

# Elektronenmikroskopische Untersuchungen am kubischen Zinkoxyd

Jeong-Hyun Park

Yonsei-University

(Received Aug. 5 1977)

## 전자 현미경에 의한 Cubic Zincoxide 에 관한 연구

박 정 현

연세대학교

(1977년 8월 5일 접수)

### 초 록

본 실험에서는 아직까지 규명되지 않은 Cubic Zincoxide의 실존 여부를 전자 현미경에 의해 확인함과 동시에 그 격자정수를 결정짓고자 한다.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Von dem von einer Zn-Schmelze mit Cu-Schleife abgezogenen Film erhielten Bragg und Darbyshire (1) Elektronenbeugungsringdiagramme, die dem ZnO mit Wurtzitstruktur nicht zugeordnet werden können. Trotz der großen Abweichungen (bis 12 %) der inneren Interferenzen mit den größten Intensitäten von den aufgrund der von ihnen vorgeschlagenen Gitterkonstante ( $a_0=4.62 \text{ \AA}$ ) berechneten Werten (Tab. 1), nahmen sie ZnO mit Zinkblendestruktur an.

Tab. 1 zeigt die Interferenzen der Elektronenbeugungsringdiagramme, die Bragg und Darbyshire an den von der Zn-Schmelze mit Cu-Schleife abgezogenen Filmen gefunden haben.

Bei der Bestimmung von Radzewski und Schicht (2) handelt es sich um Feinbereichsbeugungsdiagramme von Ultradünnschnitten des technischen Produkts "Zincoli superfine", das als pigmentzusatz verwandt wird. Aufgrund des Ionenradienverhältnisses von  $S^{2-}$  zu  $O^{2-}$  sollte Gitterkonstante der von ihnen postulierten kubischen Modifikation des ZnO kleiner sein als die des ZnS

mit Zinkblendestruktur ( $A_0=5.406 \text{ \AA}$ ).

Ferner finden sie einige Interferenzen, die nach dem Auslöschungsgesetz verboten sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Existenz eines kubischen ZnO zu überprüfen und seine Gitterkonstante mit Hilfe von Elektronenmikroskop zu bestimmen.

### 2. Herstellung der Probe ZnO(C)

Nach der Methode von G. P. Thomson, auf die Bragg und Darbyshire hingewiesen haben, wurden Zn-Stäbchen (zur Analyse, Fa. Merck) im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolzen und von der Oberfläche der Schmelze bei ca.  $700^\circ\text{C}$  eine Zn-Folie mit Cu-Draht abgezogen.

Um eine genügende Probemenge herzustellen, sind zahlreiche zu einer schlinge geformte Cu-Drähte in Zn-Schmelze getaucht und die abgezogenen Folien mit Ultraschall in Butanol behandelt worden, während Bragg die Folien zur Elektronenbeugung direkt verwandt hat.

Die Folien wurden gesammelt und unter Anwendung von Ultraschall suspendiert.

**Tabelle 1:** Die kubische Indizierung der Elektronenbeugungsringdiagramme von W. L. Bragg und J. A. Darbyshire (3, S 524)

Ring	Radius cms (obs.)	Intensity (obs.)	d/n, Å	Indices	d/n, Å, for $a_0=4.62\text{Å}$	Intensity (calc.)	Radius (calc.)
(a) Zinc Oxide. Voltage 33,200							
2	0.59	235	2.93	111	2.66	264	.62
3	0.66	78	2.45	200	2.31	45	.71
4	1.02	218	1.65	220	1.63	90	1.01
5, 6	1.18	190	1.37	311/222	1.39, 1.33	61	1.91, 1.
7	1.32	3	1.25	321	1.24	0	1.33
8	—	—	—	400	1.15	2	—
9, 10	1.57	91	1.06	331/420	1.06, 1.03	20	1.56, 1.
12	1.77	9	0.93	422	0.94	14	1.75
13	1.86	4	0.88	511/333	0.89	8	1.86
14	2.00	4	0.82	440	0.82	3	2.01
15	2.13	?	0.77	531/600	0.78, 0.77	7	2.12, 2.
(b) Zinc Oxide. Voltage 36,000.							
1	0.39		3.98	110 ?	3.27		0.47
2	0.536		2.90	111	2.66		0.58
3	0.620		2.49	200	2.31		0.67
4	0.942		1.65	220	1.63		0.95
5	1.125		1.37	311	1.39		1.12
6	1.150		1.35	222	1.33		1.16
7	1.240		1.25	321 ?	1.24		1.25
8	miss.		—	400	1.15		1.34
9	1.464		1.06	331	1.06		1.46
10	1.500		1.03	420	1.03		1.50
11	1.57		0.99	332	0.98		1.58
12	1.66		0.93	422	0.94		1.65
13	1.77		0.88	511/333	0.89		1.75
14	1.92		0.81	440	0.82		1.89
15	2.01		0.77	531/600	0.78, 0.77		1.99, 2.0
16	2.11		0.73	620	0.73		2.12
17	2.24		0.69	533/622	0.70		2.22
18	2.45		0.63	640	0.64		2.42
19	2.57		0.60	642	0.62		2.53

### 3. Beschreibung der Untersuchungsverfahren

#### 3.1. Elektronenmikroskopische Untersuchung

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen stand ein Elektronenmikroskop der Firma Siemens, Typ Elmiskop I zur Verfügung, das mit einer Strahlspannung von 80 bzw. 100 kV betrieben wurde.

Eine Methode, geringste Mengen eines Materials auf ihre Struktur zu untersuchen, ist die Feinbereichsbeug-

ung (FB; "Selected Area Diffraction, SAD") im Elektronenmikroskop.

Dabei wird das in der hinteren Brennebene des Objektivs erzeugte Bragg'sche Beugungsbild der kristallinen Probe auf den Endbildschirm (Photoplatte) abgebildet.

Zum Umschalten von Hellfeldabbildung auf FB ist es also lediglich notwendig, die Objektivaperturblende zu entfernen und die Erregung der Zwischenlinse so zu verringern, daß anstelle der Ebene des einstufig vergr-

ößerten Zwischenbil des die Ebene des Beugungsbildes abgebildet wird.

Zusätzlich wird in der Ebene des einstufig vergrößerten Zwischenbildes eine Selektorbilnde eingefahren, so daß nur das Beugungsbild kleinster Probenbereich auf dem Endbildschirm erzeugt werden kann. Mit dieser Methode lassen sich noch einzelne Teilchen mit einer Kantenlänge zwischen  $0.2 \times 0.05 \mu\text{m}$  identifizieren (3).

Um schärfere Ringdiagramme zu gewinnen, stand auch die Universalbeugungseinrichtung zur Verfügung. Sie besteht aus einem zylindrischen Rohrkörper mit Objektverstellvorrichtung, der anstelle des Projektivs in die Mikroskopröhre eingesetzt wird, und einem Netzgerät mit Anzeigeinstrumenten für Objektheizung und Temperaturmessung.

### 3.1.1. Präparation (4, 6)

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten sämtliche Fraktionen der beschriebenen Proben verwandt werden, von denen mittels Ultraschall Suspensionen in Butanol hergestellt wurden.

Anschließend wurde jeweils ein Tropfen dieser Dispersion mit einer Platinöse auf mit Kollodium und Kohlschicht befilmte Objektträgerblenden gebracht und eingetrocknet.

Als Eichsubstanz zur Auswertung der Feinbereichsbeugungsaufnahmen diente Gold, zur Auswertung der Ringdiagramme Gold und auch  $\text{TiCl}_3$ .

### 3.1.2. Indizierung der Feinbereichsbeugungsdiagramme und Auswertung der Ringdiagramme

Das Elektronenbeugungsbild eines Kristalles stellt die Projektion des reziproken Gitters der Zone dar, die senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung verläuft.

Zur Auswertung von Feinbereichsbeugungsaufnahmen und Ringdiagrammen müssen Eichaufnahmen mit Substanzen bekannter Kristallgitter (im vorliegenden Fall, Gold oder  $\text{TiCl}_3$ ) angefertigt werden.

Durch Ausmessung der Ringdurchmesser dieser Eichaufnahmen, die den Debye-Scherrer Diagrammen entsprechen, kann unter Einbeziehung der Gitterkonstante der Eichsubstanzen der Wert  $\lambda L$  ermittelt werden.

Die Netzebenenabstände errechnen sich dann nach der folgenden aus der Bragg'schen Gleichung abgeleiteten Formel:

$$d = \frac{\lambda L}{r}$$

wobei  $d$ : Netzebenenabstand  
 $\lambda$ : Wellenlänge der Elektronenstrahlung  
 $r$ : Abstand eines Reflexpunktes vom Primärstrahl  
 $L$ : Beugungslänge  
 $\lambda L$ : Beugungskonstante

Bei der Auswertung der Feinbereichsbeugungsaufnahmen wurden die Abstände der Beugungspunkte in zwei Richtungen und die von ihnen eingeschlossenen Winkel direkt auf den Photoplaten mit einem Koinzidenzmaßstab bzw. einem Winkelmesser bestimmt.

Die endgültigen Indizierungen erfolgten unter 2 % Meßfehlergrenze mit Hilfe eines Kleincomputers (Typ 9810 A Calculator der Fa. Hewlett-Packard) (7). Bei der Auswertung der Ringdiagramme wurde der  $d$ -Wert einer jeden Linie aus dem gemessenen Ringdurchmesser berechnet.

Die beobachteten Interferenzlinien wurden aufgrund folgender Gleichung (8) gedeutet.

Gemäß der Bragg'schen Gleichung ist

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

wobei  $n$ : eine ganze Zahl  
 $\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung  
 $d$ : Netzebenenabstand  
 $\theta$ : Glanzwinkel

Der Abstand  $d$  einer Netzebenenschar parallel zur Fläche  $(hkl)$  ist abhängig von den Indizes  $hkl$  und den Parametern der Elementarzelle ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ )

Beispielsweise ist für das rhombische System

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Die Beziehung vereinfacht sich für das kubische System:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Durch Quadrieren ergibt sich  $\sin^2\theta =$

$$\left(\frac{\lambda}{2a_0}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2).$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt sich dar als ein Produkt des konstanten Faktors  $\left(\frac{\lambda}{2a_0}\right)^2$  und einer ganzen Zahl, nämlich der Summe

der Indizesquadrate. Die linke Seite ist durch die  $\sin^2\theta$ -Werte für die einzelnen Linien gegeben.

#### 4. Überblick über die Anwertungen

##### 4.1. ZnO(C)

##### 4.1.1. Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop

##### 4.1.1.1. Untersuchung mit der Universalbeugungseinrichtung ohne Zwischenlinse bei Raumtemperatur

Die Probe ZnO(C) wurde zunächst mit der Universalbeugungseinrichtung bei Raumtemperatur untersucht. Abb. 1 zeigt zwei Ringdiagramme der Probe ZnO(C), die mit unterschiedlicher Belichtungszeit von den Originalenegativen hergestellt wurden.

Dabei wurden neben dem hexagonalen ZnO und Zn die meist schwachen Interferenzen der kubischen Modifikation des ZnO gefunden, die mit der Gitterkonstante  $a_0=5.403 \text{ \AA}$  identifiziert werden können.

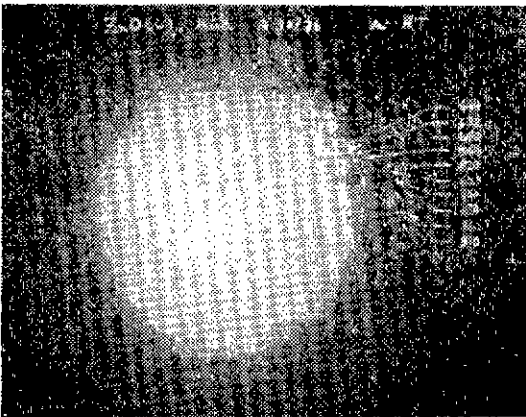
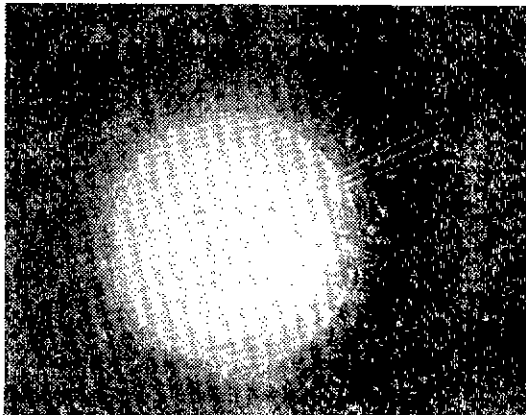


Abb. 1: Universalbeugungsdiaagramme (A30/76) der Probe ZnO(C) bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Belichtungszeit

##### 4.1.2. Untersuchung mit der Universalbeugungseinrichtung ohne Zwischenlinse bei hohen Temperaturen

Nachdem die Probe ZnO(C) bei Raumtemperatur untersucht worden war (Abb. 1.) wurde sie mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca.  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  weiter erhitzt.

Um hierbei eine Wirkung der Elektronenbestrahlung zu vermeiden(9), wurde der Primärstrahl während der Aufheizzeit ausgeschaltet.

Bis auf  $500^\circ\text{C}$  ist eine Änderung der Interferenzen des Ringdiagramms nicht zu beobachten, die Interferenzen des Zinks aber verschwunden.

Wie in Abb. 2 a zu erkennen ist, sind die schwachen Interferenzen 111, 221/3000, 222 der kubischen Modifikation des ZnO (Abb. 1b) bei  $500^\circ\text{C}$  stark geworden und

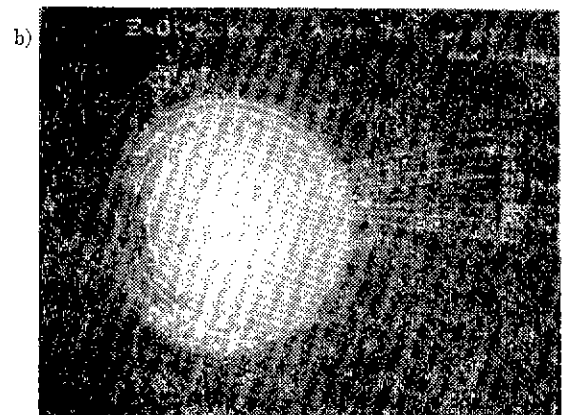
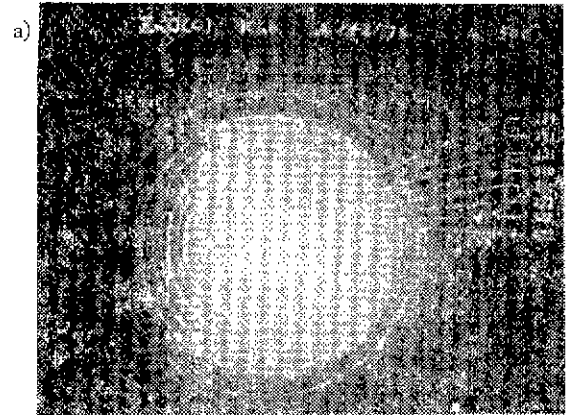


Abb. 2: Universalbeugungsdiaagramme der Probe ZnO(C)

a) bei  $500^\circ\text{C}$  (A142/76)

b) bei Raumtemperatur nach Abkühlung (A144/76)

die anderen Interferenzen 211, 310, 311, 332, 422, die bei Raumtemperatur nicht aufgetreten sind, erschienen.

In Abb. 2a sind neben den hexagonalen und kubischen Interferenzen des ZnO zwei Interferenzen ( $d=4.863, 3.427 \text{ \AA}$ ) vorhanden, die sich weder hexagonal noch kubisch zuordnen lassen.

Wie aus Abb. 2b hervorgeht, sind die Interferenzen der auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzten Probe ZnO(C) nach Abkühlung auch bei Raumtemperatur unverändert vorhanden.

4. 1. 1. 3. Untersuchung mit der Feinbereichsbeugungsmethode

Die Probe ZnO(C) wurde mit der Feinbereichsbeugung weiter untersucht, weil ihre Interferenzen in Universalbeugungsdiagrammen bei Raumtemperatur (Abb. 1) und

bei hohen Temperaturen (Abb. 2), nicht völlig übereinstimmen. Wie aus Abb. 3a besteht die Probe ZnO(C) meist aus feinen Teilchen.

Sämtliche Interferenzen des Beugungsdiagrammes (Abb. 3) der Abb. 3a lassen sich mit dem kubischen ZnO mit  $a_0=5.403 \text{ \AA}$  identifizieren.

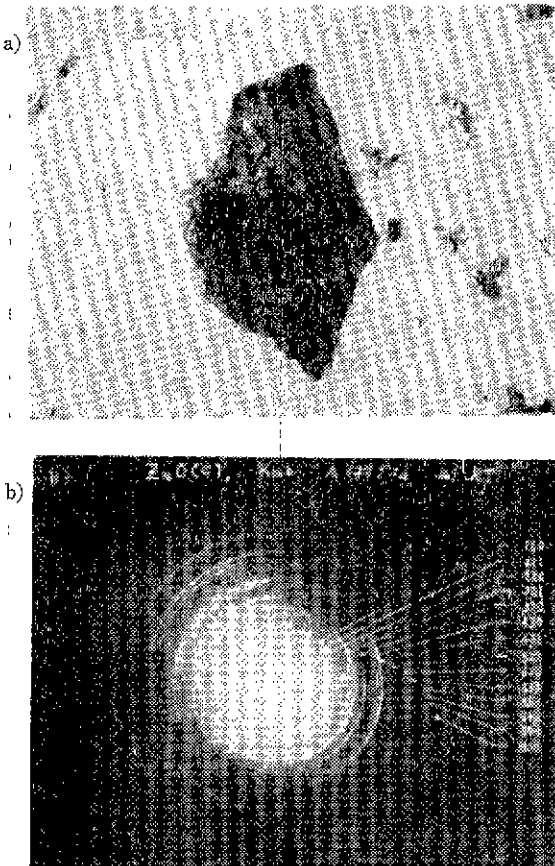
In Tab. 2 sind die Interferenzen der Abb. 3b, die als kubische Modifikation des ZnO mit  $a_0=5.403 \text{ \AA}$  identifiziert werden können, im Vergleich zu den berechneten Werten ( $a_0=5.403 \text{ \AA}$ ) angegeben.

Die Hellfeldaufnahme (Abb. 4) der im Elektronenmikroskop auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzten Probe ZnO(C) ergibt, daß die als kubische Modifikation des ZnO angenommenen Teilchen (Abb. 3a) nach dem Erhitzen einzeln liegen.

In Abb. 4b sind zwei Interferenzen ( $d=4.441, 1.996 \text{ \AA}$ ) erschienen, die sich weder hexagonal noch kubisch zuordnen lassen.

**Tabelle 2:** Gegenüberstellung der Interferenzen des kubischen ZnO in Abb. 3 b mit den theoretisch berechneten Werten ( $a_0=5.403 \text{ \AA}$ )

Aufn. Nr.	177/76	theoretisch berechn.	
		( $a_0=5.403 \text{ \AA}$ )	
D(mm)	d(Å)	d(Å)	hkl
7.08	3.786	3.820	110
12.24	2.190	2.206	211
14.14	1.896	1.910	220
18.70	1.434	1.444	321
21.24	1.262	1.270	411/330
24.50	1.092	1.081	500/430
25.46	1.053	1.060	510/431
28.40	0.944	0.941	522/441
31.00	0.865	0.854	620
32.56	0.823	0.824	533
35.50	0.755	0.757	411/551
36.80	0.728	0.722	642
37.62	0.713	0.716	722/544
39.54	0.678	0.675	800
42.50	0.631	0.632	830/661
43.18	0.621	0.620	662
44.16	0.607	0.604	840
46.58	0.576	0.576	664
49.18	0.545	0.546	770



**Abb. 3:** Die Feinteilchen des kubischen ZnO der Probe ZnO(C) mit dem kubisch indizierten Beugungsringdiagramm

a) (A182/76) Übersicht, Vergr. el. opt. 9000

: 1

b) (A177/76) Beugungsringdiagramm

$\lambda L=13.404$  aus Aufn. Nr. 177/76 (Abb. 3 b) ZnO mit Wurtzit-Struktur aufgenommen

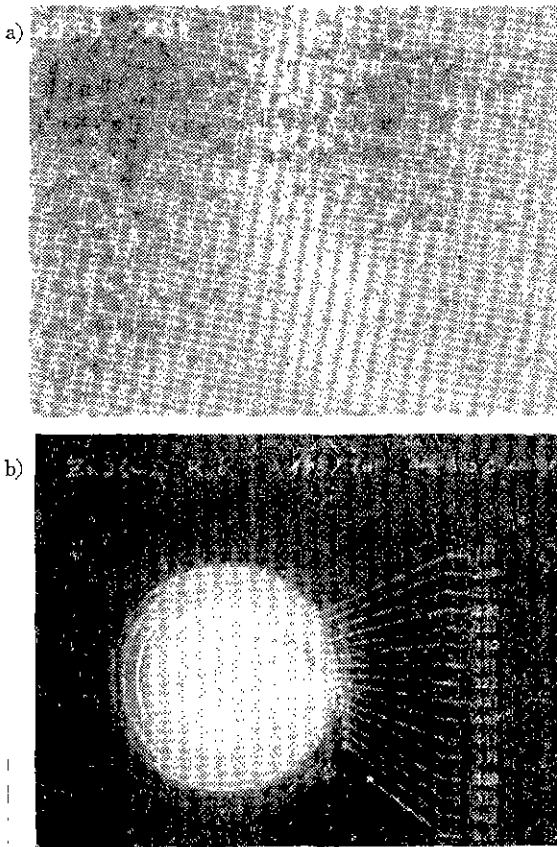


Abb. 4: Die einzeln liegenden Teilchen der auf 500 °C erhitzten Probe ZnO(C) mit dem kubisch indizierten Beugungsringdiagramm  
 a) (A 194/76) Übersicht. Vergr. el. opt. 45.000:1  
 b) (A195/76) Beugungsringdiagramm

Die Interferenzen des kubischen ZnO treten beim Erhitzen in Elektronenmikroskop bei ca. 500 °C stark auf (vergl. Universalbeugungsdiagramm der Abb. 2).

Wie Abb. 4a und Abb. 6a zeigten, liegen die Teilchen der auf 500 °C erhitzten Probe ZnO(C) einzeln.

Um die Zusammenhänge zwischen Verstärkung der Interferenzen und Umverteilung der Teilchen erklären zu können, wurde ein Aggregat feiner Teilchen der Probe ZnO(C) mit Zwischenlinse ohne die Temperatur zu messen, mit Elektronenstrahlung erhitzt.

Das Beugungsbild (Abb. 5) entspricht dem kubischen ZnO der Abb. 3b

In Abb. 5c, d sind die verschlungenen Interferenzen-

schlieren zu beobachten, die nach Reimer (5) durch örtlich variierende Neigung der Netzebenen zum Strahl entstehen.

Wie aus Abb. 5e hervorgeht, deutet dies daraufhin, daß die Teilchen des kubischen ZnO durch Erhitzen vergrößert werden.

Tab. 3 enthält die ausgewerteten Interferenzen der Abb. 5b im Vergleich zu den berechneten Werten des kubischen ZnO mit  $a_0=5.403 \text{ \AA}$ .

Die Interferenzen der Abb. 5f sind durch Messen der Abstände gegenüberliegender entsprechender Beugungspunkte im Vergleich zur Abb. 5b ausgewertet.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Interferenzen des kubischen ZnO in Abb. 5b (Aufn. Nr. 357/76) mit den theoretisch berechneten Werten ( $a_0=5.403 \text{ \AA}$ )

Aufn. Nr.	357/76	theoretisch berechn. ( $a_0=5.403 \text{ \AA}$ )	
D(mm)	(d(Å))	d(Å)	hkl
7.00	3.786	3.820	110
12.14	2.208	2.206	211
14.00	1.915	1.910	220
18.60	1.441	1.444	321
21.00	1.277	1.273	411/330
24.24	1.106	1.103	422
25.30	1.060	1.060	510/431
28.00	0.957	0.955	440
30.48	0.880	0.876	611
32.00	0.838	0.834	541
34.94	0.767	0.764	43/7105
38.16	0.703	0.703	553/731

$\lambda L=13.404$ , aus Aufn. Nr. 357/76 (Abb. 5b)  
 ZnO mit Wurtzitstruktur aufgenommen

### 5. Überlegungen zur Struktur des kubischen ZnO

Die Untersuchungen an ZnO haben ein primitives kubisches Gitter mit  $a_0=5.40 \text{ \AA}$  ergeben. Die meisten kubischen Verbindungen des Formeltyps AB kristallisieren im NaCl-, ZnS- oder CsCl-Strukturtyp.

Aufgrund der Ionenradien des  $Zn^{2+}$  und  $O^{2-}$  und der Auslöschungen kann unsere ZnO-Modifikation keiner dieser Typen zugeordnet werden, ohne daß sich Widersprüche zu den Grundgesetzen der Kristallchemie ergeben.

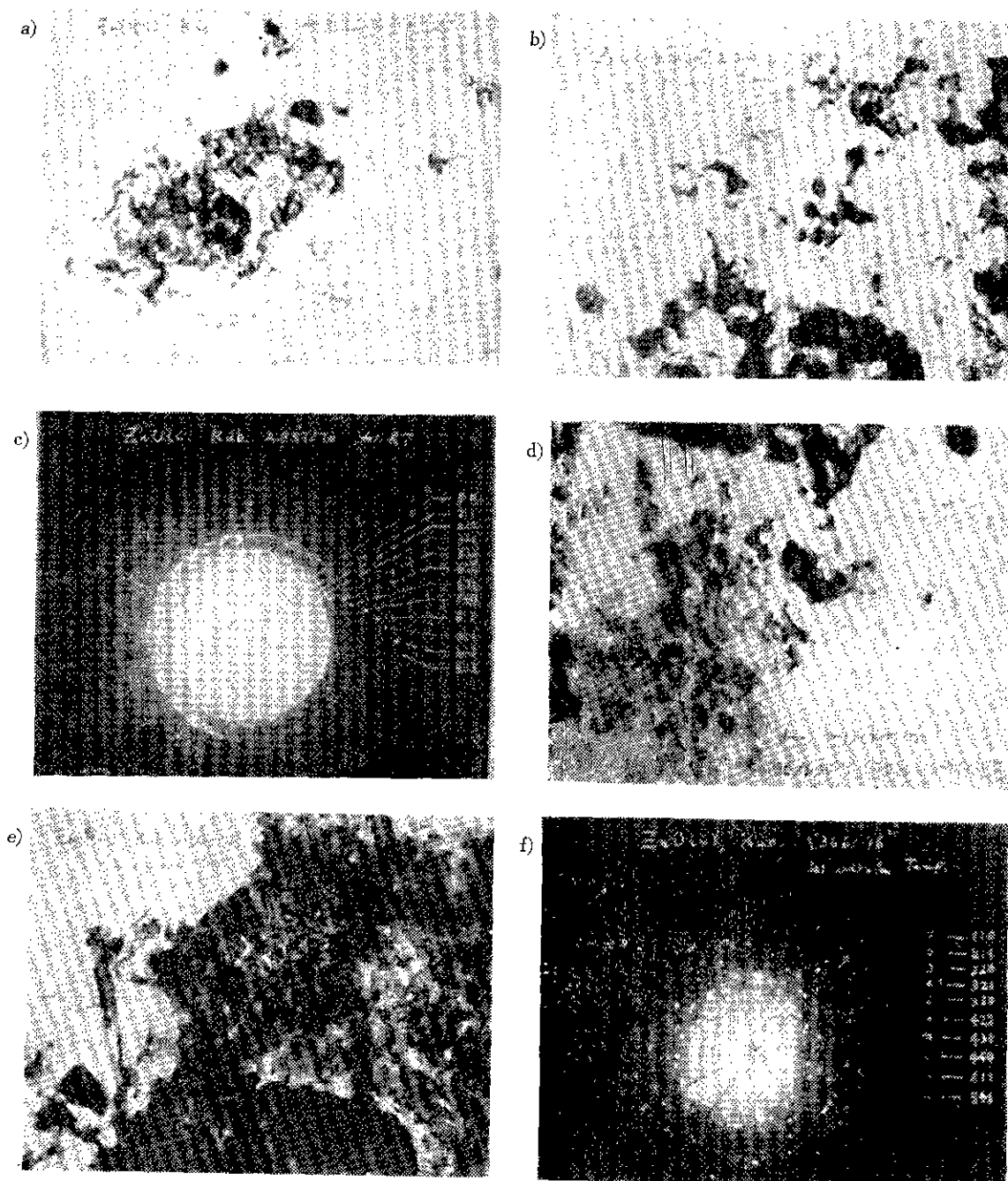


Abb. 5 Die Erhitzung der kubischen ZnO-Teilchen der probe ZnO(C) mit der Elektronenstrahlung  
 a) (A355/76) Übersicht vor Erhitzung, Vergr. el. opt. 7000:1  
 b) (A357/76) kubisch indiziertes Beugungsringdiagramm von a)  
 c) (A359/76) Übersicht während Erhitzung, Vergr. el. opt. 23700:1  
 d) (A360/76) Übersicht während Erhitzung, Vergr. el. opt. 23700:1  
 e) (A361/76) Übersicht während Erhitzung, Vergr. el. opt. 23700:1  
 f) (A366/76) kubisch indizierte Beugungspunkte von e)

Auch die anderen bisher bekannten Struktur-Typen, z. B. der NaTL-,  $\alpha$ -AgJ-,  $\epsilon$ -FeSi- und der CO-Typ (Landolt-Börnstein, Bd. 1, 1955) kommen nicht in Frage.

Wenn die beobachtete Struktur tatsächlich die einfache Zusammensetzung ZnO besitzt, so müßte hier ein neuer, noch nicht bekannter, Strukturtyp vorliegen.

Zur Ableitung eines Strukturvorschlages sollte die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle bekannt sein. Diese kann aus Überlegungen zur Dichte bestimmt werden.

Die Dichte des kubischen ZnO läßt sich aus der Gitterkonstanten nach folgender von Kleber angegebenen Formel berechnen

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{M}$$

Es bedeutet Z: Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

V: Volumen der Elementarzelle in cm<sup>3</sup>  
(5.40 Å)<sup>3</sup> = 15.746 · 10<sup>-23</sup> cm<sup>3</sup>

$\rho$ : Dichte des untersuchten Kristalls

M: Molekulargewicht für die Formeleinheiten, 81.37 g für ZnO

L: Loschmidtsche Zahl (6.023 · 10<sup>23</sup>)

Daraus ergibt sich für das kubische ZnO mit  $a_0 = 5.40$  Å

$$\rho = 0.858 Z$$

Mit Z=4, 6, 8 beträgt die Dichte des kubischen ZnO:  
 $\rho = 3.432, 5.148, 6.864$  g/cm<sup>3</sup>.

Die sich für Z=4 ergebende Dichte beträgt um 60% der Dichte des hexagonalen Zinkits ( $\rho = 5.68$  g/cm<sup>3</sup>), so daß Z=4 ausgeschlossen werden kann. Da keine Raumgruppe mit prim. Gitter und zwei verschiedenen Punktlagen mit Z=8 existiert (Internat. Tables. 10) und die Dichte des kubischen ZnO den Wert 5.680 g/cm<sup>3</sup> (Dichte von Zinkit) nicht überschreiten sollte, wird eine kubische Raumgruppe mit prim. Gitter und zwei verschiedenen Punktlagen mit Z=6 gesucht.

Auf Grund der Ionenradien von Zn<sup>2+</sup> und O<sup>2-</sup> bleibt als einzige Möglichkeit die Gruppe Pm3n (Internat. Tables, 26) in der Zn<sup>2+</sup> und O<sup>2-</sup> die folgenden Punktlagen der Symmetrie 42m einnehmen.

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} & \quad \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0, \quad 0 \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{2} 0, \quad 0 \frac{3}{4} \frac{1}{2}, \\ & \quad \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4} \\ \text{O}^{2-} & \quad \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} 0, \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \quad \frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0, \\ & \quad 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Für diese Struktur, die in Abb. 6 dargestellt ist, ergeben sich Zn-O (1.91 Å) und O-O (2.7 Å) Abstände, die mit den entsprechenden Abständen im Zinkit (1.97 Å bzw. 2.64 Å) gut übereinstimmen.

Die Koordination ist wie üblich tetraedrisch, wobei allerdings die Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Kanten erfolgt.

Die Tetraeder sind jedoch stark verzerrt mit Winkeln von 90° und 120° statt 109°.

Die Verzerrung kann weder durch ionogene noch durch homöopolare Bindungskräfte erklärt werden.

Die vorgeschlagene Struktur besitzt die folgenden Auslöschungen:

$$\begin{array}{lll} hkl: h=2n+1 & 2n+1 & 2n \\ k=2n+1 \text{ oder} & 4n+2 & \text{oder} \quad 2n \\ l=2n & 4n & 2 \text{ etc.} \end{array}$$

Diese Auslöschungen sind nicht erfüllt.

Allerdings tritt die Verletzung der Auslöschungsregeln nur in den äußeren Reflexen auf die innerhalb der Meßfehlergrenze auch anders indiziert werden können.

Insgesamt erscheint die Existenz der hier abgeleiteten Struktur des ZnO, schon wegen den starken Verzerrungen der ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder, als sehr unwahrscheinlich.

Da diese Struktur die einzige ist, die unter der Annahme eines kubischen Kristalls mit  $a_0 = 5.40$  Å abgeleitet werden kann, muß auch die Existenz des kubischen ZnO mit diesem Gitterparameter als fraglich angesehen werden.

Die aus Butanol hergestellte Probenserie ZnO (C) konnte jedoch mit guter Zuverlässigkeit kubisch indiziert werden.

Somit muß hier die Frage gestellt werden, ob das Material ZnO(C) tatsächlich die angenommene Zusammensetzung besitzt.

Zwar ist aufgrund des Herstellungsverfahrens dieser chemische Bestand sehr wahrscheinlich, doch konnte er, wegen der außerordentlichen geringen Probenmengen,



nicht eindeutig sichergestellt werden.

Das einzige hier anwendbare Analysenverfahren, die Mikroröntgenfluorescent hat die Anwesenheit von Zink bestätigt, sie läßt jedoch keine Aussage über das Vorhandensein von Elementen mit Ordnungszahlen kleiner als 11 (Natrium) zu.

Es kann anhand der vorliegenden Ergebnisse auch nicht entschieden werden, ob die hier festgestellte Phase mit der von Radzewski gefundenen identisch ist. Zur endgültigen Klärung dieses Problems müßten röntgenographische Untersuchungen an größeren Kristallen oder Substanzmengen durchgeführt werden.

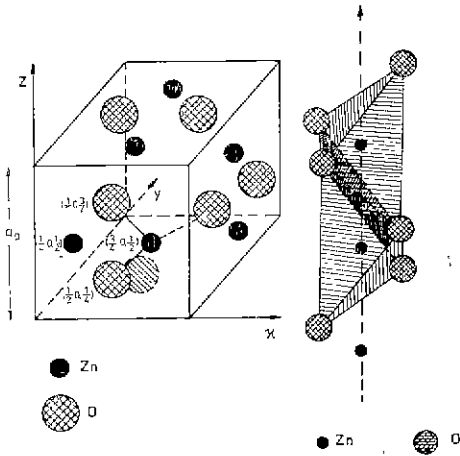


Abb. 6: Strukturvorschlag einer kubischen ZnO-Modifikation mit  $a_0=5.40 \text{ \AA}$  und  $z=6$  (Zahl der Formeleinheiten)

- a) Räumliche Darstellung einer Elementarzelle
- b) Koordinationspolyeder des Zn (Tetraeder)

### 6. Zusammenfassung

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Aggregatteilchen der in Butanol behandelten Probe ZnO(C), deren Interferenzen sämtliche kubisch ( $a_0=5.40 \text{ \AA}$ ) indiziert werden können, aus ZnO bestehen.

Unter der Voraussetzung, daß die Aggregatteilchen der Probe ZnO(C) aus ZnO bestehen, lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

1. Die Aggregatteilchen, die beim Abziehen der Zn-Schmelze auf dem Zn-Filmentstehen können und

deren Größe im Bereich unter  $100 \text{ \AA}$  liegt, bestehen aus einer kubischen Modifikation des ZnO mit  $a_0=5.40 \text{ \AA}$ .

2. Diese Aggregate gehen beim Erhitzen im Elektronenmikroskop bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  in einzelne Teilchen über.
3. Die Tatsache, daß die kubisch indizierten Reflexe von Aggregatteilchen mit denen des auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Beugungsdiagramms nicht völlig übereinstimmen, könnte auf eine Strukturänderung bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  hinweisen.
4. Die einzeln liegenden Teilchen wurden durch weiteres Erhitzen von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  größer, weil die sich berührenden kleinen Teilchen zusammensintern.
5. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese kubische Modifikation des ZnO mit der von Radzewski postulierten identisch ist.

### 7. Literaturverzeichnis

1. Bragg, W.L. und Darbyshire, J.A.: The Structure of Thin Films of Certain Metallic Oxides. *Transaction of the Faraday Society*, Bd. 28, London (1932) 522
2. Radzewski, O.E. und Schicht, R.F.: Bestimmung der Gitterkonstante von kubischem Zinkmonoxyd. *Naturwissenschaften* 10 (1969) 514
3. Radzewski, O.E.: Möglichkeiten und Ergebnisse der Bestimmung feinsten mineralischer Ausscheidungen mit Elektronenmikroskopie und-beugung. *Optik* 31 (1970), 126-140
4. Reimer, L.: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, 2. Aufl. Springer-Verlag (1967), 375
5. Vergl. S. 271
6. Schimmel G.: Elektronenmikroskopische Methodik. Berlin (1968), 194
7. Fortmann K.M.; unveröffentlicht
8. Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie, 11. Aufl. VEB-Verlag Technik Berlin 1970, 342
9. Bethge, H.: Konstruktive Besonderheiten eines elektrostatischen Laboratoriummikroskopes. *Optik*, 10 (1953), 137
10. International Tables for X-ray Crystallography. The International Union of Crystallography by the Kynoch Press 1952.