

Jan Nowok

Instytut Inżynierii Materiałowej

ELEKTRONIMIKROSKOPOWE OBSERWACJE PRZEMIANY FAZOWEJ
W KRYSZTAŁACH ZnO

Część 1. O możliwościach krystalizacji ZnO w układzie regularnym

Streszczenie. Tlenek cynku krystalizować może w dwóch odmianach polimorficznych: heksagonalnej [2-9] i regularnej [10, 11]. Z punktu widzenia termodynamiki, trwałą jest tylko odmiana heksagonalna. Przeprowadzone badania elektronimikroskopowe na kryształach ZnO krystalizujących w układzie heksagonalnym, wykazały obecność błędów ułożenia i metastabilnych płytek ZnO fazy regularnej. Obserwowane zmiany własności kryształów ZnO (proszkowanie) związane jest z rozpadem metastabilnych płytek fazy regularnej tlenku cynku.

1. Wstęp

Tlenek cynku zaliczany jest do związków typu $A^{II}B^{IV}$. Tego typu związki krystalizować mogą w strukturze wurocytu (układzie heksagonalnym), względnie w strukturze sfalerytu (układzie regularnym). Wybór danej struktury uzależniony jest od ładunku efektywnego jonu A^{II} [1]. Wszystkie związki typu $A^{II}B^{VI}$, w których elementy sieci związane są głównie przy pomocy wiązań atomowych, krystalizują w strukturze sfalerytu. Wszystkie zaś związki typu $A^{II}B^{VI}$, w których elementy sieci związane są głównie wiązaniami jonowymi, krystalizują w strukturze wurocytu. Wobec tego, że związki chemiczne typu $A^{II}B^{VI}$ nie tworzą wiązań czysto jonowych czy czysto atomowych mogą więc krystalizować w obydwu strukturach, przy czym w zależności od udziału procentowego danego wiązania może przeważać jedna z dwóch możliwości modyfikacji.

W literaturze naukowej znana jest głównie heksagonalna odmiana ZnO [2-9], chociaż istnieją również prace, w których autorzy donoszą o możliwościach krystalizacji tlenku cynku w układzie regularnym [10, 11].

Nasuwa się pytanie: przy jakich warunkach tlenek cynku krystalizuje w układzie heksagonalnym, a przy jakich krystalizuje w układzie regularnym?

Celem niniejszej pracy jest przesądzenie tego zagadnienia od strony teoretycznej i eksperymentalnej.

2. Termodynamiczna trwałość struktur wuroytu i sfalerytu

W tabl. 1 zestawiono niektóre wartości termodynamiczne deocydujące o trwałości danej struktury krystalicznej, a mianowicie: entalpię tworzenia (ΔH_F) - będącą miarą energii wiązania jonowego atomów A i B w sieci krystalicznej, ciepło atomizacji ($\Delta \bar{H}_S$) - będącej miarą energii wiązania atomowego atomów A i B, energię sieci krystalicznej będącą sumą ($\Delta H_F + \Delta \bar{H}_S$) procentowy udział wiązania jonowego wyliczony z wielkości termodynamicznych na podstawie zależności

$$\frac{\Delta H_F}{\Delta H_F + \Delta \bar{H}_S} 100\%$$

stosunek promieni r_A/r_B , efektywny ładunek jonów e_A^* oraz odległości międzypłaszczyznowe "d".

Bezpośrednią miarą trwałości związków $A^{II}B^{VI}$ w określonym typie struktury jest wielkość entalpii tworzenia danego związku chemicznego. Należy oczekiwać, że w przypadku dużych wartości ΔH_F (rzędu 90 koal/mol) trwała będzie struktura wuroytu, w przypadku małych wartości ΔH_F (rzędu 20 koal/mol) trwała będzie struktura sfalerytu.

Wszystkie podane w tablicy związki półprzewodnikowe $A^{II}B^{VI}$, których wartości ΔH_F zawarte są w granicach 30-50 koal/mol, mogą krystalizować zarówno w strukturze wuroytu jak i sfalerytu. Okazuje się, że w tych przypadkach udział wiązania jonowego wynosi ok. 30%. Związki półprzewodnikowe, w których udział wiązania jonowego znacznie przewyższa 33% krystalizują tylko w strukturze wuroytu (B_4), zaś związki, w których udział wiązania jonowego jest poniżej 20%, krystalizują w strukturze sfalerytu (B_3).

Na podstawie przeprowadzonych powyżej rozważań termodynamicznych oraz opierając się na pracach innych autorów [24-27] sądzić należy, że trwałą strukturę ZnO, w całym zakresie temperatur od bardzo niskich do temperatury sublimacji (ok. 1720°C) powinna być struktura wuroytu. Struktura sfalerytu dla ZnO mogłaby się ujawnić w wyniku wzrostu udziału wiązania atomowego, co jest mało prawdopodobne, względnie w wyniku kondensacji defektów płaskich (błędów ułożenia) np. podczas bardzo szybkiego wzrostu kryształów.

3. Krystalograficzne rozważania, odnośnie przemiany fazowej w ZnO

Na rys. 1 pokazano strukturę wuroytu (a) oraz strukturę sfalerytu (b). Zaciemnionymi kołami oznaczono atomy cynku, zaś niezaciemnionymi kołami atomy tlenu. Jeżeli w tych strukturach połączymy liniami ciągłymi wszystkie atomy cynku oraz wszystkie atomy tlenu, otrzymamy wówczas tetraedry wzajemnie przenikające się wierzchołkami [16]. Na rys. 2a przedstawiono

Tablica I

Zestawienie niektórych własności termodynamicznych półprzewodników typu A^{II}B^{VI}

Związek A ^{II} B ^{VI}	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
ΔH_F [2] Kcal/mol	83,2 ^[13]	48,6	39,0	26,0	38,0	32,4	24,0	13,8	14,0	12,0
ΔH_B [4] Kcal/mol	93,8 ^x	97,2	80,6	77,2	92,8 ^x	74,8 ^x	72,8	81,4	64,8	61,4
$\Delta H_B + \Delta H_F$	177,0 ^{xx}	145,8	119,6	103,2	130,8 ^x	107,2 ^x	96,8	95,2	78,8	73,4
ΔG_B [5] Kcal/mol	154	114	101	90	93	90	81		59	58
(A ^d) [6]	1,96	2,34	2,45	2,64	2,52	2,62	2,80	2,53	2,63	2,80
r_A/r_B [7]	0,53	0,40	0,38	0,35	0,52	0,49	0,45	0,57	0,54	0,50
$\frac{H_F^x}{H_B + H_F} 100\%$	47	33	32	25	29	30	24	14	17	16
ϵ^x	0,90 ^[19]	0,88 ^[20]	0,70 ^[21]				0,70 ^[22]			0,66 ^[23]
Typ struktury	B ₄	B ₃ (B ₄)	B ₃ (B ₄)	B ₃	B ₃ (B ₄)	B ₃ (B ₄)	B ₃	B ₃	B ₃	B ₃

Objaśnienia.

Wartości oznaczone w tabelicy jako x oraz xx wyliczone zostały przez autora z następujących zależności:

(x)

$$\text{energia wiązania} = H_F + S_A + S_B \quad [18]$$

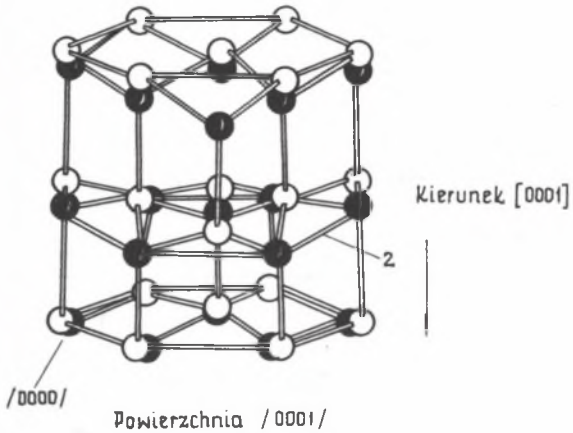
gdzie S_A, S_B - ciepła sublimacji atomów A i B

(xx)

$$\text{energia wiązania} = \frac{Ne^2 Z_A Z_B A}{r_0} \frac{n-1}{n}$$

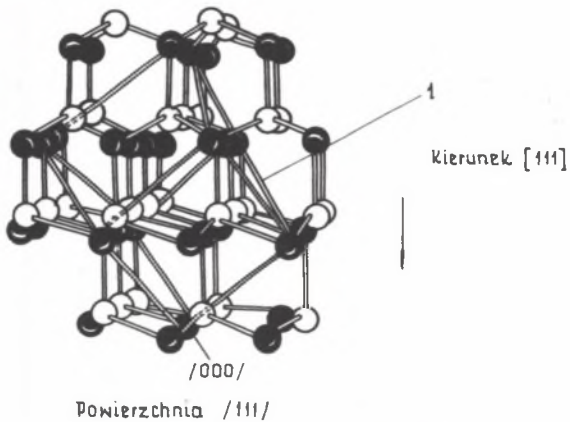
gdzie N - liczba Avogadro, Z - wartościowość jonów A i B, r_0 - odległość międzycząsteczkowa- n - liczba koordynacyjna, A - stała Madelunga.

a.

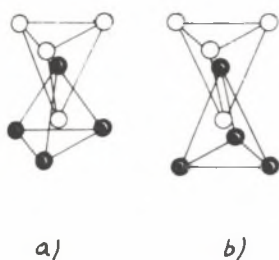
Powierzchnia $\{000\bar{1}\}$ 

Rys. 1. Modele struktur
a. wurcytu

b.

Powierzchnia $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 

Rys. 1. Modele struktur
b. sfalerytu



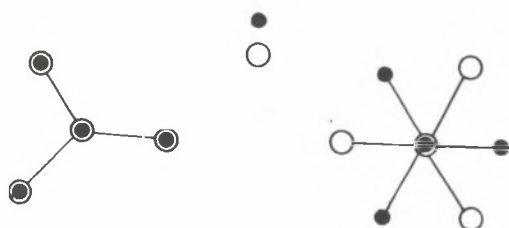
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie możliwości ułożenia tetraedrów:
a. równoległe ułożenie w strukturze wurcytu
b. naprzemianległe ułożenie w strukturze sfalerytu

wycinek układu tetraedrów Zn i O w strukturze wurcytu, natomiast na rys. 2b wycinek tetraedrów w strukturze sfalerytu. Różnica pomiędzy tymi dwoma ułożeniami tetraedrów polega na tym, że w strukturze wurcytu są one względem siebie w położeniu równoległym, zaś w strukturze sfalerytu są przesunięte o kąt 60° . Zmiany we względnym ułożeniu atomów, w obu przypadkach, pokazano na rys. 3.

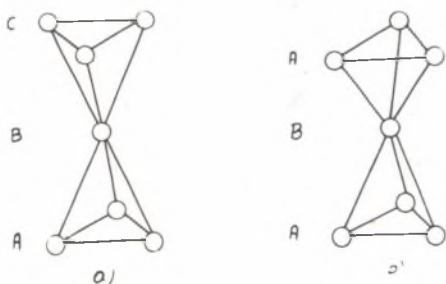
Jeżeli z kolei połączymy ze sobą liniami ciągłymi tylko atomy tlenu, otrzymamy wówczas układ tetraedrów tlenowych (rys. 4).

Na to aby struktura wurcytu mogła przejść w strukturę sfalerytu musi dokonać się zmiana w ułożeniu warstw atomowych decydujących o wyborze struktury, tj. złożonych z atomów tleno-

wych, z ułożenia heksagonalnego ABABAB ... na regularne ABCABCABC ... Zmiana taka może dokonać się np. poprzez obrót tetraedrów tlenowych wokół tetraedrów tlenowych o kąt 60° (rys. 4). Obrót taki pociąga za sobą zmianę



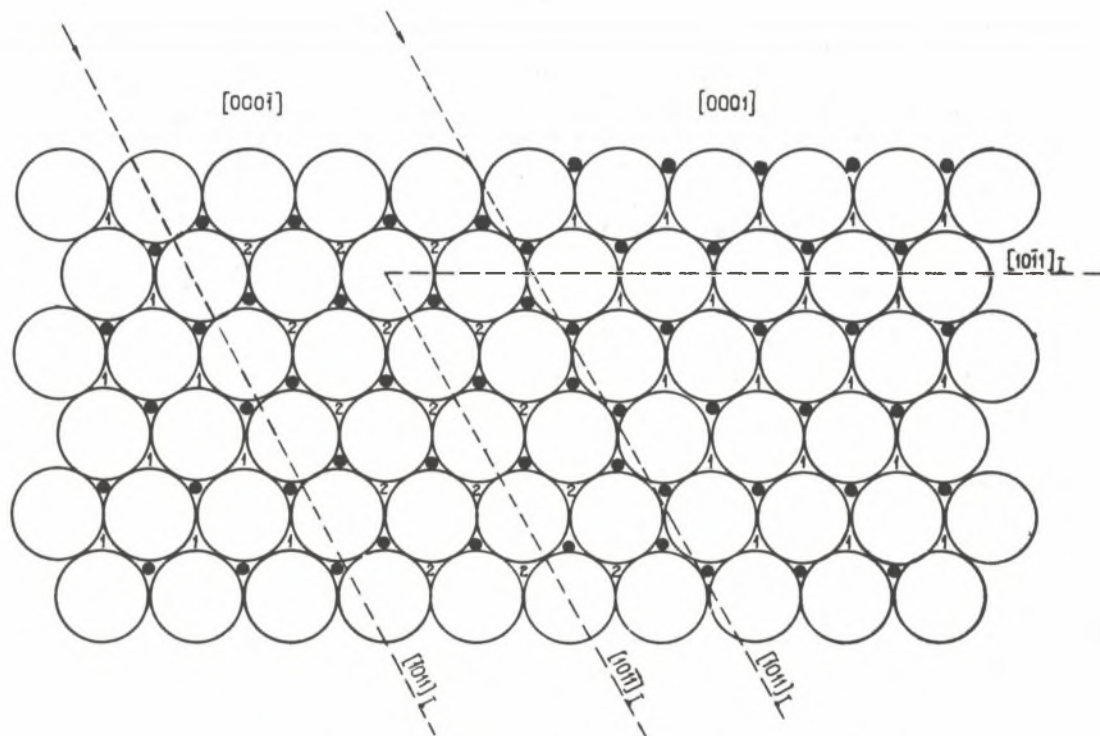
Rys. 3. Możliwe orientacje atomów O i Zn w związku ZnO



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie tetraedrów O

kierunków krystalograficznych oraz prowadzi do przegrupowania wiązań typu sp^3 . Tego typu przejście z termodynamicznego punktu widzenia dla ZnO, jest raczej niemożliwe. Możliwe jest natomiast tworzenie się błędów ułożenia w samym procesie wzrostu kryształu oraz ich kondensacja.

W przypadku obrotu tetraedrów Zn wokół tetraedrów O o kąt 60° otrzymamy co prawda również przemianę fazową, lecz cechującą się tylko zmianą położenia atomów Zn w lukach tetraedrycznych. W wyniku takiej pseudoprzemiany powstają płaszczyzny złożone z jednego rodzaju atomów (Zn). Płaszczyzny takie tworzą granicę antyfazową [28]. Na rys. 5 pokazano schemat granic antyfazowych, utworzonych tym razem w wyniku błędnego ułożenia atomów Zn w lukach tetraedrycznych.



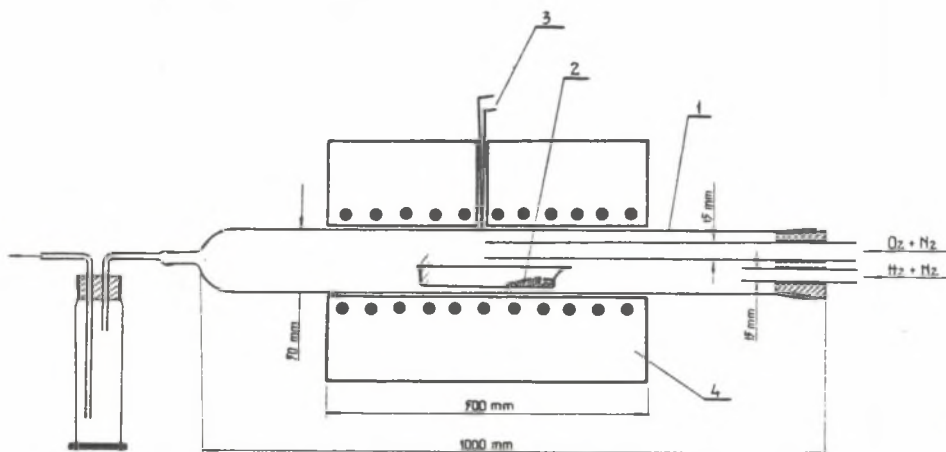
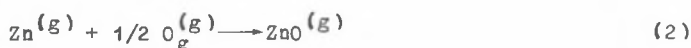
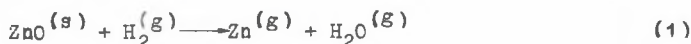
Rys. 5. Model tworzenia się granic antyfazowych w kryształach ZnO

Cześć eksperymentalna

4. Otrzymywanie kryształów ZnO

Kryształy ZnO będące przedmiotem zainteresowania w niniejszej pracy otrzymano z fazy gazowej dwoma różnymi technikami.

Pierwsza oparta była na wynikach badań Dadsona i Savage [29] i polegała na dwustadynym prowadzenie procesu. W pierwszym stadium następuje (w strefie redukcji) redukcja polikrystalicznego ZnO wodorem w temperaturze ok. 1350°C (reakcja 1). Kolejno po przeniesieniu par cynku przez przepływający strumień azotu do strefy utleniania zachodzi reakcja (2) oraz kondensacja par ZnO na ścianach naczynia reakcyjnego (temp. kondensacji ok. 1350°C) [30].

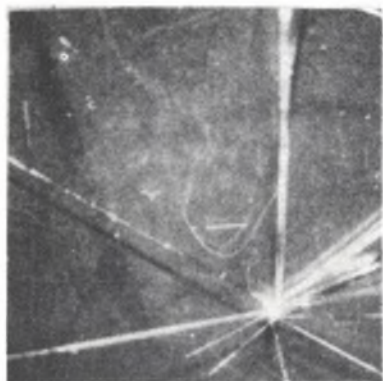


Rys. 6. Schemat aparatury do otrzymywania monokryształów ZnO
1. rura kwarcowa, 2. łudezka alundowa, 3. termopara, 4. piec silnikowy

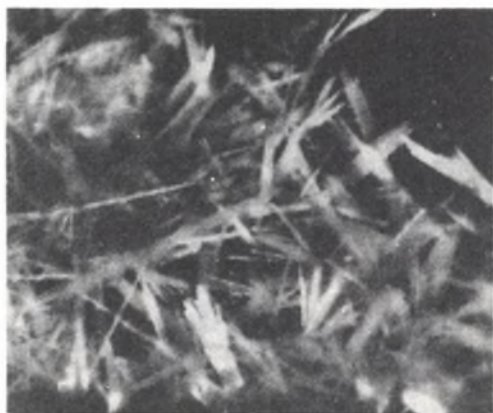
Na rys. 6 pokazano schemat aparatury, w której otrzymywano kryształy ZnO, zaś na rys. 7 pokazano pokrój otrzymywanych kryształów. Kryształy wzrastały w postaci prętów o grubości ok. 0,5 mm i długości 15-25 mm. Wzrost ich odbywał się w kierunku [0001].

Druga metoda polegała na sublimacji polikrystalicznego ZnO w wysokotemperaturowej kamerze rentgenowskiej, w temperaturze ok. 1200°C, w czasie naświetlania preparatu wiązką rentgenowską i kondensacji par na ścianach kamery w temperaturze nie przekraczającej 300°C w postaci drobnych kryształitów. Otrzymane kryształity miały kształt cienkich płytek o powierzoh-

ni ok. $0,2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ i grubości ok. 1000 \AA . Na rys. 8 pokazano pokrój o-trzymanych kryształów. Wzrost ich odbywał się w kierunkach $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.



Rys. 7. Kryształy ZnO otrzymane z fazy gazowej drogą utlenienia par cynku



Rys. 8. Kryształy ZnO otrzymane drogą sublimacji polikrystalicznego tlenku cynku

5. Metodyka badań

a. Określenie kierunku wzrostu kryształów

Orientację kierunku wzrostu kryształów ZnO określano metodą promieni zwrotnych Lauego, przy zastosowaniu niefiltrowanego promieniowania molibdenu oraz metodą elektronograficzną.

b. Badania metalograficzne

Badania metalograficzne prowadzono pod mikroskopem optycznym Neophot - 2, prod. NRD, na kryształach trawionych w mieszaninie $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:6), przez 4-8 minut, w temperaturze 20°C .

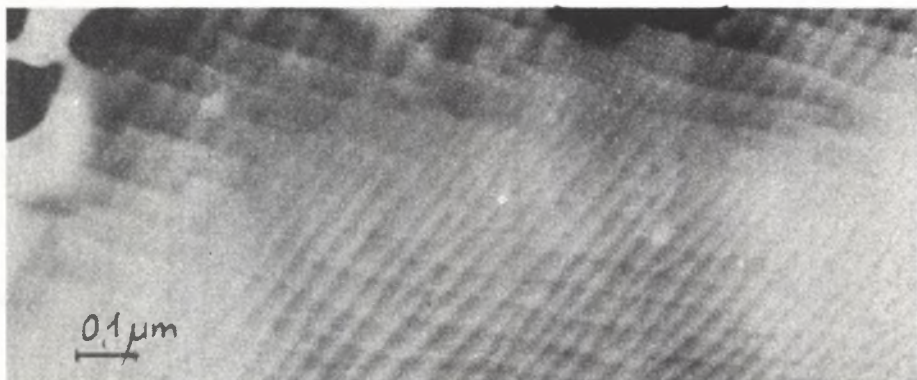
Gęstość dyslokacji zliczano jako ilość figur trawienia na jednostkę powierzchni.

c. Badania elektronomikroskopowe

Badania mikrostruktury kryształów ZnO prowadzono pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym prod. japońskiej. Kryształy stosowane do obserwacji (otrzymane przy pomocy metody pierwszej), ścieniano chemicznie w mieszaninie $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:6) do momentu uzyskania najkorzystniejszej grubości do obserwacji. Kryształy otrzymane przy pomocy metody drugiej nie wymagały dodatkowej obróbki ścieniania.

6. Omówienie wyników i wnioski

Kryształy ZnO otrzymane drogą syntezy z pierwiastków (Zn i O₂) w stosunkowo wysokich temperaturach bo ok. 1350° nie zawierały fazy regularnej względnie błędów ułożenia. Stwierdzono tylko, że w zależności od prędkości par Zn i O₂ (regulowanymi szybkościami przepływu odpowiednich gazów przez rurę reakcyjną H₂ i O₂) preparaty zawierały pojedyncze dyslokacje względnie granice antyfazowe [28].



Rys. 9. Układ przecinających się granic antyfazowych [28]

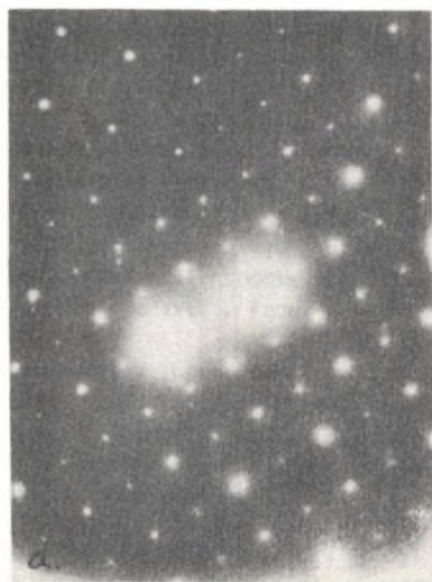
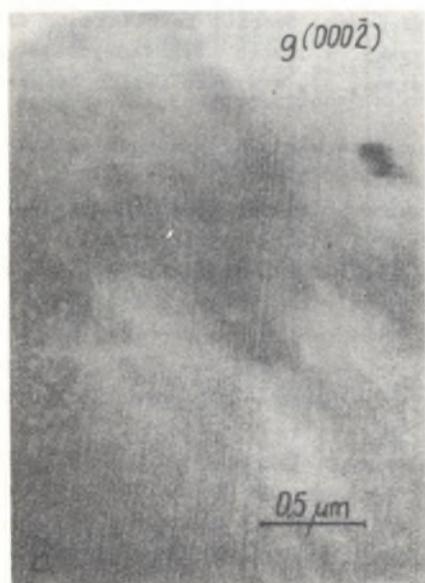
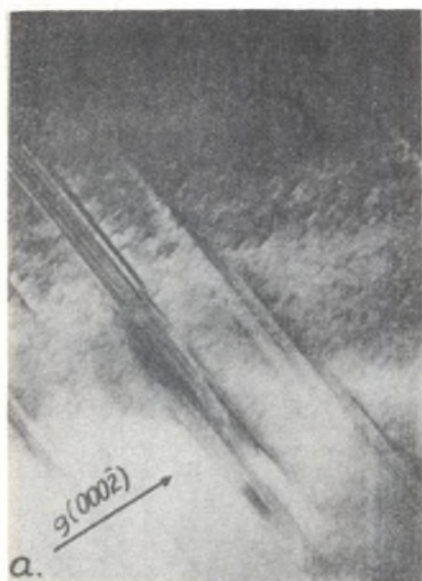
Na rys. 9 pokazano obraz granicy antyfazowych. Granice te utworzone zostały w wyniku błędnego ułożenia atomów cynku w lukach tetraedrycznych, czyli w wyniku pojawienia się pseudoprzemiany, tj. w wyniku obrotu tetraedrów Zn wokół tetraedrów O o kąt 60°.

Kryształy ZnO otrzymywane drogą sublimacji w wielu przypadkach zawierały błędy ułożenia lub wtarcenia fazy regularnej.

Na rys. 10 i 11 przedstawiono mikrostruktury kryształów ZnO z błędami ułożenia. Zupełne wygaszenie kontrastu od błędów ułożenia obserwowano w refleksie $g(000\bar{2})$ (rys. 10). Oznacza to, że defekty te leżą na ścianie podstawowej $(000\bar{1})$. Wektor błędu na ścianie podstawowej równy jest $R = 1/6 [20\bar{2}3]$ [31].

Jeżeli $g = (0\bar{1}10)$, wówczas czynnik fazowy $\alpha = 2\pi gR = -2/3\pi$. Ujemna wartość czynnika fazowego, wg terminologii Hashimoto [32] wskazuje, że utworzone błędy są błędami wewnętrznymi. Tworzenie się tych błędów na ścianie podstawowej – jak wykazał to Chaderton [33] dla związku ZnS – jest wynikiem dodania warstwy podwójnej, w naszym przypadku Zn-O. Zmienia się wówczas kolejność w ułożeniu samych warstw tlenowych z ABAB... na BCBC... Na granicy dwóch równoważnych heksagonalnych ułożeń pojawia się regularne ułożenie warstw tlenowych, tj. pojawiają się zarodki nowej fazy regularnej

... BABABCBCBC ...
hhhhhhh



Rys. 10. Mikrostruktura kryształu ZnO zawierającego błędy ułożenia. Zdjęcia b i c wykonano w ciemnym polu

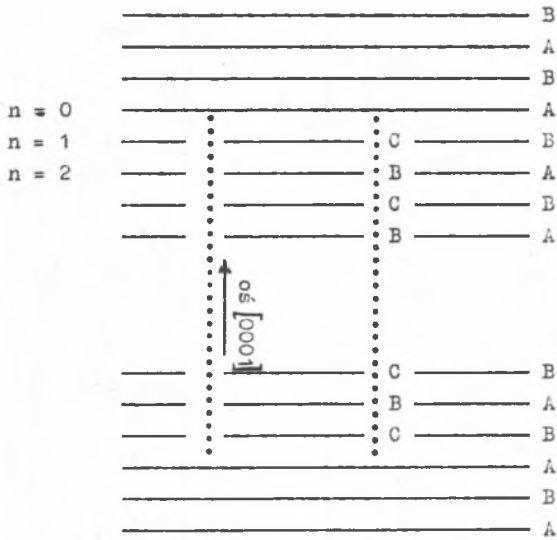


Rys. 11. Układ błędów ułożenia oraz dyslokacji w kryształach ZnO

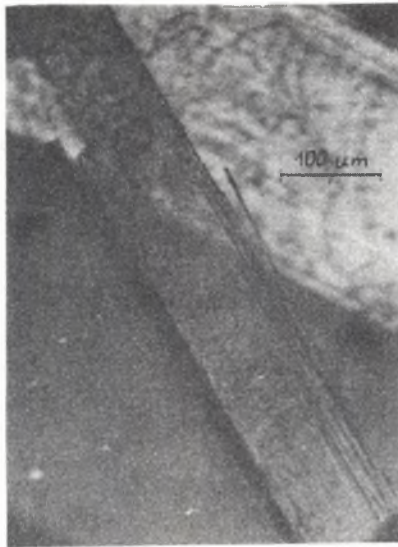
Na rys. 12 przedstawiono model tworzenia się błędów w heksagonalnym gęstym ułożeniu warstw tlenowych, podczas wzrostu kryształów ZnO. Błędy takie tworzą się w procesie zarodkowania nowych warstw na powierzchni $(000\bar{1})$. W wyniku wahań temperatury pojawić się może niedopasowanie pomiędzy warstwą A i B. Prowadzi ono do przesunięcia warstwy $n = 1$ w położenie C. Następna warstwa atomów tlenu może zająć położenie A' (regularne) względnie B (heksagonalne). Termodynamicznie (jak w części teoretycznej wykazano) wygodne jest położenie B. A zatem kolejna warstwa $n = 2$ zajmować będzie położenie B. W ten sposób pojawia się nowe heksagonalne ułożenie warstw tlenowych BCBC... Proces zmiany ułożenia warstw tlenowych może być dalej kontynuowany w kierunku osi $[000\bar{1}]$. Prowadzi on do pojawienia się kolejnych błędów ułożenia.

Ilość błędów zależy zatem od wahań temperatury.

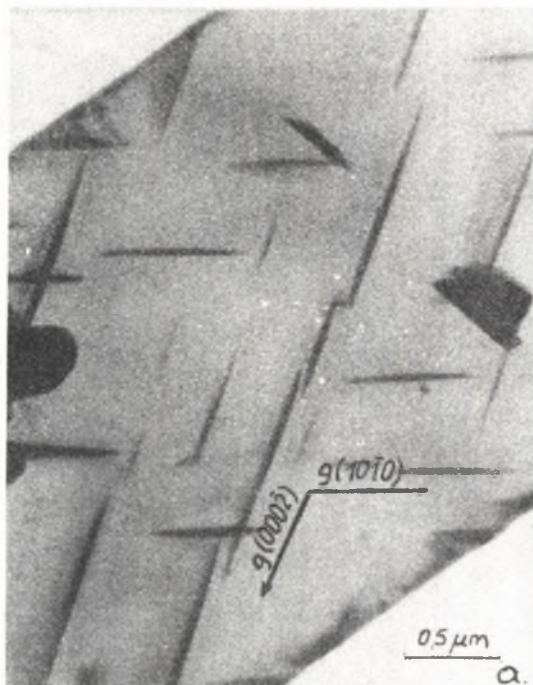
Tego typu zmianę położenia atomów tlenu w sieci ZnO traktować można jako obrót tetraedrów O o kąt 60° wokół prostopadłej do płaszczyzny błędu (zgodnie z rozważaniami w punkcie 3). Podczas wygrzewania takich kryształów w temperaturze ok. 500°C pojawiają się pęknięcia (rys. 13). Wskazują one na odwrotny proces, tj. na zmianę ułożenia warstw tlenowych z regularnego na heksagonalne.



Rys. 12. Model tworzenia się błędów ułożenia w heksagonalnym gęstym ułożeniu atomów tlenu, podczas wzrostu kryształu ZnO w kierunku $[0001]$ $[31]$



Rys. 13. Kryształ ZnO z widocznymi pęknięciami

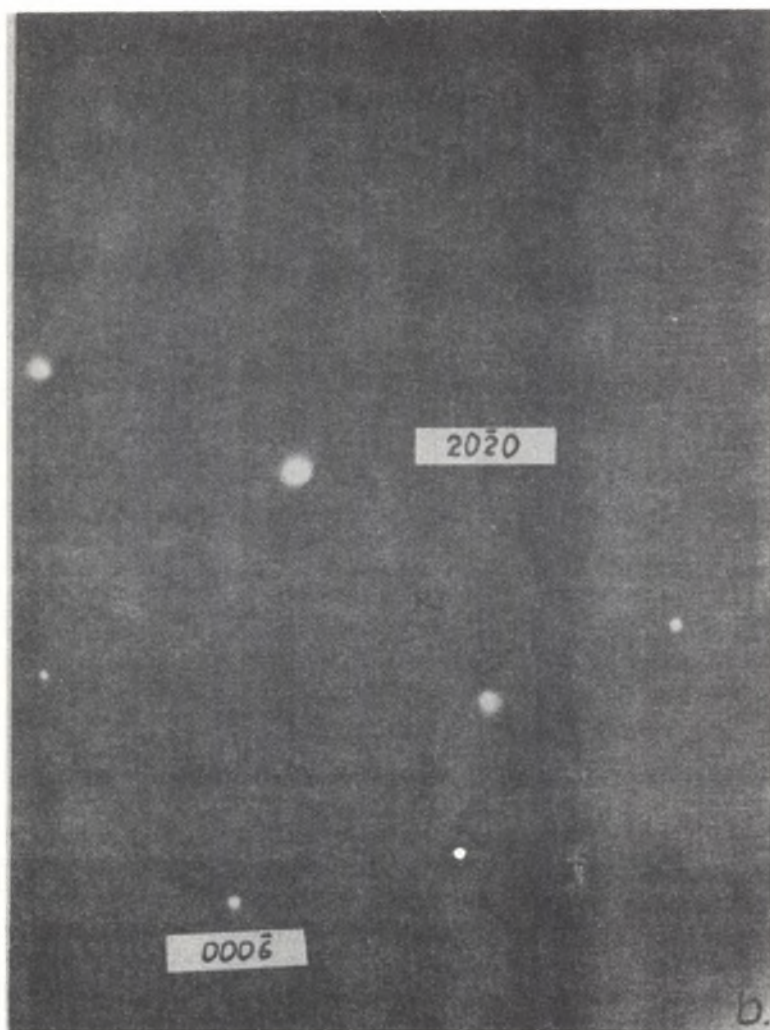


Rys. 14a. Mikrostruktura kryształu ZnO z widocznymi płytkami fazy regularnej

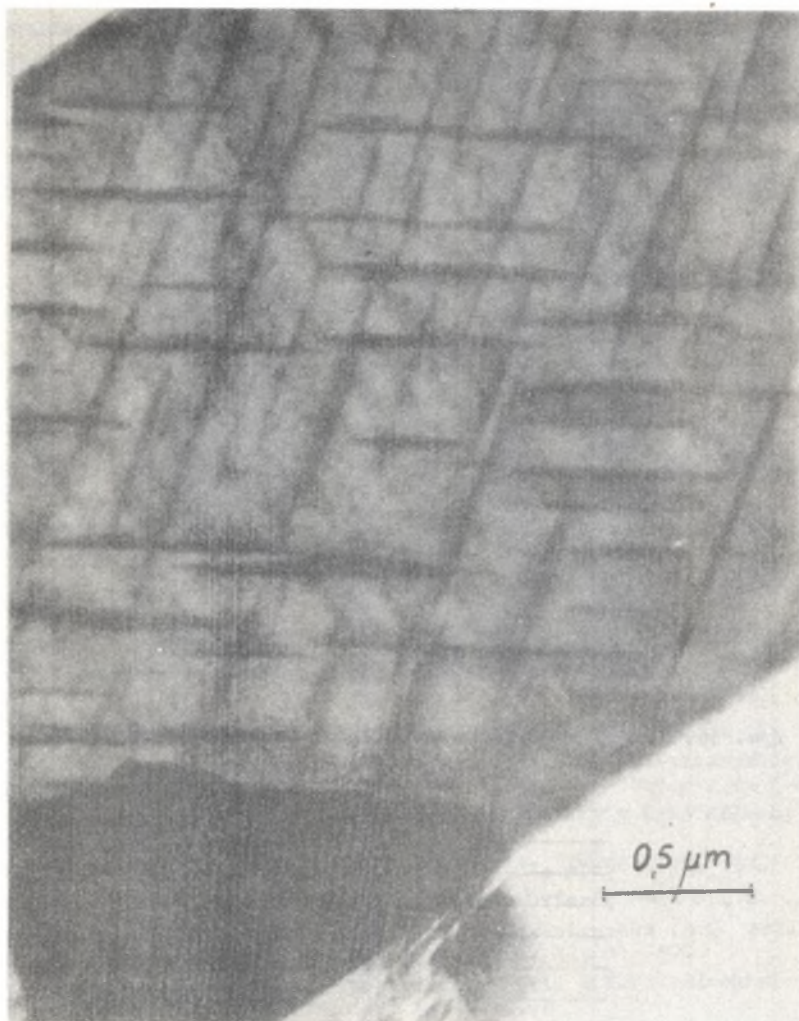
W niektórych kryształach ZnO obserwowano cienkie ostro zakończone płytki (rys. 14 i 15) nie przypominające błędów ułożenia z rys. 10 i 11. Płytki te układały się równolegle do kierunków $[0001]$ i $[10\bar{1}0]$.

Kryształy takie po wygrzewaniu w mikroskopie elektronowym, drogą bombardowania ich powierzchni promieniami elektronowymi ulegają zniszczeniu - sproszkowaniu (rys. 16). Wydaje się, że powodem tego jest obecność cienkich płytek tlenku cynku nietrwałej fazy regularnej. Tworzenie się płytek fazy regularnej (np. struktury sfalerytu) możliwy jest poprzez wzrost zarodków na błędach ułożenia, w przypadku szybkiego wzrostu warstw Zn-O w kierunku $[000\bar{1}]$ oraz $[10\bar{1}0]$. Powstałe ściany $\{111\}$ struktury sfalerytu różnią się tylko ułożeniem warstw atomowych od ścian $\{0001\}$ struktury wurcytu.

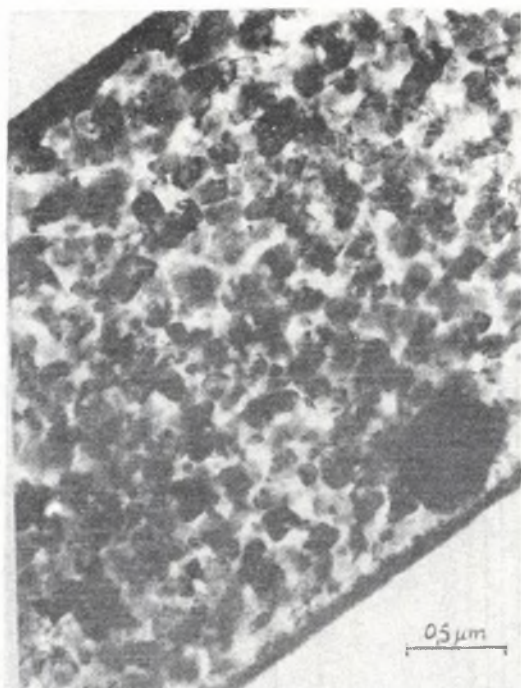
Po raz pierwszy obecność płytek obcych faz zaobserwował Amelinckx [34] w kryształach ZnS.



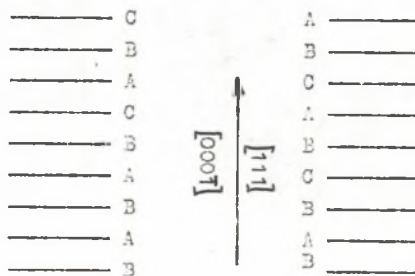
Rys. 14b. elektronogram wykonany dla tejże struktury



Rys. 15. Cienkie płytki ZnO struktury sfalerytu w strukturze wuroytu



Rys. 16. Mikrostruktura kryształu ZnO po przemianie fazowej



a.

b.

Rys. 17. Schematyczne przedstawienie możliwości tworzenia się fazy regularnej

Na rys. 17a i b przedstawiono możliwe sposoby tworzenia się regularnego ułożenia warstw [35]. Regularne ułożenie warstw na rys. 17b powstało w wyniku obrotu sieci z rys. 17a o kąt 180° , wokół osi $[111]$ lub $[000\bar{1}]$.

Przedstawione wyżej wyniki badań sugerują możliwość występowania tlenu cynku w termodynamicznie nietrwałym układzie regularnym, lecz tylko w mikroobszarach kryształów ZnO-struktury wuroytu.

Gęstość dyslokacji w kryształach ZnO otrzymanyh dwoma różnymi technikami wynosiła ok. $10^3/\text{cm}^2$.

LITERATURA

- [1] Caveney R.: *Phil. Mag.* (1968), 17, 943
- [2] Gray T.: *J. Am. Ceram. Soc.* (1954), 37, 534
- [3] Cimino A., Marezio M., Santoro A.: *Naturwiss.* (1957), 12, 348.
- [4] Abrahams S.C., Bernstien I.L.: *Acta Cryst.* (1969), B25, 1219.
- [5] Reeber R.R., *J. Appl. Phys.*, (1970), 41, 5063.
- [6] Mohanty G.P., Azaroff L.V.: *J. Chem. Phys.*, (1961), 35, 1268.
- [7] Khan A.A.: *Acta Cryst.* (1968), A24, 403.
- [8] Heller, R.B., Mo Gannon J., Weber A.H.: *J. Appl. Phys.* (1950), 21, 1283.
- [9] Rymer T.B., Archard G.D.: *Research (London)* (1952), 5, 292.
- [10] Radozewski D.F., Schioht R.F.: *Naturwiss.* (1969), 56, 514.
- [11] Dereń J., Nedoma J., Nowok J.: *Z. Kristall.* (1972), 136, 315.
- [12] Goldfinger P., Jeunehomme M.: *Trans. Faraday Soc.* (1963), 59, 2851.
- [13] Gerasimow I.J., Krestownikow A.N., Szochow A.S.: *Chimiozeskaja Termodynamika w Cwetnoi Metalurgii*, tom 1, Moskwa, 1960 r., s. 150.
- [14] Sadagapan V., Gatos H.C.: *Chimiozeskaja Związ w Kryształach*, Izd. Nauka, Mińsk, 1969 r., s. 220.
- [15] Bailly F., Manca P.: *J. Phys. Chem. Solids*, (1966), 27, 783.
- [16] Ray B.: *II-VI Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1969 r., s. 2.
- [17] Roth W.L.: *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (pod red. Aven N., Prener I.S.) North Holland Publ., 1967 r., s. 119.
- [18] Ormont B.F.: *Wwedenije w Fiziozeskuju Chimu i Kryształochimu Połu-prwodnikow*, Izd., Moskwa, 1968 r., s. 322.
- [19] Moss T.S.: *Optical Properties of Semiconductors*, Acad. Press., London, 1959 r.
- [20] Deutsch T.: *Int. Conf. on Semiconductors, Escoeter* (1962), The Inst. Phys. and Phys. Soc., s. 505.
- [21] Aven M., Marple D.T.F., Segall B.: *J. Appl. Phys.* (1961), 32, 2261.
- [22] De Nobel D.: *Phyllips Res. Rep.*, (1959), 14, 361.
- [23] Alpes T., Saurides G.A.: *J. Phys. Chem. Solids*, (1967), 28, 1637.
- [24] Däveritz L.: *Kristall und Technik*, (1971), 6, 101.
- [25] Josidzo I.: *J. Ceram. Soc. Japan*, (1970), 78, 365.
- [26] Sysojew L.A., Atraszenko L.W.: *Monokryształy i Technika*, wyp. 3, Charkow, 1970 r., s. 140.
- [27] Hübner K.: *Ann. Phys.* (1970), 25, 106.

- [28] Nowok J., Precht W., Zębala K.: Acta Phys. Polonica, (1973), A44, 507
- [29] Dadson E.M., Savage I.A.: J. Mat. Science, (1968), 2, 19.
- [30] Dereń J., Nowok J.: Zeszyty Naukowe AGH, Mat.-Fiz.-Chem. (1971), 6, 65.
- [31] Fitzgerald A.G., Mannami M.: Proc. Roy. Soc. (London), (1966), A293, 469.
- [32] Hashimoto H., Howie A., Whelan M.J.: Proc. Roy. Soc.: (1962), 269, 80.
- [33] Chaderton L.T., Fitzgerald A.G., Yoffe A.D.: J. Appl. Phys. (1964), 35, 1582.
- [34] Secco d'Aragona F., Delevignette P., Gevers R., Amelinokx S.: Phys. Status Solidi: (1969), 31, 739.
- [35] Fitzgerald A.G., Mannami M., Pogson E.H., Yoffe A.D.: J. Appl. Phys. (1967), 38, 3303.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ ZnO

ЧАСТЬ 1. О ВОЗМОЖНОСТИ КРИСТАЛИЗАЦИИ ZnO В РЕГУЛЯРНОМ СОСТОЯНИИ

Р е з ю м е

Согласно литературным данным ZnO имеет две полиморфные модификации: гексагональная [2-9] и кубическая [10,11]. С точки зрения термодинамики стабильна только гексагональная модификация.

Микроструктурные исследования показали, что в гексагональных кристаллах ZnO появляются дефекты упаковки, на базисной площади (000 $\bar{1}$) и иглы кубической модификации.

Наблюдаемые изменения свойств кристаллов порошкообразование вероятно связано с начальными стадиями распада метастабильных пластинок кубической модификации ZnO.

ELECTRON MICROSCOPIC OBSERVATIONS OF PHASE TRANSFORMATIONS
IN ZnO CRYSTALS. PART 1

S u m m a r y

The present paper shows an experimental study of the effect of structure defects on thermodynamical stability of hexagonal ZnO.

On micrograph images we observe stacking fault fringes perpendicular to the (000 $\bar{1}$) surface and thin needles of cubic ZnO.

We assume that the observed changes of basic properties (powdering of crystals) are connected with the phase transformation of thin needles of cubic ZnO in hexagonal polymorphic modifications.