

Jan Nowok
Instytut Inżynierii Materiałowej

ELEKTRONIMIKROSKOPOWE OBSERWACJE PRZEMIANY FAZOWEJ
W KRYSZTAŁACH ZnO

Część 2. Wpływ porządkowania się atomów w podsieciach tlenowej i cynkowej na tworzenie się metastabilnych faz w kryształach ZnO

Streszczenie. Na podstawie obserwacji zmian obrazów dyfrakcji elektronowej, śledzono zmiany struktury kryształów tlenku cynku.

1. Wstęp

Z przeprowadzonych w poprzedniej pracy [1] rozważań termodynamicznych wynika, że w całym zakresie temperatur, tj. od pokojowej do temperatury sublimacji (1700°C), trwała jest tylko heksagonalna odmiana ZnO. Obecność błędów ułożenia względnie płytek fazy regularnej tego tlenku prowadzi podczas wygrzewania kryształów do całkowitego ich zniszczenia (sproszkowania).

Już ze wstępnie przeprowadzonych badań rentgenograficznych zamieszczonych w pracy [2] wynikało, że nie należy wykluczyć możliwości krystalizacji ZnO w nietrwalej odmianie regularnej. Okazało się bowiem, że istnieją zespoły linii rentgenowskich, które chociaż nie odpowiadają strukturze sfalerytu, to jednak pochodzą od układu regularnego, bliżej nieznanego struktury. Podobne zależności zaobserwował Radozewski [3].

W pracy [2] wykazano poza tym, że kryształy ZnO otrzymane drogą kondensacji par w wysokotemperaturowej kamerze rentgenowskiej, wraz z podłożem polikrystalicznym posiadają bogate widmo rentgenowskie (73 linie), znacznie różniące się od widma rentgenowskiego ZnO krystalizującego w układzie heksagonalnym (27 linii). Część tych linii przypisać można było tlenkowi cynku krystalizującemu w układzie regularnym o parametrze sieciowym $a = 5,584 \text{ \AA}$ [2].

Część z nich z kolei przypisać można było fazie Zn_3O_2 [3,4] tworzącej się w osazie wydzielania cynku nadmiarowego w lukach oktaedrycznych sieci ZnO [4].

Wiele jednak linii rentgenowskich pozostało nierozdzielonych.

Kontynuują badania elektronomikroskopowe na tychże kryształach udało się w pewnym stopniu wyjaśnić zasugerowane w powyższych pracach problemy.

2. Część eksperymentalna - Omówienie wyników i wnioski

Badania elektronomikroskopowe prowadzono na kryształach tlenku cynku otrzymane drogą sublimacji polikrystalicznego ZnO w wysokotemperaturowej kamerze rentgenowskiej. Szczegółowe omówienie technologii opisano w pracy [1].

Przeprowadzone obserwacje krystalitów ZnO pod mikroskopem polaryzacyjnym przy skrzyżowanych nikolach wykazały, że ich sieć krystaliczna jest w znacznym stopniu zdeformowana. Tego typu deformację obserwowano jako pasma o różnym zabarwieniu. Kryształy takie nie odprężano lecz bezpośrednio obserwowano pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym.

Na rys. 1 przedstawiono elektronogramy uzyskiwane podczas grzania niektórych kryształów wiązką elektronową w mikroskopie elektronowym. Elektronogram z rys. 1a odpowiada stanowi częściowo uporządkowanemu zarówno w podsieci tlenowej jak i w podsieci cynkowej. Obecne na elektronogramie kilka uporządkowanych refleksów, nie wskazuje jeszcze na pełną krystaliczność ZnO. W wyniku uporządkowywania się atomów bliskiego zasięgu, w obydwu podsieciach, tworzy się faza metatrwała o dużym parametrze sieciowym, której elektronogram pokazano na rys. 1b. Faza ta znika podczas dalszego grzania. Na jej miejscu tworzy się nowa o mniejszym parametrze sieciowym (rys. 1c). Ta jednak jest również termodynamicznie nietrwała i przechodzi w bardziej trwałą, której elektronogram pokazano na rys. 1d. Wraz z taką przemianą fazową kryształ ulega zniszczeniu (rys. 1e). Ciekawy staje się problem, jakim fazom odpowiadają elektronogramy przedstawione na rys. 1b, c i d.

W tabeli 1 zebrano wartości odległości międzypłaszczyznowych "d" wyliczone z elektronogramu pokazanego na rys. 1b. Wartości "d" wskazują, na pojawienie się nowej fazy o dużej komórce elementarnej. Na podstawie tylko tych badań można jednoznacznie określić struktury tej fazy ZnO.

W tabeli 2 zebrano wartości "d" wyliczone z elektronogramu pokazanego na rys. 1c. Wartości "d_{obl.}" odpowiadają sieci ZnO krystalizującego w układzie regularnym o parametrze $a = 5,584 \text{ \AA}$ i potwierdzają równocześnie wyniki badań cytowane w pracy [2]. Faza ta, jak należało oczekiwać, jest termodynamicznie nietrwała i rozpada się na bardziej termodynamicznie trwałą, odpowiadającą ZnO krystalizującego w układzie heksagonalnym.

Na rys. 2 dla porównania pokazano elektronogram polikrystalicznego ZnO krystalizującego w układzie heksagonalnym.

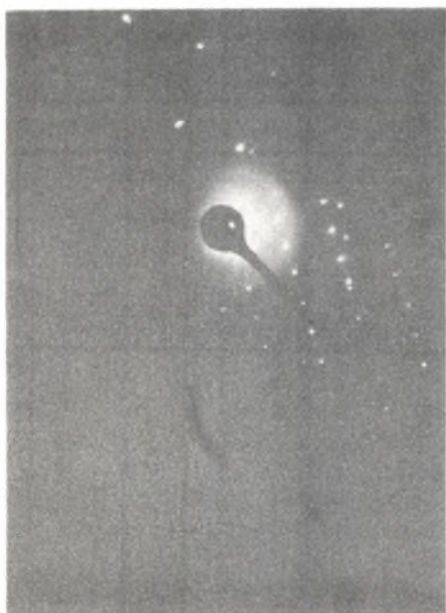
Przeprowadzone badania w wysokotemperaturowej kamerze rentgenowskiej pozwoliły wyznaczyć temperatury powyższych przemian.

Na rys. 3 pokazano zbiór najsilniejszych linii rentgenowskich odpowiadających powyższemu fazom. W temperaturze 20°C przedstawiono zbiór najsilniejszych linii rentgenowskich odpowiadających fazie o dużym parametrze sieciowym (porównaj z elektronogramem z rys. 1b). Faza ta w temperaturze ok. 200°C powoli zanika, a na jej miejsce pojawiają się linie odpowiadające fazie regularnej. W temperaturze powyżej 300°C faza również zanika.

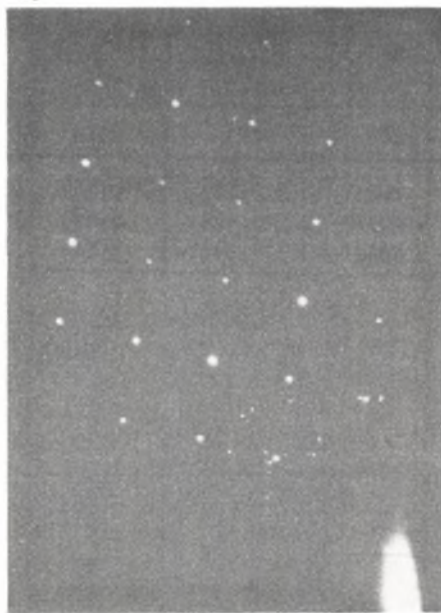
a)



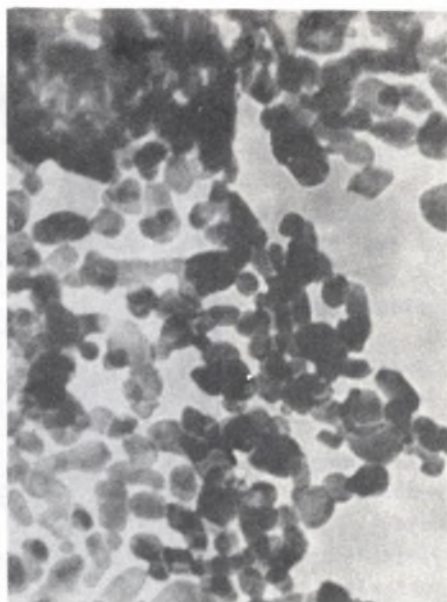
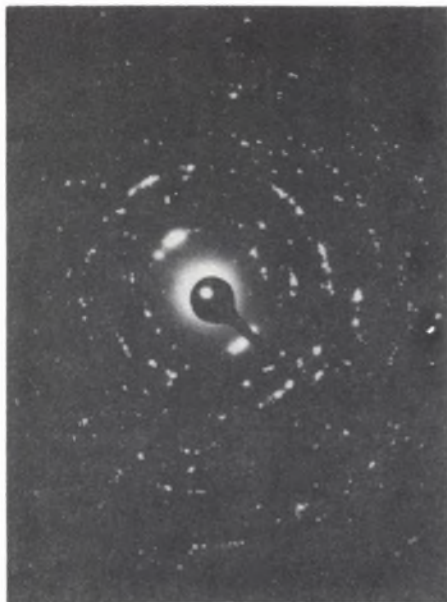
b)



c)



Rys. 1a,b,c. Elektronogramy ZnO otrzymane podczas przemian fazowych



d) e)
Rys. 1d,e. Elektronogramy ZnO otrzymywane podczas przemian fazowych

Tablica 1

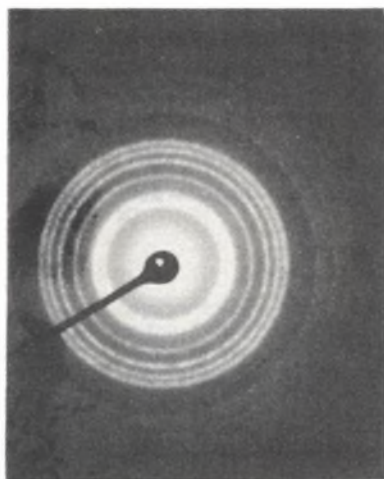
Zbiór wartości "d"
wyznaczonych z rys. 1b

d(Å)	d(Å)	d(Å)
7,23	3,61	2,41
4,35	2,17	1,45
3,62	1,81	1,20

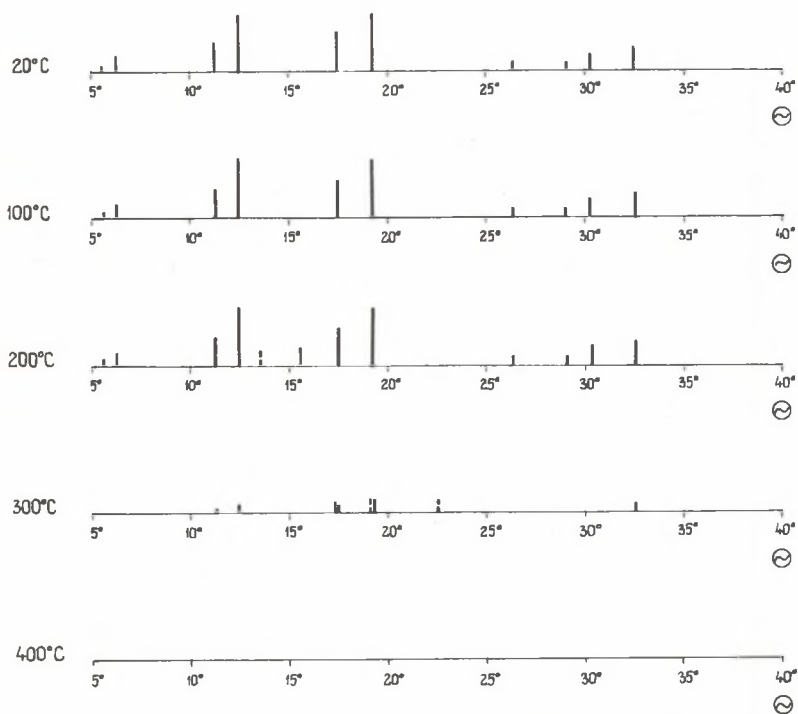
Tablica 2

Zbiór wartości "d"
wyznaczonych z rys. 1c

d _{obs.}	d _{obl.}	hkl
2,72	2,79	200
2,72	2,79	020
1,92	1,97	220
1,36	1,39	400
1,36	1,39	040
0,98	0,98	440



Rys. 2. Elektronogram ZnO krystalizującego w układzie heksagonalnym



Rys. 3. Widma rentgenowskie kryształów ZnO uzyskane podczas przemian fazowych

3. Wnioski końcowe

Przedstawione w niniejszej pracy oraz w pracy [1] wyniki badań wyjaśniają w pewnym stopniu toczący się od szeregu lat spór pomiędzy różnymi badaczami nad możliwością krystalizacji tlenku cynku w układzie regularnym.

Jak wykazano, tlenek cynku może krystalizować w układzie regularnym, lecz tylko w mikroobszarach kryształów ZnO krystalizujących w układzie heksagonalnym.

LITERATURA

- [1] Nowok J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śl. - Hutnictwo (1974).
- [2] Dereń J., Nedoma J., Nowok J.: Z. Kristall, (1972), 136, 315.
- [3] Radozewski D.E., Schiott R.F.: Naturwiss. (1969), 56, 514.
- [4] Nowok J., Żdanowicz W.: Acta Physica Polonica (1973), A44, 519.
- [5] Nowok J.: Acta Physica Polonica, (1974) A46, 523.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ZnO

ЧАСТЬ 2. ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМОВ В КИСЛОРОДНОЙ И ЦИНКОВОЙ ПОДРЕШЕТКАХ,
НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В КРИСТАЛЛАХ ZnO

Р е з ю м е

На основе наблюдения изменения картин электронной дифракции замечено изменения структуры кристаллов ZnO.

ELECTRON MICROSCOPIC OBSERVATIONS OF PHASE TRANSFORMATIONS IN ZnO CRYSTALS. PART 2

S u m m a r y

Electron diffraction has been used to investigate the phase transformation in zinc oxide crystals.

Analysis of the electronograms suggested that changes in the diffraction geometry could produce changes in the structure within the same crystal.