$

Uvažavajući da je $k = 2\pi/\lambda$, (3.3) postaje Braggov uvjet (3.1).

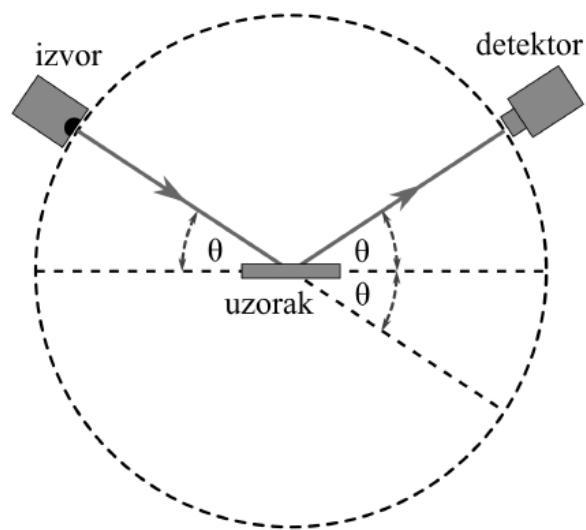
⁵U tekstu su vektori naznačeni zadebljano, npr. \mathbf{A} , osim ako nije naglašeno da takve oznake predstavljaju neku drugu veličinu. Vektorske veličine su na slikama najčešće prikazane s karakterističnom strelicom, npr. \hat{A} . Dakle, vektori koji su na slikama prikazani sa strelicom su isti oni koji su u tekstu napisani zadebljano.



Slika 3.5: Shema refleksije valnog vektora na kristalnoj ravnini (slika preuzeta iz [3]).

3.4 Metoda skenirajuće difraktometrije

Postoji nekoliko metoda difrakcije rendgenskih zraka (eng. *X-Ray Diffraction* - XRD) koje se koriste u kristalografiji, a eksperimentalna metoda koja se koristi u ovom radu metoda je skenirajuće difraktometrije. Tri glavne komponente uređaja koji koristi ovu metodu su izvor rendgenskih zraka, detektor i pločica za uzorak (slika 3.6). Izvor i detektor rendgenskih zraka s pločicom na kojoj se nalazi uzorak zatvaraju kut θ , koji se mijenja od neke zadane početne do neke zadane konačne vrijednosti. Uzorak je u pravilu u obliku fino samljevenog praha pa pretpostavljamo da su sve kristalne ravnine podložne raspršenju rendgenskih zraka. Kada je za određeni kut θ postignut uvjet konstruktivne interferencije (3.1), odnosno (3.2), detektor zabilježi difrakcijski maksimum koji odgovara određenoj kristalnoj ravnini. Izvor generira rendgenske zrake na principu rada katodne cijevi s anodom poznatog sastava.



Slika 3.6: Shema uređaja za metodu skenirajuće difraktometrije (slika preuzeta iz [3]). Izvor rendgenskih zraka i pločica za uzorak zatvaraju kut θ . Detektor i pločica također zatvaraju kut θ . Dakle, izvor zraka i detektor zatvaraju kut 2θ .

4 Pretražni elektronski mikroskop

Uređaj koji omogućuje vizualizaciju struktura reda veličine nanometra ili većeg je elektronski mikroskop, a tip elektronskog mikroskopa koji je korišten pri izradi ovoga rada je pretražni elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope* - SEM).

4.1 Građa i princip rada

SEM se sastoji od elektronskog stupa, gdje se nalazi elektronski optički sustav, sustava za upravljanje i prikazivanje slike te komore za uzorak. Elektronski stup mjesto je gdje se elektronski snop generira pod vakuumom. Elektronski snop stvara se pomoću elektronskog topa te se sustavom elektromagnetskih leća oblikuje i usmjerava ka uzorku. Tri su moguće izvedbe elektronskog topa: termionska emisija (eng. *Thermionic Emission* - TE), emisija poljem (eng. *Field Emission* - FE) i Schottkyjeva emisija (eng. *Schottky Emission* - SE). Najčešće se koristi TE tip topa zbog optimalnih karakteristika. Elektronski top i elektromagnetske leće zajedno čine elektronski optički sustav, ispod kojeg se nalazi podesivo postolje za uzorak. U blizini postolja nalaze se razni detektori. Na slici 4.1 nalazi se shematski prikaz SEM-a.

Elektromagnetske leće sastoje se od zavojnica kojima prolazi istosmjerna struja koja stvara magnetsko polje. Za jaku elektromagnetsku leću s kratkom žarišnom daljinom potrebne su guste silnice magnetskog polja. Zbog toga se zavojnice zatvaraju u okvire koji su na jednom vrhu otvoreni sa oštrim rubom, odnosno imaju procjepe. Kroz procjepe magnetsko polje može izaći i utjecati na elektronski snop. Promjenom struje kroz zavojnicu mijenja se jačina leće, što kod optičkih leća nije moguće.

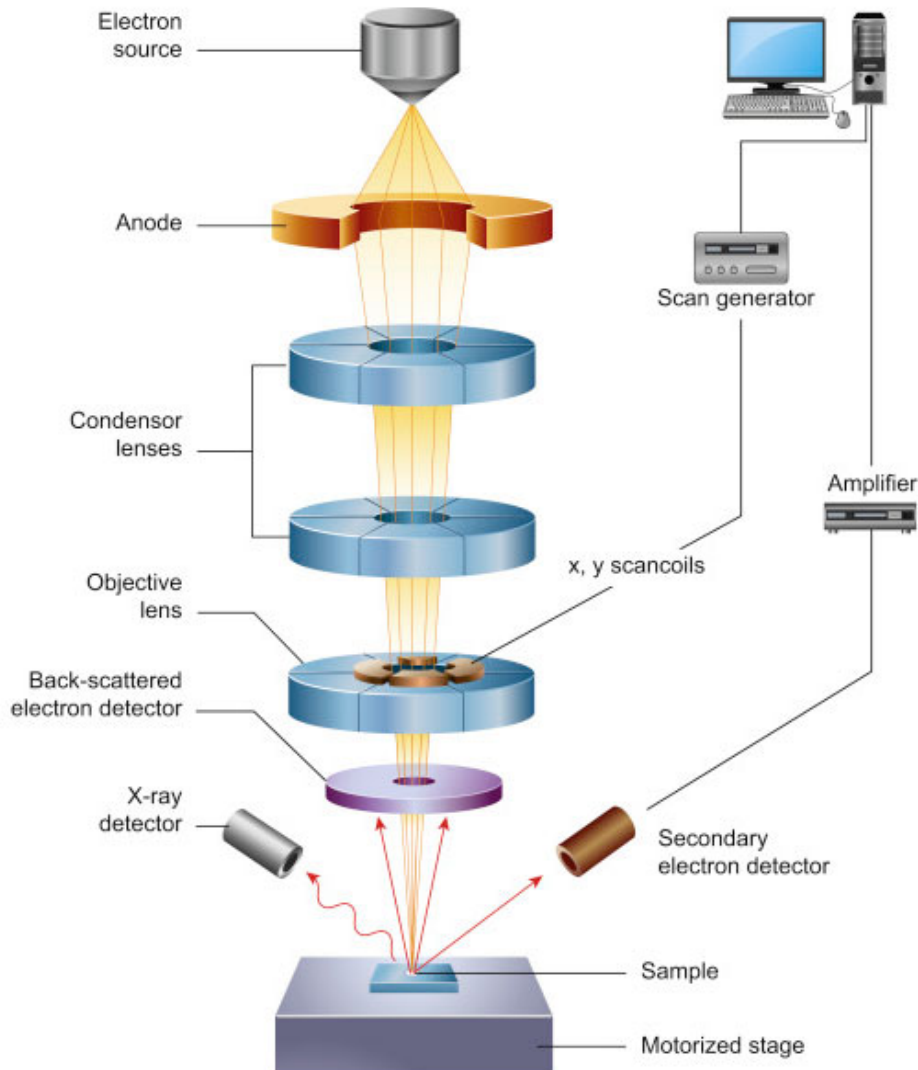
Elektronski snop ubrzava se ka anodi, koja se najčešće nalazi na razlici potencijala od 1 do 30 kV. Sakupljačke leće su konvergentne te šalju snop kroz žarišnu točku. U kombinaciji s ubrzavajućim naponom anode, sakupljačke leće su su prvenstveno odgovorne za određivanje intenziteta elektronskog snopa kada udari u uzorak [11]. Slike se formiraju rastiranjem⁶ elektronskog snopa preko uzorka pomoću zavojnica za skretanje unutar leće objektiva. Zbog nesavršenosti optičkog sustava može doći do aberacija. Sferne aberacije nastaju zbog nejednake jakosti elektromagnetskog polja u lećama - polje je jače uz rub leće, a slabije u središtu. Posljedica je da elektronski snop ne upada na uzorak u jednu točku nego se stvara disk. Sferne aberacije uklanjaju se ugrađivanjem dodatne aparature na leću objektiva. Kromatske aberacije nastaju zbog nejednolike raspodjele energija u elektronskom snopu. Niskoenergetski sporiji elektroni u blizini fokusne točke prolaze bliže ruba leće, dok visokoenergetski brzi elektroni prolaze bliže središtu leće. Kao i kod sfernih aberacija, elektronski snop ne upada u jednu točku. Kromatske aberacije uklanjaju se podešavanjem ubrzavajućeg napona. Astigmatizam nastaje zbog nesavršene izrade zavojnica elektromagnetskih leća, odnosno zbog formiranja okomitih fokusnih linija na različitim fokalnim udaljenostima. Astigmatizam uzrokuje iskrivljenje oblika upadne točke, prelazeći iz okruglog u eliptični kako se fokus mijenja. Dolazi do izražaja pri velikim povećanjima. Astigmatizam se uklanja stigmatorom ili korektorom astigmatizma, koji se nalazi u leći objektiva.

Nastali signali, generirani mnogim interakcijama elektrona s uzorkom, bilježe se detektorima te računalno obrađuju. Položaj elektronskog snopa na uzorku kontroliraju zavojnice za skeniranje

⁶Rastiranje je razlaganje višetonskog predloška slike na različito velike prozirne i neprozirne površine koje u cjelini odgovaraju višetonskim vrijednostima predloška.

smještene iznad leće objektivna. Ove zavojnice omogućuju skeniranje snopa po površini uzorka u horizontalnoj ravnini.

Komora za uzorke, kao i cijela unutrašnjost elektronskog stupa, održava se na jako niskom tlaku (ispod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa) kako bi se spriječila oksidacija katodne niti elektronskog topa te povećala učinkovitost mikroskopa. Uzorak koji se proučava mora imati dobru električnu vodljivost. Ako uzorak nije vodljiv, oblaže se tankim filmom metala (eng. *sputter deposition*), npr. zlata.

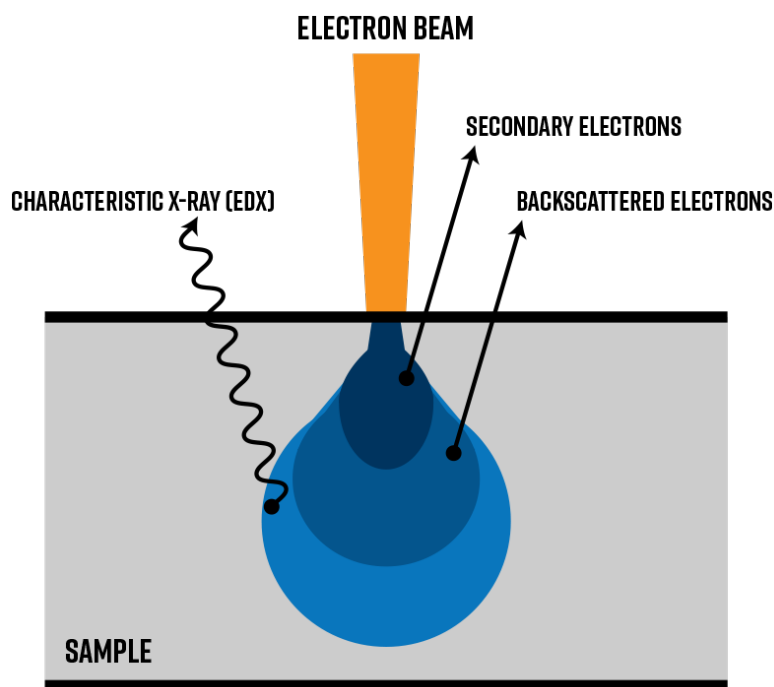


Slika 4.1: Shema građe SEM-a (slika preuzeta iz [12]). Elektronski stup sastoji se od izvora elektrona (eng. *electron source*) te elektronskog optičkog sustava, koji se sastoji od anode (eng. *anode*), sakupljačkih leća (eng. *condensor lenses*), leća objektivna (eng. *objective lens*) te skenirajućih zavojnica (eng. *x,y-scan coils*). Ispod se nalazi uzorak (eng. *sample*) na pomičnom postolju (eng. *motorized stage*). U blizini uzorka nalaze se detektori povratno raspršenih elektrona (eng. *back-scattered electron detector*), sekundarnih elektrona (eng. *secondary electron detector*) te rendgenskih zraka (eng. *X-ray detector*).

4.2 Interakcije elektrona s uzorkom

Dok optički mikroskopi imaju moć razlučivanja reda veličine 0.1 mikron⁷, elektronski mikroskopi imaju moć razlučivanja reda veličine od čak 10 Å⁸ [11], što omogućuje proučavanje struktura na skoro atomskoj razini. SEM analizira uzorke na osnovi podataka triju posljedica interakcija elektrona s uzorkom: sekundarnih elektrona (eng. *secondary electrons*), povratno raspršenih elektrona (eng. *back-scattered electrons*) i rendgenskih zraka (eng. *X-rays*).

Sekundarni elektroni su izbijeni elektroni iz valentnih ljusaka atoma uzorka. Oni su rezultat neelastičnog sudara i raspršenja s upadnim elektronima elektronskog snopa. Općenito se karakteriziraju energijom manjom od 50 eV [12]. Koriste se za otkrivanje površinske strukture materijala s rezolucijom od 10 nm, ili boljom. Povratno raspršeni elektroni rezultat su elastičnog sudara i raspršenja između upadnih elektrona i atomskih jezgara ili elektrona uzorka. Povratno raspršeni elektroni mogu se generirati dalje od površine materijala i pomažu pri razlučivanju topografskog kontrasta te kontrasta atomskog broja⁹ uzorka s rezolucijom većom od 1 mikrona. Rendgenski signal rezultat je rekombinacijskih interakcija između slobodnih elektrona i pozitivnih elektronskih šupljina, koje se generiraju izbijanjem elektrona iz atomskih orbitala bližim atomskoj jezgri [11]. Rendgenski signal može prodirati dublje u površinu uzorka i omogućuje određivanje elementarnog sastava EDS-om. Shematski prikaz opisanih posljedica interakcija upadnih elektrona s uzorkom u SEM-u, kao i dubina prodiranja, prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2: Shematski prikaz posljedica interakcija elektrona s uzorkom u SEM-u (slika preuzeta iz [13]). Sudarom elektronskog snopa (eng. *electron beam*) sa uzorkom (eng. *sample*) nastaju sekundarni elektroni (eng. *secondary electrons*), povratno raspršeni elektroni (eng. *back-scattered electrons*) i rendgenske zrake (eng. *characteristic X-rays*).

⁷Mikron je naziv za udaljenost od jednog mikrometra, $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$.

⁸Jedan angstrom, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, je mjera za udaljenost koja se često koristi u fizici. Definirana je u čast švedskog fizičara A. J. Ångströma (1814. - 1874.).

⁹Pod *kontrastom atomskog broja* podrazumijeva se razlučivanje među različitim vrstama atoma na površini promatranog uzorka.

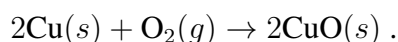
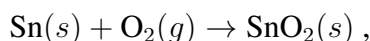
5 Priprema uzorka

U ovom odjeljku opisan je postupak sinteza uzoraka bakrovog i kositrovog oksida te postupak prilagođavanja svih uzoraka za analizu kristalne strukture XRD metodom i analizu SEM-om. Navode se korištene kemikalije i oprema korištena za sintezu.

5.1 Sinteza bakrovog i kositrovog oksida

Za sintezu bakrovog i kositrovog oksida korištene su dvije kemikalije: elementarni bakar u prahu (99.7%, fini prah $\leq 63 \mu\text{m}$, p.a., a250 g) proizvođača BDH Prolab (Njemačka) i elementarni kositar u prahu (99.8+%, prah, -325 mesh¹⁰, a100 g) proizvođača Thermo Fisher Scientific (SAD). U svrhu sinteze još je korištena četvrtasta porculanska ladica za žarenje (50×35×12mm) proizvođača VWR (SAD) te električna peć (Furnance Efco 180TH) proizvođača Boley GmbH (Njemačka).

Bakar i kositar metali su koji teško oksidiraju pri standardnim atmosferskim¹¹ ili sobnim uvjetima. Bakar je podložniji oksidaciji od kositra pa je za uspješnu oksidaciju potrebna temperatura viša od temperature spontane oksidacije bakra. Kositar može tvoriti više vrsta oksida, a najčešći je kositrov (IV) oksid ili SnO₂. Bakar može oksidirati u bakrov (I) oksid Cu₂O, no pri visokim temperaturama i uz dovoljan pristup kisika nastaje bakrov (II) oksid CuO. Jednadžbe kemijskih reakcija nastajanja kositrova (IV) oksida i bakrova (II) oksida glase redom



Bakar i kositar u prahu odvagani su u analitičkoj vagi, pomiješani u keramičkoj ladici te promiješani do postizanja homogene smjese. Masa bakra iznosila je 4.500 g, a masa kositra 2.805 g. Smjesa bakra i kositra u prahu sa masenim udjelom bakra od 61.626% i 38.374% kositra odgovara smjesi bakra i kositra u ϵ -tipu slitine bronce (Cu₃Sn) [14], koja je jedan od intermetalnih oblika bronce. Maseni udio bakra u pripremljenoj smjesi iznosio je 61.602%, a kositra 38.398%. Keramička ladica sa smjesom postavljena je u sredinu peći, kako bi se postigao optimalan profil zagrijavanja, a peć je namještena na zagrijavanje do 900 °C sa gradijentom zagrijavanja od 590 K/h. Peć je, nakon postizanja 900 °C, održavala zadanu temperaturu još 2.5 h. Kada je opisani profil rada završio, peć se prirodno hladila do sobne temperature.

5.2 Prilagođavanje uzorka za XRD metodu i SEM

Uzorci koji se analiziraju XRD metodom moraju biti u finom praškastom obliku. Kao što se može vidjeti iz specifikacija, bakar i kositar već jesu u obliku finog praha. Međutim, sintetizirani oksidi bili su u formi krute pločice te su se fizički međusobno odvojili unutar smjese ostavljajući bijele grudice u crnoj pločici (slika 5.1). Sintetizirani uzorci samljeveni su u fini prah u keramičkom tarioniku s tučkom, nakon što je bijeli dio uzorka mehanički uklonjen iz crnog.

¹⁰-325 mesh je oznaka za veličinu čestica koja približno odgovara 44 μm .

¹¹Standardni atmosferski uvjeti odnose se na uvjete zraka temperature 15 °C, tlaka 1 atm = 101325 Pa i relativne vlažnost 60%.



Slika 5.1: Sintetizirani bakrovi i kositrovi oksidi prije mljevenja.

Uzorci koji se stavljaju u uređaj za XRD analizu moraju biti u posebnim metalnim spremnicima. Uzorak se ugurava u unutrašnjost spremnika, koja ima oblik plitkog cilindra te se poravnava s one strane koja će biti izložena rendgenskim zrakama. Na slici 5.2a prikazani su uzorci bakra i kositra u spremnicima. Uzorci bakrovog i kositrovog oksida dodatno su samljeveni u agatnom tarioniku kako bi se postigli kvalitetniji rezultati analize.



(a)



(b)

Slika 5.2: (a) Uzorci bakra i kositra u spremnicima za analizu XRD metodom. (b) Uzorci bakra i kositra zaljepljeni na postolje za SEM analizu.

Uzorci moraju biti vrlo dobro osigurani na postolju koje se stavlja u SEM. Nepomičnost praškastog uzorka na postolju postiže se stavljanjem samoljepljive grafitne trake na postolje te pritiskanjem praškastog uzorka na traku. Višak praha koji se nije zalijepio za traku mora biti uklonjen jer bi kontaminacijom elektronskog stupa SEM-a došlo do značajnijih oštećenja. Na slici 5.2b prikazani su uzorci bakra i kositra prije montiranja u predkomoru.

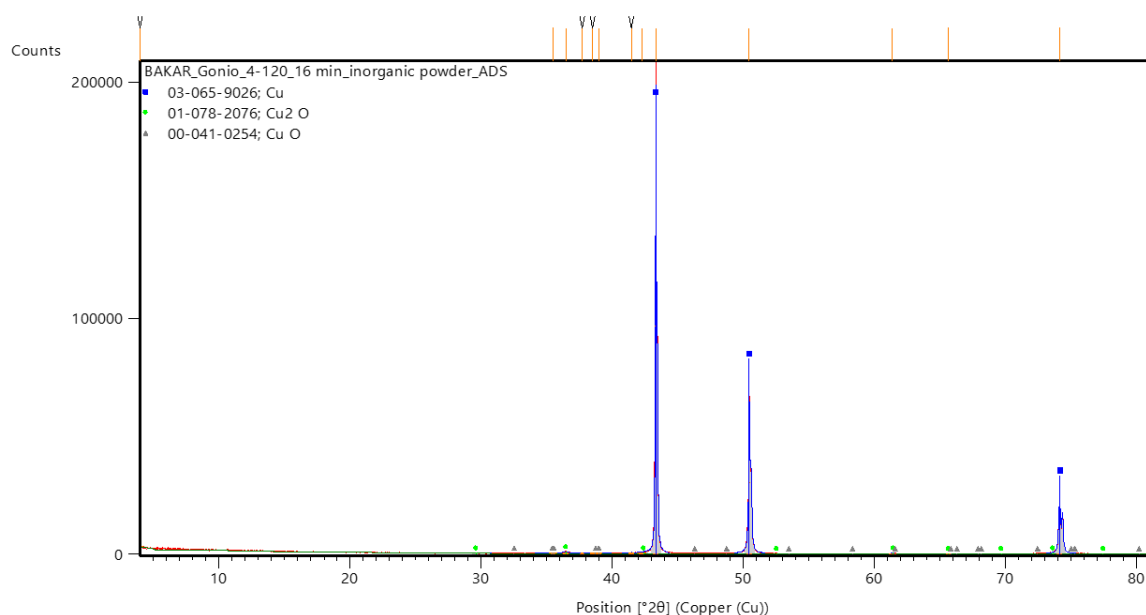
6 Rezultati mjerenja i rasprava

Svi uzorci analizirani XRD uređajem imali su određene iste početne uvjete analize. Struja elektrona u katodnoj cijevi iznosila je 40 mA, uz razliku potencijala od 45 kV. Anodna meta bila je bakar, a korištene su $K_{\alpha 1}$ zrake valne duljine 1.54060 Å. Goniometar na kojega su bili postavljeni uzorci nije imao početni pomak. Početni iznos za 2θ za uzorke bakra i kositra iznosio je 4.0035° , a konačni 80.9765° , dok je za uzorke oksida početni iznos za 2θ bio 4.0007° , a konačni 69.9887° . Veličina pomaka za 2θ iznosila je 0.0130° , uz vrijeme stajanja od 37.9950 s. Skeniranje je bilo kontinuirano te se vršilo pri temperaturi od 25°C . Grafovi s rezultatima mjerenja intenziteta za dani kut 2θ uzorka dobiveni su u sklopu PANalytical programskog sučelja XRD uređaja, kao i svi drugi rezultati analiza.

Slike dobivene SEM-om imale su parametre koji su rezultirali najboljom vizualnom kvaliteto promatranog segmenta uzorka. Na dnu svake slike mogu se vidjeti podaci za povećanje (npr. x15,000 označava povećanje od 15000 puta), napon za ubrzanje elektrona (npr. 2.00 kV) te grafičko mjerilo.

6.1 Bakar

Na slici 6.1 prikazan je graf rezultata analize XRD metodom uzorka elementarnog bakra. Jasno se vide šiljci (eng. *peaks*) pri kutevima za koje su zabilježeni difrakcijski maksimumi.



Slika 6.1: Graf analize uzorka bakra XRD metodom. Detektirani šiljci za fazu elementarnog bakra imaju mnogo veći intenzitet u odnosu na šiljke drugih faza unutar uzorka. Counts predstavlja mjeru za intenzitet u obliku broja detektiranih reflektiranih rendgenskih zraka. Position predstavlja iznos kuta 2θ .

U tablici 6.1 su podaci vezani za graf sa slike 6.1.. U tablici 6.2 nalaze se podaci o različitim fazama koje su se nalazile u uzorku bakra.

Kao što se može vidjeti u tablici 6.2, rezultati mjerenja kuta difrakcije 2θ imaju iznimno mala odstupanja u odnosu na ranija mjerenja [15, 16, 17]. Na slici 6.2 prikazani su separirani grafovi analiza XRD metodom faza uzorka bakra navedenih u tablici 6.2.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
4.0035	0.00	22.05283	0.00
35.4923	101.60	2.52722	0.05
36.4380	510.16	2.46377	0.26
37.6883	61.03	2.38487	0.03
38.4940	92.15	2.33678	0.05
38.9457	116.13	2.31971	0.06
41.4535	226.91	2.17653	0.12
42.2582	426.16	2.13693	0.22
43.3339	192561.10	2.08634	100.00
50.4629	60225.72	1.80704	31.28
61.3757	95.58	1.50932	0.05
65.6655	42.54	1.42072	0.02
74.1392	30070.75	1.28890	15.62
80.9770	12876.79	1.18636	6.69
80.9700	1246.53	1.18636	0.65

Tablica 6.1: Lista šiljaka uzorka bakra, uz specifikacije. Pos. predstavlja pozicija šiljka na grafu, Height predstavlja visinu šiljka na grafu u mjernim jedinicama counts, d-spacing predstavlja udaljenost među kristalnim ravninama za zabilježeni šiljak, a Rel. Int. predstavlja relativni intenzitet u odnosu na intenzitet najvišeg šiljka.

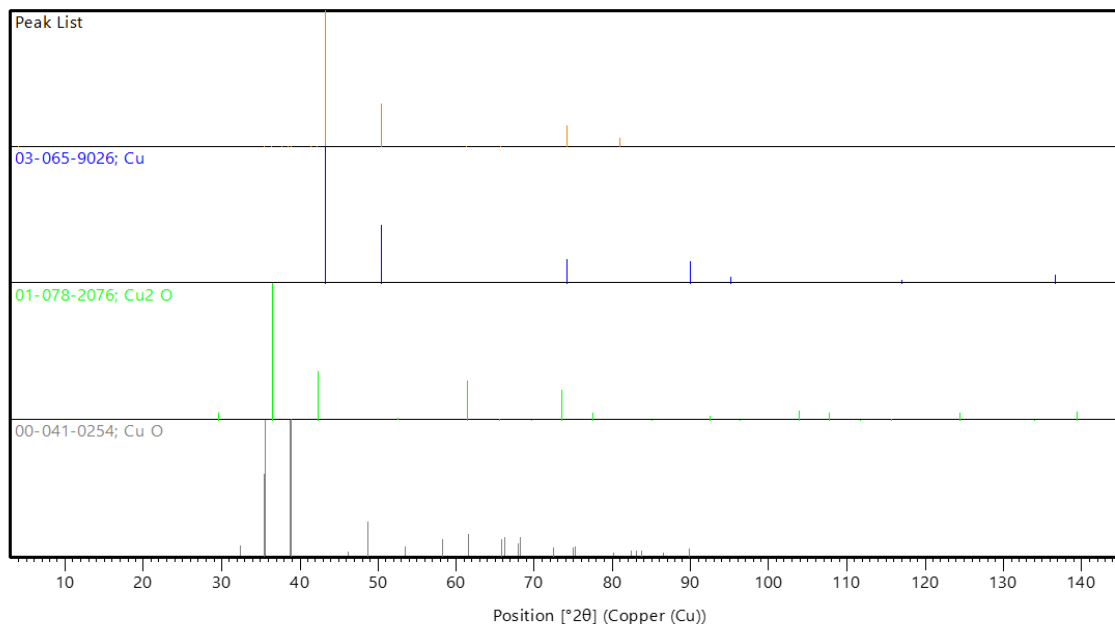
Ref. Code	Comp. Name	Disp. [$^{\circ}2\theta$]	Scal. Fac.	Chem. Formula
03-065-9026	bakar	-0.009	0.924	Cu
01-078-2076	bakrov (I) oksid	0.040	0.003	Cu ₂ O
00-041-0254	bakrov (II) oksid	0.001	0.001	CuO

Tablica 6.2: Identifikacijski podaci za faze unutar uzorka bakra. Ref. Code je oznaka za vrstu tvari, Comp. Name je ime faze, Disp. predstavlja odstupanje položaja šiljaka u odnosu na teoretsku vrijednost, Scal. Fac. je faktor skaliranja, a Chem. Formula je kemijska formula faze.

U tablici 6.3 vrijednosti su osnovnih parametara Bravaisovih primitivnih ćelija faza uzorka bakra, kao što su duljine bridova ćelije (a , b , c), iznosi kutova među bridovima (α , β , γ), volumen ćelije ($Vol.$) i broj atoma u ćeliji (N).

	Cu	Cu ₂ O	CuO
a [Å]	3.6130	4.2670	4.6869
b [Å]	3.6130	4.2670	3.4243
c [Å]	3.6130	4.2670	5.1322
α [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	90.0000
β [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	99.5422
γ [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	90.0000
Vol. [10^6 pm^3]	47.16	77.69	81.23
N	4.00	2.00	4.00

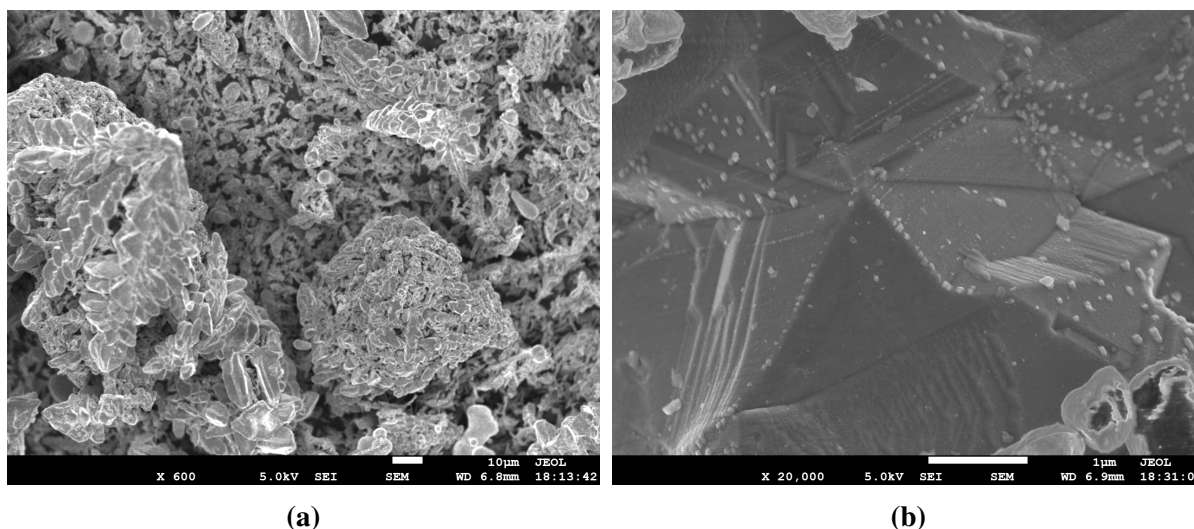
Tablica 6.3: Parametri Bravaisovih primitivnih ćelija faza uzorka bakra.



Slika 6.2: Separirani grafovi svih faza unutar uzorka bakra analiziranih XRD metodom. Analizirani uzorak sadrži faze bakra, bakrovog (I) oksida i bakrovog (II) oksida. Peak list prikazuje poziciju i relativni intenzitet svih detektiranih šiljaka.

Uspoređujući podatke iz tablice 6.3 sa skicama na slici 2.1 može se zaključiti da elementarni bakar ima Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju tipa cF (kubična plošno centrirana), bakrov (I) oksid tipa cI (kubična volumno centrirana), a bakrov (II) oksid tipa mS (monoklinska bazno centrirana).

SEM snimke napravljene su u crno-bijelom formatu jer se rastiranjem elektronskih signala može postići dobivanje samo kontrasta, no ne i boje. Slika 6.3a prikazuje dio uzorka bakra uvećan 600 puta pri naponu elektronske zrake od 5 kV. Može se promijetiti da je uzorak građen od čestica raznih veličina i oblika, od kojih prevladavaju grozdaste strukture.

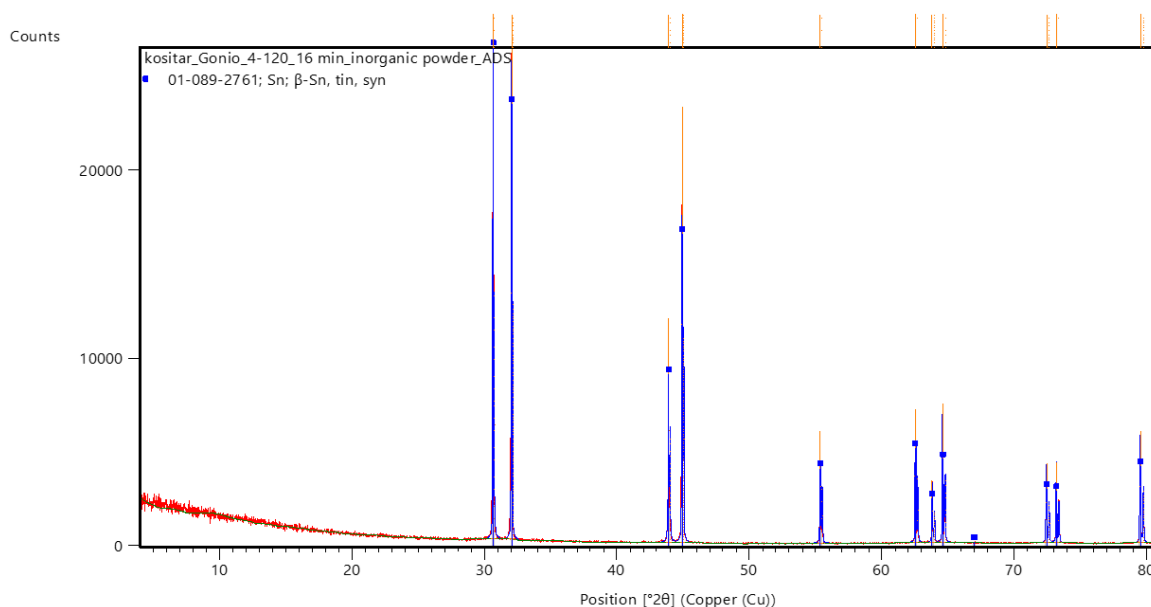


Slika 6.3: (a) SEM snimka uzorka bakra sa x600 povećanjem pri 5 kV. (b) SEM snimka uzorka bakra sa x20000 povećanjem pri 5 kV.

Veličina čestica u rasponu od 10 do 75 μm otprilike odgovara podatku u specifikacijama iz pododjeljka 5.1. Slika 6.3b prikazuje česticu bakra uvećanu 20000 puta pri naponu 5 kV. Uočava se struktura s pravilnim bridovima i ravnim plohama, što je glavna karakteristika tvori kristalne građe. Sitne svjetlije zrnolike strukture su oksidi koji nastaju na površini bakra.

6.2 Kositar

Na slici 6.4 prikazan je graf rezultata analize XRD metodom uzorka elementarnog kositra, dok su u tablici 6.5 podaci sa specifikacijama šiljaka prikazanih na grafu.



Slika 6.4: Graf analize uzorka kositra XRD metodom.

Ref. Code	Comp. Name	Disp. [$^{\circ}2\theta$]	Scal. Fac.	Chem. Formula
01-089-2761	kositar	0.029	1.149	Sn

Tablica 6.4: Identifikacijski podaci za faze unutar uzorka kositra.

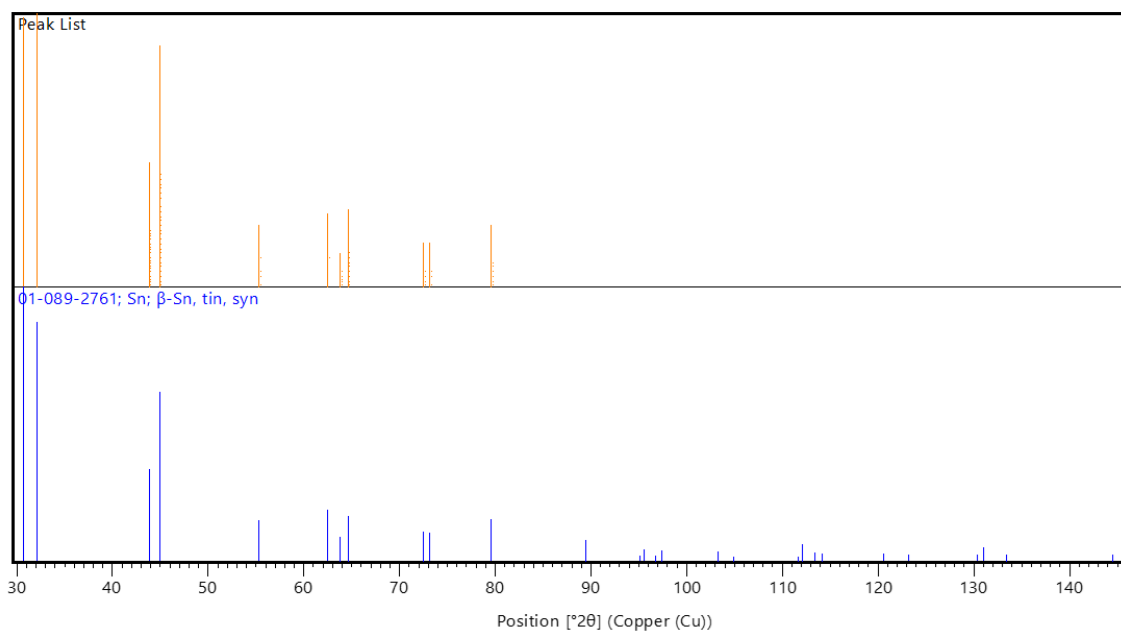
Kao što se može vidjeti na slici 6.4 te u tablici 6.4, uzorak kositra sadrži samo fazu β -kositra¹². Odstupanje rezultata mjerenja 2θ u odnosu na ranija mjerenja [18] iznosi samo 0.029° pa se rezultati analize mogu smatrati valjanima. Na slici 6.5 prikazan je graf analize XRD metodom navedene faze uzorka kositra.

U tablici 6.3 nalaze se vrijednost osnovnih parametara Bravaisovih primitivnih ćelija faza uzorka kositra. Može se zaključiti da β -kositar ima Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju tipa tI (tetragonska volumno centrirana).

¹² β -kositar je alotropska modifikacija kositra koja je stabilna pri sobnoj temperaturi. β -kositar ima srebrni sjaj te posjeduje standardna metalna svojstva. Hlađenjem na temperaturu ispod 13°C dolazi do faznog prijelaza u α -kositar, koji je sive boje te ima izraženija svojstva poluvodiča.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Height [cts]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
30.6590	25881.58	2.91372	98.50
30.7454	12093.82	2.90573	46.03
32.0404	26275.29	2.79118	100.00
32.1285	12640.11	2.78373	48.11
43.8990	11923.19	2.06079	45.38
44.0169	5711.02	2.05554	21.74
44.9250	23190.73	2.01608	88.26
45.0449	10983.69	2.01098	41.80
55.3587	5966.09	1.65826	22.71
55.5105	2902.15	1.65408	11.05
62.5481	7062.85	1.48382	26.88
62.7224	3411.14	1.48012	12.98
63.8088	3298.18	1.45751	12.55
63.9864	1655.14	1.45389	6.30
64.6063	7398.40	1.44143	28.16
64.7887	3400.72	1.43781	12.94
72.4340	4231.98	1.30372	16.11
72.6420	1996.42	1.30050	7.60
73.1869	4275.48	1.29216	16.27
73.1869	2266.43	1.28895	8.63
79.5200	5939.02	1.20439	22.60
79.7592	2767.53	1.20138	10.53

Tablica 6.5: Lista šiljaka uzorka kositra, uz specifikacije.

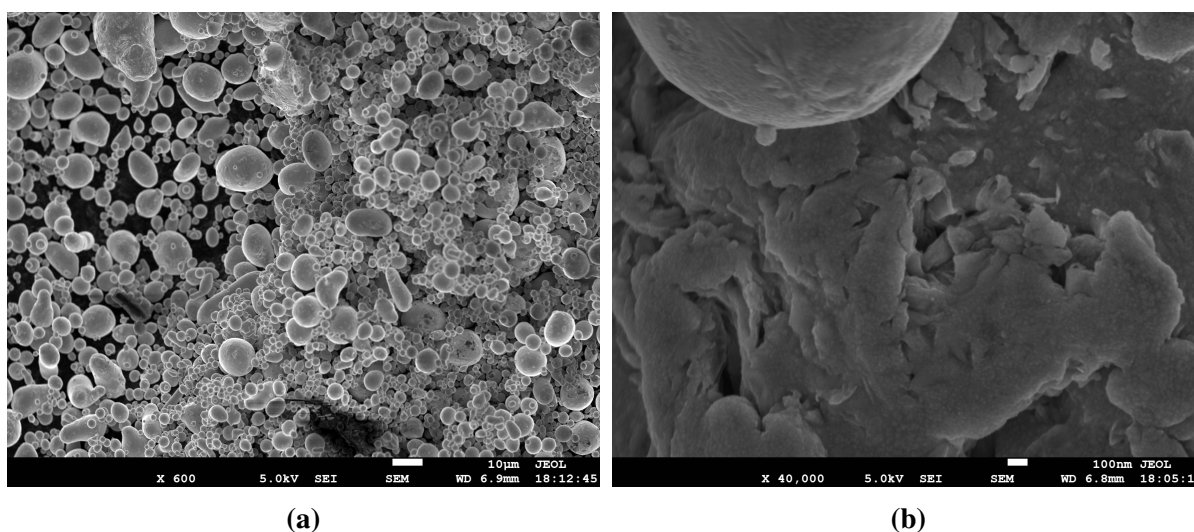


Slika 6.5: Separirani grafovi svih faza unutar uzorka kositra analizirani XRD metodom. Analizirani uzorak sadrži samo fazu β -kositra.

	Sn
a [Å]	5.8326
b [Å]	5.8326
c [Å]	3.1821
α [°]	90.0000
β [°]	90.0000
γ [°]	90.0000
Vol. [10^6 pm ³]	108.25
N	4.00

Tablica 6.6: Parametri Bravaisovih primitivnih ćelija faza uzorka kositra.

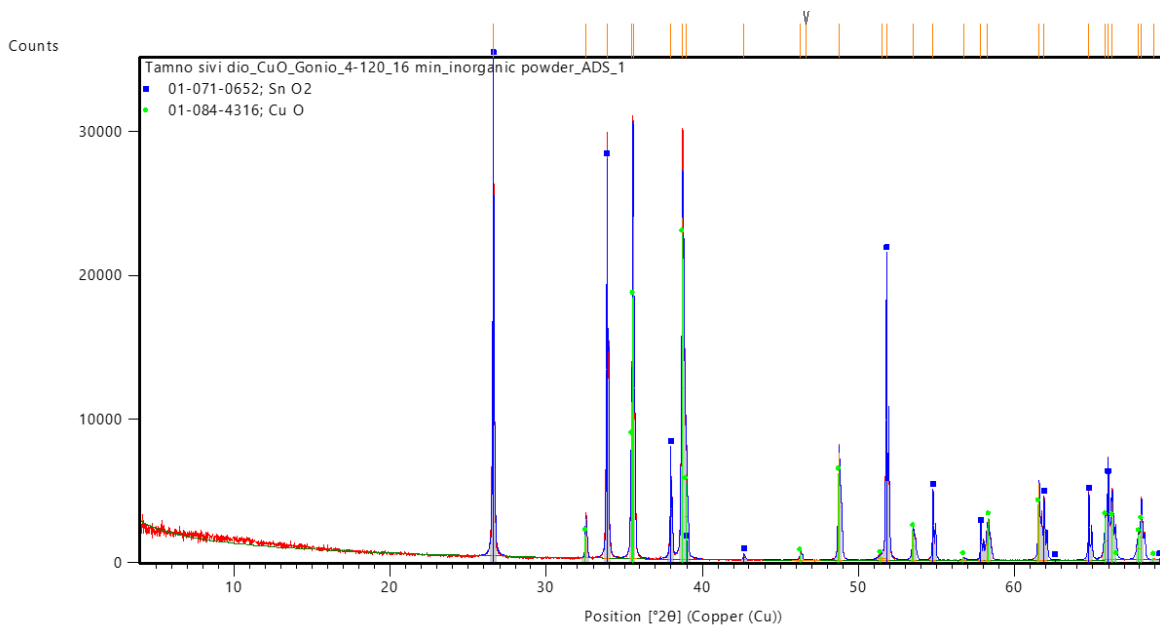
Promatranjem SEM snimki uzorka kositra može se primijetiti da čestice kositra izgledaju mnogo drugačije od čestica bakra (slike 6.3a i 6.3b). Slika 6.6a prikazuje dio uzorka kositra uvećan 600 puta pri naponu od 5 kV. Uzorak je građen od čestica koje ne odstupaju mnogo u veličini te su približnog sfernog ili elipsoidnog oblika. Prema specifikacijama, čestice kositra imaju promjer od približno $44 \mu\text{m}$, no čestice prikazane na slici većinom nisu veće od $10 \mu\text{m}$. Slika 6.6b prikazuje česticu kositra uvećanu 40000 puta pri naponu 5 kV. Površina čestice izgleda grubo te se jasno ne vide pravilni bridovi, koji su karakteristika kristalne strukture. Zaobljenost čestica na mikro-skali najvjerojatnije je uzrokovana kvalitetnom sintezom kositra u obliku finog praha, kako je naznačeno u specifikacijama kemikalija.



Slika 6.6: (a) SEM snimka uzorka kositra sa $x600$ povećanjem pri 5 kV. (b) SEM snimka uzorka kositra sa $x40000$ povećanjem pri 5 kV.

6.3 Bakrov (II) oksid

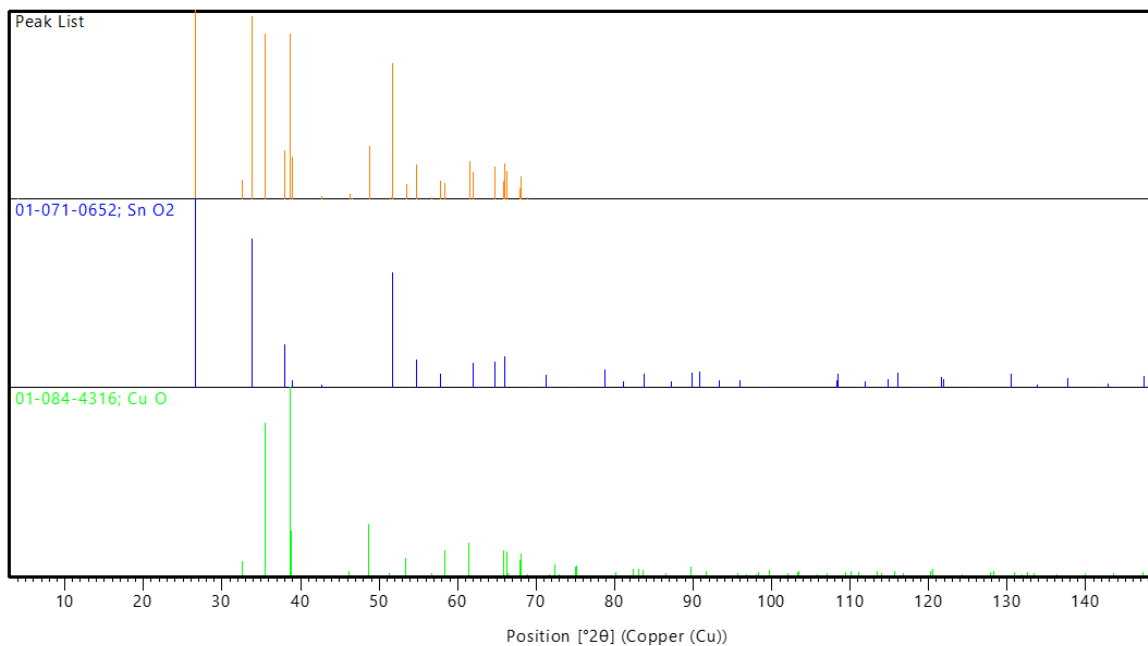
Graf s rezultatima analize crnog dijela sintetiziranog uzorka XRD metodom može se vidjeti na slici 6.7, dok se u tablici 6.8 nalaze podaci sa specifikacijama određenih šiljaka koji opisuju navedeni graf.



Slika 6.7: Graf analize crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida XRD metodom. Intenziteti šiljaka faze bakrovog (II) oksida istog su reda veličine kao oni faze kositrovog (IV) oksida.

Ref. Code	Comp. Name	Disp. [$^{\circ}2\theta$]	Scal. Fac.	Chem. Formula
01-071-0652	kositrov (IV) oksid	0.023	1.012	SnO ₂
01-084-4316	bakrov (II) oksid	-0.018	0.640	CuO

Tablica 6.7: Identifikacijski podaci za faze unutar crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida.



Slika 6.8: Separirani grafovi svih faza unutar crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida analiziranih XRD metodom. Analizirani uzorak sadrži samo faze bakrovog (II) oksida i kositrovog (IV) oksida.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Height [cts]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
26.6038	27192.56	3.34793	100.00
32.5349	2690.27	2.74988	9.89
33.8947	26341.71	2.64260	96.87
35.4633	10889.77	2.52922	40.05
35.5783	23839.79	2.52132	87.67
37.9748	6953.72	2.36752	25.57
38.7351	23807.62	2.32279	87.55
38.9583	5950.03	2.31000	21.88
42.6610	423.11	2.11768	1.56
46.2866	631.70	1.95989	2.32
46.6227	15.76	1.94654	0.06
48.7693	7513.22	1.86576	27.63
51.4890	221.48	1.77342	0.81
51.7966	19581.82	1.76361	72.01
53.5127	2047.57	1.71103	7.53
54.7826	4855.02	1.67433	17.85
56.7444	144.24	1.62101	0.53
57.8484	2522.47	1.59267	9.28
58.2735	2282.69	1.58206	8.39
61.5687	5379.19	1.50505	19.78
61.9056	3857.68	1.49767	14.19
64.7588	4629.37	1.43840	17.02
65.8390	2555.80	1.41740	9.40
65.9913	5118.66	1.41449	18.82
66.2716	4071.11	1.40919	14.97
67.9289	1576.45	1.37879	5.80
68.1347	3152.69	1.37512	11.59
68.9183	78.04	1.36139	0.29

Tablica 6.8: Lista šiljaka crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida, uz specifikacije.

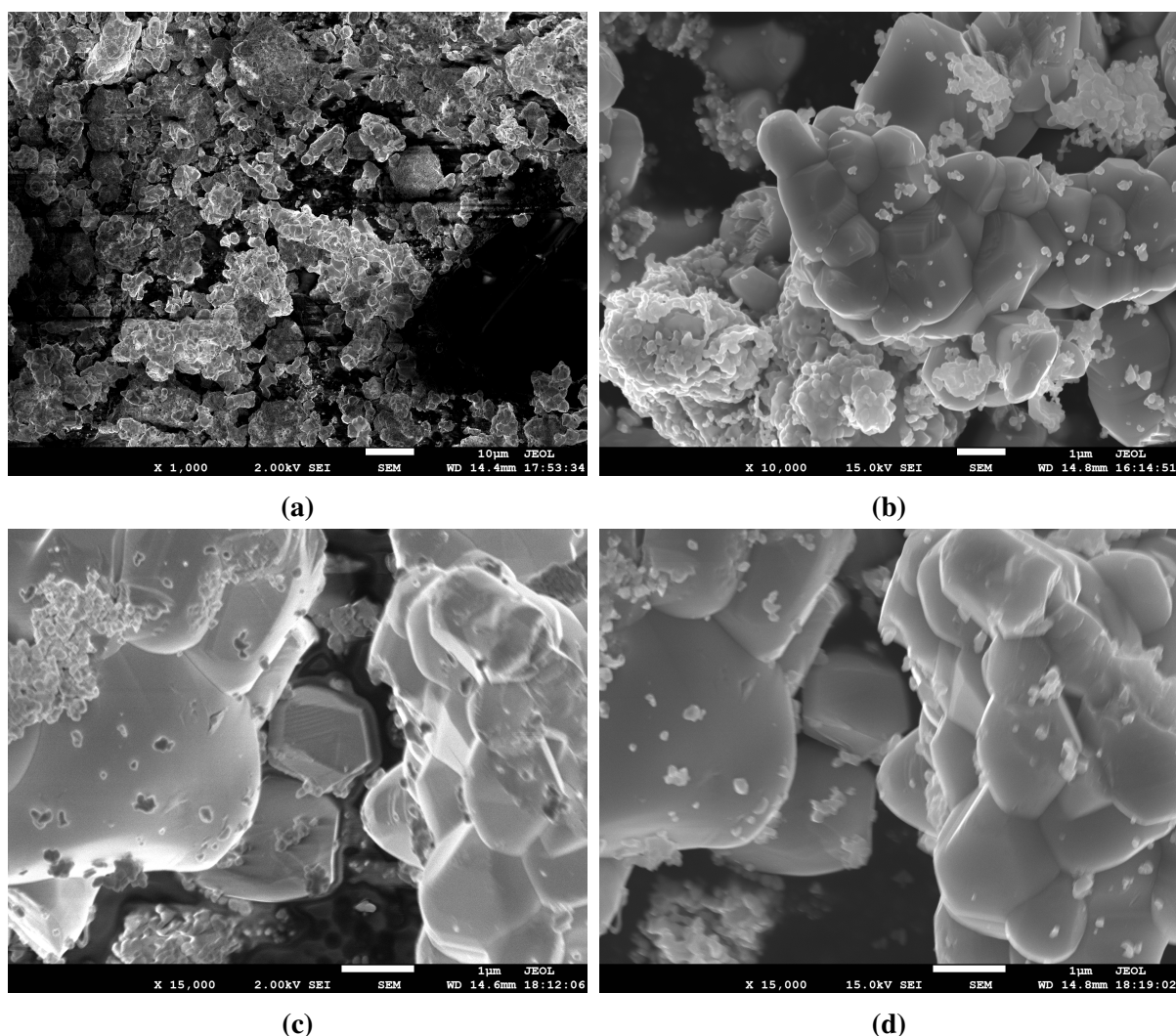
U tablici 6.7 je popis faza koje se nalaze u navedenom uzorku. Može se primijetiti da uz predviđenu fazu bakrovog (II) oksida uzorak sadrži fazu kositrovog (IV) oksida. Uzrok prisustva kositrovog (IV) oksida može biti nedovoljno dobro mehaničko razdvajanja dviju komponenti (crne i bijele, slika 5.1) nehomogenog sintetiziranog uzorka ili nepotpuna separacija oksida tijekom sinteze. Valja napomenuti da je bakrov (II) oksid dobro poznat kao kemijski spoj crne boje, dok je kositrov (IV) oksid bijele ili svijetlo sive boje. Položaji detektiranih difrakcijskih maksimuma, odnosno šiljaka, jako malo odstupaju od ranijih mjerenja [17, 20]. Na slici 6.8 prikazani su separirani grafovi analiza XRD metodom faza unutar crnog dijela sintetiziranog uzorka, navedenih u tablici 6.7.

U tablici 6.9 nalaze se vrijednost osnovnih parametara Bravaisovih primitivnih ćelija faza već navedenog uzorka. Može se zaključiti da kositrov (IV) oksid ima Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju tipa tI (tetragonska volumno centrirana), a bakrov (II) oksid tipa mS (monoklinska bazno centrirana). Bakrov (II) oksid ima isti tip kristalne ćelije kao i u raspravi o bakru u pododjeljku 6.1.

	SnO ₂	CuO
a [Å]	4.7380	4.6869
b [Å]	4.7380	3.4243
c [Å]	3.1865	5.1322
α [°]	90.0000	90.0000
β [°]	90.0000	99.5422
γ [°]	90.0000	90.0000
Vol. [10^6 pm ³]	71.53	81.23
N	2.00	4.00

Tablica 6.9: Parametri Bravaisovih primitivnih ćelija faza crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida.

Promotrimo SEM snimke crnog dijela sintetiziranog uzorka oksida, u kojemu dominira bakrov (II) oksid.

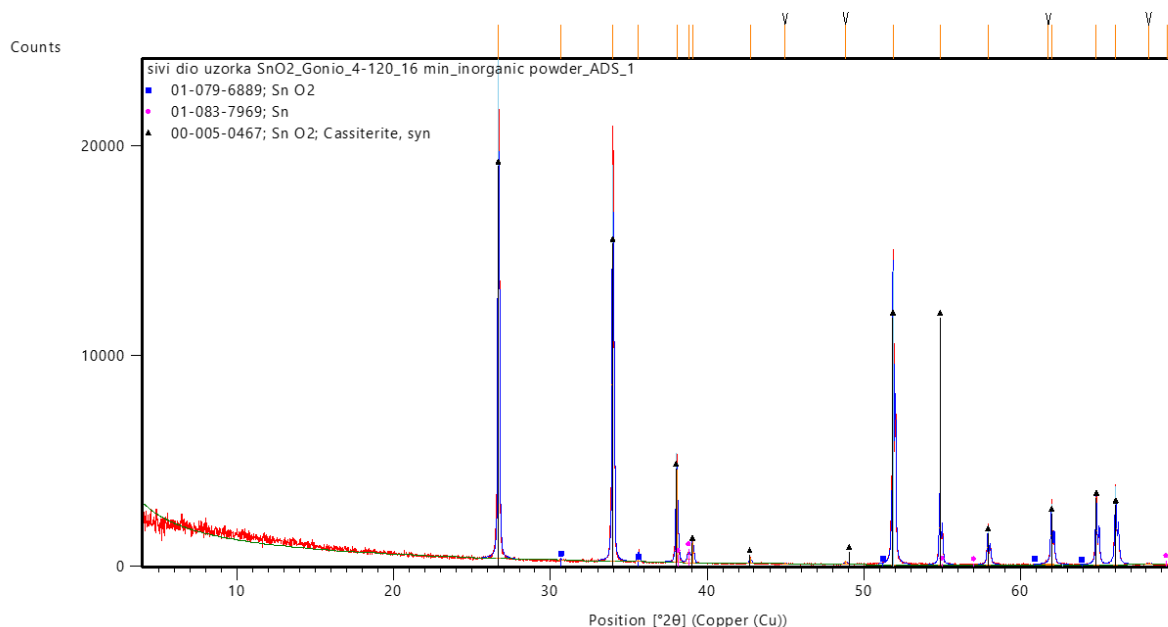


Slika 6.9: (a) SEM snimka crnog dijela sintetiziranog uzorka sa $\times 1000$ povećanjem pri 2 kV. (b) SEM snimka crnog dijela sintetiziranog uzorka sa $\times 10000$ povećanjem pri 15 kV. (c) SEM snimka crnog dijela sintetiziranog uzorka sa $\times 15000$ povećanjem pri 2 kV, fokusirana lokacija. (d) SEM snimka crnog dijela sintetiziranog uzorka sa $\times 15000$ povećanjem pri 15 kV, fokusirana lokacija.

Slika 6.9a prikazuje područje sintetiziranog uzorka crne boje uvećanog 1000 puta pri naponu 2 kV. Mogu se uočiti čestice raznih oblika te veličine od $1\ \mu\text{m}$ pa do $50\ \mu\text{m}$. Na slici se mogu primijetiti crna područja gdje je slika mutna ili nepostojeća, a razlog je loša električna vodljivost oksida. Ako uzorak nije dobar vodič, SEM neće proizvesti kvalitetnu sliku. Slika 6.9b prikazuje isto područje samo uvećano 10000 puta pri većem naponu (15 kV). Mogu se uočiti kristalne strukture oksida, no jasna je koegzistencija dviju faza; krupnijih i tamnijih kristala te sitnijih i svjetlijih kristala. Krupniji kristali su bakrov (II) oksid, a manji kristali koji oblažu veće su kositrov (IV) oksid. Slike 6.9c i 6.9d prikazuju istu fokusiranu lokaciju u uzorku uvećanu 15000 puta, na kojoj se jasno vide kristalne strukture oksida. Razlika je u iznosu napona, odnosno slika 6.9c snimljena je pri naponu 2 kV, a slika 6.9d pri naponu 15 kV. Pri manjem naponu uočljivije su fine linije struktura te su centralni objekti dobro fokusirani, no pri većem naponu dolaze do izražaja manje strukture te se gubi fokusiranost.

6.4 Kositrov (IV) oksid

Rezultati analize bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida XRD metodom prikazani su na slici 6.10.



Slika 6.10: Graf analize bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida XRD metodom. Detektirani šiljci za drugu fazu kositrovog (IV) oksida imaju nešto veći intenzitet u odnosu na šiljke drugih faza unutar uzorka.

U tablici 6.10 su podaci sa specifikacijama šiljaka koji su prikazani na grafu 6.10, dok je u tablici 6.11 popis svih faza koje se nalaze u bijelom dijelu sintetiziranog uzorka. Na slici 6.11 nalaze se separirani grafovi analiza XRD metodom faza unutar navedenog uzorka.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26.6787	17895.83	3.33870	100.00
30.6737	12.48	2.91236	0.07
33.9678	16817.02	2.63708	93.97
35.6028	335.89	2.51963	1.88
38.0453	4431.03	2.36330	24.76
38.8233	347.00	2.31771	1.94
39.0751	1024.46	2.30336	5.72
42.7279	275.40	2.11451	1.54
44.9818	21.24	2.01366	0.12
48.8237	143.82	1.86381	0.80
51.8636	13919.30	1.76148	77.78
54.8493	3520.74	1.67245	19.67
57.9127	1694.32	1.59106	9.47
61.7798	63.08	1.50042	0.35
61.9691	2755.97	1.49629	15.40
64.8201	3240.36	1.43719	18.11
66.0497	3480.10	1.41339	19.45

Tablica 6.10: Lista šiljaka bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida, uz specifikacije.

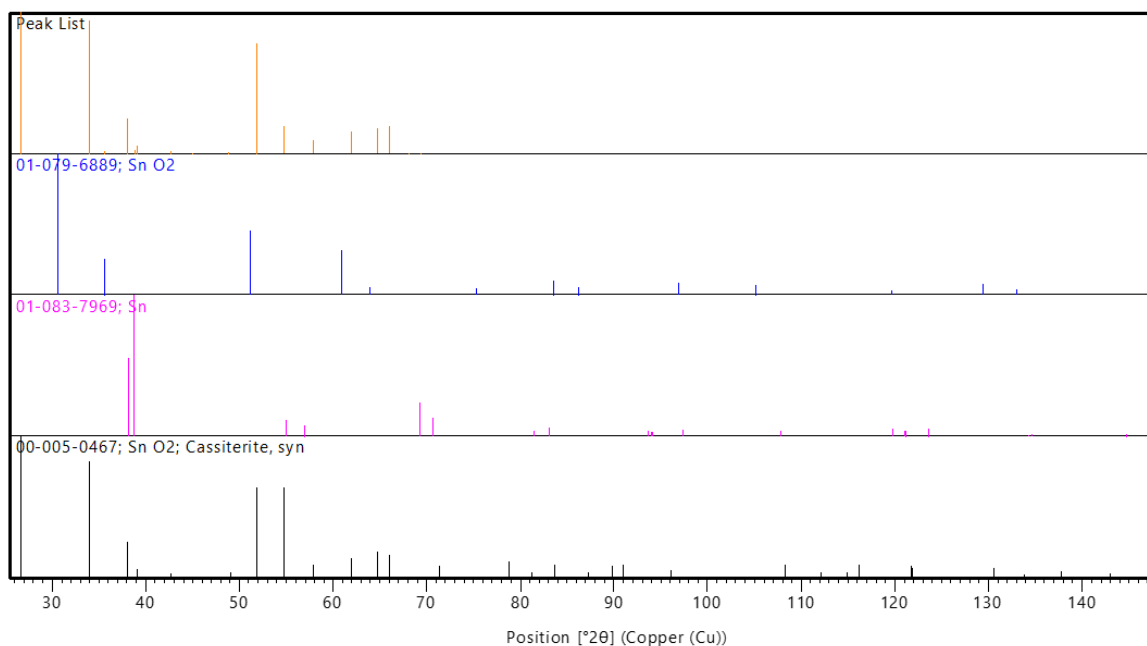
Ref. Code	Comp. Name	Disp. [$^{\circ}2\theta$]	Scal. Fac.	Chem. Formula
01-079-6889	kositrov (IV) oksid	-0.015	0.004	SnO ₂
01-083-7969	kositar	-0.018	0.026	Sn
00-005-0467	kositrov (IV) oksid	0.087	0.771	SnO ₂

Tablica 6.11: Identifikacijski podaci za faze unutar bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida.

Primjetno je da se navedeni uzorak sastoji od dviju faza kositrovog (IV) oksida i faze elementarnog kositra, što je neočekivan rezultat s obzirom na pretpostavku da su uvjeti sinteze bili dovoljni za potpunu oksidaciju bakra i kositra. Dobiveni rezultati potkrepljuju pretpostavku da je bakar podložniji oksidaciji od kositra. Odstupanje rezultata mjerenja 2θ u odnosu na ranija mjerenja [19, 21] su prihvatljivo mala. U tablici 6.12 nalaze se vrijednosti osnovnih parametara Bravaisovih primitivnih kristalnih ćelija faza bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida.

	SnO ₂	Sn	SnO ₂
a [Å]	5.0400	3.3440	4.7380
b [Å]	5.0400	3.3410	4.7380
c [Å]	5.0400	3.2340	3.1880
α [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	90.0000
β [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	90.0000
γ [$^{\circ}$]	90.0000	90.0000	90.0000
Vol. [10^6 pm ³]	128.02	36.13	71.57
N	4.00	2.00	2.00

Tablica 6.12: Parametri Bravaisovih primitivnih ćelija faza bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida.



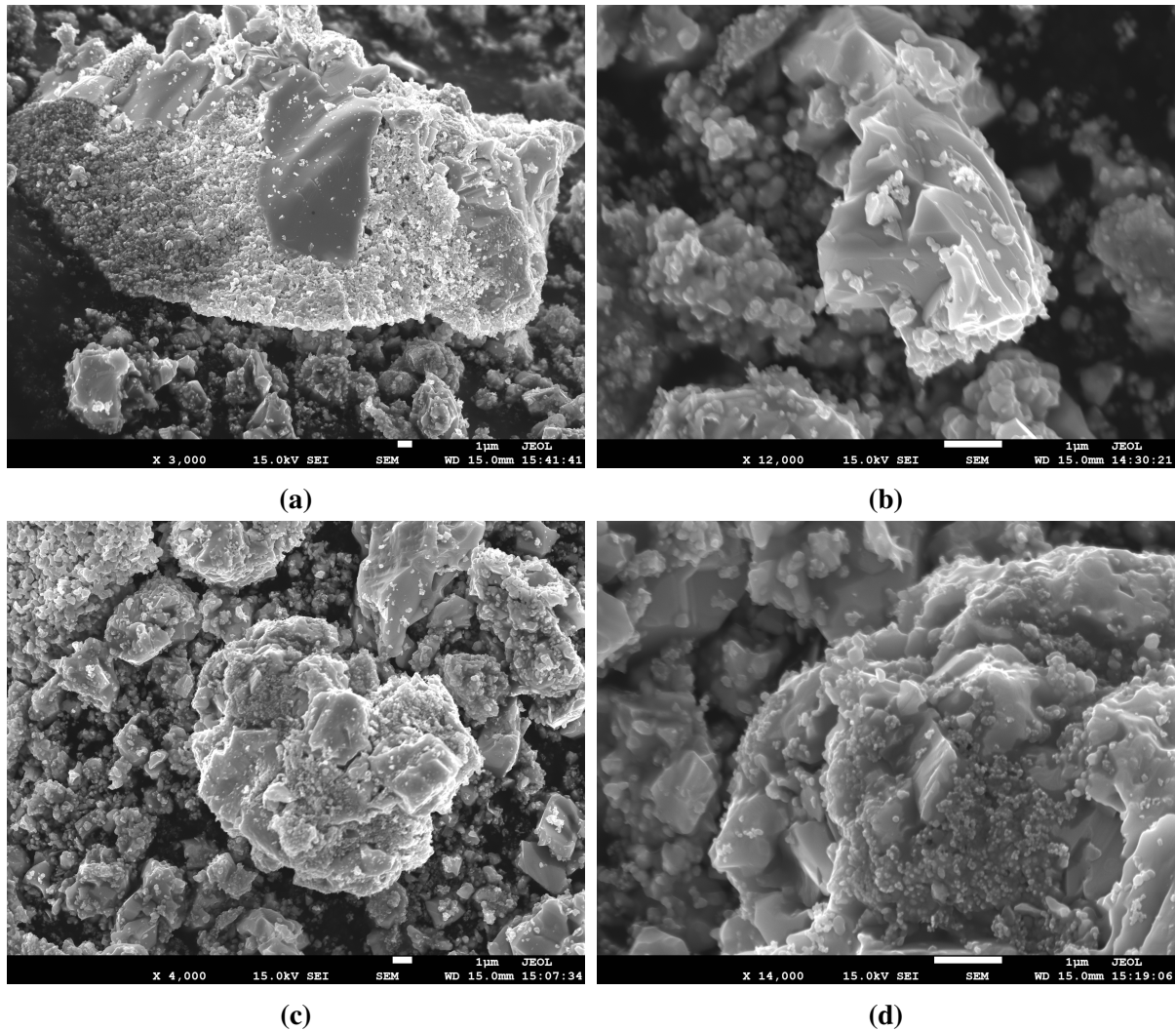
Slika 6.11: Separirani grafovi svih faza unutar bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida analiziranih XRD metodom. Analizirani uzorak sadrži dvije faze kositrovog (IV) oksida i fazu kositra.

Zbog koegzistencije dviju faza kositrovog (IV) oksida nazovimo fazu u prvom stupcu u tablici 6.12 α kositrov (IV) oksid (α KO), a onu u trećem stupcu β kositrov (IV) oksid (β KO). Može se zaključiti da α KO ima Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju tipa cF (kubična plošno centrirana), kositar tipa oI (rompska volumno centrirana), a β KO tipa tI (tetragonska volumno centrirana). Uspoređujući dobivene rezultate s rezultatima iz prijašnjih rasprava, očito je da analizirani kositar ne predstavlja fazu β -kositra, a β KO predstavlja isti tip kositrovog (IV) oksida koji je detektiran u crnom dijelu sintetiziranog uzorka. Prema raspravi u pododjeljku 6.2, faza β -kositra ima tetragonsku kristalnu strukturu, dok nova detektirana faza kositra ima rompsku. β KO ima 0.31% veći volumen od onoga u raspravi u pododjeljku 6.3 zbog 0.05% dulje stranice c primitivne kristalne ćelije.

Kao što je već rečeno, α KO ima kubični tip primitivne Bravaisove ćelije, što nije tipičan tip ćelije za kositrov (IV) oksid. Međutim, fazni prijelaz iz rompskog u kubični kristalni sustav može se dogoditi pri tlaku od 24.4 GPa [22]. Prema [23], volumen jedinične ćelije ove faze kositrovog (IV) oksida iznosi $136.46 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, što je 6.59% veći iznos od onoga u tablici 6.12, dok stranice primitivnih ćelija imaju 2.18% veći iznos u vrijednosti od 5.1500 Å. Fazni prijelaz kositra iz tetragonskog u rompski kristalni sustav može se dogoditi pri tlaku većem od 32 GPa [19]. Prema [24], volumen jedinične ćelije ove faze kositra iznosi $55.74 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, što je 54.30% veći iznos od onoga u tablici 6.12. Nadalje, stranice a , b i c primitivnih ćelija imaju redom 26.20%, 17.03% i 4.51% veće iznose u vrijednostima od 4.2200 Å, 3.9100 Å i 3.3800 Å u odnosu na one u već navedenoj tablici.

Promotrimo SEM snimke bijelog dijela sintetiziranog uzorka oksida. Slika 6.12a prikazuje područje sintetiziranog uzorka bijele boje uvećanog 3000 puta pri naponu 15 kV. Središnji objekt je relativno velika čestica (27 μm u odnosu na okolne čestice od 3 μm) uzorka na kojoj se jasno vide razlike u fazama. Valja napomenuti kako su SEM snimke sintetiziranog uzorka napravljene prije XRD analize, odnosno drugog mljevenja. Slika 6.12b prikazuje drugo po-

dručje uzorka uvećano 12000 puta pri naponu 15 kV. Sastavom centralnog objekta slike dominira nedefinirana tamnija faza, koja zbog oblika ploha naizgled izgleda kao amorfna tvar na kojoj se nalaze manje strukture svjetlije faze β KO. Slike 6.12c i 6.12d prikazuju isto područje unutar uzorka, odnosno fokusiranu lokaciju, snimljeno pri naponu 15 kV. Centralni objekt sa slike 6.12c, gdje je uvećan 4000 puta, prikazan je na slici 6.12d uvećan 14000 puta. Pri većem povećanju mogu se jasnije vidjeti strukture pravilnih bridova i lomova, odnosno uočljivija je kristalna priroda uzorka.



Slika 6.12: (a) SEM snimka bijelog dijela sintetiziranog uzorka sa $x3000$ povećanjem pri 15 kV. (b) SEM snimka bijelog dijela sintetiziranog uzorka sa $x12000$ povećanjem pri 15 kV. (c) SEM snimka bijelog dijela sintetiziranog uzorka sa $x4000$ povećanjem pri 15 kV, fokusirana lokacija. (d) SEM snimka bijelog dijela sintetiziranog uzorka sa $x14000$ povećanjem pri 15 kV, fokusirana lokacija.

7 Zaključak

Glavni cilj ovog rada bio je odrediti tip kristalne strukture metala bakra i kositra te njihovih oksida. Pokazano je da bakar ima Bravaisovu primitivnu kristalnu ćeliju tipa cF (kubična plošno centrirana), kositar tipa tI (tetragonska volumno centrirana), bakrov (I) oksid tipa cI (kubična volumno centrirana), bakrov (II) oksid tipa mS (monoklinska bazno centrirana), a kositrov (IV) oksid tipa tI (tetragonska volumno centrirana). Navedeni rezultati poklapaju se s teoretskim predviđanjima. Metoda skenirajuće difraktometrije, utemeljena na ogibu rendgenskih zraka na kristalu, pokazala se još jednom kao izvrsna metoda za određivanje parametara kristalnih struktura, uz vrlo mala odstupanja u odnosu na teoretski predviđene vrijednosti. Analizom uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom dobivene su slike na kojima je prikazana složena mikroskopska građa uzoraka - od čestica različitih veličina i topoloških obilježja, pa do složenih i pravilnih geometrijskih struktura te faznih razlikama unutar samih čestica uzorka. Pokazano je kako se mijenjanjem postavki rada elektronskog mikroskopa, kao što su povećanje i iznos ubrzavajućeg napona elektrona, mogu dobiti drugačiji uvidi u promatrani uzorak.

Neočekivani rezultat analiza napravljenih na uzorku sintetiziranog bakrovog i kositrovog oksida je detektiranje faze kositrovog (IV) oksida sa kubičnim tipom kristalne strukture (cF), uz fazu sa očekivanim tetragonskim tipom kristalne strukture (tI), kao i faze kositra sa rompskim tipom kristalne strukture (oI). Kao što je spomenuto u raspravi rada, kubična faza kositrovog (IV) oksida mogla je nastati kompresijom tetragonske u uvjetima iznimno visokih tlakova (24.4 GPa), dok je rompska faza kositra mogla nastati kompresijom tetragonske pri još višim tlakovima (32 GPa). Također valja istaknuti kako detektirana rompska faza kositra ima čak 54.30% manji volumen jedinične ćelije u odnosu na već određenu vrijednost za navedenu fazu. Uvjeti iznimno visokih tlakova možda su mogli nastati lokaliziranom kompresijom uzorka na mikro-skali deformacijama cijelog uzorka tijekom sinteze oksida zagrijavanjem u peći. Neočekivana je pojava i grupiranje kositra i kositrovih oksida u vidljive granularne strukture unutar uzorka za vrijeme zagrijavanja, koji je prije zagrijavanje bio u obliku homogeno izmiješanje smjese prahova bakra i kositra.

Navedene neočekivane rezultate, kao i kompleksniji uvid u kristalnu strukturu spomenutih uzoraka, valjalo bi detaljnije analizirati, no to izlazi izvan okvira ovoga rada.

Literatura

- [1] D. Grdenić: *Molekule i kristali*, Školska knjiga, peto izdanje, Zagreb, 2005.
- [2] *Crystallography*, Britannica
URL: <https://www.britannica.com/science/crystallography> (9.8.2024.)
- [3] A. Bilušić: *Praktikum iz moderne fizike: Ogib rendgenskih zraka*, interna skripta, Split
- [4] S. Jin & R. S. Ruoff: *Preparation and uses of large area single crystal metal foils*, APL Materials, **7**, 100905, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5114861>
- [5] *The Beginnings of Bronze*, Copper Development Association Inc.
URL: https://copper.org/education/history/60centuries/raw_material/thebeginnings.php (15.8.2024.)
- [6] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, sedmo izdanje, 1996.
- [7] *Bravais lattice*, Wikipedia
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice# (10.8.2024)
- [8] G. Stark: *X-ray*, Britannica
URL: <https://www.britannica.com/science/X-ray> (11.8.2024.)
- [9] *Synchrotron*, Britannica
URL: <https://www.britannica.com/technology/synchrotron> (11.8.2024.)
- [10] C. Sutton: *Colliding-beam storage ring*, Britannica
URL: <https://www.britannica.com/technology/colliding-beam-storage-ring> (11.8.2024.)
- [11] B. Cheney: *Introduction to Scanning Electron Microscopy*
URL: https://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf (13.8.2024.)
- [12] B. J. Ikon: *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, **2**, 17-43, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- [13] *Struck by an electron beam: Interactions at the surface in SEM*, Nanoscience Instruments
URL: <https://www.nanoscience.com/blogs/struck-by-an-electron-beam-interactions-at-the-surface-in-sem/> (13.8.2024.)
- [14] A. Lieneweber: *The Cu-Sn System: A Comprehensive Review of the Crystal Structures of its Stable and Metastable Phases*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, **44**, 343-393, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01041-3>
- [15] I. -K. Sun, H. Ohta & Y. Waseda: *High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction*, Journal of Materials Science, **23**, 757-760, 1988.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01174717>

- [16] R. Restori & D. Schwarzenbach: *Charge density in cuprite, Cu_2O* , Acta Crystallographica, **B42**, 201-208, 1986
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768186098336>
- [17] L. J. Downie *et al.*: *Structural phase transitions in the kagome lattice based materials $Cs_{2-x}Rb_xSnCu_3F_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$)*, CrystEngComm, **16**, 7419, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CE00788C>
- [18] V. T. Deshpande & D. B. Sirdashmukh: *Thermal expansion of tin in β - γ transition region*, Acta Crystallographica, **15**, 294-295, 1962.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X62000742>
- [19] A. Salamat *et al.*: *High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa: Angle-dispersive synchrotron x-ray diffraction study*, Physical Review, **B88**, 104104, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104104>
- [20] W. H. Baur & A. A. Khan: *Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures*, Acta Crystallographica, **B27**, 2133-2139, 1971.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740871005466>
- [21] H. E. Swanson & E. Tatge: *Circular of the Bureau of Standards no. 539 volume 1: standard x-ray diffraction powder patterns*, National Bureau of Standards, **1**, 54, 1953.
URL: <https://archive.org/details/circularofbureau5391swan/page/54/mode/2up> (19.8.2024.)
- [22] F. Grinblat *et al.*: *Compressibility and structural behavior of pure and Fe-doped SnO_2 nanocrystals*, Solid State Science, **64**, 91-98, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.015>
- [23] *SnO₂: mp-12979*, The Materials Project
URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-12979> (19.8.2024.)
- [24] *Sn: mp-1056308*, The Materials Project
URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1056308> (28.8.2024.)