

Untersuchungen der Geometrie eingewachsener Versetzungen
in lösungsgezüchteten Kristallen

Von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen
der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
A a c h e n

zur Erlangung der venia legendi für das Lehrgebiet
"Kristallographie und Kristallphysik"
genehmigte Habilitationsschrift

vorgelegt von
Dr. rer. nat. Helmut Klapper
aus Braunsberg/Ostpreußen

Referenten: Prof. Dr. Th. Hahn, Aachen
Prof. Dr. K. Lücke, Aachen
Prof. Dr. P. Grosse, Aachen
Prof. Dr. S. Haussühl, Köln
Prof. Dr. A. Authier, Paris

Tag der Habilitation: 30. April 1975

Inhaltsübersicht

I.	Einleitung	1
II.	Theorie der Vorzugsrichtungen	5
	1. Voraussetzungen und Problemstellung	5
	2. Thermodynamische Betrachtungen	7
	3. Vereinfachung der Formeln	8
	4. Eine alternative Betrachtungsweise	12
	5. Rechenverfahren	15
III.	Experimentelle Methoden	17
	1. Herstellung der Kristalle	17
	2. Röntgentopographische Abbildung	17
	3. Bestimmung des Burgersvektors	20
	4. Herstellung der Präparate	21
IV.	Ergebnisse	22
	1. Benzil	22
	2. Kaliumdihydrogenphosphat (KDP)	29
	3. Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat	36
	4. Thioharnstoff	46
	5. Lithiumformiat-Monohydrat	53
	6. Benzophenon	58
	7. Dilithiumfumarat-Tetrahydrat	64
	8. Kaliumlithiumsulfat	67
	9. Zinkoxid	70
	10. Untersuchungen anderer Autoren	73
V.	Diskussion	74
	1. Der Einfluß der Kristallstruktur	74
	2. Der Einfluß der Wachstumsbedingungen	81
	3. Der Einfluß der elastischen Anisotropie	84
	4. Regeln über die Vorzugsrichtungen	85

5.	Bestimmung des Burgersvektors	86
6.	Verteilung der eingewachsenen Versetzungslinien im Kristall	88
7.	Geometrie eingewachsener Versetzungs- linien in Kristallen, die aus der Gas- phase oder Schmelze gezüchtet wurden	90
8.	Einfluß der Versetzungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit	93
VI.	Zusammenfassung	99
VII.	Anhang	101
	Teil A: Kurze Darstellung der Theorie zur Berechnung des Energiefaktors geradliniger Versetzungen im anisotropen Medium	102
	Teil B: Kristallographische und physikalische Daten; Energiefaktoren	108
VIII.	Literatur	123

I. Einleitung

Die Defektstrukturen lösungsgezüchteter Kristalle zeigen charakteristische Erscheinungsformen, die in einem engen Zusammenhang mit den besonderen Eigenschaften dieser Züchtungsart stehen. Der in einer Lösung entstehende Kristall wächst, ausgehend von einem zufällig entstandenem Keimling oder einem vorgegebenen Keimkristall, auf definierten ebenen Wachstumsflächen. Er besteht daher aus Bereichen, die auf verschiedenen Flächen auskristallisiert sind und somit verschiedenen Wachstumsrichtungen zugeordnet werden können (Abb. 1a). Diese "Wachstumssektoren" sind durch sogenannte "Wachstumssektorengrenzen", die in vielen Fällen flächenhafte Störungszonen des Kristalls darstellen, voneinander getrennt.

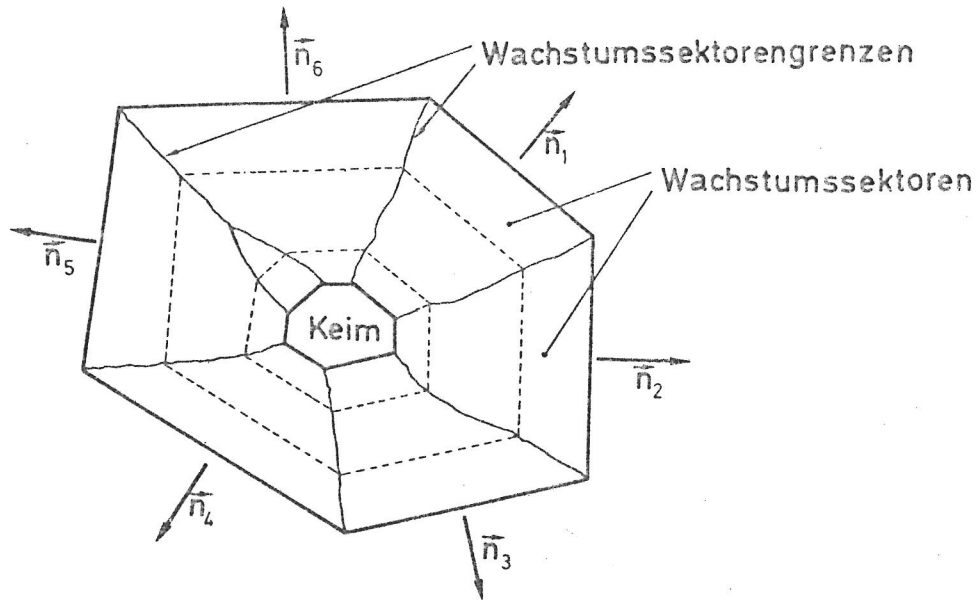
Die Anordnung und der Verlauf der eingewachsenen Versetzungslinien ist durch die Aufteilung des Kristalls in die verschiedenen Wachstumssektoren wesentlich bestimmt. Die Versetzungen entspringen an Einschlüssen an der Oberfläche des Keimkristalls oder in den parallel zu den Wachstumsflächen orientierten, durch größere Schwankungen in den Wachstumsbedingungen hervorgerufenen flächenhaften Störungszonen (Abb. 1b). Sie haben in der Regel einen geradlinigen Verlauf, mit in vielen Fällen nichtkristallographischen Vorzugsrichtungen. Diese Richtungen werden teils mit großer Gleichmäßigkeit, teils mit stärkerer Streuung angenommen. Sie sind für den Typ der Versetzung (d. h. für den Burgersvektor) sowie für den Wachstumssektor, in dem die Versetzungen verlaufen, charakteristisch. Die Abhängigkeit der Vorzugsrichtung von der Wachstumsrichtung wird in besonders auffälliger Weise erkennbar, wenn die Versetzungslinien eine Grenze zwischen zwei Wachstumssektoren durchdringen (Abb. 1b). Sie erfahren, wie die Wachstumsrichtung selbst, eine sprunghafte Richtungsänderung in die für den "neuen" Wachstumssektor" charakteristische Vorzugsrichtung.

Diese typische Geometrie eingewachsener Versetzungslinien

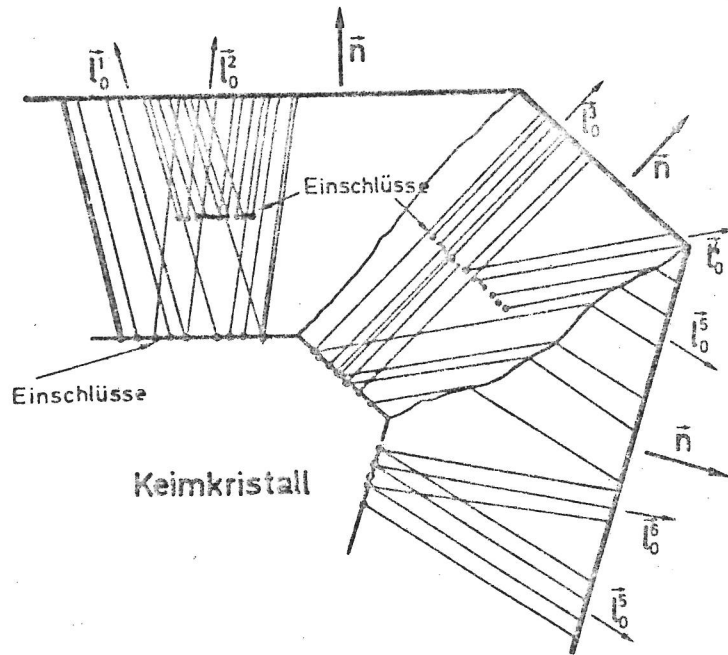
(Abb. 1b) wird in Kristallen sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und physikalischer Beschaffenheit beobachtet, so im natürlichen Quarz [1], Triglycinsulfat [2,3], Kalium- und Ammoniumdihydrogenphosphat [4,5], Lithiumformiat-Monohydrat [6], Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat [7], Dilitiumfumarat-Tetrahydrat [8], Kalium-Lithiumsulfat [9], sowie auch in Molekülkristallen wie Benzil [10,11], Thioharnstoff [12], Schwefel [13] und Benzophenon [14]. Sie ist also, was ihre grundsätzliche Erscheinungsform betrifft, von der Art der Kristallbausteine und den zwischen diesen wirkenden Bindungskräften unabhängig.

Die Richtungsänderung der Versetzungslinien beim Durchschreiten einer Wachstumssektorengrenze wurde von Miuskov et al. [2] am Triglycinsulfat genauer untersucht. Die Autoren begründen sie mit einer Verkleinerung der Stufenkomponente der Versetzung, die in den meisten Fällen mit einer Verminderung der Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie gleichbedeutend ist. Auch Lutsau et al. [4] nehmen an, daß die Umlenkung der Versetzungslinien zur Richtung der reinen Schraubenversetzung hin erfolgt. Dieses ist in vielen Fällen zutreffend, reicht jedoch zu einem vollen Verständnis der Vorzugsrichtungen nicht aus. So ist z. B. nicht zu verstehen, warum in manchen Wachstumssektoren die Richtung der reinen Schraubenversetzung streng gemieden wird. Zudem werden auch Richtungsänderungen mit einer Vergrößerung der Stufenkomponente beobachtet [4,15]. Die von Miuskov et al. vorgeschlagene Erklärung ist daher noch unbefriedigend, zumal die auffällige Systematik im Verlauf der eingewachsenen Versetzungslinien und deren qualitative Unabhängigkeit von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit darauf hinweist, daß hier ein übergeordnetes und fundamentales Prinzip wirksam ist.

Diese Situation gab den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung. Es wird eine auf der klassischen Thermodynamik basierende Theorie der Vorzugsrichtungen vorgeschlagen (Kap. II), die den Verlauf der eingewachsenen Versetzungs-



a)



b)

Abb. 1: a) Wachstumssektoren und Wachstumssektorengrenzen. --- Konturen des Kristalls in verschiedenen Stadien des Wachstums. \vec{n}_i = Wachstumsrichtungen.
b) Die typische Geometrie eingewachsener Versetzungen in lösungsgezüchteten Kristallen. Die Einheitsvektoren \vec{l}_0^i geben die Vorzugsrichtungen der Versetzungslinien an.

linien in zufriedenstellender Weise erklärt und eine quantitative Vorhersage der bevorzugten Richtungen aus den elastischen Eigenschaften des Kristalls ermöglicht. Die Theorie wird durch die Gegenüberstellung von berechneten und beobachteten Richtungen von Versetzungslinien in Kristallen unterschiedlicher Symmetrie und elastischer Anisotropie quantitativ überprüft und im wesentlichen bestätigt (Kap. IV). Aus den hier beschriebenen und begründeten Gesetzmäßigkeiten in der geometrischen Anordnung der Versetzungslinien ergeben sich einige neue Aspekte, welche vor allem die Charakterisierung der Versetzungslinien, ihre Verteilung und Dichte in den verschiedenen Kristallbereichen, sowie auch die Änderungen in den relativen Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Wachstumsflächen betreffen. Diese Aspekte werden im Kap. V eingehend diskutiert.

II. Theorie der Vorzugsrichtungen

1. Voraussetzungen und Problemstellung

Um das vorliegende Problem genauer zu definieren, betrachten wir einen in seiner Mutterlösung befindlichen Kristall. Er habe zu einem gegebenen Zeitpunkt die Umrisse A-B-C-D (Abb. 2). Auf der Wachstumsfläche B-C ende im Punkte P eine Versetzungslinie. Der Kristall wachse in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes unter konstanten Bedingungen und erreiche nach einer gewissen Zeit die Umrisse A'-B'-C'-D'. Auf der Wachstumsfläche B-C ist dann eine Schicht der Dicke d auskristallisiert. Da die Versetzung nicht im Innern des Kristalls enden kann ⁺⁾ , setzt sie sich von P aus längs einer zunächst noch nicht festgelegten Linie \mathcal{L} fort. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Schicht außer der Versetzung keine weiteren Störungen enthalte, d. h. daß außer dem Deformationsfeld von \mathcal{L} keine zusätzlichen "fremden" Deformationen des Kristallgitters auftreten.

Welchen Verlauf nimmt die Versetzungslinie \mathcal{L} unter den gegebenen Bedingungen in der aufgewachsenen Schicht an? Die röntgentopographischen Untersuchungen zeigen, daß \mathcal{L} nicht einer beliebigen, von P ausgehenden Linie folgt, sondern in der Regel eine ganz bestimmte Geometrie bevorzugt. Im folgenden Abschnitt wird ein Kriterium abgeleitet, das diesen bevorzugten Verlauf der Versetzungslinien eindeutig charakterisiert.

Gewisse Einschränkungen im Verlauf von \mathcal{L} können bereits aufgrund einfacher Überlegungen angegeben werden. So darf z.B. eine eingewachsene Versetzung in der Form, wie sie in Abb. 2b skizziert ist, nicht auftreten. Die Versetzungslinie

⁺⁾ Eine Versetzungslinie kann im Innern eines Kristalls an einem Einschluß oder einem anderen größeren Kristalldefekt enden. Dieser Fall sei hier jedoch ausgeschlossen.

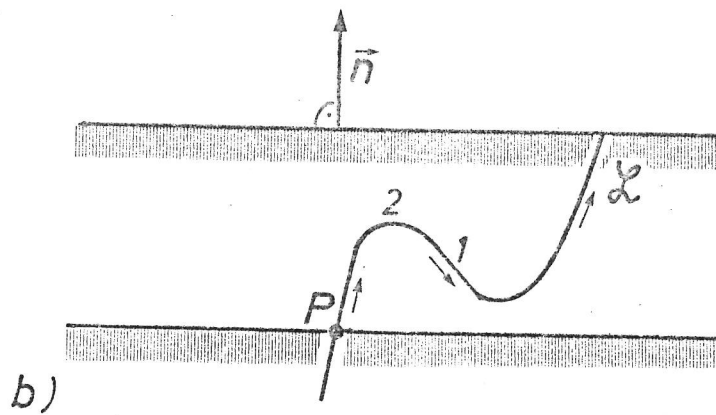
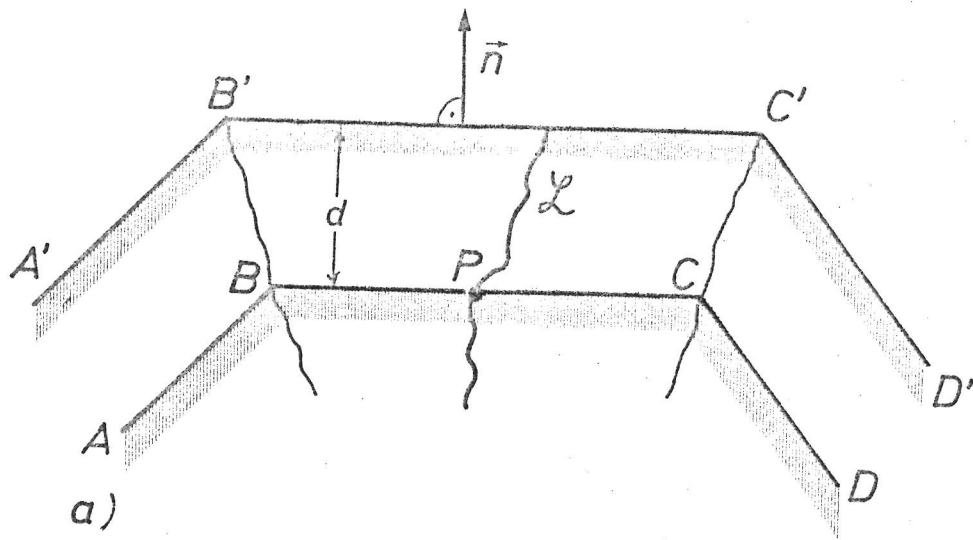


Abb. 2: a) Konturen A-B-C-D und A'-B'-C'-D' eines Kristalls in zwei verschiedenen Stadien des Wachstums. \mathcal{L} ist ein beliebig angenommener Verlauf der Versetzungslinie in der aufgewachsenen Schicht BC-B'C'.

b) Beispiel einer Versetzungslinie, die in dieser Geometrie nicht während des Kristallwachstums entstanden sein kann.

nie wächst zugleich mit dem Fortschreiten der Wachstumsfläche, auf der sie endet. Sie kann nicht, wie es bei dem Linienelement 1 in Abb. 2b der Fall sein müßte, in bereits auskristallisierte Bereiche "zurücklaufen". Die Beobachtung solcher Linienelemente mit einer der Wachstumsrichtung entgegengerichteten Komponente läßt stets auf eine Bewegung der Versetzungslinie nach dem Kristallwachstum schließen.

Auch die Ausbildung von Linienelementen parallel zur Wachstumsfläche, z. B. 2 in Abb. 2b, ist wegen der erforderlichen hohen Aktivierungsenergie sehr unwahrscheinlich. Diese Elemente müßten während des Wachstums als "Ganzes" entstehen, entgegen der sogenannten Bildkraft [16-18], welche sie zur Oberfläche hin und aus den Kristall hinausdrängt (siehe auch Abschn. II,5). Wir erwarten somit im Verlauf von \mathcal{L} nur Linienelemente, die mit der Wachstumsrichtung einen Winkel kleiner als 90° bilden.

2. Thermodynamische Betrachtungen

Die Bildung eines Kristalls aus einer gasförmigen, flüssigen oder festen Phase unterliegt den Gesetzen der klassischen Thermodynamik. Die bei der Kristallisation unter den gegebenen Bedingungen (z. B. Druck, Temperatur) entstehende stabile Kristallstruktur ist durch das Minimum der Freien Volumenenergie gekennzeichnet. Befindet sich ein Kristall mit der umgebenden Mutterlösung im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist seine gesamte Freie Energie minimal. Diese Bedingung ist vielfach zur Ableitung der Gleichgewichtsform eines Kristalls verwendet worden ^{+) (z. B. [19,20])} und soll auch hier als Schlüssel zum Verständnis der Geometrie eingewachsener Versetzungen dienen.

^{+) In der auf Gibbs (1878) zurückgehenden Betrachtungsweise wird die Gleichgewichtsform durch das Minimum der Freien Oberflächenenergie bei konstant angenommenem Volumen (und damit konstanter Freier Volumenenergie) des Kristalls charakterisiert.}

Wir gehen davon aus, daß die Freie Volumenenergie F einer auskristallisierten Schicht auch unter der Nebenbedingung, daß sie von einer Versetzungslinie durchdrungen wird, einem Minimum zustrebt. Dabei tritt der Verlauf von \mathcal{L} als zusätzliche Variable für die Minimalisierung von F auf. Wir nehmen also an, daß die Versetzungslinie sich von P aus so in die auf der Fläche $B-C$ (Abb. 2) aufwachsende Schicht hinein fortsetzt, daß

$$F = F_0 + F_{\mathcal{L}}, \quad (1)$$

und damit $F_{\mathcal{L}}$ selbst, ein Minimum ist. F_0 bedeutet hier die Freie Volumenenergie der Schicht ohne die Versetzungslinie \mathcal{L} , $F_{\mathcal{L}}$ die Freie Energie der Versetzungslinie.

Diese Hypothese kann jedoch nur im thermodynamischen Gleichgewicht streng gültig sein. Das Wachstum eines Kristalls setzt jedoch eine Übersättigung, also eine gewisse Abweichung von diesem Zustand voraus. Allerdings sind die nahezu perfekten, versetzungsarmen Einkristalle, in denen die Vorzugsrichtungen beobachtet wurden, bei sehr kleinen Übersättigungen gewachsen. Dies gilt insbesondere für die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle, die über mehrere Monate hinweg mit Wachstumsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 0,1 mm pro Tag gezüchtet wurden. Das System Kristall-Lösung befand sich in diesen Fällen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht, so daß die Voraussetzung einer minimalen Freien Energie hier mit guter Näherung erfüllt ist.

3. Vereinfachung der Formeln

Die Freie Energie der Versetzungslinie läßt sich darstellen durch:

$$F_{\mathcal{L}} = U_{\mathcal{L}} - TS_{\mathcal{L}} \quad (2)$$

$U_{\mathcal{L}}$ bedeutet hier die im wesentlichen elastische Energie der Versetzungslinie, $S_{\mathcal{L}}$ ihre Entropie.

Für die numerischen Berechnungen lassen sich einige ver-

einfachende Vernachlässigungen und Umformungen einführen:
Nach einer Abschätzung von Cottrell [16] ist der Beitrag $-TS_{\mathcal{L}}$ der Entropie zur Freien Energie einer Versetzungslinie bei normalen Temperaturen sehr klein und kann gegen die elastische Energie $U_{\mathcal{L}}$ vernachlässigt werden:

$$F_{\mathcal{L}} \cong U_{\mathcal{L}}. \quad (3)$$

Im Abschn. II.1 wurde vorausgesetzt, daß in der Umgebung der betrachteten Versetzungslinie keine "fremden" Deformationsfelder, welche die elastische Energie der Versetzung beeinflussen, vorhanden sind. In diesem Fall besitzt die Linie \mathcal{L} mit minimaler Energie $U_{\mathcal{L}}$ einen geradlinigen Verlauf. $U_{\mathcal{L}}$ läßt sich somit schreiben als

$$U_{\mathcal{L}} = E \cdot L, \quad (4)$$

wobei E die elastische Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie und L ihre Länge innerhalb der betrachteten Schicht ist.

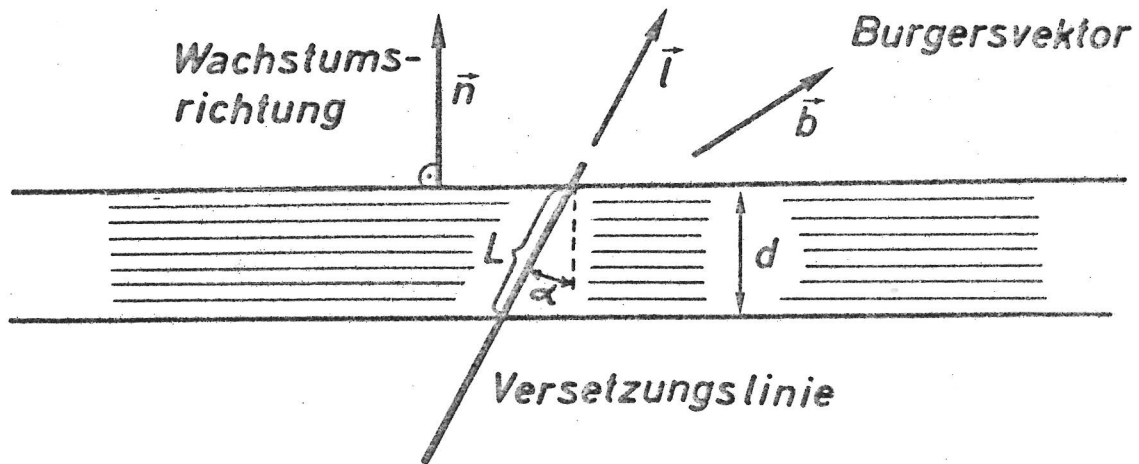


Abb. 3: Zur Erklärung der "Energie W pro Längeneinheit in Wachstumsrichtung".

Die elastische Energie $E = E(\vec{b}, \vec{l}, c_{ij})$ ist vom Burgersvektor \vec{b} , der Richtung \vec{l} (Einheitsvektor, siehe Abb. 3) der Versetzungslinie und von den elastischen Konstanten c_{ij} des Kristalls abhängig. Wir führen nun eine neue, darüber hinaus auch von der Wachstumsrichtung \vec{n} (Einheitsvektor) abhängige energetische Größe, die elastische Energie W pro Längeneinheit in Wachstumsrichtung, ein:

$$W(\vec{b}, \vec{l}, c_{ij}, \vec{n}) = E(\vec{b}, \vec{l}, c_{ij}) / \cos \alpha \quad (5)$$

Dabei ist $\alpha = (\vec{n}, \vec{l})$ der Winkel zwischen der Richtung \vec{l} der Versetzungslinie und der Wachstumsnormalen \vec{n} . Die wahrscheinlichste Richtung \vec{l}_0 einer eingewachsenen Versetzungslinie ist somit durch die Forderung

$$F_{\chi} \cong U_{\chi} = E \cdot L = E \cdot d / \cos \alpha = W(\vec{b}, \vec{l}_0, c_{ij}, \vec{n}) \cdot d = \text{Min.} \quad (6)$$

oder einfacher durch

$$W(\vec{b}, \vec{l}_0, c_{ij}, \vec{n}) = \text{Minimum} \quad (7)$$

charakterisiert. Daraus ergibt sich, daß die Vorzugsrichtung

$$\vec{l}_0 = \vec{l}_0(\vec{b}, \vec{n}, c_{ij}) \quad (8)$$

vom Burgersvektor, von der Wachstumsrichtung und von den elastischen Eigenschaften des Kristalls abhängig ist. Wir erhalten hier die Abhängigkeit von \vec{b} und \vec{n} , die auf den Röntgentopogrammen eines Kristalls ($c_{ij} = \text{konst.}$) so auffällig in Erscheinung tritt.

Die Energie E pro Längeneinheit der Versetzungslinie läßt sich in zwei Anteile aufspalten:

$$E = E_a + E_k \quad (9)$$

Hier bedeutet E_a die Energie des weitläufigen Deformationsfeldes, das die Versetzungslinie umgibt und durch die lineare Elastizitätstheorie beschrieben wird. Dagegen ist die Deformation des Kristallgitters im "Kern" der Versetzung (Radius $r_0 \approx b$) so groß, daß die Grenzen der linearen Elastizitätstheorie überschritten werden. Zur Energie der Versetzung in diesem Bereich, der sogenannten "Kern-Energie" E_k ,

tragen auch die stark deformierten und zum Teil unabgesättigten Bindungen zwischen den Kristallbausteinen im Zentrum der Versetzungslinie bei.

Die Kern-Energie E_k ist einer genauen Berechnung nicht zugänglich. Abschätzungen (z. B. [21,22]) ergeben eine Größenordnung von $0,1 \cdot E_a$. Dieser Beitrag zur gesamten Energie E ist zwar wesentlich kleiner als die Energie E_a außerhalb des Kernes, jedoch nicht immer gegen diese zu vernachlässigen. Da E_k für die hier untersuchten Kristalle mit komplizierten Strukturen nicht zu bestimmen ist, wird dieser Anteil bei den folgenden Berechnungen der Vorzugsrichtungen außer Betracht gelassen. Daraus können sich in einigen speziellen Fällen größere Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Richtungen ergeben. Beispiele derartiger Abweichungen, die wahrscheinlich durch den Einfluß der Kern-Energie bedingt sind, wurden mehrfach beobachtet (siehe Abschn. IV,2 und V,1).

Die im weitläufigen Deformationsfeld enthaltene Energie E_a ist gegeben durch [18,23]:

$$E_a = \frac{K \cdot b^2}{4 \pi} \ln(R/r_0) \quad (10)$$

Hier bedeutet R der äußere, r_0 ($\approx b$) der innere Abschneideradius [16-18] und $K = K(\vec{e}, \vec{l}, c_{ij})$ der sogenannte Energiefaktor, der die Abhängigkeit der Energie E_a von der Richtung \vec{e} (Einheitsvektor) des Burgersvektors, der Richtung \vec{l} der Versetzungslinie und den elastischen Konstanten des Kristalls beschreibt. +)

+) Der innere Abschneideradius r_0 ist mit dem Radius des Kernes der Versetzung identisch. R ist größenordnungsmäßig durch die Dimension des Kristalls oder, falls der Kristall mehrere Versetzungen enthält, durch den halben mittleren Abstand zwischen Versetzungen mit entgegengesetztem Burgersvektor gegeben (siehe Hirth and Lothe [18], Seite 62).

Während der Energiefaktor K mit Hilfe der linearen Elastizitätstheorie (siehe II. 4) berechnet werden kann, lassen sich für R und r_0 nur Schätzwerte angeben. Bei der Ermittlung der Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 interessiert jedoch nicht die absolute Größe der Energie E_a , sondern ihre Variation mit der Richtung \vec{l} der Versetzungslinie.

Wir nehmen nun an, daß die Richtungsabhängigkeit von E_a für eine Versetzung mit gegebenem Burgersvektor ausschließlich durch den Energiefaktor K bestimmt ist, und daß der Faktor $\ln(R/r_0)$ bezüglich einer Änderung von \vec{l} konstant bleibt. Dies ist gerechtfertigt, da der Wert des Logarithmus gegenüber Änderungen seines Argumentes relativ unempfindlich ist.

Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Bedingung (6) für die Vorzugsrichtung \vec{l}_0 auf:

$$W \sim K_w(\vec{e}, \vec{l}_0, c_{ij}, \vec{n}) = K(\vec{e}, \vec{l}_0, c_{ij}) / \cos \alpha = \text{Minimum} \quad (11)$$

4. Eine alternative Betrachtungsweise

Die Überlegungen der vorangehenden Abschnitte betreffen die Energie der eingewachsenen Versetzungslinien ausschließlich im Innern eines auf einer Wachstumsfläche auskristallisierten Kristallvolumens. Die dabei angewandte "integrale" Betrachtungsweise fragt nur nach der energetisch günstigsten Konfiguration innerhalb dieses Volumens. Sie läßt die einzelnen Vorgänge und Einflüsse an und in der Nähe der Oberfläche, an welcher der Aufbau des Kristalls erfolgt, unberücksichtigt.

Die Vorzugsrichtungen der Versetzungslinien können jedoch auch auf eine andere Weise, nämlich durch die auf eine Versetzungslinie in der Nähe der Kristalloberfläche wirksamen

Kräfte qualitativ erklärt werden.⁺⁾ Der Einfluß der Oberfläche läßt sich näherungsweise (in speziellen Fällen auch exakt) durch die Wechselwirkung der betrachteten Versetzungslinie mit einer hypothetischen "Bildversetzung" beschreiben. Diese ist das Spiegelbild der Versetzungslinie bezüglich einer Ebene, die im als unendlich ausgedehnt angenommenen Kristall an die Stelle der Oberfläche tritt. Ihr Burgersvektor ist dem der "Originalversetzung" entgegengesetzt gerichtet. Die durch diese "Bildversetzung" (bzw. durch die Oberfläche) ausgeübte sogenannte "Bildkraft" hat das Bestreben, parallel zur Oberfläche verlaufende Versetzungslinien zur Begrenzungsfläche hin zu bewegen, bzw. aus dem Kristallinnern an die Oberfläche dringende Versetzungslinien in eine Richtung parallel zur Flächennormalen zu drehen (siehe Hirth & Lothe [18], Seite 129-130; Yoffe [24]). Die zuletzt genannte Tendenz beschreiben wir durch eine Kraft $k_B = k_B(\vec{l})$, die von der Richtung \vec{l} der Versetzungslinie abhängt. Dabei gilt $k_B(\vec{n}) = 0$, wenn \vec{n} die Richtung der Oberflächennormalen bedeutet.

Neben k_B tritt noch eine weitere Kraftwirkung auf. Die elastische Energie $E = E(\vec{l})$ pro Längeneinheit der Versetzungslinie ist von der Richtung \vec{l} abhängig (siehe Abschn. II.3).

^{+) Die im folgenden diskutierten Kräfte werden, zur Unterscheidung vom Energiefaktor K , durch kleine Buchstaben k bezeichnet. Eine Kraft $k^{(q)}$ bezüglich einer Variablen q ist allgemein durch die Relation}

$$\delta E_{\text{tot}} = -k^{(q)} \cdot \delta q$$

definiert. Dabei bedeutet δE_{tot} die Variation der gesamten Energie des Systems, wenn q sich um δq ändert. Die hier betrachteten, auf die Versetzungslinie in der Nähe der Oberfläche wirksamen Kräfte sind in dieser Allgemeinheit zu verstehen. Sie beziehen sich auf die Variation der elastischen Energie der Versetzungslinie bei Änderung ihrer Richtung \vec{l} .

Daraus resultiert eine Kraft $k_E(\vec{l})$, welche die Versetzungslinie in die Richtung abnehmender Energie E zu orientieren versucht. Ist \vec{l}_{\min} die Richtung minimaler Energie E , so gilt $k_E(\vec{l}_{\min}) = 0$.

Die Richtung eines in der Nähe der Oberfläche befindlichen Linienelementes einer Versetzungslinie wird somit von zwei (im allgemeinen konkurrierenden) Kräften k_B und k_E beeinflusst. Die Gleichgewichtsrichtung \vec{l}_0 ist durch das Verschwinden der gesamten Kraft charakterisiert:

$$k_B(\vec{l}_0) + k_E(\vec{l}_0) = 0 \quad (12)$$

Diese in der Nähe der Ober- bzw. Wachstumsfläche kräftefreie Orientierung der Versetzungslinie wird beim Wachstum der Kristalle bevorzugt. Die gemäß (12) definierte Vorzugsrichtung hängt ebenfalls von \vec{e} , \vec{n} und c_{ij} ab.

Die aus den beiden verschiedenen Betrachtungsweisen abgeleiteten Kriterien (6) und (12) liefern für die Vorzugsrichtungen ähnliche oder sogar übereinstimmende Ergebnisse. Dieses soll an zwei Beispielen demonstriert werden:

- (a) Die Richtung \vec{l}_{\min} minimaler elastischer Energie E pro Längeneinheit der Versetzungslinie (diese stimmt in vielen Fällen mit der Schraubenorientierung überein) sei gegen die Wachstumsnormale \vec{n} geneigt. Im Winkelintervall zwischen \vec{l}_{\min} und \vec{n} sind die Kräfte k_B und k_E einander entgegengesetzt. Sie kompensieren sich also für eine bestimmte Orientierung \vec{l}_0 zwischen \vec{l}_{\min} und \vec{n} .

Dasselbe ergibt sich auch aus der Bedingung (6): E ist minimal für $\vec{l} = \vec{l}_{\min}$, während die Länge L der Versetzungslinie in der betrachteten Schicht für $\vec{l} = \vec{n}$ den kleinsten Wert annimmt. Das Produkt $E \cdot L = U_{\mathcal{L}}$ besitzt

somit ein Minimum entlang einer Richtung \vec{l}_0 zwischen \vec{l}_{\min} und \vec{n} . +)

- (b) Fällt \vec{l}_{\min} mit \vec{n} zusammen (wenn z. B. der Burgersvektor \vec{b} zur Wachstumsrichtung \vec{n} parallel ist), so ist $k_E(\vec{n}) = k_B(\vec{n}) = 0$, und damit nach (12) $\vec{l}_0 = \vec{l}_{\min} = \vec{n}$. Aus (6) ergibt sich dasselbe, da für $\vec{l} = \vec{l}_0 = \vec{n}$ mit E und L auch das Produkt $U_{\chi} = E \cdot L$ minimal ist.

Die genaue Bestimmung der Richtungen \vec{l}_0 unter Berücksichtigung der in Oberflächennähe wirksamen Bildkräfte nach (12) ist für den allgemeinen Fall im Medium elastischer Anisotropie äußerst kompliziert und numerischen Berechnungen noch nicht zugänglich. Den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen liegt ausschließlich die Bedingung (6) in der vereinfachten Form (11) zugrunde.

5. Rechenverfahren

Zur Bestimmung der Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 nach Bedingung (11) muß die Größe K_w ("Energiefaktor pro Wachstumslänge") in Abhängigkeit von der Richtung \vec{l} der Versetzungslinie berechnet werden. Der Winkel α zwischen \vec{n} und \vec{l} ist mit der Wachstumsrichtung \vec{n} bekannt.

Der Berechnung des Energiefaktors K liegt die anisotrope Elastizitätstheorie geradliniger Versetzungen von Eshelby, Read und Shockley [24], die bei Hirth & Lothe [18] ausführ-

+) Eine genauere Festlegung der Richtungen \vec{l}_0 läßt sich für den allgemeinen Fall (a) mit diesen qualitativen Überlegungen nicht durchführen. Somit kann hier auch nicht festgestellt werden, wie gut die aus (6) und (12) sich ergebenden Richtungen übereinstimmen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die in Abschn. V.4 angegebenen Regeln über die Vorzugsrichtungen, die hier bereits teilweise abgeleitet wurden, sich aus beiden Betrachtungsweisen gleichermaßen ergeben.

lich dargestellt ist, zugrunde. Das wesentliche Problem ist dabei die Ermittlung der komplexen Wurzeln eines Polynoms sechsten Grades. Eine analytische Lösung ist hier nur möglich, wenn die Versetzungslinie eine spezielle Richtung, z. B. parallel zu einer zweizähligen Achse oder senkrecht zu einer Spiegelebene, einnimmt. Dann zerfällt das Polynom sechsten in Polynome niederen Grades, deren komplexe Wurzeln in geschlossener Form angegeben werden können. In diesem Fall läßt sich auch ein analytischer Ausdruck für K ableiten. Für Versetzungslinien mit allgemeiner Richtung im anisotropen Medium ist nur eine numerische Berechnung von K möglich. Diese erfordert einen hohen Rechenaufwand, der nur mit einer elektronischen Rechenanlage zu bewältigen ist. Es wurde daher ein Programm DISLOC (Fortran) ausgearbeitet, das den Energiefaktor K (bzw. K_w) einer geradlinigen Versetzung mit beliebiger Richtung und beliebigem Burgersvektor im anisotropen Medium jeder Symmetrie zu berechnen gestattet.

Die Richtungsabhängigkeiten von K und K_w wurden durch Drehen von \vec{l} um zwei zueinander senkrechte Achsen in Schritten von 5° oder 10° , die Richtungen \vec{l}_0 minimaler Energie pro Wachstumslänge durch Variation von \vec{l} (innerhalb eines kleineren Intervalls) in Schritten von 1° berechnet.

Eine kurze Darstellung der Theorie von Eshelby, Read und Shockley wird im Anhang A gegeben.

III. Experimentelle Methoden

1. Herstellung der Kristalle

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kristalle wurden teils selbst gezüchtet, teils von Prof. Dr. S. Haussühl und Dr. H. Küppers zur Verfügung gestellt. Sie wurden in allen Fällen nach zwei Methoden der Lösungszüchtung hergestellt:

- (a) Langsames Eindunsten des Lösungsmittels bei konstant gehaltener Temperatur.
- (b) Langsames Senken der Temperatur (0,5 - 1 Grad/Woche) bei abgeschlossenem Zuchtgefäß.

Als Lösungsmittel wurde Wasser (Lithiumformiat-Monohydrat, Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat, Kalium-Dihydrogenphosphat (KDP), Lithiumfumarat-Tetrahydrat, Kalium-Lithiumsulfat), Xylol (Benzil, Benzophenon) und ein Methanol-Wasser-Gemisch (Thioharnstoff) verwendet. Es wurden Kristalle guter Qualität mit bis zu 6 cm Durchmesser erhalten.

2. Röntgentopographische Abbildung

Für die Untersuchung der Defektstrukturen in großen lösungsgezüchteten Kristallen geringer Defektkonzentration ist die Röntgentopographie am besten geeignet. Sie gestattet die Abbildung der Gitterstörungen im Innern großer plattenförmiger Kristalle, ohne diese oder die Defekte zu verändern.

Die röntgentopographischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden nach dem hochauflösenden Verfahren nach A. R. Lang [27,28] durchgeführt. Dabei wird die von einem Punktfokus ausgehende Röntgenstrahlung (Abb. 4) zu einem schmalen Bündel ausgeblendet und so auf die Kristallplatte geleitet, daß die charakteristische $K\alpha_1$ -Linie der Röntgenröhre an einer geeigneten Netzebenenschar reflektiert wird. Der abgebeugte Strahl trifft auf einen Film. Zwischen Kristall und Film wird ein Spalt B (Abb. 4) so einjustiert, daß nur der reflektierte Strahl hindurchgelassen wird. Der Primärstrahl

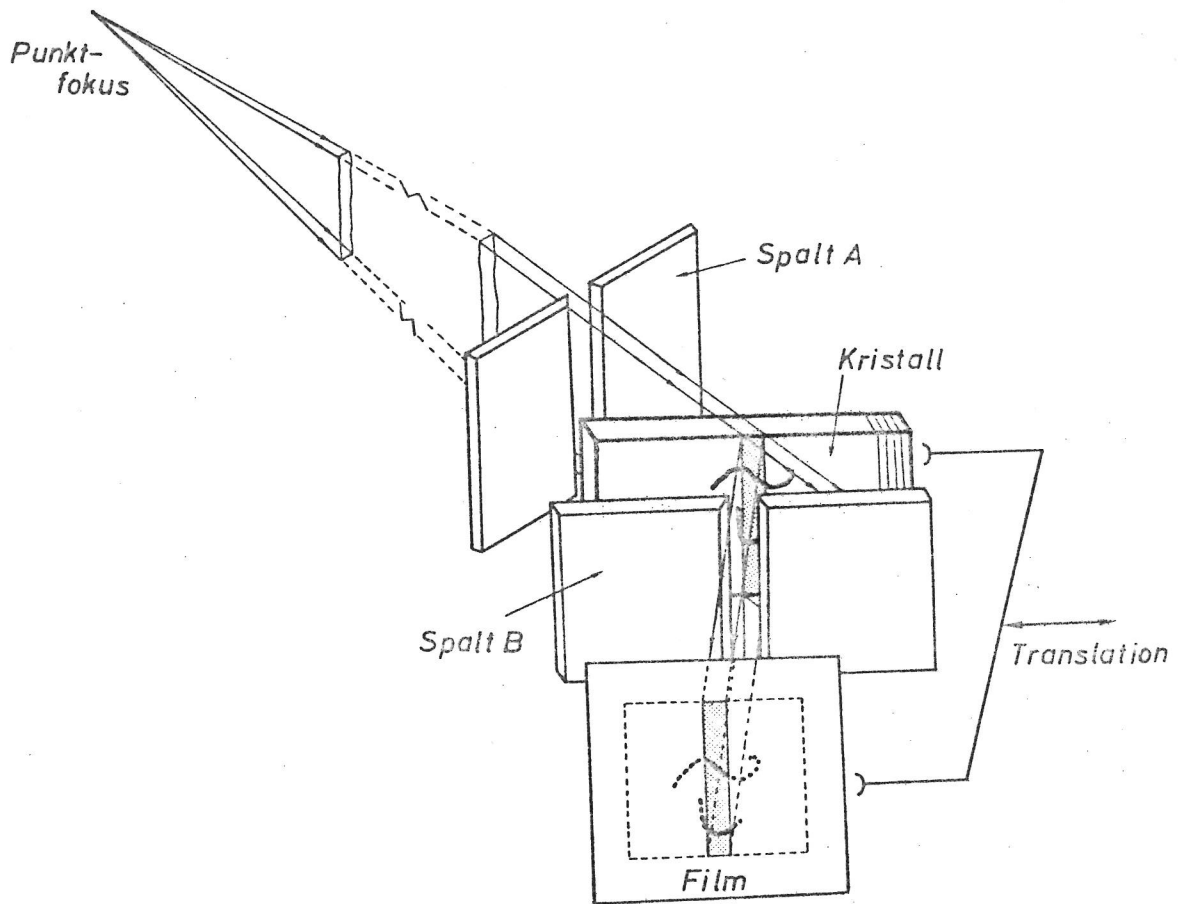


Abb. 4: Verfahren der röntgentopographischen Abbildung nach A. R. Lang, [27,28].

und die inkohärente Streustrahlung des Kristalls wird von den Spaltblenden absorbiert.

Auf diese Weise wird jedoch nur ein schmaler Streifen (je nach Breite des Spaltes A 0,1-0,5 mm) der Kristallplatte vom Röntgenstrahl erfaßt und auf den Film projiziert. Um einen größeren Bereich von mehreren Zentimetern Durchmesser abzubilden, werden Kristall und Film - beide starr verbunden - bei feststehendem Spalt B durch den Primärstrahl verschoben.

Der Film registriert die sogenannte "integrale reflektierte Intensität" des Kristalls. Diese wird durch Gitterstörungen empfindlich beeinflusst: die Defekte zeichnen sich auf dem Film durch eine lokal veränderte Schwärzung ab. Ist die Absorption der Röntgenstrahlung in der Kristallplatte gering, so werden die Versetzungen durch den "Extinktionskontrast", einer lokalen Erhöhung der integralen Intensität, sichtbar [27,29]. Dieser Kontrast wird durch das weitläufige Deformationsfeld in der Umgebung der Defekte hervorgerufen. Eine Versetzungslinie erscheint somit auf dem Film als eine Linie erhöhter Schwärzung, deren Breite bei den von uns untersuchten Kristallen zwischen 10 und 100 Mikron liegt.

Die Breite des röntgentopographischen Bildes einer Versetzungslinie hängt unter anderem wesentlich von der Größe des Struktur factors der reflektierenden Netzebenenschar ab [30-33]. Kleine Bildbreiten bedeuten eine höhere Auflösung der Abbildung. Aus diesem Grunde, wie auch wegen der kürzeren Belichtungszeit, wurden Reflexe mit großem Struktur factor für die röntgentopographische Abbildung bevorzugt. Unter günstigsten Bedingungen kann die Auflösung von Versetzungsstrukturen mit Dichten bis zu 10^5 Linien/cm² erreicht werden.

Die Filme - es handelte sich in den meisten Fällen um feinkörnige Röntgenfilme von Typ Mikrotest 2 (Du Pont) - wurden senkrecht zum reflektierten Strahl aufgestellt. Dadurch lassen sich Verbreiterungen oder - bei beidseitig beschichteten

Filmen - Verdoppelungen der Bildkontraste vermeiden. Andererseits werden in dieser Geometrie die Versetzungsanordnungen verzerrt auf dem Film abgebildet. Die den Röntgentopogrammen entnommenen Richtungen der Versetzungslinien wurden daher unter Berücksichtigung dieser Bildverzerrungen korrigiert.

Alle röntgentopographischen Aufnahmen wurden an einer selbstgebauten Röntgentopographieanlage [34] durchgeführt.

3. Bestimmung des Burgersvektors

Die Burgersvektoren der Versetzungen lassen sich in der Regel aus den Röntgentopogrammen mit Hilfe des sog. $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums bestimmen [27,29] (\vec{b} = Burgersvektor, \vec{g} = Diffraktionsvektor = zum abbildenden Reflex gehöriger reziproker Gittervektor). Dieses besagt, daß der integrale (d. h. über die Breite der Versetzungslinie integrierte) Kontrast dem Produkt $\vec{g} \cdot \vec{b}$ proportional ist. Demnach erzeugen Versetzungslinien mit einem Burgersvektor \vec{b} parallel zur reflektierenden Netzebenenschar keinen Kontrast, während für \vec{b} senkrecht zu den Ebenen maximale Schwärzung auftritt.

Das $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium ist in Strenge nur für spezielle Orientierungen der Versetzungslinie erfüllt, so z. B. für reine Schraubenversetzungen parallel zu einer zweizähligen Achse oder senkrecht zu einer Spiegelebene. Für gemischte Versetzungen ist ein Verschwinden des Kontrastes auch dann nicht zu erwarten, wenn $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ist. Bei der Bestimmung des Burgersvektors wird jedoch stets von der Annahme ausgegangen, daß der Kontrast umso höher ist, je größer das Produkt $\vec{g} \cdot \vec{b}$ ausfällt.

In der Praxis wird der Burgersvektor wie folgt bestimmt: Man bildet die interessierende Versetzungslinie an verschiedenen Netzebenenscharen ab und vergleicht den Kontrast ihrer Bilder. Hat man zwei Ebenen gefunden, für die der Kontrast verschwindet oder minimal ist, so ist der Burgersvektor parallel zur Schnittgeraden dieser Ebenen (Zone). Sein Betrag

ist in der Regel die kürzeste Gittertranslation in dieser Richtung.

4. Herstellung der Präparate

Von den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen waren, je nach Absorption der Röntgenstrahlung, Kristallplatten in Dicken zwischen 0,5 und 3 mm für die röntgentopographische Abbildung am besten geeignet. Für die vorliegenden Untersuchungen war es vorteilhaft, derartige Platten durch den Keimkristall und parallel zu den Normalen möglichst vieler Wachstumsflächen aus dem Kristall herauszuschneiden. Da die an der Oberfläche des Keimes entspringenden Versetzungslinien bevorzugt in der Nähe der Wachstumsrichtungen verlaufen, waren sie in den Topogrammen dieser Platten in den verschiedenen Wachstumssektoren oft in voller Länge sichtbar. Ihre Richtungen konnten in diesen Fällen sehr genau ermittelt werden.

Einige der Kristalle besitzen eine geringe mechanische Festigkeit (z. B. Benzil, Benzophenon, Thioharnstoff). Um zusätzliche Defekte oder Veränderungen der eingewachsenen Versetzungsstrukturen durch äußere mechanische Einwirkungen oder thermisch bedingte Spannungen zu vermeiden, wurde die Präparation mit großer Sorgfalt durchgeführt. Trotzdem zeigte ein großer Teil der eingewachsenen Versetzungen in den Kristallen des Lithiumformiat-Monohydrats und vor allem des Benzophenons eine Geometrie, die nicht während des Kristallwachstums entstanden sein konnte. Diese Veränderungen in den eingewachsenen Versetzungsanordnungen sind vermutlich auf eine inhomogene Abkühlung der Kristalle nach Beendigung der Kristallzüchtung zurückzuführen.

Die Platten wurden mit Hilfe einer Fadensäge (System Hausühl) aus größeren Kristallen herausgeschnitten. Als Sägeflüssigkeit diente ein geeignetes Lösungsmittel (Wasser oder Xylol), das zur Verminderung der "Riefung" in der Schnittfläche mit Kristallsubstanz nahezu gesättigt worden war. Die Platten wurden, um die restlichen "Sägeriefen" und eventuelle mechanische Störungen in der Oberfläche zu entfernen, in Wasser bzw. Xylol von Zimmertemperatur abgeätzt.

IV. Ergebnisse

Die einzelnen Abschnitte dieses Kapitels enthalten, nach Kristallarten getrennt, ausgesuchte röntgentopographische Aufnahmen mit den charakteristischen Versetzungsstrukturen der Kristalle sowie die Gegenüberstellung der theoretischen und beobachteten Richtungen. Einige spezielle Befunde werden bereits hier diskutiert. Eine allgemeinere Diskussion, vor allem der den verschiedenen Kristallarten gemeinsamen Aspekte, wird in Kapitel V gegeben.

Die für die Berechnung der Vorzugsrichtungen erforderlichen kristallographischen und physikalischen Daten, sowie die berechneten Richtungsabhängigkeiten der Energiefaktoren sind (mit der Erläuterung ihrer speziellen Eigenschaften) im Anhang B dargestellt. Die dort wiedergegebenen Diagramme und Tabellen, auf die im folgenden gelegentlich Bezug genommen wird, werden mit B .. gekennzeichnet.

1. Benzil (C_6H_5CO)₂ [11,35]

Benzil kristallisiert in den enantiomorphen Raumgruppen $P3_12$ und $P3_22$. Die Hauptwachstumsformen sind das Prisma $\{1\bar{1}00\}$, das Rhomboeder $\{1\bar{1}02\}$ und das Pinakoid (0001) .

Die Röntgentopogramme Abb. 5 a-c zeigen die typischen Erscheinungsformen der eingewachsenen Versetzungen. Alle Aufnahmen wurden mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) hergestellt.

Die Vektoren $\langle \vec{a} \rangle$ ($= \langle 100 \rangle$) und \vec{c} ($= [001]$) sind die kürzesten Gittervektoren des Kristalls. Sie treten daher mit größter Wahrscheinlichkeit als Burgersvektoren der Versetzung auf. Abb. 6 a, b zeigen die berechnete Variation der Energie pro Wachstumslänge $W \sim K_w$ für diese Burgersvektoren und für verschiedene Wachstumsflächen in den Ebenen (0001) und $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Die Kurven besitzen teils tiefe, teils flache Minima. Die zugehörigen Vorzugsrichtungen sind als ausgezo-

gene Pfeile eingezeichnet. Sie sind auch in der Tabelle 1, zusammen mit den beobachteten Richtungen, angegeben.

In den Sektoren der Prismenflächen werden im wesentlichen zwei Typen von Versetzungen beobachtet:

- (a) Versetzungen mit $\vec{b} = \langle 100 \rangle$ und überwiegendem Schraubencharakter (A und B in Abb. 5a). Sie liegen parallel zur Basisebene (0001) und bilden mit ihrem Burgersvektor einen Winkel von 11° , mit der Wachstumsrichtung einen Winkel von 19° . Die Streuung der Richtungen in der Ebene (0001) ist gering ($< 2^\circ$). Die beobachtete und die berechnete Vorzugsrichtung unterscheiden sich nur um 1° (Tabelle 1). Eine Auslenkung dieser Versetzungslinien aus der Ebene (0001) heraus bedingt eine steile Zunahme von $W \sim K_w$, so daß die Lage der Vorzugsrichtung parallel zu dieser Ebene ebenfalls energetisch begründet werden kann.
- (b) Versetzungen mit reinem oder überwiegendem Stufencharakter (C in Abb. 5 a; Abb. 5b) mit einer mittleren Richtung parallel zur Wachstumsrichtung. Ihr Burgersvektor ist parallel $[100]$ (senkrecht zur Wachstumsrichtung) oder $[001]$. Diese Versetzungslinien weisen in der Ebene (0001) eine größere Streuung (bis $\pm 20^\circ$ gegen die Wachstumsrichtung) auf (Abb. 5b). In einigen Fällen werden auch Auslenkungen bis maximal 10° , vorzugsweise nach einer Seite, aus der Basisebene heraus beobachtet.

Die berechneten Kurven (2) und (3) in Abb. 6a, b lassen erkennen, daß K_w für diese Versetzungen ein flaches Minimum besitzt. Es fällt für $\vec{b} = [001]$ mit der Wachstumsrichtung (zugleich auch mittlere beobachtete Richtung) zusammen, weicht jedoch für $\vec{b} = \langle 100 \rangle$ innerhalb der Ebene ($2\bar{1}\bar{1}0$) (parallel zum Burgersvektor) um 10° von der Wachstumsnormale ab (Kurve (2) in 6b). Offenbar ist der flache Verlauf der K_w -Kurven für die große Streuung der Richtungen in der Basisebene verantwortlich. Allerdings wird eine geringere Streuung der Richtungen aus der Ebene (0001) heraus beobachtet, als aufgrund des flachen

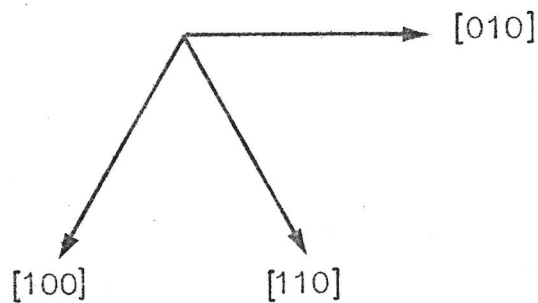
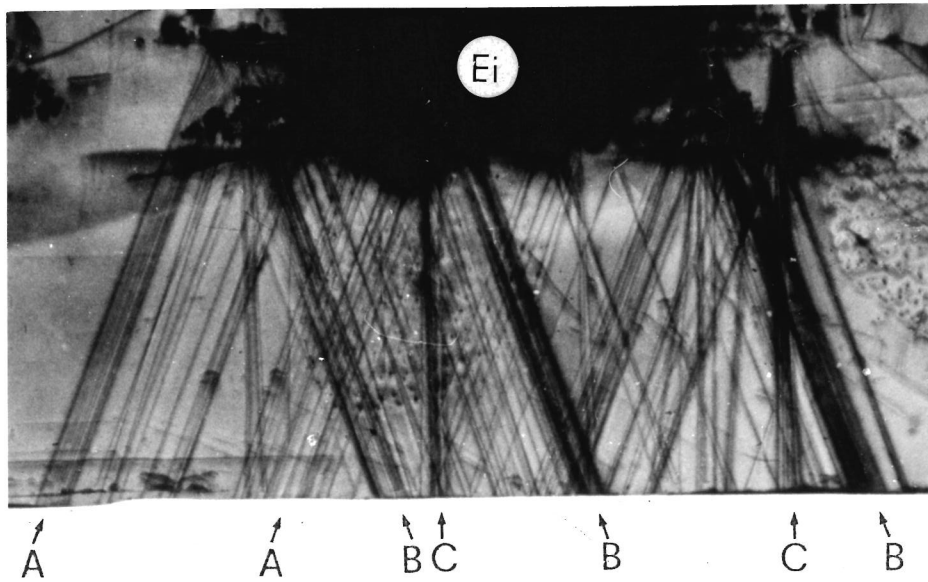


Abb. 5 a: Platte parallel (0001), 1,2 mm dick; Ausschnitt 3 x 7,2 mm; Reflex (20 $\bar{2}$ 0).

Die im Sektor (10 $\bar{1}$ 0) (Wachstumsrichtung vertikal) liegenden Versetzungslinien entspringen an einer Gruppe nicht aufgelöster Einschlüsse Ei. Die Versetzungslinien A (nach links verlaufend) bzw. B (nach rechts verlaufend) haben Burgersvektoren parallel zu den zweizähligen Achsen [100] bzw. [110]. Die vertikal verlaufenden Linien C sind Stufenversetzungen ($\vec{b} = [010]$ oder [001]).

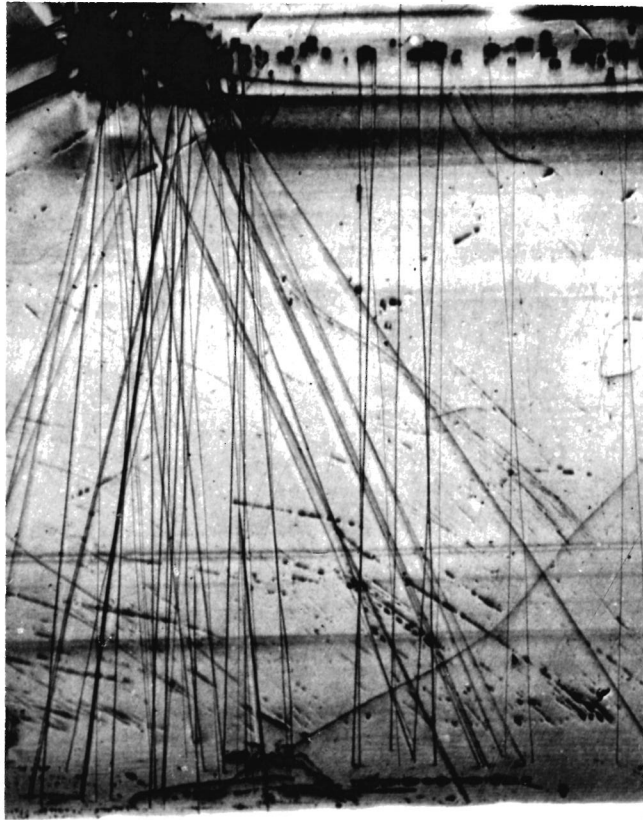


Abb. 5 b: (0001)-Platte, 1,1 mm dick, Ausschnitt 7,5 x 6,6 mm; Reflex $(10\bar{1}2)$ (asymmetrischer Laue-Fall). Die ebenfalls im Sektor $(10\bar{1}0)$ liegenden Versetzungslinien haben reinen oder überwiegenden Stufencharakter ($\vec{b} = [010]$ oder $[001]$). Sie entspringen an den Einschlüssen an der Oberfläche des Keimkristalls (oberer Rand des Ausschnittes).

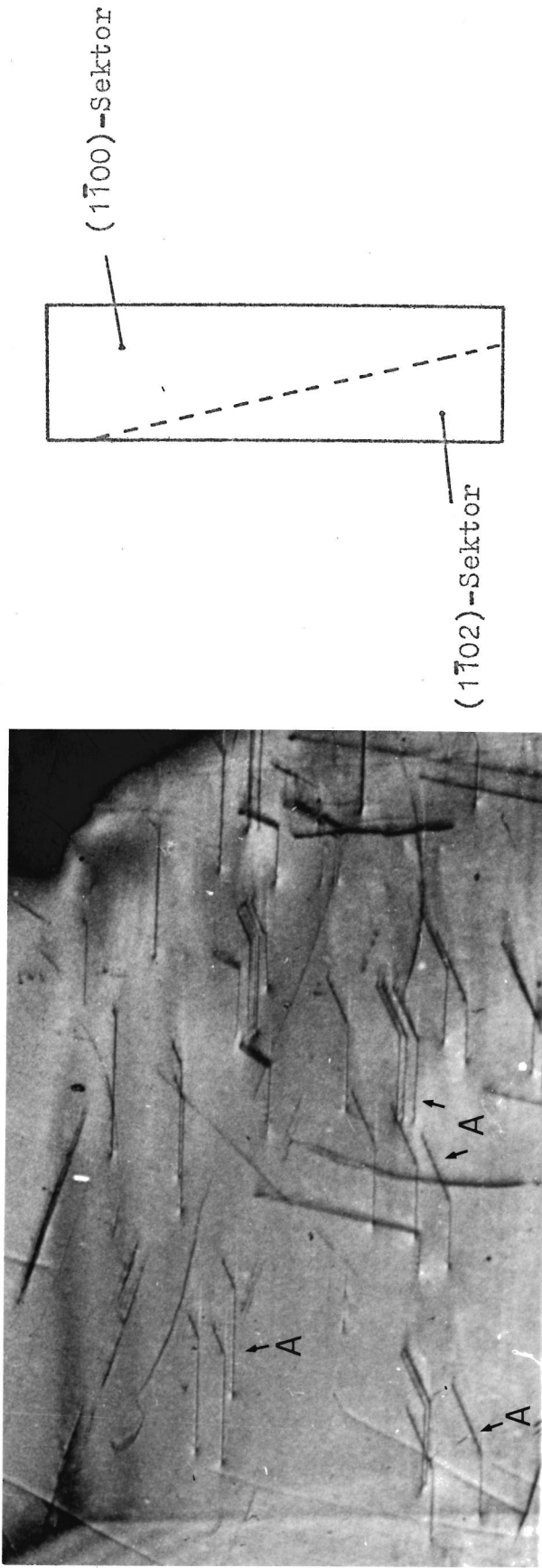


Abb. 5 c: $(1\bar{1}00)$ -Platte, 1,6 mm dick, Ausschnitt 4 x 6 mm; Reflex $(02\bar{2}0)$.

Die Platte wird im Bereich des Ausschnitts von einer Grenze zwischen den Wachstumssektoren $(1\bar{1}00)$ und $(1\bar{1}02)$ durchsetzt. Die Lage der Grenze ist in der skizzierten Seitenansicht gestrichelt angedeutet. Die Versetzungslinien A ($\vec{b} = [100]$) erfahren beim Durchdringen der Sektorgrenze die typische Richtungsänderung. Die horizontalen Linienelemente liegen im $(1\bar{1}00)$ -, die geneigten Elemente im $(1\bar{1}02)$ -Sektor.

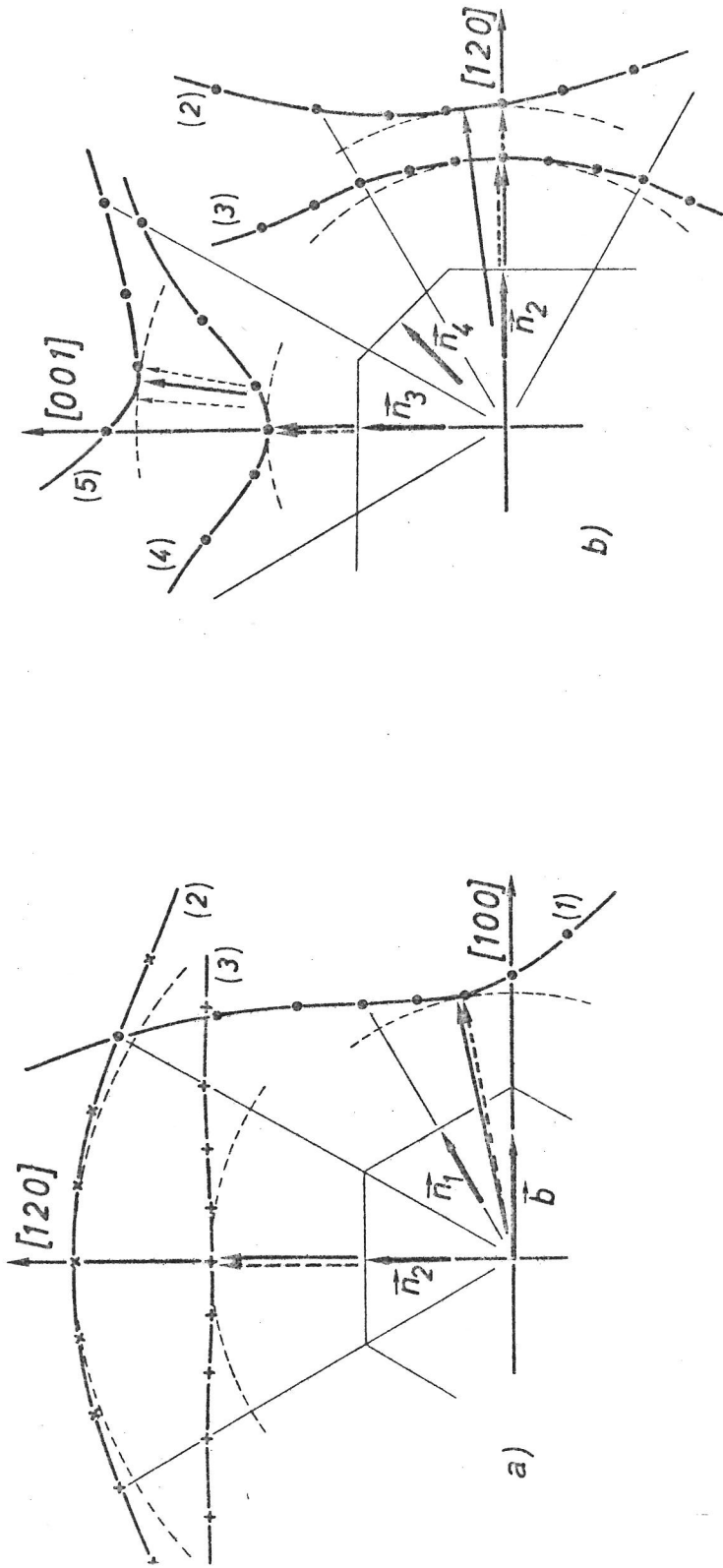


Abb. 6: Die Kurven (1)-(5) beschreiben (in Polarkoordinaten und willkürlichen Einheiten) die Richtungsabhängigkeit von K_w für verschiedene Burgersvektoren \vec{b} und Wachstumsrichtungen \vec{n} . Kurve (1): $\vec{b} = [100]$, Sektor $(1\bar{1}00)$ (Wachstumsrichtung \vec{n}_1); Kurve (2): $\vec{b} = [100]$ und Kurve (3): $\vec{b} = [001]$, beide im Sektor $(01\bar{1}0)$ (\vec{n}_2); Kurve (4): $\vec{b} = [001]$, Sektor (0001) (\vec{n}_3); Kurve (5): $\vec{b} = [001]$, Sektor $(01\bar{1}2)$ (\vec{n}_4). \dashrightarrow berechnete, \dashrightarrow beobachtete Richtungen. Die gestrichelten Pfeile an Kurve (5) in b) geben das Intervall der zugehörigen beobachteten Richtungen an. Die gestrichelten Kreisbögen tangieren die Kurven jeweils im Minimum von K_w . Die radialen Linien entsprechen Winkelabständen von 30° .

Tabelle 1: Berechnete und beobachtete Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 (oder Richtungsintervalle) für Versetzungen mit $\vec{b} = \langle 100 \rangle$ und $[001]$ in verschiedenen Wachstumssektoren. \vec{l}_0 liegt in einer Ebene durch $[001]$, die mit der Achse $[100]$ einen Winkel φ (in Grad) bildet. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen \vec{l}_0 und $[001]$. Bei größerer Streuung ist die mittlere Richtung in Klammern angegeben.

Sektor	\vec{b}	berechnet		beobachtet	
		φ	θ	φ	θ
(1 $\bar{1}$ 00)	[100]	12	90	11	90
	[010]	90	80	70-110(90)	85-90
	[001]	30	90	10-50 (30)	90
(1 $\bar{1}$ 02)	[100]	9	81	12	84-88
	[001]	30	8	30	5-10
(0001)	[100]	parallel [001]		parallel [001]	
	[001]	parallel [001]			

Minimums der K_w -Kurven zu erwarten ist. Auch die für die Versetzungen mit $\vec{b} = \langle 100 \rangle$ theoretisch zu erwartende Abweichung der mittleren Richtung von der Basisebene (Kurve (2) in 6b) wird nur in einigen Fällen beobachtet. Hier liegt also eine deutliche Begünstigung der Richtungen parallel zur Ebene (0001) vor, die aus dem Verlauf der K_w -Kurven allein nur teilweise zu begründen und wahrscheinlich auf den Einfluß der gitterartigen Mikrostruktur des Kristalls zurückzuführen ist (siehe Abschn. V, 1).

Die in den Rhomboedersektoren $\{1\bar{1}02\}$ befindlichen Versetzungslinien durchdringen die untersuchten Kristallplatten und waren daher zum Teil nur als kurze Linien (z. B. in Abb. 5c) erkennbar. Ihre Richtungen konnten daher trotz geringer Streuung nur ungenau bestimmt werden (siehe Tabelle 1). Für die Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung (siehe auch Kurve 5 in Abb. 6b), für $\vec{b} = [100]$ liegt eine Abweichung von 5 bis 8° vor.

In den meist nur klein ausgebildeten Basissektoren (0001) wurden nur Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ beobachtet. Sie verlaufen streng parallel zur Wachstumsnormalen $[001]$, die zugleich auch die Richtung eines tiefen Minimums von K_w (Kurve (4) in Abb. 6b) ist.

2. Kalium-Dihydrogenphosphat (KDP) KH_2PO_4 [4,15]

Die Untersuchungen der Vorzugsrichtungen eingewachsener Versetzungslinien im KDP wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Yu. M. Fishman und Dr. V. G. Lutsau, Mechanical Engineering Research Institut in Moskau, durchgeführt.

Die Hauptwachstumsformen des tetragonalen Kristalls sind die Pyramide $\{011\}$ und das Prisma $\{010\}$. Die Prismenflächen der aus wäßriger Lösung gezüchteten Kristalle sind in der Regel nicht parallel zur Achse $[001]$, sondern (infolge von

Verunreinigungen in der Mutterlösung) gegen diese mehr oder weniger geneigt [39,40] . ⁺⁾ Der maximale Neigungswinkel der hier untersuchten Kristalle betrug 12° .

Abb. 9 zeigt die Variation und die Minimumsrichtungen \vec{l}_0 von $W \sim K_w$ im Wachstumssektor (010) für Versetzungen mit vier verschiedenen Burgersvektoren. Insgesamt wurden die Vorzugsrichtungen für 9 Burgersvektoren in den Sektoren (011) und (010) berechnet (siehe Tabelle 2). Für den Sektor (010) wurde die Rechnung auch unter Berücksichtigung eines Neigungswinkels der Fläche (010) von 12° gegen die Achse [001] durchgeführt.

In den Wachstumssektoren (011) und (010) konnten sieben Typen eingewachsener Versetzungslinien mit Burgersvektoren [001], [010], [011], [0 $\bar{1}$ 1], [100], $1/2$ [111] und $1/2$ [$\bar{1}$ 11] zuverlässig identifiziert werden. Sie liegen in beiden Sektoren parallel oder nahezu parallel zur (100)-Ebene, die auch die Wachstumsrichtungen enthält. Dieses ergibt sich auch aus den Rechnungen (Tabelle 2).

Die Richtungen der Versetzungslinien mit verschiedenen Burgersvektoren unterscheiden sich zum Teil deutlich innerhalb der Ebene (100). Die beobachteten Richtungen der Versetzungen mit $\vec{b} = [011]$ ($\theta = 45^\circ$) liegen zwischen der Wachstumsrichtung ($\theta = 43^\circ$) und dem Burgersvektor ($\theta = 47^\circ$). Dies stimmt annähernd mit der von Epelboin et al. [41] mitgeteilten Richtung überein. Die Abweichung vom berechneten θ -Wert beträgt im Durchschnitt 3° . Die Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ zeigen eine ziemlich gleichmäßige Streuung über einen Bereich von 10° um die berechnete Richtung ($\theta = 16,5^\circ$). Die Richtung mit $\theta = 6^\circ$ wird gelegentlich auch beobachtet. Die sehr kleine Streuung der Versetzungslinien mit $\vec{b} = [010]$ ist vermutlich die Folge eines tiefen Minimums von K_w . Für

⁺⁾ Streng genommen darf man in diesem Fall nicht mehr von Prismenflächen sprechen, doch soll diese Bezeichnung hier beibehalten werden.

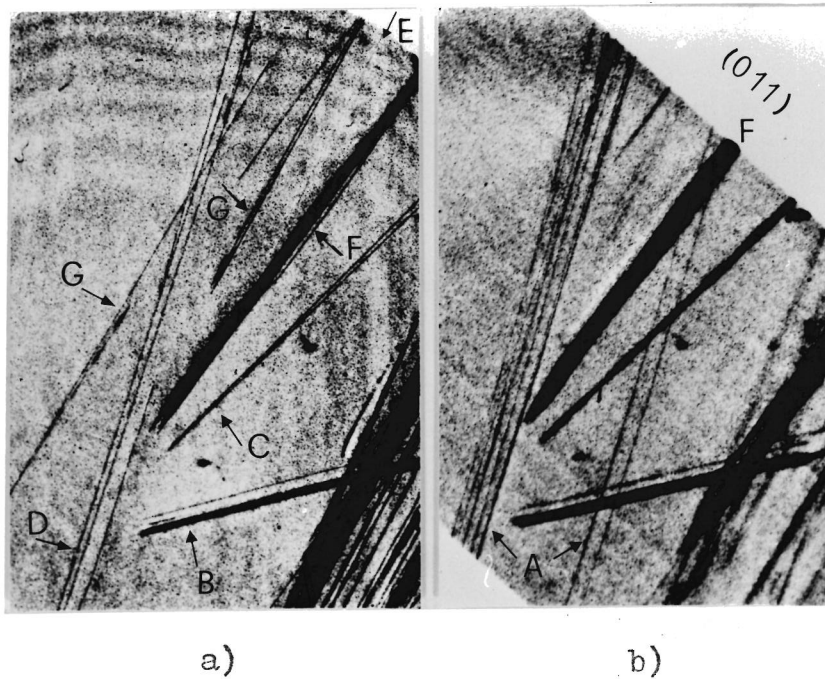


Abb. 7: a) Reflex (020), b) Reflex (011); $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$
Vertikale Dimension des Ausschnitts: 21 mm. Die Plattenebene weicht von (100) um etwa 4° ab. Die Buchstaben bezeichnen Versetzungen mit verschiedenen Burgersvektoren (siehe Tabelle 2). Die Linien B, C, F und G enden in der Plattenoberfläche. Ein Vergleich der Aufnahmen a) und b) demonstriert die Abhängigkeit des Kontrastes der Versetzungslinien vom Diffraktionsvektor \vec{g} ($\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium).

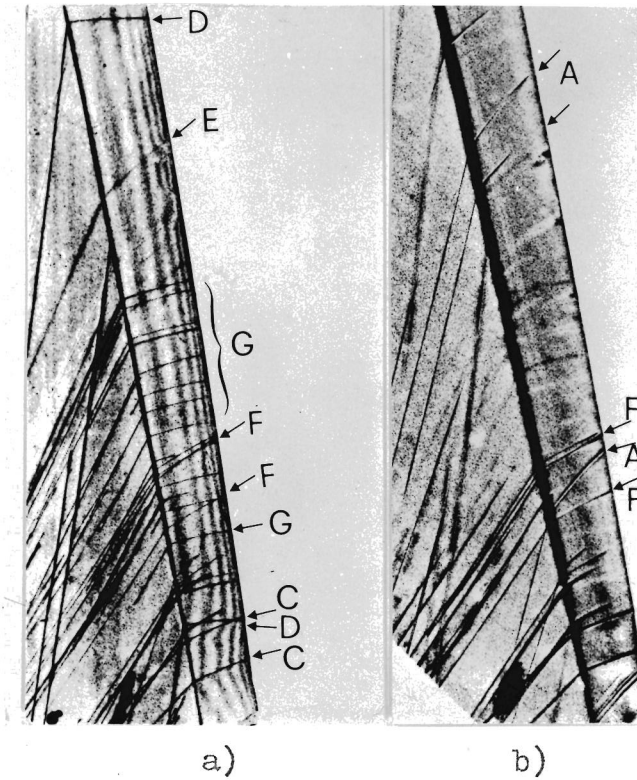


Abb. 8: a) Reflex (020), b) Reflex (011); $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$

Vertikale Dimension des Ausschnitts: 28 mm. Die Richtungsänderung der Versetzungslinien beim Übergang vom (011)- zum (010)-Wachstumssektor ist deutlich erkennbar. Dabei tritt für die Linie A ($\vec{b} = [001]$) eine Vergrößerung der Stufenkomponente auf. Der Neigungswinkel der Prismenflächen gegen $[001]$ beträgt 12° .

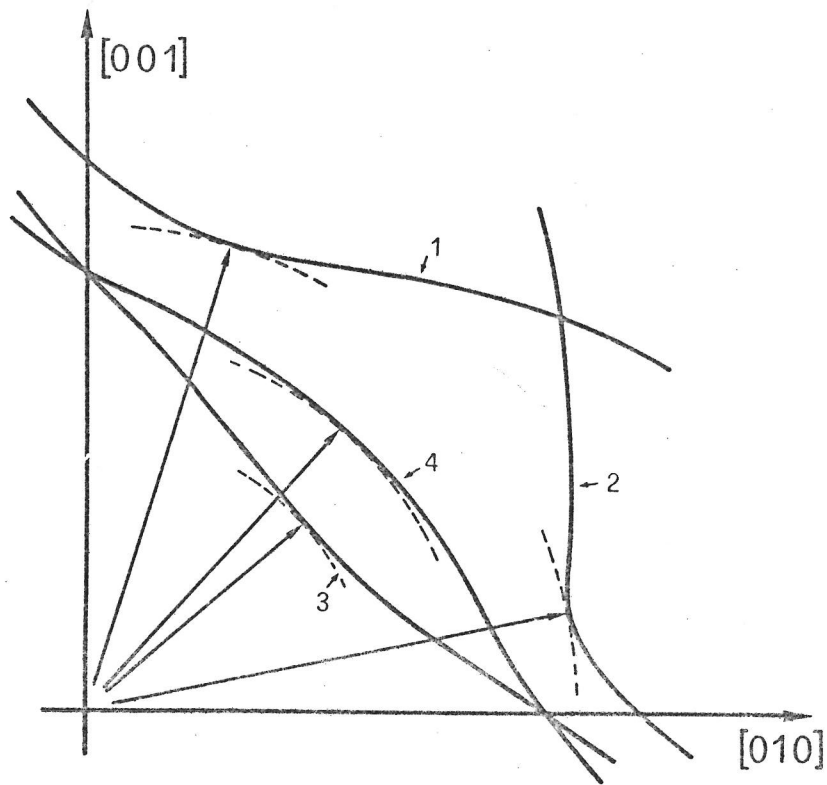


Abb. 9: Richtungsabhängigkeit (Polarkoordinaten, willkürliche Einheiten) von $K_w = K / \cos \alpha$ für Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ (Kurve 1), $[010]$ (2), $[011]$ (3) und $[0\bar{1}1]$ (4) im Wachstumssektor (011). Die jeweiligen Richtungen des Minimums von K_w sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Variation von K_w in der Umgebung der Minima ist an den Abweichungen der Kurven von den gestrichelten Kreisbögen (Radius = Minimum von K_w) zu erkennen.

Tabelle 2: Berechnete und beobachtete Richtungen \vec{I}_0 (oder Richtungsintervalle) für Versetzungen mit verschiedenen Burgersvektoren in den Wachstumssektoren (011) und (010). \vec{I}_0 liegt in einer Ebene durch [001], die mit [010] einen Winkel φ (in Grad) bildet. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen \vec{I}_0 und [001].

Kennzeichnung in Abb. [7, 8]	\vec{I}_0		Sektor (011)		Sektor (010)				
	\vec{b}	θ	beobachtet	berechnet		berechnet		Neigungswinkel 12° beobachtet	
				φ	θ	φ	θ	φ	θ
A	[001]	0	16.5	12-21; 6	0	90	0	54,5	45-50
B	[010]	0	78	75.5 ± 0.5	0	90	0	87	85-88
C	[011]	0	48	45 ± 2	0	77,5	0	71,5	64-67
D	[0 $\bar{1}$ 1]	0	41	14-24; 8	0	102,5	0	95	85-90
E	[100]	0	30	27 ± 2	0	90	0	66	50-60
F	1/2 [111]	3	40	37 ± 2	-2	80	-1	70	55-70
G	1/2 [1 $\bar{1}$ 1]	9	33	30 ± 2	2	100	3	89	75-80
-	[101]	22	24	-	0	90	0	62	-
-	[110]	-1	50	-	-3	90	-3	82	-

Versetzungen mit $\vec{b} = [0\bar{1}1]$ ist nach den Rechnungen eine fast reine Stufenorientierung, mit einer wegen des sehr flachen Minimums von K_w (Kurve 4 in Abb. 9) großen Streuung der Richtungen, zu erwarten. Das Intervall der beobachteten Richtungen ($\theta = 14$ bis 24° und, in einigen Kristallen, $\theta \approx 8^\circ$) weicht jedoch beträchtlich von der berechneten Orientierung ab. Hier macht sich möglicherweise der Einfluß der Energie E_k des Versetzungskernes, die bei den Berechnungen nicht berücksichtigt worden ist, bemerkbar (siehe Diskussion, Abschn. V.1).

Die mittleren beobachteten Werte von θ für Versetzungen mit $\vec{b} = 1/2 [111]$, $1/2 [\bar{1}\bar{1}1]$ und $[100]$ im Sektor (011) liegen um 3° unter den berechneten. Die Richtungen der beiden zuerst genannten Versetzungslinien weichen ein wenig von der Ebene (100) ab. Diese Abweichungen variieren von Kristall zu Kristall und sind nicht größer als 3° für $\vec{b} = 1/2 [111]$ bzw. 6° für $\vec{b} = 1/2 [\bar{1}\bar{1}1]$. Dieses stimmt in der Tendenz mit den Berechnungen überein (Tabelle 2). Die Versetzungslinien mit $\vec{b} = [100]$ verlaufen parallel zur Ebene (100). Sie haben also reinen Stufencharakter. Eine beträchtliche Abweichung ihrer Richtung im (011)-Sektor von der Wachstumsnormalen auf die Achse $[001]$ hin resultiert aus der elastischen Anisotropie (siehe Abb. B 2b und Diskussion Abschn. V. 3).

Ein Wachstum auf den Prismenflächen wurde nur bei einigen der untersuchten Kristalle festgestellt. Die Richtungen der Versetzungslinien im (010)-Sektor hängen von der Neigung der (010)-Ebene gegen $[001]$ ab. Mit zunehmendem Neigungswinkel werden die beobachteten Winkel θ größer. Dies ergibt sich auch aus den Rechnungen. Insgesamt ist der Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Richtungen im (010)-Sektor etwas größer als im Sektor (011). Für Versetzungen mit $\vec{b} = [0\bar{1}1]$ dagegen ist die Übereinstimmung im Sektor (010) besser. In Kristallen mit kleinerem Neigungswinkel werden für diese Versetzungen, wie die Rechnungen erwarten lassen, auch Richtungen mit $\theta > 90^\circ$ beobachtet.

3. Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat (AHO) $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [7]

Die rhombischen Kristalle (Punktgruppe mmm) sind auf den Flächen $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{210\}$, $\{011\}$ und $\{111\}$ gewachsen. Alle Röntgentopogramme Abb. 10 - 13 wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$) aufgenommen. Versetzungslinien mit gleichem Burgersvektor werden mit demselben Buchstaben bezeichnet, ihre verschiedenen Geometrien durch unterschiedliche Indizes angedeutet. Abb. 14 zeigt einige berechnete Kurven $K_w(\vec{l})$ mit den resultierenden Minimumsrichtungen \vec{l}_0 . Die theoretischen Vorzugsrichtungen in den verschiedenen Wachstumssektoren des AHO sind zusammen mit den beobachteten Richtungen und Richtungsintervallen in Abb. 15 a - c dargestellt bzw. in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen gut.

Einige der beobachteten Versetzungslinien zeigen einige Besonderheiten, die genauer diskutiert werden sollen. Der Burgersvektor der Versetzungslinien E_1 , E_2 in Abb. 10 war nach dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium nicht eindeutig zu ermitteln. Ihre Richtungen im Sektor (100) und (101) stimmen jedoch sehr gut mit den für $\vec{b} = [100]$, $[101]$ und $[10\bar{1}]$ berechneten überein (Fig. 15a, Tabelle 3). Insgesamt paßt der in mehreren Reflexen beobachtete Kontrast besser zu den Burgersvektoren $\vec{b} = [101]$ und $[10\bar{1}]$, von denen einer wahrscheinlich der richtige ist.

Die Versetzungslinien B_5 (Abb. 11b) beginnen im Innern des Keimkristalls und ändern ihre Richtung, wenn sie von einem $\{111\}$ -in einen $\{210\}$ -Sektor eindringen. Hier verlaufen sie parallel zur Achse $[100]$. Sie behalten diese Richtung bei, wenn sie die Grenze zu einem $\{100\}$ -Sektor durchlaufen. Die Bestimmung ihres Burgersvektors ist etwas unsicher. Nach dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium ist $\vec{b} = [010]$ wahrscheinlich, obgleich die Kontrastcharakteristik für diesen Burgersvektor und die vorliegende Richtung der Versetzungslinie nur teilweise erfüllt ist. Im Sektor $\{210\}$ ist die theoretische Richtung $\theta = 49^\circ$. Hier liegt eine große Diskrepanz zwischen Theorie und Beobachtung vor. Die hier auftretende Begünstigung der Richtung $[100]$ ist durch die Kristallstruktur bedingt (s. Abschn. V.1).

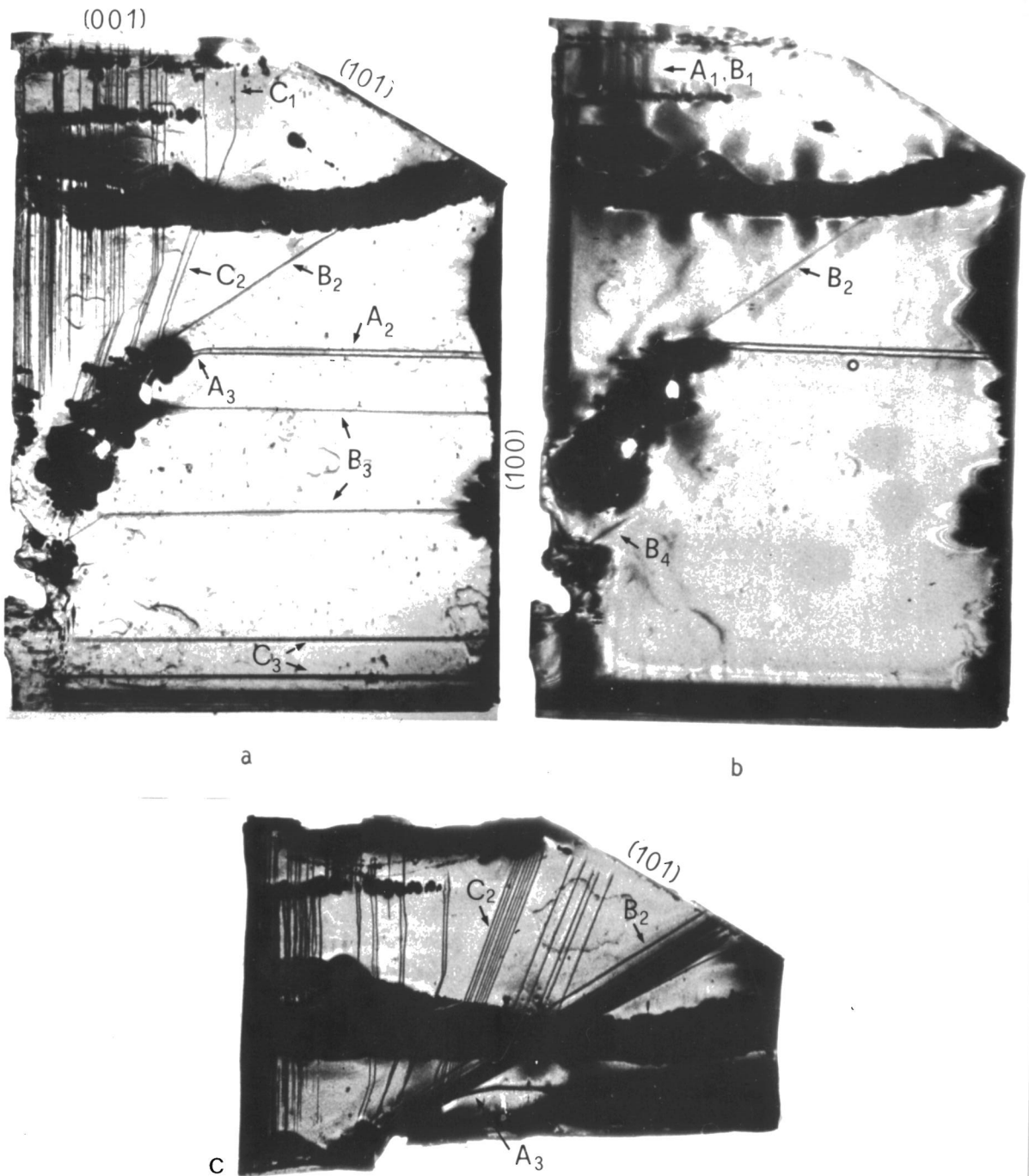


Abb. 10: (010)-Platten, 1,4 mm dick, horizontale Dimension 11 mm. a) und c): Reflex (002); b): dieselbe Platte wie in a), jedoch Reflex (200). Beide Platten bestehen aus Bereichen, die auf den Flächen (001), (101) und (100) gewachsen sind. Sie enthalten Einschlüsse mit Mutterlösung, mechanische Defekte an der Oberfläche der Platten, einen Riß und Versetzungen. Die Versetzungslinien ändern beim Durchdringen der Wachstumssektorengrenzen ihre Richtung.

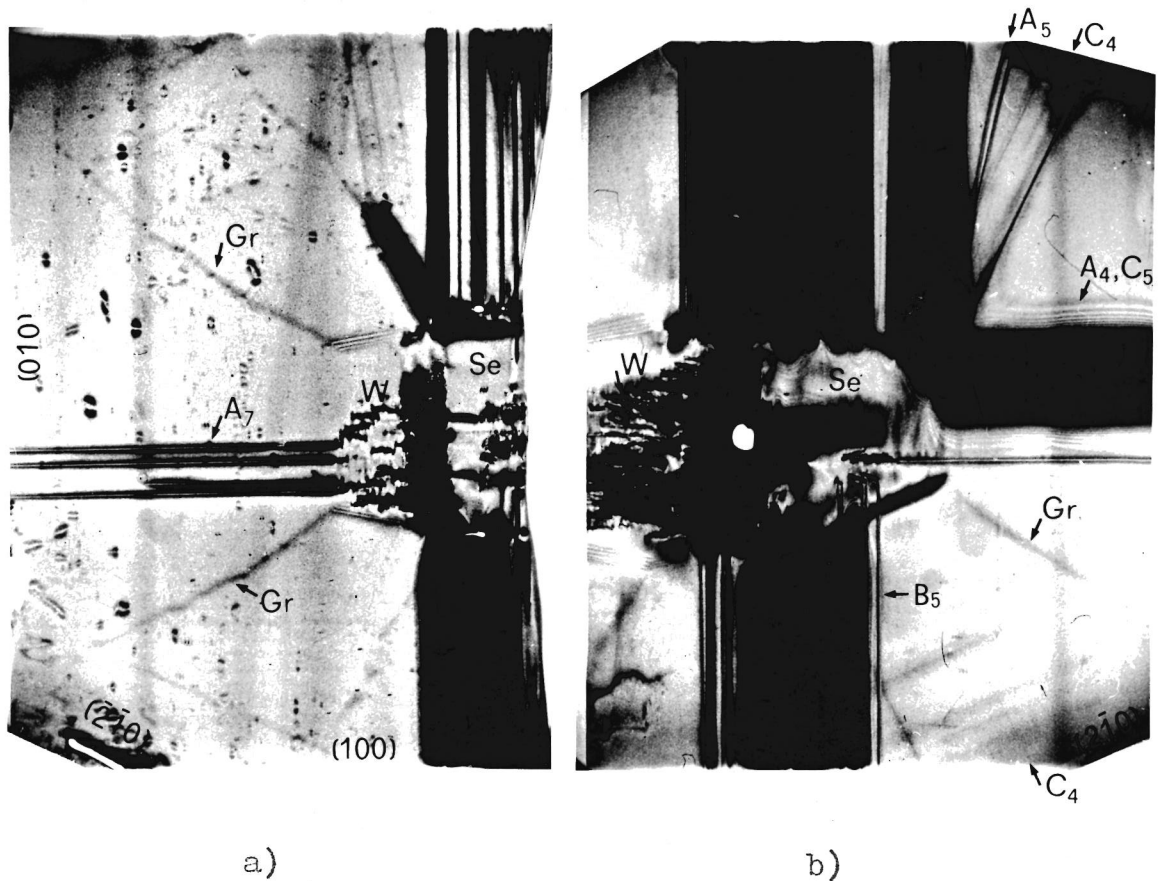


Abb. 11: (001)-Platten, beide ungefähr 1,2 mm dick, horizontale Dimension 18 mm, Achse [100] vertikal. Beide Aufnahmen Reflex (200).

Die Platten sind durch den Keimkristall Se geschnitten. Beide enthalten Gebiete, die auf den Flächen {100}, {010} und {210} gewachsen sind. Wachstumssektorengrenzen Gr und Wachstumsschichtungen in den {210}-Sektoren sind schwach zu erkennen. Von den Einschlüssen an der Oberfläche des Keimkristalls strahlen Bündel z. T. nicht aufgelöster Versetzungslinien aus. Es handelt sich um reine Schrauben- und Stufenversetzungen. Der kleine Bereich W ist auf einer {011}-Fläche gewachsen. Die in ihm liegenden Versetzungen dringen steil durch die Platte und werden als kurze Linien abgebildet.

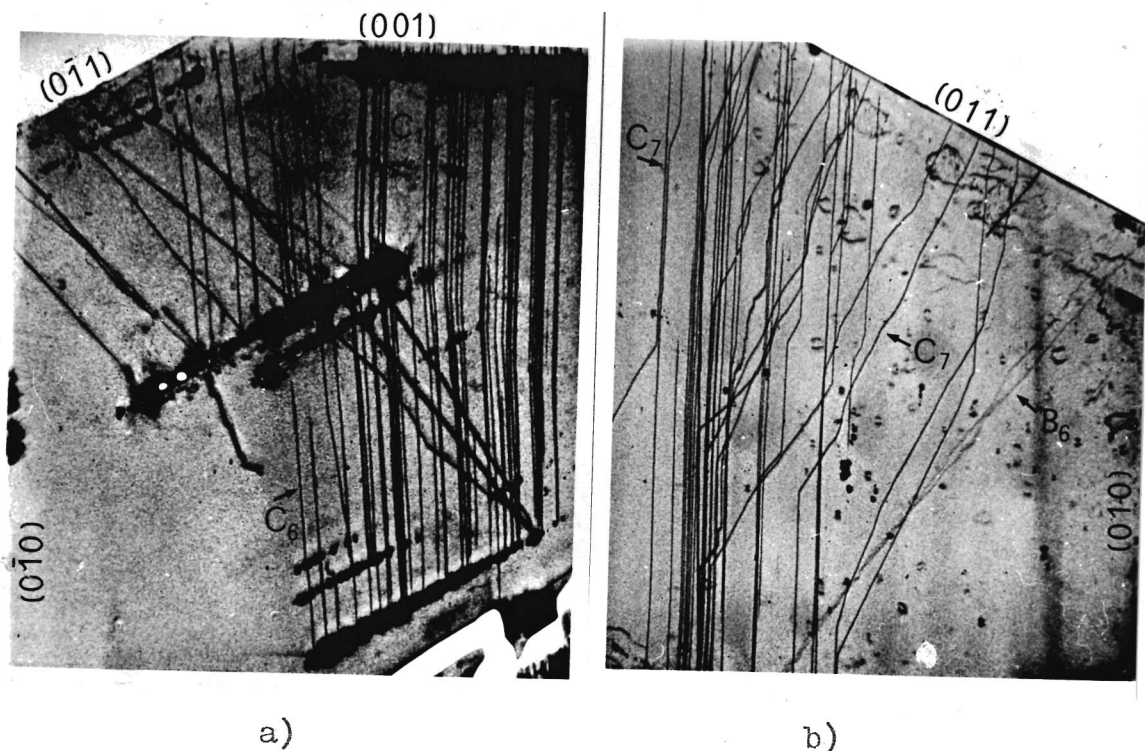


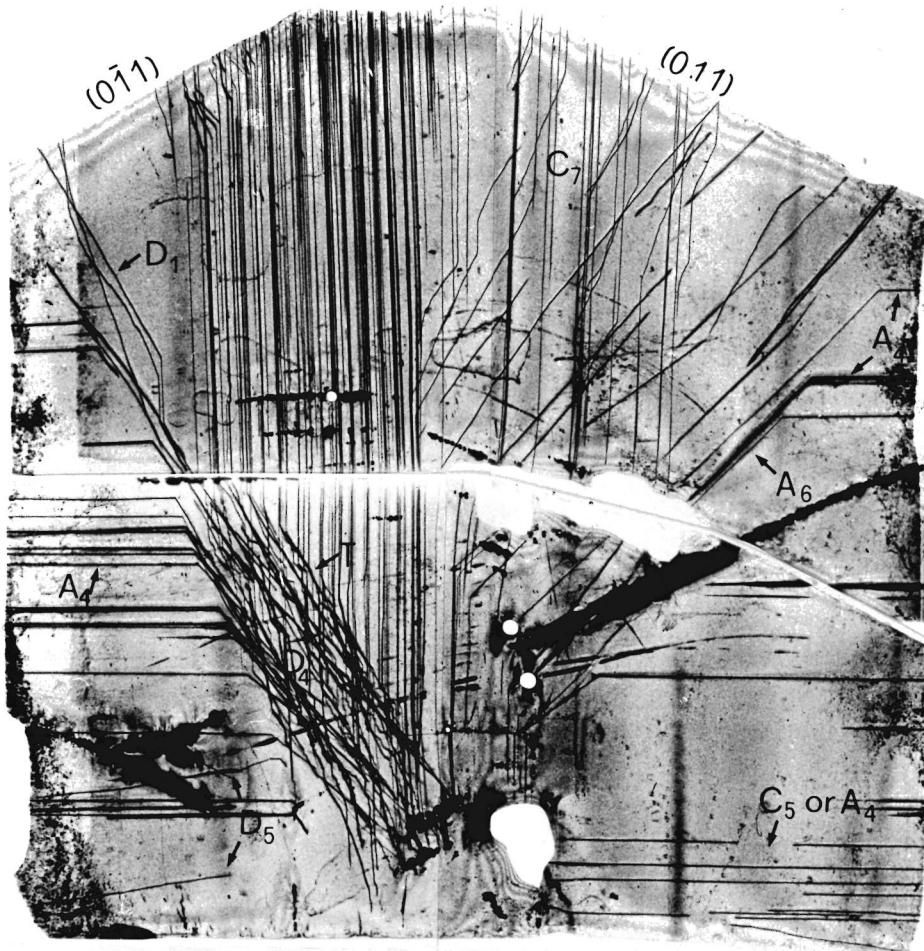
Abb. 12: Ausschnitte aus zwei (100)-Platten, die aus zwei verschiedenen Kristallen herausgeschnitten wurden.

a) 1,2 mm dick, horizontale Dimension des Ausschnitts 8,5 mm;

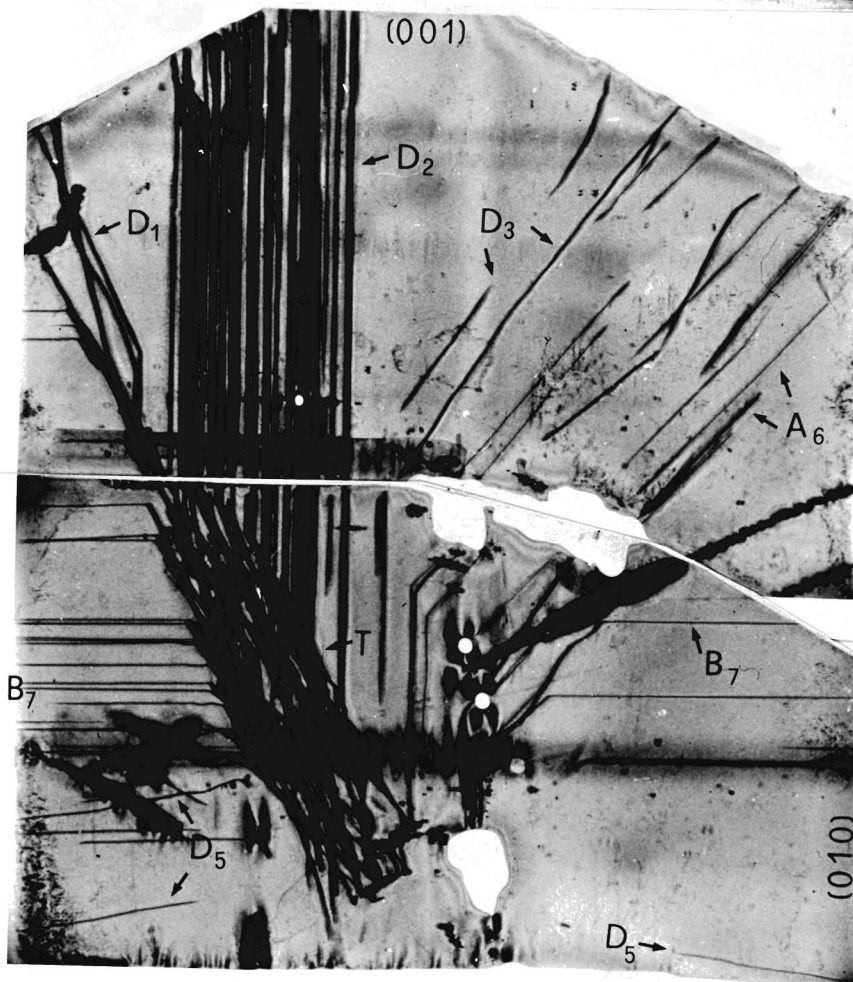
b) 1 mm dick, horizontale Dimension 11 mm.

Beide Aufnahmen Reflex (002).

Die Versetzungslinien C₆ mit reinem oder fast reinem Schraubencharakter ($\vec{b} = [001]$) entspringen an kleinen Einschlüssen mit Mutterlösung, die in Ebenen parallel zur Wachstumsfläche (0 $\bar{1}1$) angeordnet sind. Sie erfahren beim Übergang von dem (0 $\bar{1}1$)- in den (001)-Sektor eine leichte Richtungsänderung. Die Versetzungslinien C₇ und B₆ werden im Text genauer diskutiert.



13 a)



13 b)

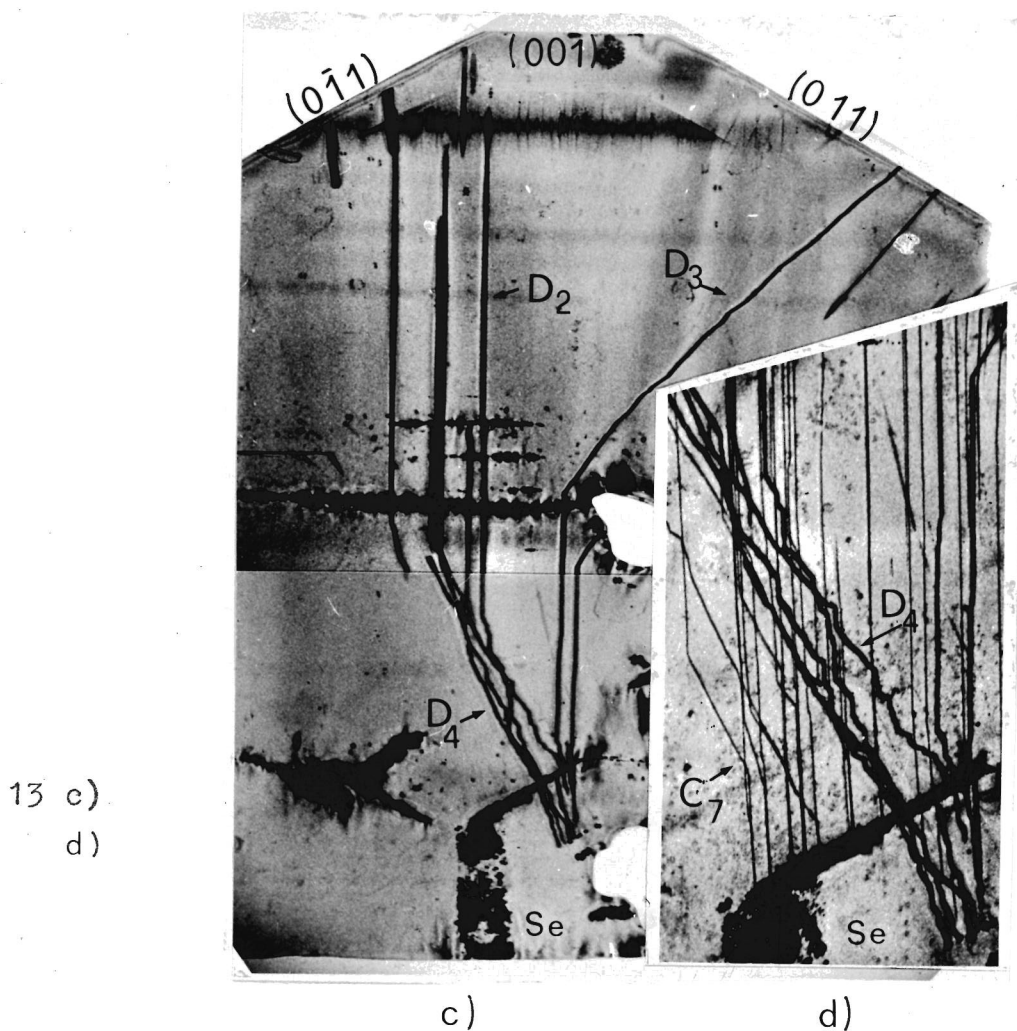


Abb. 13: (100)-Platten, 1,5 (a, b) und 1,3 (c) mm dick;
horizontale Dimension 20 mm.

a) Reflex (002); b) und c) Reflex (040); d) vergrößerter Ausschnitt aus der Platte von 13 c), jedoch im Reflex (022) aufgenommen.

Beide Platten wurden aus demselben Kristall herausgeschnitten. Se = Keimkristall.

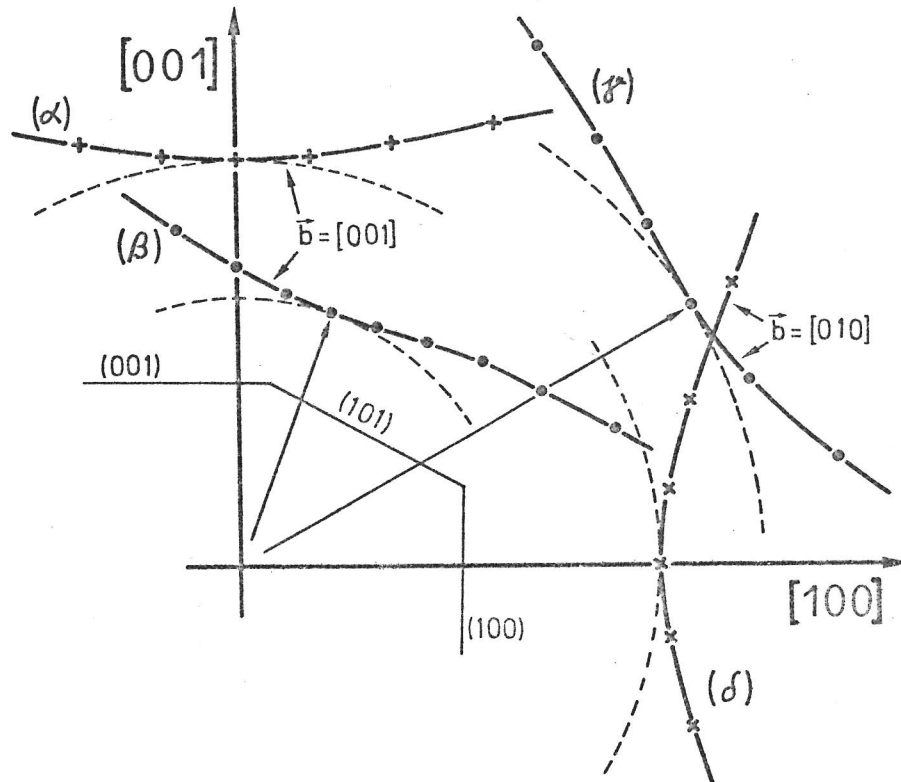


Abb. 14: Variation von $K_w = K/\cos\alpha$ (Polarkoordinaten, willkürliche Einheiten) in der Ebene (010) für $\vec{b} = [001]$, Sektoren (001) (Kurve α) und (101) (Kurve β) sowie $\vec{b} = [010]$, Sektoren (101) (γ) und (100) (δ). Die Minimumrichtungen \vec{l}_0 sind durch Pfeile gekennzeichnet.

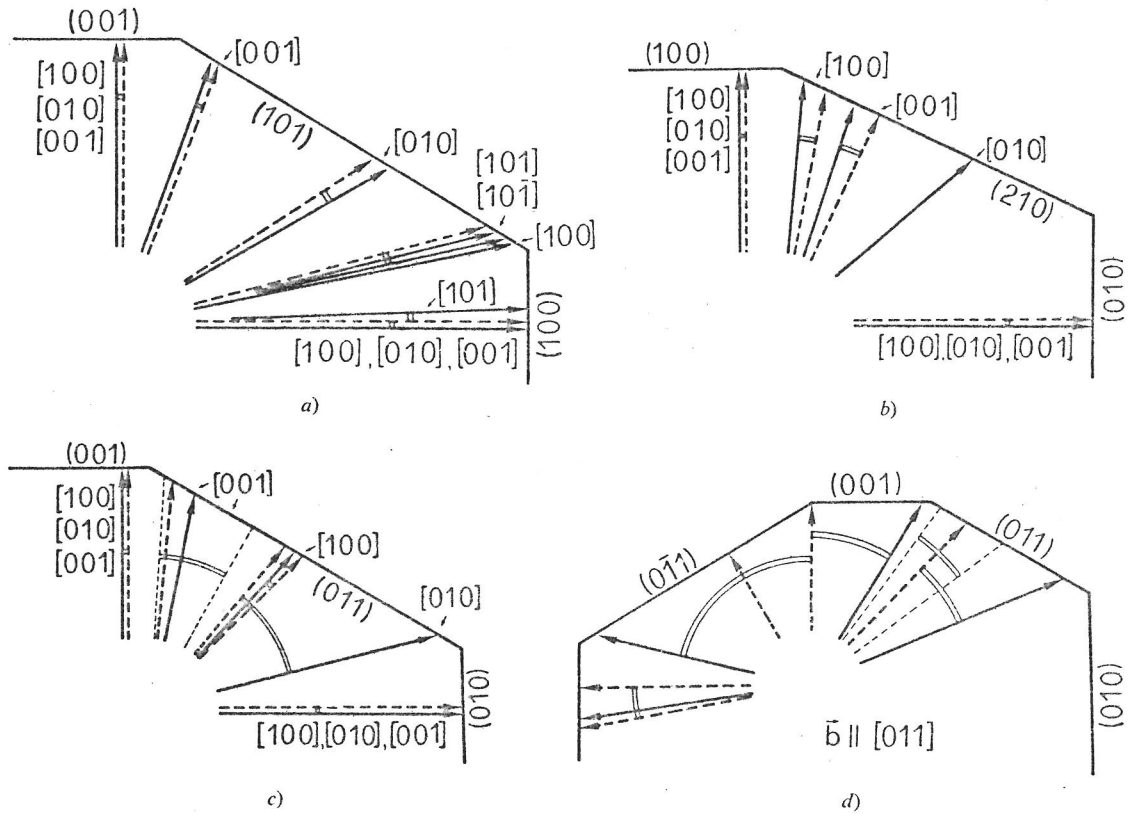


Abb. 15: Berechnete (—→) und beobachtete (-----→) Richtungen von Versetzungslinien mit $\vec{b} = [100]$, $[010]$, $[001]$ und $[011]$ in verschiedenen Wachstumssektoren. Die Richtungen gehören zu den Wachstumsflächen, auf denen die darstellenden Pfeile enden. Entsprechende berechnete und beobachtete Richtungen sind durch Doppelbögen verbunden.

Tabelle 3: Berechnete und beobachtete Richtungen \vec{l}_0 in verschiedenen Wachstumssektoren. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen \vec{l}_0 und der Richtung [uvw] in der Ebene (hkl). Mittlere Werte von θ sind in Klammern angegeben. Die kennzeichnenden Buchstaben entsprechen denen in Abb. 10 - 13. die mit * gekennzeichneten Richtungen sind durch die Kristallstruktur beeinflusst (siehe Abschn. V.1).

Sektor	\vec{b}	[uvw]	(hkl)	berechn. θ	beob. θ	Kenn- zeichng.
{100}	[100] [010] [001] <011> <101>	[001]	(010)	90 90 90 90 88	90 90 90 90	A ₂ B ₃ , B ₅ C ₃ E ₁
{010}	[100] [010] [001] <101> <011>	[001]	(100)	90 90 90 90 98	90 90 90 100, 90*	A ₇ , A ₄ B ₇ C ₅ D ₅
{001}	[100] [010] [001] <011>	[001]	(100)	0 0 0 33	0 0 0 0*	A ₁ B ₁ C ₁ D ₂
{101}	[100] [010] [001] [101] [101]	[001]	(010)	79 59 20 76 77	56 20 75	B ₂ , B ₄ C ₂ E ₂
{210}	[100] [010] [001]	[100]	(001)	5 49 18	10 0* 24	A ₅ B ₅ C ₄
{011}	[100] [010] [001]	[001]	(100)	43 76 13	45 38 6; 4-35	A ₆ B ₆ C ₆ , C ₇
{011}	[011]	[001]	(100)	75 64	0-75 (32)* 36-55 (43)*	D ₁ , D ₄ D ₃

Die Linien C_6 (Abb. 12 a, $\vec{b} = [001]$) besitzen im Sektor $(0\bar{1}1)$ eine Richtung $\theta = 6^\circ$. Einige von ihnen sind leicht gekrümmt und nehmen in der Nähe der $(0\bar{1}1)$ -Oberfläche die Orientierung $\theta = 10^\circ$ an. Der berechnete Wert ist $\theta = 13^\circ$. Dagegen zeigen die Versetzungen C_7 (Abb. 12 b) mit demselben Burgersvektor eine andere Geometrie. Ein großer Teil hat hier einen nur stückweise geradlinigen, zick-zack-ähnlichen Verlauf mit Linienelementen, deren Richtung im Bereich $\theta = 4 - 35^\circ$ variiert. Die theoretische Richtung ($\theta = 13^\circ$) liegt annähernd in der Mitte dieses Intervalls, das in Abb. 15 c durch gestrichelte Linien gekennzeichnet ist. Die meisten der Linienelemente haben eine Richtung $\theta \cong 4^\circ$. Die Ursachen für diese Geometrie der Versetzungen sind nicht bekannt. Die Richtungsabhängigkeit von K_W besitzt eine verhältnismäßig tiefes Minimum, so daß die beobachtete Streuung nicht energetisch begründet werden kann. Es ist jedoch bemerkenswert, daß diese Anordnung der Versetzungslinien nur in einem der beiden untersuchten Kristalle beobachtet wurde.

Darüber hinaus werden in Abb. 12 b zwei im Sektor (011) liegende Versetzungslinien B_6 ($\vec{b} = [010]$) beobachtet. Sie sind nicht streng geradlinig. Ihre mittlere Richtung ist $\theta = 38^\circ$. Die Abweichung von der theoretischen Richtung $\theta = 76^\circ$ ist groß. Der Bildkontrast dieser Versetzungen ist entlang ihrer Linie nicht konstant. Er verschwindet teilweise im Reflex (002) . Dieses weist auf eine variable Dekoration dieser Versetzungslinie hin. Eine solche Dekoration kann bereits während des Kristallwachstums auftreten und die Richtungen der Versetzungslinien beeinflussen (siehe Abschn. V.2).

Eine besondere Aufmerksamkeit verdienen die mit D gekennzeichneten Versetzungslinien (Abb. 13). Ihr Burgersvektor ist $\vec{b} = [011]$. Dies ist, nach $[100]$, die kürzeste Gittertranslation in $(0\bar{1}1)$, welche eine Ebene perfekter Spaltbarkeit ist. Die meisten Versetzungen des Bündels T sind von diesem Typ. Im Sektor $(0\bar{1}1)$ haben sie häufig einen zick-zack-ähnlichen Verlauf (siehe D_1 und D_4). Dabei ist ein Linienelement der Zick-Zack-Linie stets parallel zu $[001]$,

während das andere seine Richtung zwischen $\theta = 0^\circ$ und 75° variiert. Die mittlere Richtung stimmt annähernd mit der Wachstumsrichtung überein (Abb. 15 d). Für diese Orientierung haben die Versetzungslinien überwiegenden Stufencharakter. Lange Linienelemente parallel $[001]$ treten ebenfalls häufig auf. Die Gruppe D_2 in 13 b ist ein Beispiel hierfür. Sie liegt jeweils etwa zur Hälfte in den Sektoren $(0\bar{1}1)$ und (001) . Eine Richtungsänderung beim Durchgang durch die Grenze zwischen diesen Sektoren wird nicht beobachtet. Dagegen tritt in einigen Fällen dicht an der $(0\bar{1}1)$ -Oberfläche eine Umlenkung zur Wachstumsnormalen hin auf.

Im Sektor (001) verlaufen die Versetzungslinien D_2 (Abb. 13) exakt parallel zu $[001]$ ($\theta = 0^\circ$). Die berechnete Richtung ist $\theta = 33^\circ$. Hier liegt eine deutliche Bevorzugung der Gitterrichtung $[001]$ vor (siehe Diskussion, Abschn. V.1).

Die Versetzungslinien D_3 (Abb. 13) im Sektor (011) haben überwiegenden Schraubencharakter. Sie sind nicht streng geradlinig, mit Richtungen im Intervall $\theta = 36$ bis 55° (gestrichelte Linien in Abb. 15 d). Der mittlere Winkel ist $\theta = 43^\circ$. Er weicht erheblich von der berechneten Richtung ($\theta = 65^\circ$) ab (siehe Abschn. V.1).

4. Thioharnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [12,45]

Die Kristalle gehören der Punktgruppe mmm an. Sie besitzen eine extreme Anisotropie der elastischen Scherwiderstände (siehe Anhang B 4). Ihre Hauptwachstumsflächen sind $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{101\}$.

In den Kristallen des Thioharnstoffs konnten die Burgersvektoren $[100]$, $[010]$, $[001]$ und $\langle 101 \rangle$ identifiziert werden [12]. Die in den verschiedenen Wachstumssektoren beobachteten Richtungen der Versetzungslinien sind in Abb. 20 und Tabelle 4 eingetragen. Ihre Streuung beträgt, von einigen reinen oder fast reinen Stufenversetzungen abgesehen (siehe weiter unten), weniger als 3° . Die Übereinstimmung mit den

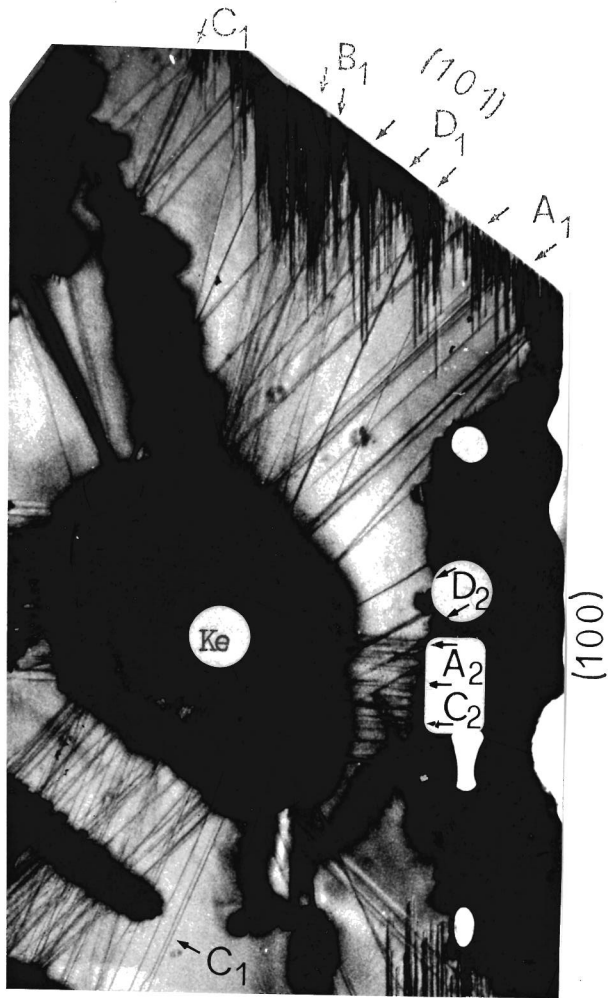


Abb. 16: (010)-Platte, ungefähr 1 mm dick, horizontale Dimension 10 mm. Reflex (101), $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Ke = Keimkristall.

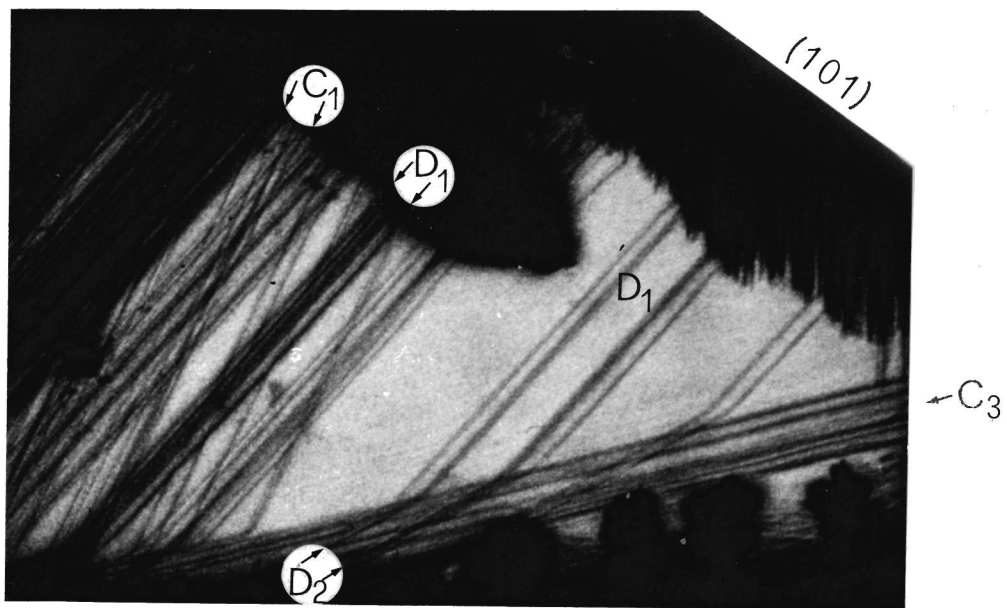


Abb. 17: (010)-Platte, 1,3 mm dick, Ausschnitt 4,8 x 7 mm, Reflex (101).

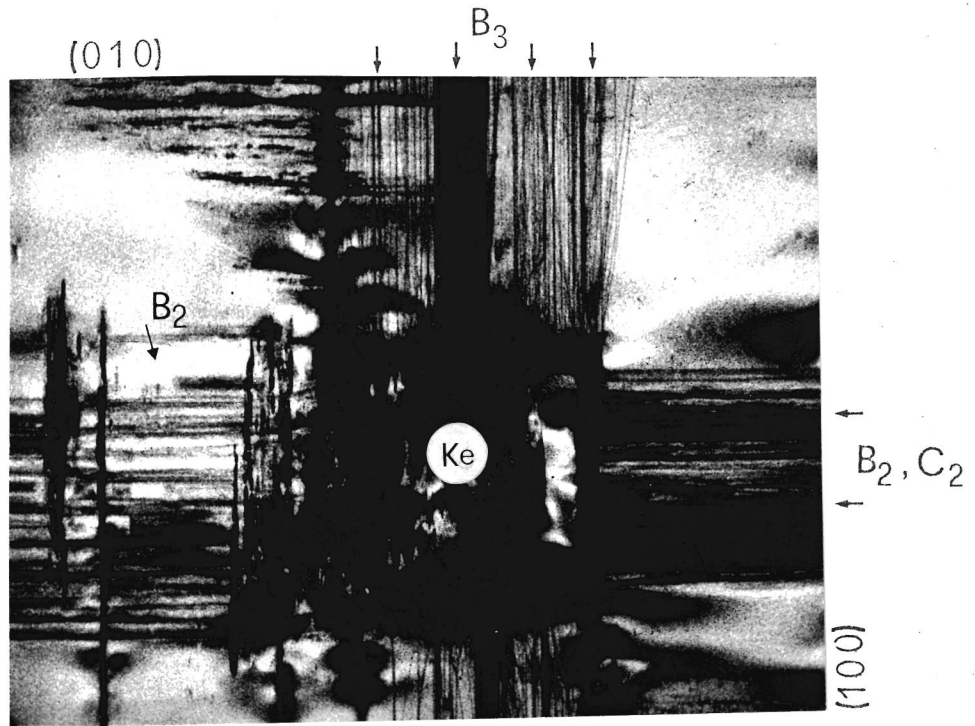


Abb. 18: (001)-Platte, 1,2 mm dick, Ausschnitt 8 x 11 mm, Reflex (020).

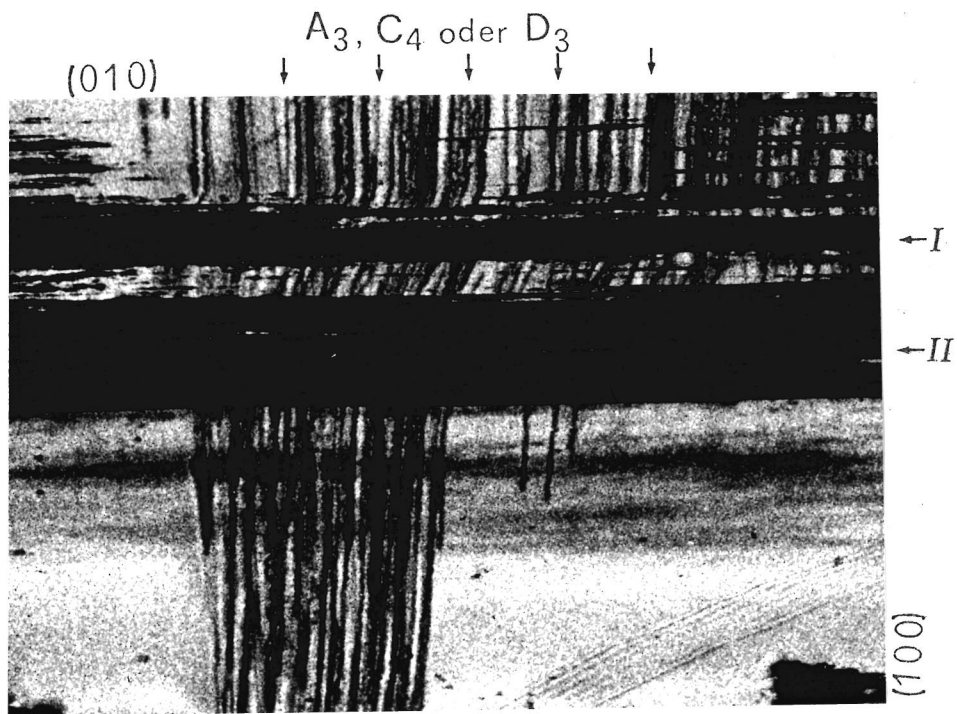


Abb. 19: (001)-Platte, 1 mm dick, Ausschnitt 4 x 5,4 mm, Reflex (200).

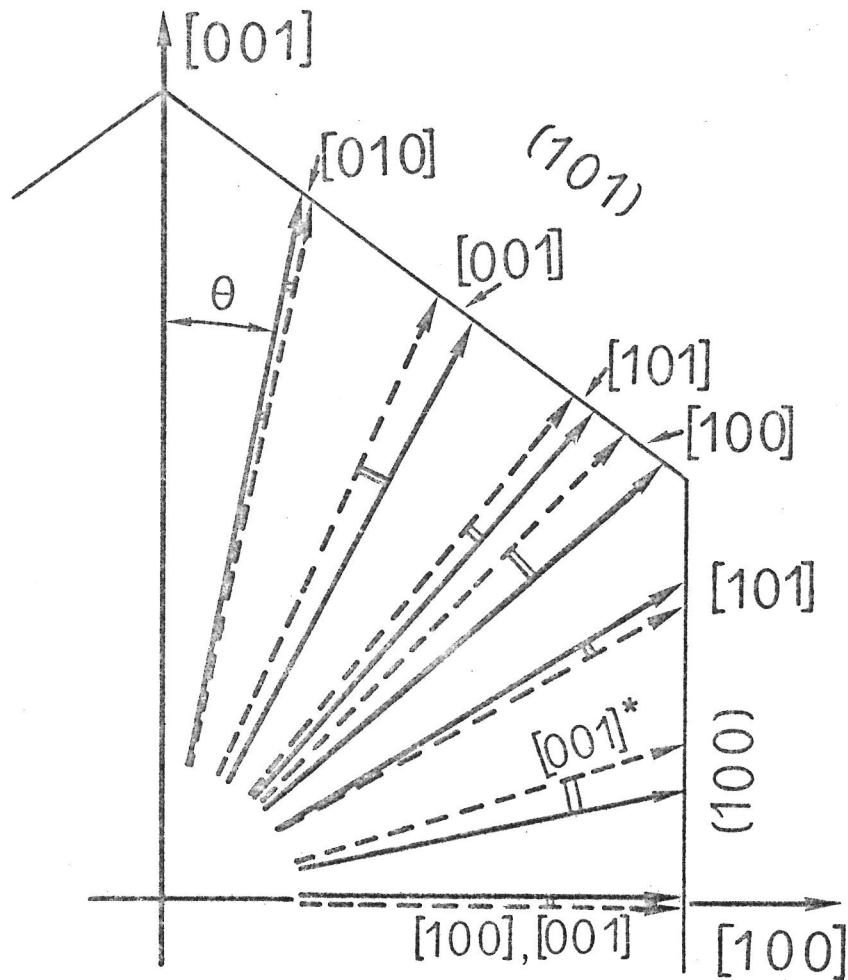


Abb. 20: Berechnete (—→) und beobachtete (-----→) Richtungen in den Wachstumssektoren (101) und (100). Bezüglich der mit* gekennzeichneten Richtung siehe Text.

Tabelle 4: Berechnete und beobachtete Richtungen (bzw. beobachtete Richtungsintervalle) der Versetzungslinien. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung \vec{l}_0 und der Richtung $[uvw]$ in der Ebene (hkl) . Mittlere Richtungen in Klammern. Bezüglich der mit * gekennzeichneten Versetzungen siehe Text.

Sektor	\vec{b}	$[uvw]$	(hkl)	berechn. θ	beob. θ	Kenn- zeichng.
{101}	[100]	[001]	(010)	49	44	A ₁
	[010]			11	12	B ₁
	[001]			28	24	C ₁
	[101]			41	39	D ₁
{100}	[100]	[001]	(010)	90	90	A ₂
	[101]			58	60	D ₂
	[010]			90	90	-
	[001]			{ 90 ±79 (90)}	{ 90 74}	C ₂ * C ₃
{010}	[010]	[010]	(001)	0	0	B ₃
	[100]	[010]	(001)	± 7 (0)	-30 bis +30 (0) maximal	A ₃ , C ₄ * od. D ₃ (Abb. 19)
	[101]	[010]	(001)	± 7 (0)		
	[001]	[010]	(001)	± 8 (0)		
		[010]	(100)	±12 (0)		

beobachteten Richtungen ist gut. Die Abweichungen betragen nicht mehr als 5° .

Einige der in den Sektoren (100) und (010) beobachteten, in Tabelle 4 mit * markierten Versetzungslinien bedürfen einer genaueren Besprechung:

Im Sektor (100) wurde, neben den Versetzungen A_2 , D_2 und C_2 (Tabelle 4) in einem Fall ein Bündel von Versetzungslinien mit $\theta = 74^\circ$ beobachtet (C_3 in Abb. 17). Ihr Burgersvektor konnte nicht nach dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium ermittelt werden. Einige der Versetzungslinien erfahren beim Eindringen in einen {101}-Sektor eine Richtungsänderung in die Vorzugsrichtung der Versetzungslinien mit $\vec{b} = [001]$ ($\theta = 24^\circ$, C_1 in Abb. 16 und 17). Demnach muß man annehmen, daß $\vec{b} = [001]$ der richtige Burgersvektor ist. Dies steht auch im Einklang mit der Rechnung, nach der das Minimum von K_w für dieses \vec{b} bei $\theta = \pm 79^\circ$ (einer Neigung von $\pm 11^\circ$ gegen die Wachstumsrichtung [100] entsprechend) liegt.^{+) Allerdings ist die Streuung der Richtungen von C_3 geringer, als aufgrund des flachen Minimums von K_w für diese Versetzungen zu erwarten ist.}

Im Sektor (010) treten, neben den Schraubenversetzungen B_3 , Versetzungen mit reinem oder überwiegendem Stufencharakter und $\vec{b} = [100]$, $[001]$ oder $\langle 101 \rangle$ (A_3 , C_4 , D_3 in Abb. 19) sowie einer mittleren Richtung parallel zur Wachstumsrichtung [010] auf. Eine Unterscheidung zwischen den drei genannten Burgersvektoren anhand der röntgentopographischen Kontraste war nicht immer möglich. Die Streuung der Richtungen ist

^{+) Für Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ nimmt K_w bei einer Auslenkung von \vec{l} aus der Wachstumsrichtung $\vec{n} = [100]$ geringfügig (um weniger als 0,5 %) auf ein Minimum bei $\pm 11^\circ$ gegen [100] (d. h. $\theta = \pm 79^\circ$ bzw. $\theta = 79^\circ$ und 101°) ab. Somit besitzt K_w in der Umgebung von $\vec{n} = [100]$ einen flachen, plateauähnlichen Verlauf. Die beobachteten Richtungen ($\theta = 74^\circ$ und 90°) liegen innerhalb dieses breiten Minimums. Eine ähnliche Richtungsabhängigkeit von K_w wird auch für die Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$, $[001]$ und $\langle 101 \rangle$ im Sektor (010) berechnet.}

teilweise ziemlich groß: Abweichungen bis zu 30° (in jeder Richtung) wurden häufig beobachtet. Überdies zeigen die Versetzungslinien oft eine feine, zick-zack-ähnliche Strukturierung, die wegen der begrenzten Auflösung der röntgentopographischen Abbildung nur angedeutet erkennbar ist (Abb. 19).

Zur Erklärung der beobachteten Geometrie dieser Stufenversetzungen sind folgende Gesichtspunkte zu diskutieren:

1. Die K_W -Kurven der genannten Versetzungen besitzen für den (010)-Sektor einen sehr flachen, plateauhaften Verlauf. Die Richtungen mit minimalem K_W weichen bis zu $\pm 12^\circ$ von der Wachstumsrichtung ab. Somit existiert um [010] ein kegelförmiger Bereich, in dem keine Richtung durch ein ausgeprägtes Minimum von K_W ausgezeichnet ist. Die beobachtete Streuung der Richtungen ist also auch energetisch zu verstehen.
2. Die (010)-Sektoren der untersuchten Kristalle des Thioharnstoffs sind durch den Einbau von Fremdsubstanzen stark gestört [12]. Visuell erkennbare, durch kleine Einschlüsse bedingte Trübungen und Wachstumsschichtungen mit starkem röntgentopographischen Kontrast wurden häufig beobachtet (z. B. I und II in Abb. 19). Die beschriebenen Stufenversetzungen sind teilweise und in unterschiedlichem Maße mit Fremdteilchen dekoriert. Insbesondere traten deutliche Richtungsänderungen der Versetzungslinien beim Durchdringen von Wachstumsschichten mit starkem Kontrast auf (siehe Abb. 19). Offensichtlich werden die Richtungen der eingewachsenen Versetzungen durch diese ebenfalls beim Wachstum entstandenen Störungen beeinflusst. Diese Beobachtung wird in Abschn. V.2 genauer diskutiert.

5. Lithiumformiat-Monohydrat (LFMH), $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]

Die rhombischen Kristalle (Punktgruppe $\text{mm}2$) sind auf den Flächen $\{010\}$, $\{110\}$, $\{021\}$, $\{101\}$ und $\{111\}$ gewachsen. [6]

Auf den in Abb. 21 - 23 wiedergegebenen und zahlreichen anderen Topogrammen konnten mit Hilfe des $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums die Burgersvektoren $[100]$, $[010]$, $[001]$ und $[110]$ mit Sicherheit identifiziert werden. Einige Versetzungslinien, deren Bildkontraste auf $\vec{b} = \langle 011 \rangle$ und $\langle 012 \rangle$ schließen lassen, wurden ebenfalls beobachtet. Dagegen konnten Versetzungen mit einem Burgersvektor $\vec{b} = \langle 101 \rangle$ nicht identifiziert werden, obwohl dieser mit $|\vec{b}| = 8 \cdot 10 \text{ \AA}$ nach $[001]$ und $[100]$ die kürzeste Gittertranslation ist und daher mit großer Wahrscheinlichkeit auftreten müßte. Ein großer Teil der beobachteten Versetzungen ließ sich mit dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium nicht charakterisieren. Vermutlich befinden sich unter diesen solche mit $\vec{b} = \langle 101 \rangle$.

Die im LFMH beobachteten Richtungen der Versetzungslinien sind zu einem großen Teil nicht scharf definiert. Sie weisen oft eine beträchtliche Streuung auf (z. B. die Linien C_3 in Abb. 23) oder weichen vom geradlinigen Verlauf ab, so daß nur ein Richtungsintervall oder eine mittlere Richtung angegeben werden kann (Tabelle 5). Viele der Versetzungen besitzen eine Geometrie, die nicht während des Kristallwachstums entstanden sein kann: die Linien sind stark gekrümmt und verlaufen teilweise senkrecht zur Wachstumsrichtung (Abb. 22) oder sogar ihr entgegen. Diese Anordnung ist auf eine Bewegung der Versetzungslinien nach dem Kristallwachstum zurückzuführen.

Trotz dieser nachträglichen Veränderungen im Verlauf der eingewachsenen Versetzungen waren die Vorzugsrichtungen in einigen Fällen deutlich zu erkennen, so z. B. bei den Versetzungslinien A_1 , A_2 mit $\vec{b} = [100]$ in Abb. 21. Diese besitzen im Wachstumssektor $(0\bar{1}0)$ reinen Stufencharakter. Sie werden beim Eindringen in den $(1\bar{1}0)$ -Sektor um etwa 75° in eine Orientierung mit überwiegendem Schraubencharakter umgelenkt.

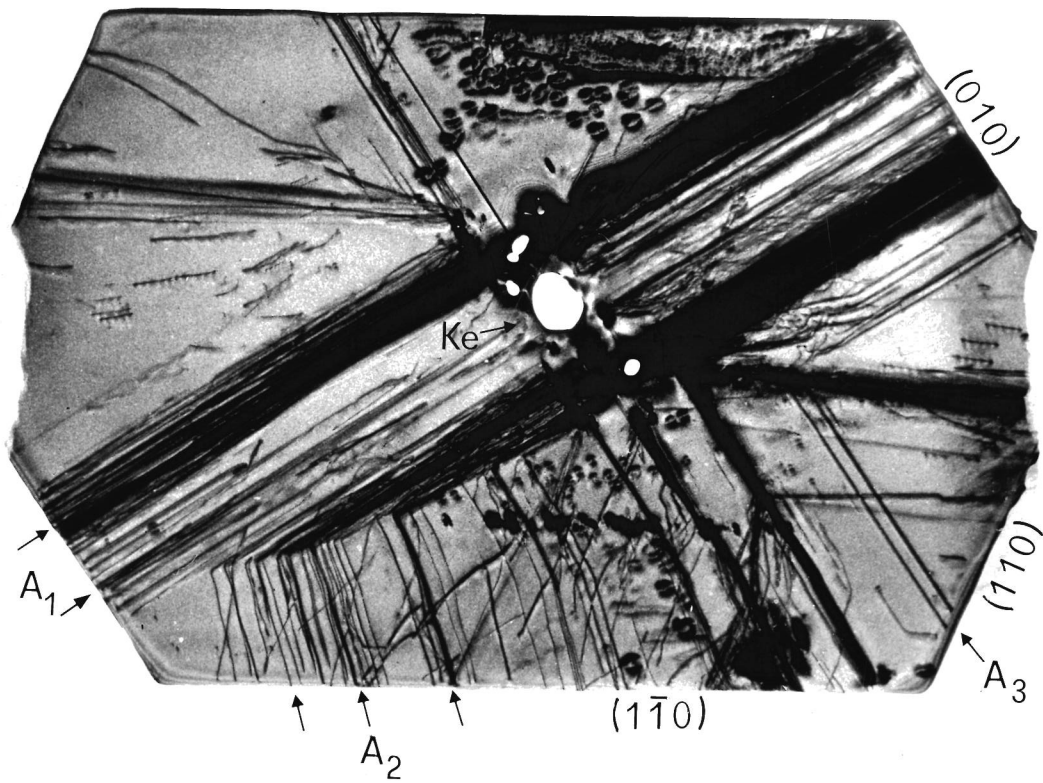


Abb. 21: (001)-Platte, ungefähr 1 mm dick, horizontale Dimension 17 mm. Reflex $(1\bar{1}0)$. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.
Ke = Keimkristall.

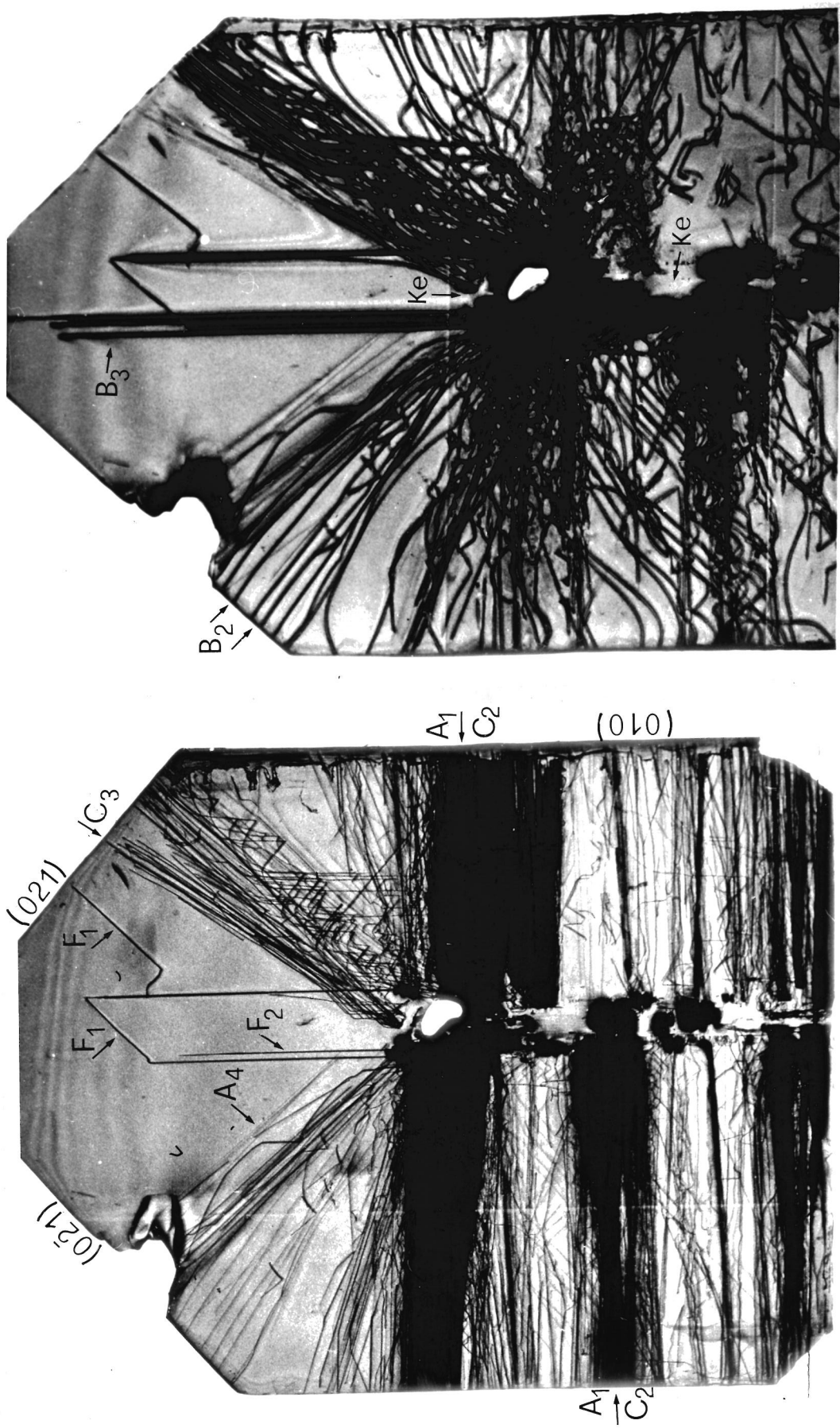


Abb. 22: (100)-Platte, ungefähr 0,8 mm dick, horizontale Dimension 16 mm, Achse [001] vertikal.
(a): Reflex (002), (b): Reflex (040). Ke = Keimkristall.

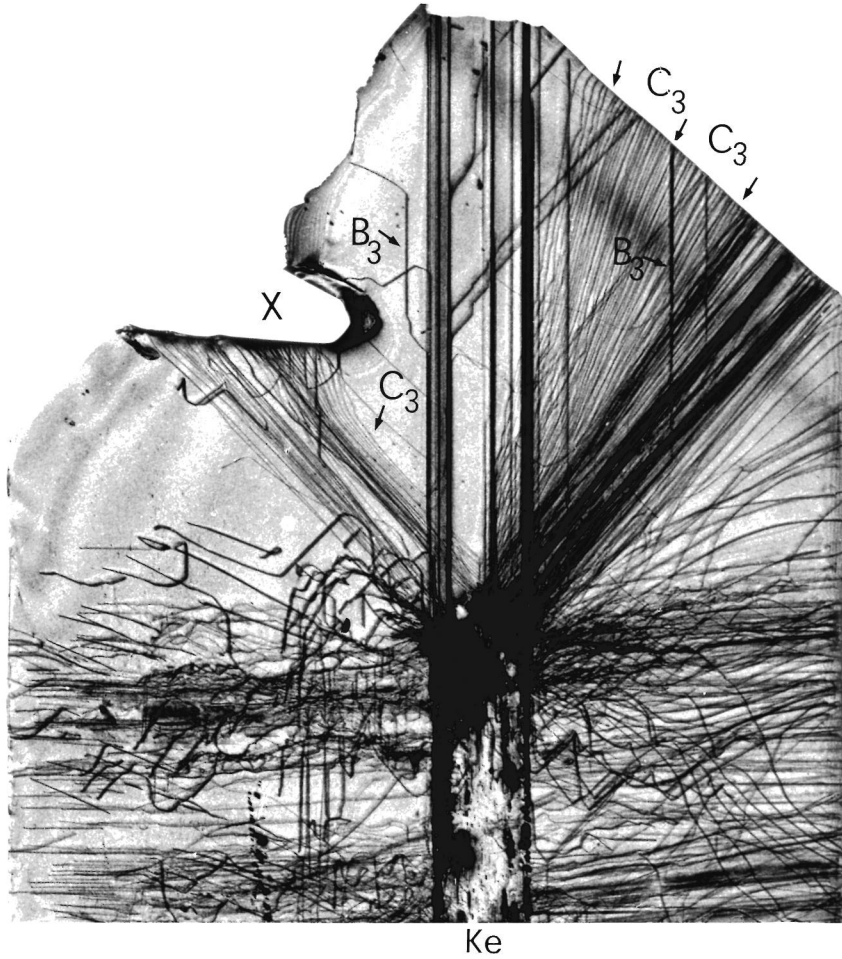


Abb. 23: Zum Präparat der Abb. 22 benachbarte Platte, $\sim 0,7$ mm dick. Reflex $(0\bar{2}1)$. Bei X war ein LFMH-Kriställchen anderer Orientierung eingewachsen. Es hatte sich beim Schneiden der Platte gelöst.

Tabelle 5: Berechnete und beobachtete Richtungen (bzw. beobachtete Richtungsintervalle) der Versetzungslinien. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung und der Richtung [uvw] in der Ebene (hkl). Besonders häufig vorkommende Richtungen sind in Klammern angegeben.

Sektor	\vec{b}	[uvw]	(hkl)	berechn. θ	beob. θ	Kenn- zeichng.	
{010}	[100]	}	(100)	90	90	A ₁	
	[010]			90	90		
	[001]			90	90	C ₂	
	[101]			[001]	90		---
	[011]			}	62		66 *
	[012]				55	59 *	
	[110]			[100]	(001)	84	---
{110}	[100]	}	(001)	12	0-20 (15)	A ₂	
	[010]			62	50-76 *	C ₁	
	[001]			[100]	50		52-62 (56)
	[110]			49	---		
	[1 $\bar{1}$ 0]			53	45-51		
{021}	[100]	}	(100)	41	36-42	A ₄	
	[010]			53	48-52	B ₂	
	[001]			30	15-40 (34)	C ₃	
	[011]			[001]	47		45-50 *
	[0 $\bar{1}$ 1]			59	---	F ₁	
	[012]			42	40-44		
	[0 $\bar{1}$ 2]			29			

* Die Burgersvektoren dieser Versetzungen konnten nicht nach dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium ermittelt werden. Sie wurden aufgrund der beobachteten Richtungen angenommen.

Bei einem großen Teil der Versetzungen konnte der Burgersvektor nicht mit Hilfe des $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums ermittelt werden. Hier wurde, sofern die Versetzungslinien eine deutliche nicht-kristallographische Vorzugsrichtung zeigten, eine Identifizierung anhand dieser Richtungen versucht (siehe Abschn. V.4). Allerdings liegen bisher nur wenige Erfahrungen zu dieser Methode vor, so daß die so ermittelten Burgersvektoren nicht als endgültig gesichert zu betrachten sind.

Die beobachteten und berechneten Richtungen der Versetzungslinien stimmen befriedigend überein (Tabelle 5). Es werden jedoch auch Richtungen beobachtet, die, abweichend von den berechneten, mit niedrig indizierten Gittergeraden oder Symmetrieachsen zusammenfallen. Diese Begünstigung von Gitterrichtungen wurde bereits im AHO (Abschn. IV.3) gefunden. Sie ist dem Einfluß der Kristallstruktur zuzuschreiben (siehe Abschn. V.1). Im LFMH sind folgende Gittergeraden bevorzugt:

[100] für Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ (A_3 in Abb. 21) und
 $\vec{b} = \langle 110 \rangle$.

[001] für Versetzungen mit $\vec{b} = [010]$ (B_3 in Abb. 22 b) und
 $\vec{b} = \langle 012 \rangle$ (F_2 in Abb. 22 a).

6. Benzophenon (C_6H_5)₂CO

Die Kristalle des Benzophenons (Kristallklasse 222; Wachstumsflächen {110}, {011}, {021}, {101}, {111}, {001}) besitzen eine nur geringe mechanische Festigkeit. Bereits geringe mechanische Einwirkungen führen zu plastischen Verformungen oder zur Zerstörung. Wegen der hohen thermischen Ausdehnung entstehen schon bei kleinen inhomogenen Temperaturänderungen (z. B. beim Präparieren durch die Wärme der Hand) Spannungen, die plastische Vorgänge oder sogar ein Zerspringen des Kristalls hervorrufen.

Dieses mechanische Verhalten des Benzophenons spiegelt sich in seinen Versetzungsstrukturen wider. Die Röntgentopogramme Abb. 24 - 27 zeigen trotz sorgfältiger Präparation der Plat-

ten in großen Bereichen der Kristalle ein dichtes Gewirr durch plastische Prozesse erzeugter Versetzungslinien. Diese Defekte sind besonders dicht in der Umgebung von Inhomogenitäten wie z. B. von Einschlüssen mit Fremdmaterial (Platindraht, Mutterlösung). Die eingewachsenen Versetzungen sind durch die mechanischen Spannungen größtenteils ebenfalls verändert.

In einigen Fällen konnten jedoch Versetzungslinien in einer für das Wachstum aus der Lösung typischen Anordnung beobachtet werden. Es sind vor allem die Versetzungslinien A (mit $\vec{b} = [001]$) in Abb. 24 und 25, die in den Wachstumssektoren (011) und (111) verlaufen und von denen man annehmen kann, daß sie sich nach dem Wachstum nur wenig verändert haben. Die Grenzen zwischen den einzelnen Wachstumssektoren waren weder durch röntgentopographische Kontraste, noch anhand der zum Teil durch das Abätzen stark gerundeten Kristallkanten genau lokalisierbar. So konnte oft nicht genau festgestellt werden, in welchem Wachstumssektor die Versetzungslinien A verlaufen. Ihre Neigung gegen die Achse [001] beträgt $\theta = 10 - 22^\circ$ (Abb. 24, 25). Dieses stimmt ungefähr mit den für die Wachstumsflächen {011} und {111} berechneten Richtungen (Tabelle 6) überein.

Bemerkenswert sind ferner die dunklen bandartigen Kontraste B in Abb. 26. Sie erstrecken sich vom Keimkristall aus ungefähr in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit einem Winkel von etwa 10° gegen die Wachstumsnormalen und haben somit einen Verlauf, wie man ihn von den eingewachsenen Versetzungen in den (100)-Sektoren erwarten könnte. Ihre Richtung ($\varphi \approx 40^\circ$) stimmt mit derjenigen für Versetzungen mit $\vec{b} = [010]$ ($\varphi = 35^\circ$) und $\vec{b} = [001]$ ($\varphi = 47^\circ$) berechneten ungefähr überein. Allerdings lassen sich in den Bändern B oder an ihrem Rand keine einzelnen Versetzungslinien erkennen, so daß nicht sicher ist, ob es sich bei diesen Defekten tatsächlich um Versetzungen handelt. Eine Kontrastvariation gemäß dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium wird nicht beobachtet.

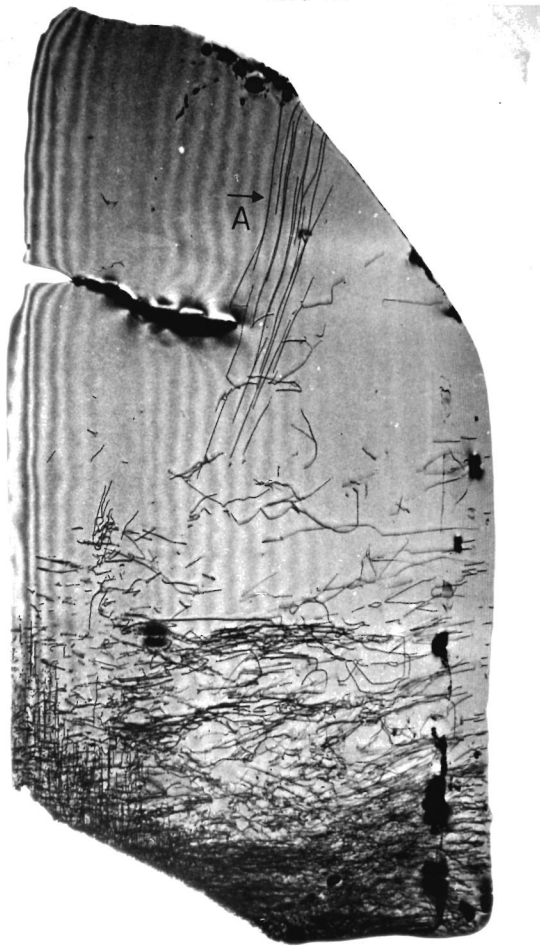


Abb. 24: (100)-Platte, horizontale Dimension 11 mm; Achse [001] vertikal. Reflex (002). Die Dicke der Platte nimmt von links nach rechts von 0 auf etwa 1,2 mm keilförmig zu. Dadurch entstehen die dynamischen Pendellösungsstreifen. ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

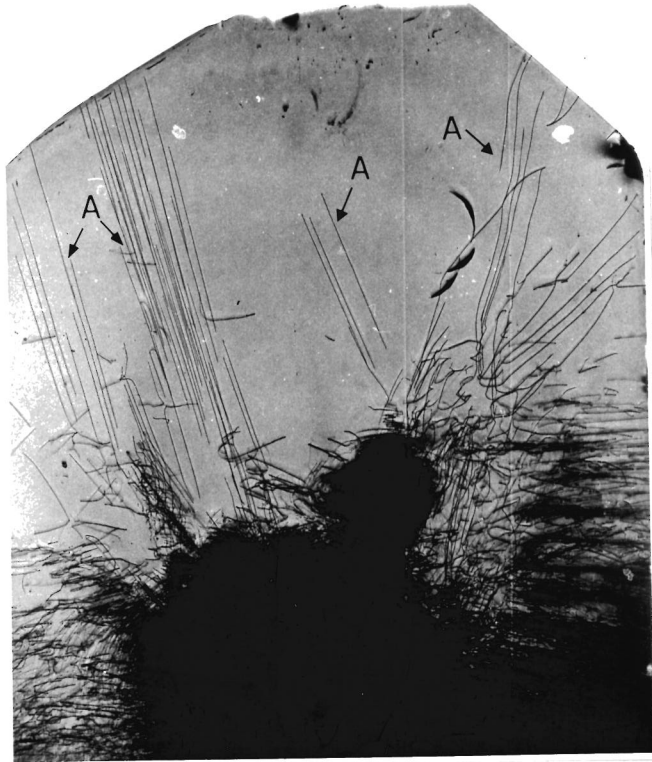


Abb. 25: 1,5 mm dicke Platte, senkrecht zu einer Ebene (110) geschnitten, horizontale Dimension 20 mm. [001] vertikal. Reflex (002).

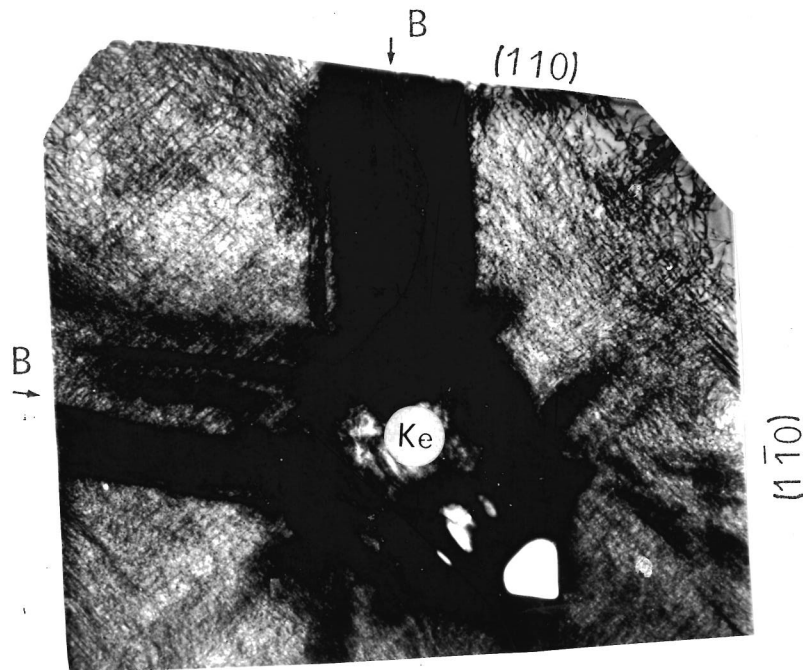


Abb. 26.: (001)-Platte, durch den Keimkristall Ke geschnitten, 1,3 mm dick, horizontale Dimension ≈ 18 mm. Reflex (110).



Abb. 27: Ausschnitt 3,6 x 5,5 mm aus einer Platte senkrecht zu einer (110)-Ebene, Dicke 1,2 mm. Reflex (110).

Die Platte enthält den Platindraht S, an dem der Keimkristall in der Mutterlösung aufgehängt war. Infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Draht und Kristall wurden beim Abkühlen nach Beendigung der Züchtung mechanische Spannungen erzeugt, die zur Entstehung der längs S erkennbaren Versetzungslinien geführt haben.

Tabelle 6: Berechnete und beobachtete Richtungen \vec{l}_0 im Benzophenon. \vec{l}_0 liegt in der Ebene durch [001], die mit der Achse [010] einen Winkel φ (in Grad) bildet. θ (in Grad) ist der Winkel zwischen \vec{l}_0 und [001].

Sektor	\vec{b}	berechnet φ	berechnet θ	beobachtet θ
{110}	[100]	65	90	
	[010]	35	90	
	[001]	47	90	
{011}	[100]	0	46	10-22°
	[010]	0	57	
	[001]	0	15	
{021}	[100]	0	62	
	[010]	0	72	
	[001]	0	27	
{101}	[100]	90	73	
	[010]	90	48	
	[001]	90	12	
{111}	[100]	64	74	10-22°
	[010]	35	65	
	[001]	39	20	
[001]	[100] [010] [001]	\vec{l}_0 parallel [001]		

7. Dilithiumfumarat-Tetrahydrat $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Im Rahmen dieser Arbeit über die Gesetzmäßigkeiten in der Geometrie eingewachsener Versetzungslinien wurden auch röntgentopographische Untersuchungen der Defekte in einigen lösungsgzüchteten Kristallen durchgeführt, deren elastische Konstanten noch nicht bestimmt worden sind. Es handelt sich um das Dilithiumfumarat-Tetrahydrat und das im folgenden Abschnitt IV.8 beschriebene Kaliumlithiumsulfat (KLiSO_4). Für diese Substanzen ist wegen der fehlenden elastischen Daten eine Berechnung der Richtungen und damit ein Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie nicht möglich. Dennoch sollen hier einige experimentelle Befunde, welche auch in diesen Verbindungen die den lösungsgewachsenen Kristallen gemeinsamen Gesetzmäßigkeiten im Verlauf der Versetzungen erkennen lassen, wiedergegeben werden.

Die Abb. 28 - 30 zeigen Beispiele der im Dilithiumfumarat-Tetrahydrat (Kristallklasse mmm) beobachteten Versetzungsstrukturen. Der bandförmige Kontrast $W-W'$ in Abb. 28 wird durch die Grenze zwischen einem $\{111\}$ - und dem (100) -Wachstumssektor hervorgerufen. Die typische Richtungsänderung der eingewachsenen Versetzungslinien beim Durchdringen dieser Grenze ist auch hier zu beobachten. Die Burgersvektoren der meisten Versetzungen ließen sich nicht nach dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium ermitteln. Dieses ist durch eine Dekoration der Versetzungen bedingt, die auf die folgende Weise entstanden ist:

Das Dilithiumfumarat-Tetrahydrat ist bei Zimmertemperatur und trockener Atmosphäre instabil gegenüber einer Umwandlung in das wasserfreie Salz. Diese Dehydratation erfolgt bevorzugt an den Defekten an der Oberfläche oder im Innern des Kristalls, wobei sich ein polykristallines Material in der Umgebung der Defekte, z. B. entlang der Versetzungslinien bildet. Diese Dekoration verändert das Deformationsfeld der Versetzungslinien, so daß ein anomaler röntgentopographischer Kontrast entsteht.

Die Ausscheidungen entlang der Versetzungslinien sind bei Dunkelfeldbeleuchtung des Kristalls mit bloßem Auge erkennbar.

W



(100)

W'

Abb. 28: (010)-Platte, 1,5 mm dick, Ausschnitt 6 x 9 mm.
Reflex (002).

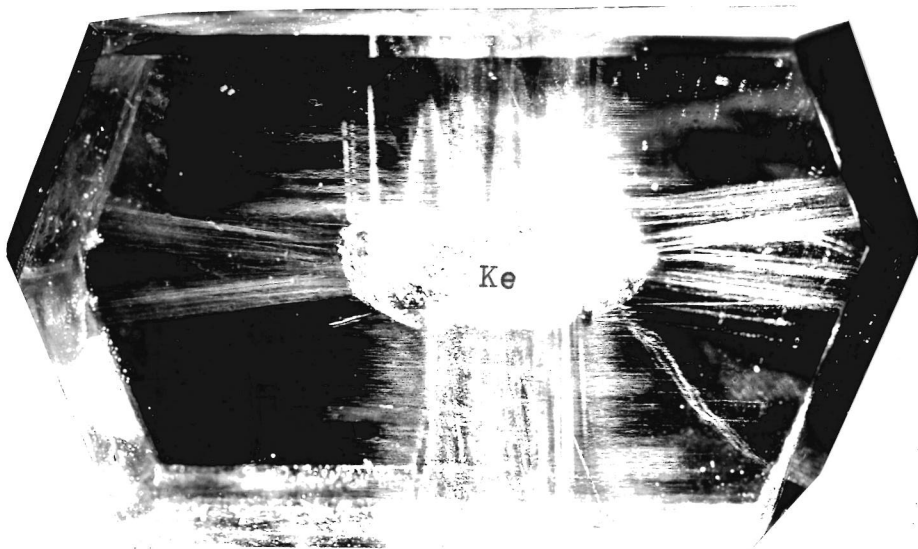


Abb. 29: Optische Photographie eines Kristalls (Dimension un-
gefähr 45 x 26 x 22 mm) in Dunkelfeldbeleuchtung.

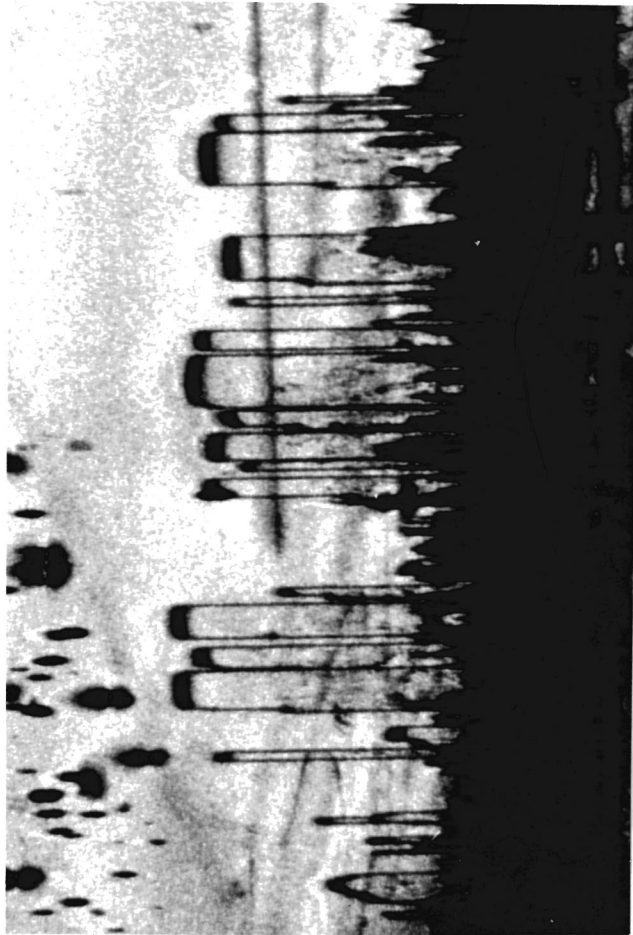


Abb. 30: (100)-Platte, 1 mm dick, Ausschnitt 3,5 x 5 mm.
Reflex (200).

Abb. 29 zeigt die optische Photographie eines so beleuchteten Kristalls. Der Keimkristall und die von den zahlreichen Einschlüssen an seiner Oberfläche ausstrahlenden Versetzungslinien mit den bevorzugten, für die verschiedenen Wachstumssektoren typischen Richtungen sind deutlich sichtbar.

Die von den vertikalen Versetzungslinien in der Abb. 29 nach links und rechts ausgehenden "bartähnlichen" horizontalen Streifen sind Versetzungshalbschleifen. Sie sind durch mechanische Spannungen entstanden, die durch die Ausscheidungen hervorgerufen werden. Abb. 30 zeigt die röntgentopographische Aufnahme einer Gruppe derartiger Versetzungshalbschleifen.

8. Kaliumlithiumsulfat KLiSO_4

Die in den Topogrammen Abb. 31, 32 gezeigten Platten enthalten Bereiche, die auf den Flächen $\{100\}$, $\{001\}$ und $\{101\}$ gewachsen sind. Die Versetzungslinien haben Burgersvektoren $\vec{b} = [001]$ und besonders häufig $\vec{b} = \langle 100 \rangle$. Ihre Richtungen sind in den Basissektoren $\{001\}$ parallel, in den Prismensektoren $\{100\}$ senkrecht zur 6-zähligen Achse. Dieser Verlauf ist für die betreffenden Burgersvektoren aufgrund der Symmetrie des Kristalls (Punktgruppe 6) auch theoretisch zu erwarten.

Einige der in den Prismensektoren liegenden Versetzungslinien dringen in einen $\{101\}$ -Sektor ein und nehmen hier eine neue Vorzugsrichtung an. Dies ist auf dem Topogramm Abb. 31 (diese Platte enthält einen nur schmalen, auf (110) gewachsenen Bereich) besonders deutlich zu erkennen. In den Sektoren $\{101\}$ werden insgesamt drei scharf definierte Richtungen der Versetzungslinien beobachtet: (θ (in Grad) = Winkel gegen $[001]$)

θ	\vec{b}	
85	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \end{Bmatrix}$	A
68	$[110]$	B
44	$[001]$	C

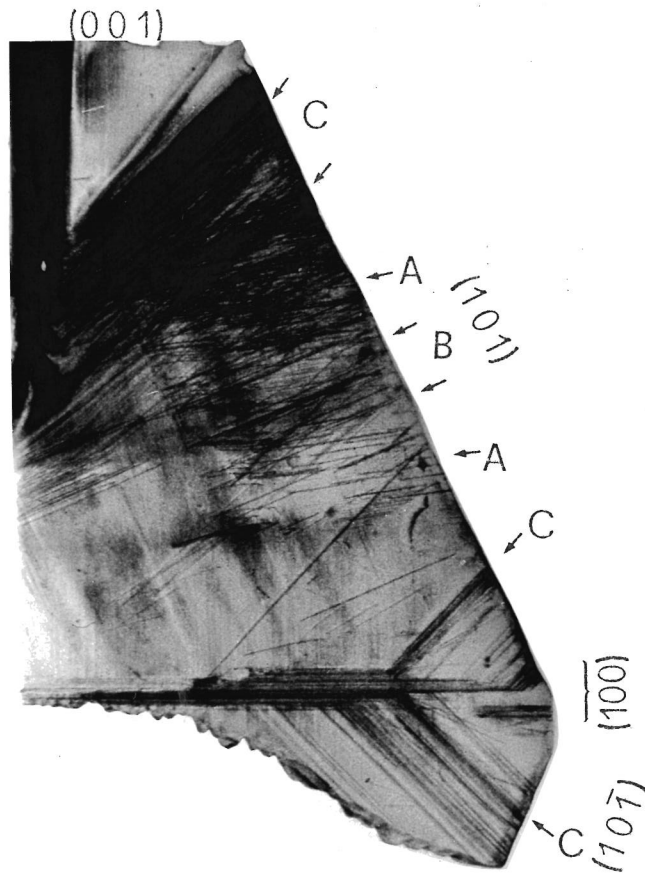


Abb. 31: $(1\bar{2}0)$ -Platte, 1 mm dick, vertikale Dimension 10 mm, Reflex (110) . Achse $[001]$ vertikal. $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$.

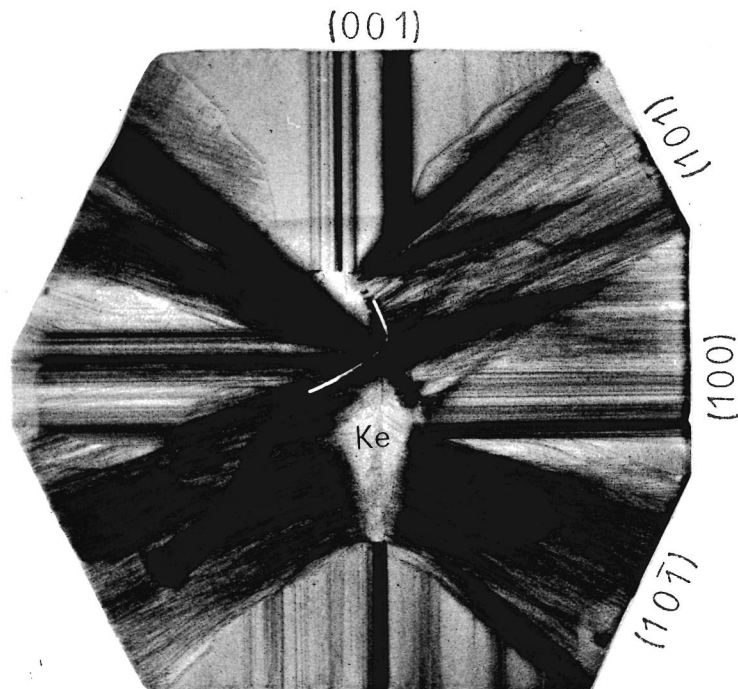
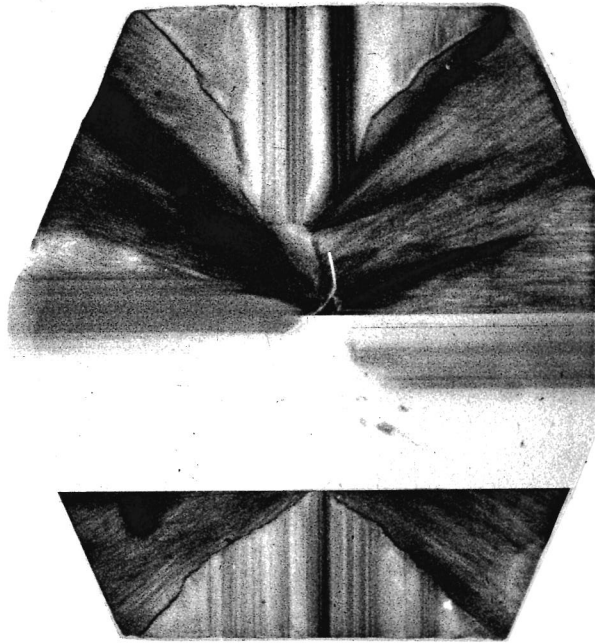
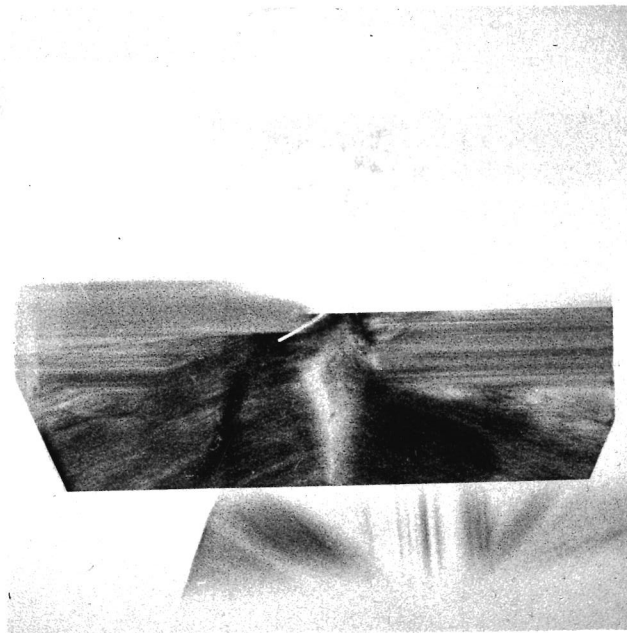


Abb. 32: $(1\bar{2}0)$ -Platte, 1,5 mm dick, vertikale Dimension 12 mm.
a) Reflex (110) .



32 b) Reflex (120)



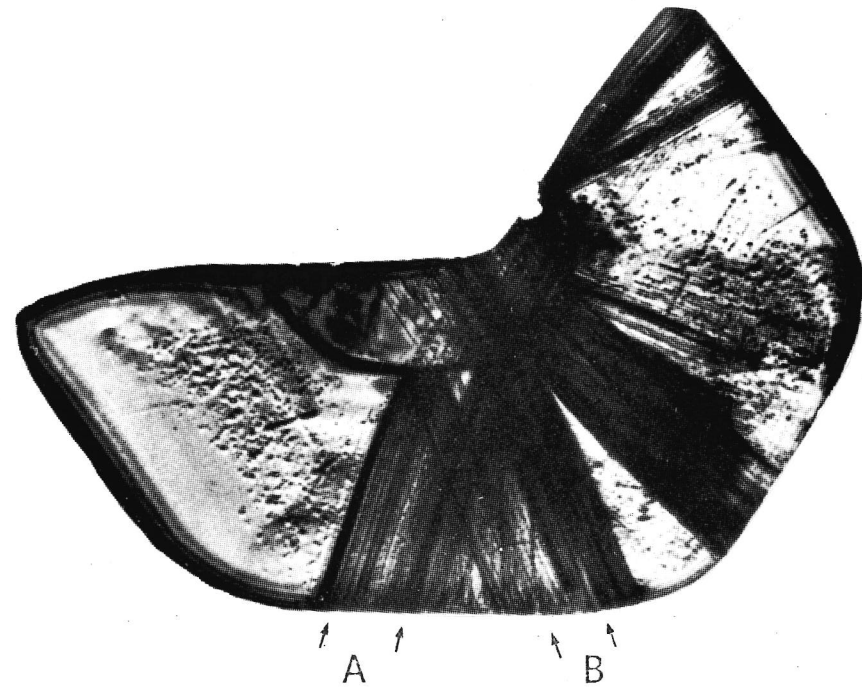
32 c) Reflex (210)

Die Kristalle des Kaliumlithiumsulfats zeigen häufig eine Verzwillingung, bei der die Domänen des als Einling azentrischen Kristalls durch eine Spiegelung an einer zur 6-zähligen Achse parallelen Spiegelebene oder durch Drehung um eine zweizählige Achse senkrecht $[001]$ auseinander hervorgehen 50,52. Die verschiedenen Zwillingsindividuen lassen sich topographisch darstellen, wenn man z. B. die Netzebene (120) und (210) zur Abbildung benutzt. Die Strukturaktoren dieser Reflexe sind in den einzelnen Domänen voneinander sehr verschieden ($F_{(120)} = 1,64$, $F_{(210)} = 18,16$ [50]), so daß jeweils nur die Domänen einer Orientierung mit hoher Intensität reflektieren. Die Abbildungen 32 b und 32 c zeigen derartige Zwillingsdomänen.

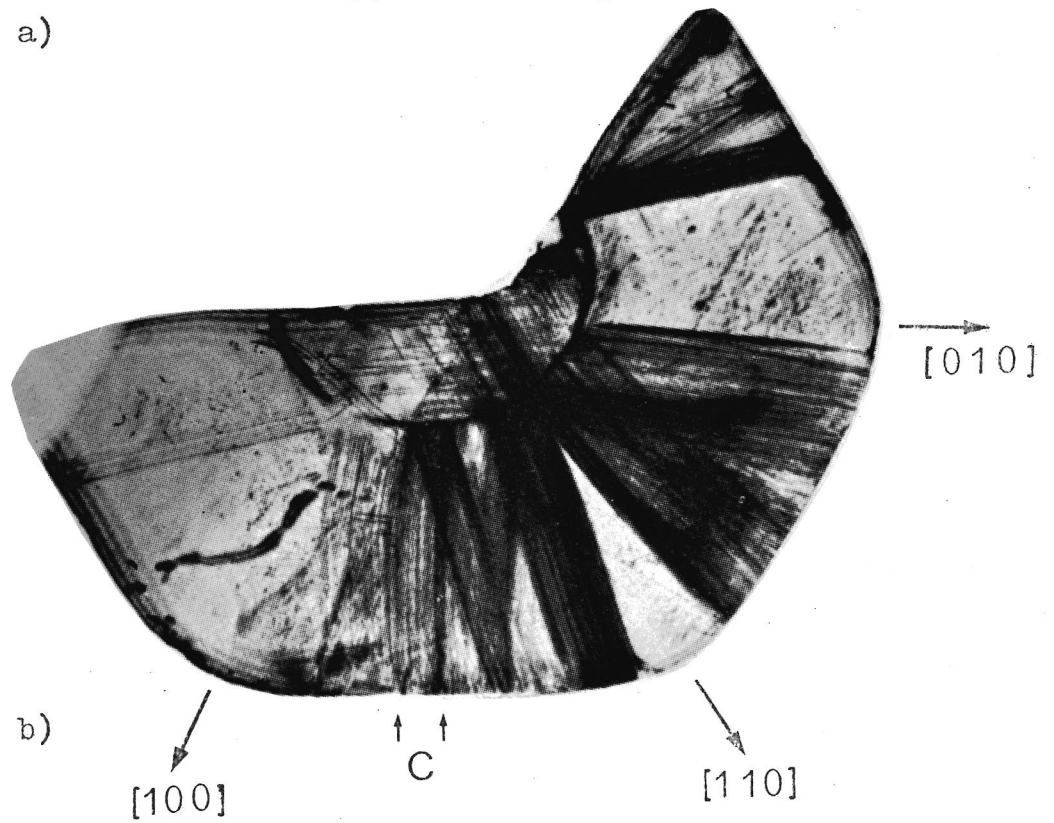
Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Richtungen der Versetzungslinien ist hier die folgende Beobachtung bemerkenswert. Die eingewachsenen Versetzungslinien durchdringen die Zwillingsdomänengrenzen ohne eine im Bereich der röntgentopographischen Auflösung erkennbare Beeinflussung der Richtungen. Dieses ist nach der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Theorie verständlich: Bei der vorliegenden Verzwillingung bleiben beim Übergang in eine andere Domäne alle die Energie pro Wachstumslänge bestimmenden Größen, nämlich die Richtung des Burgersvektors, die Wachstumsrichtung sowie die elastischen Konstanten und damit auch die durch das Minimum der Energie ausgezeichneten Vorzugsrichtungen erhalten.

9. Zinkoxid ZnO

Die meisten Publikationen anderer Autoren über die Versetzungsstrukturen lösungsgezüchteter Kristalle enthalten keine genauen Angaben über die Richtungen eingewachsener Versetzungslinien, so daß ein Vergleich zwischen den beobachteten und den von uns berechneten Richtungen in diesen Fällen nicht möglich ist. Eine Ausnahme ist die von Croxall et al. [56]



a)



b)

Abb. 33: (0001)-Platte, a) Reflex $(10\bar{1}0)$; b) Reflex $(01\bar{1}0)$.
(nach Croxall et al. [56])

veröffentlichte Arbeit über die Kristalldefekte des Zinkoxids (Kristallklasse 6 mm)⁺, in der die Richtungen der in den Prismensektoren des hexagonalen Kristalls verlaufenden Versetzungslinien durch Winkelangaben mitgeteilt werden. Die entsprechenden theoretischen Richtungen werden hier den beobachteten gegenübergestellt.

Tabelle 7: Beobachtete (nach Croxall et al. [56]) und berechnete Richtungen \vec{l}_0 im Prismensektor (1100). \vec{l}_0 liegt parallel zur Ebene (0001) und bildet mit der Richtung [100] den Winkel φ .

\vec{b}	beobachtet φ	berechnet φ	
[100]	10°	13,5°	A
[110]	50°	46,5°	B
[010]	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ \text{(parallel } \vec{n} \text{)} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \\ \end{array} \right\}$	C
[001]			

Die in Abb. 33 mit C gekennzeichneten Versetzungslinien sind von Croxall nicht charakterisiert worden. Es handelt sich wahrscheinlich um reine Stufenversetzungen mit $\vec{b} = [010]$ und/oder $[001]$. Dieses wird auch durch die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Richtungen bestätigt. Für Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ und $[110]$ beträgt die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung 3,5°. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Richtungen \vec{l}_0 mit denen unter Züchtungsbedingungen (365°C, ~1,5 kbar) gültigen elastischen Daten hätten berechnet werden müssen. Da diese nicht bekannt sind,

⁺) Die Kristalle wurden hydrothermal bei 365°C in einer Nährlösung mit 6 m KOH und 1 m LiOH bei einem Autoklaven-Füllungsgrad von 83 % gezüchtet. Mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der Prismenflächen: 0,35 mm/Tag.

wurden die unter Normalbedingungen gemessenen elastischen Konstanten (Anhang B 9) verwendet.

Vergleicht man die Abb. 33 (ZnO) und 5 a (Benzil), so fällt die große Ähnlichkeit in der Anordnung der Versetzungslinien in beiden Kristallen auf. Beide Kristalle besitzen dasselbe hexagonale Gitter (d. h. dieselben Burgersvektoren) und dieselben Wachstumsrichtungen der Prismenflächen. Diese Übereinstimmung läßt erkennen, daß die Geometrie der eingewachsenen Versetzungen in erster Linie durch die Richtungen der Burgersvektoren und der Wachstumsnormalen bestimmt ist und erst an zweiter Stelle von den speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kristalls abhängen.

10. Untersuchungen anderer Autoren

Die Theorie, daß die Vorzugsrichtungen eingewachsener Versetzungslinien durch die Tendenz zur Minimalisierung der Energie pro Wachstumslänge bestimmt ist, wurde vom Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie (Prof. Authier) in Paris aufgegriffen. Sie wurde von Epelboin et al. [3] unter Verwendung des vom Verfasser zur Verfügung gestellten Programmes DISLOC an den folgenden synthetischen und natürlichen Kristallen überprüft und im wesentlichen bestätigt:

Schwefel, Kaliumdihydrogenphosphat (KDP), Topas, synthetischem Kalkspat (hydrothermal), Fluorit, Magnesit und Dolomit.

V. Diskussion

Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels haben die in Abschnitt II.2 und II.3 vorgeschlagene Begründung der Vorzugsrichtungen eingewachsener Versetzungen quantitativ bestätigt. Es werden allerdings auch Versetzungslinien mit einem Verlauf beobachtet, der von der theoretisch abgeleiteten Richtung erheblich abweicht. In den meisten dieser Fälle läßt sich jedoch der Einfluß von Faktoren erkennen, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnten. Es handelt sich vor allem um die Kristallstruktur und um den Einfluß der Wachstumsbedingungen. Diese Faktoren sollen in den folgenden Abschnitten V.1 und V.2 näher erläutert werden.

1. Der Einfluß der Kristallstruktur

Bei der Ermittlung der theoretischen Vorzugsrichtungen ist nur die Energie E_a des weitläufigen Deformations- und Spannungsfeldes in der weiteren Umgebung der Versetzungslinie, bzw. der Energiefaktor K , berücksichtigt worden. K wurde unter der Annahme eines elastischen Kontinuums nach der Theorie von Eshelby et al. [25] berechnet. Die Kontinuumsvorstellung ist für die deformierten Kristallbereiche, in denen die lineare Elastizitätstheorie gültig ist, eine sehr gute Näherung. Der Beitrag E_a zur gesamten Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie bzw. zu ihrer Richtungsabhängigkeit ist somit durch unsere Rechnungen (bis auf die unbedeutende Unsicherheit in den Abschneideradien) hinreichend genau erfaßt worden. Der Einfluß der Kristallstruktur ist in diesem Bereich über die elastischen Konstanten in integraler Weise berücksichtigt.

Die gitterartige Mikrostruktur des Kristalls macht sich in erster Linie in der Kern-Energie E_k (Abschn. II.3) bemerkbar. Diese enthält vor allem die Beiträge der nicht-linearen elastischen Deformationen und der aufgebrochenen, nicht abge-

sättigten Bindungen, deren Zahl von der Richtung der Versetzungslinien sowie von der Anordnung der Atome oder Moleküle im Kern der Versetzung abhängt. Die im Kern der Versetzung enthaltene Energie ist weder gegenüber einer Parallelverschiebung noch gegenüber einer Richtungsänderung im Kristall invariant. Dieser Sachverhalt wird durch ein ortsabhängiges Potential (die sogenannten "Peierls-Energie") beschrieben, das im wesentlichen aus einer Überlagerung von parallel den niedrig indizierten Gitterrichtungen verlaufenden "Energietälern" und "Energierücken" (den sogenannten "Peierls valleys" und "Peierls ridges", [16-18]) besteht. Es wird angenommen, daß die "Tiefe" dieser "Energierinnen" vom Burgersvektor und von der betrachteten Gitterrichtung abhängt. Im allgemeinen ist sie entlang den Symmetrieachsen und den dichtest gepackten Gitterrichtungen am größten.

In manchen Kristallen nehmen die durch plastische Verformung bewegten Versetzungen bevorzugt niedrig indizierte Orientierungen an. Die bekanntesten Beispiele sind die Versetzungen mit $\vec{b} \neq \langle 110 \rangle$ in Kristallen mit Diamantstruktur (z. B. Silizium und Germanium), in denen die Gitterrichtungen $\langle 110 \rangle$ begünstigt sind (Dash [53], Authier und Lang [54], Meyer [55]). Hier wird angenommen, daß diese Richtungen ausgeprägte "Peierls-Täler" besitzen. Auch in einigen der hier untersuchten Kristalle des Thioharnstoffs (Abb. 16, 17), Benzophenons (Abb. 27) und Dilithiumfumarat-Tetrahydrats (Abb. 30) wurden bei plastisch erzeugten Versetzungen bevorzugte Richtungen parallel zu Symmetrieachsen beobachtet.

Das Vorhandensein von Richtungen mit tiefen "Energierinnen" hat zur Folge, daß eine streng gerade, jedoch zu diesen Richtungen schräg verlaufende Versetzungslinie energetisch instabil ist. Die Linie hat die Tendenz, in diesen "Energietälern" zu liegen und die "Energieberge" möglichst steil zu schneiden. Somit ist ein zick-zack-ähnlicher Verlauf mit Linienelementen parallel zu den Energietälern energetisch begünstigt. Diese "Stufen" in der Linie (sogenannte "kinks" oder "jogs", [16-18]), deren Zahl pro Längeneinheit von der Neigung der (im Mittel ge-

radlinigen) Versetzungslinie gegen die bevorzugte Gitterrichtung oder Gitterebene bestimmt ist, tragen zur Energie der Versetzungslinie und ihrer Richtungsabhängigkeit bei.

Die soeben erwähnte, durch den diskreten Aufbau der Kristalle bedingte submikroskopische Struktur in den Versetzungslinien und deren energetisch begünstigte Lagen (parallel zu den "Energie-Rinnen") können in gewissen Fällen die Richtungen der eingewachsenen Versetzungen im Rahmen der in Abschn. II.2 dargelegten Theorie wesentlich beeinflussen. Eine Berechnung der Richtungen mit der erforderlichen Genauigkeit unter Berücksichtigung derartiger Struktureffekte scheitert an der Unkenntnis der Molekülanordnung im Kern der Versetzung und der zwischen den Bausteinen wirksamen Kräfte sowie an der Kompliziertheit des zu betrachtenden Systems. Wir sind hier somit auf einige allgemeine, qualitative Betrachtungen angewiesen.

Es ist offensichtlich, daß alle in der Rechnung nicht berücksichtigten Energieanteile zu einer umso größeren Abweichung zwischen theoretischen und beobachteten Richtungen führen, je flacher das Minimum der Richtungsabhängigkeit von K_w ist. Dieses soll am Beispiel der Versetzungen mit $\vec{b} = [0\bar{1}1]$ im Sektor (011) des KDP (siehe Abschn. IV.2) näher untersucht werden. Die berechnete ($\theta = 41^\circ$) und die beobachtete Richtung ($\theta = 14 - 24^\circ$ bzw. 8° , Tabelle 4) unterscheiden sich um $17 - 33^\circ$. Die berechnete Richtungsabhängigkeit von K_w zeigt ein sehr flaches Minimum (Abb. 9, Kurve 4). Variiert man die Richtung der Versetzungslinien von $\theta = 41^\circ$ nach $\theta = 14^\circ$, so nimmt K_w um nur 3 % des Minimalwertes K_w^{\min} zu. Eine gleichzeitig auftretende Abnahme der Kern-Energie von etwas mehr als 3 % von K_w^{\min} würde somit bereits zu der beobachteten Richtung führen. Änderungen der Kernenergie in dieser Größenordnung sind bei der komplizierten Struktur des KDP durchaus denkbar. Möglicherweise sind auch die systematischen Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Richtungen im Sektor (011) des KDP von 3° (Tabelle 2) auf kleine richtungsabhängige Energiebeiträge des Versetzungskernes zurückzuführen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein wesentlicher Ein-

fluß der Kristallstruktur immer dann als gegeben angesehen, wenn die Versetzungslinien abweichend von den berechneten Orientierungen mit großer Schärfe Richtungen parallel zu niedrig indizierten Geraden oder Ebenen angenommen haben. Dieses war in folgenden Beispielen der Fall:

- (a) Bei den Versetzungen mit reinem oder überwiegendem Stufencharakter im Sektor $(01\bar{1}0)$ des Benzils. Diese Versetzungslinien sind mit großer Schärfe parallel zur Basisenebene (001) , obwohl die berechneten Kurven $K_w(\vec{l})$ ein sehr flaches Minimum aufweisen, das für $\vec{b} = [100]$ (senkrecht zur Wachstumsnormalen) sogar um 10° außerhalb (001) liegt.
- (b) Bei den reinen Stufenversetzungen in den Sektoren (100) , (010) und (001) des AHO. Hier stimmen die beobachteten Richtungen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ zwar mit den berechneten überein, sie werden jedoch ohne meßbare Streuung angenommen (siehe z. B. die Versetzungen A_7 in Abb. 11a), obgleich die theoretischen Kurven $K_w(\vec{l})$ zum Teil ein sehr flaches Minimum haben.
- (c) Bei den Versetzungen mit $\vec{b} = [011]$ in den Sektoren $(0\bar{1}1)$ und (001) sowie mit $\vec{b} = [010]$ im Sektor (210) des AHO (Abschn. IV.3).
- (d) Bei den Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ und $\langle 110 \rangle$ in den Sektoren $\{110\}$ sowie mit $\vec{b} = [010]$ in den Sektoren $\{021\}$ des LFMH (Abschn. IV.5).

Wir gehen in der folgenden Diskussion von der Vorstellung aus, daß die Begünstigung niedrig indizierter Gitterrichtungen für eingewachsene Versetzungen durch das Vorhandensein von "Potentialrinnen" bedingt ist. Verläuft die Richtung \vec{l}_f der "Rinne" schräg zur Richtung \vec{l}_0 minimaler Energie pro Wachstumslänge $W \sim K_w = K/\cos \alpha$, so lassen sich in Abhängigkeit von der Tiefe der "Rinne" und vom Verlauf der Funktion $K_w(\vec{l})$ grundsätzlich drei Fälle unterscheiden:

1. Der Einfluß der "Energierinne" auf die Richtung der Versetzungslinie ist vorherrschend. Die Linie folgt der begünstigten Gitterrichtung \vec{l}_f .

2. Die Tendenz zur Minimalisierung der Größe $K_w = K/\cos \alpha$ überwiegt. Die Versetzungslinie wird eine Richtung in der Nähe des Minimums \vec{l}_0 von K_w annehmen.
3. Die beiden unter 1. und 2. genannten Einflüsse sind etwa in gleicher Stärke wirksam. In diesem Fall ist eine Orientierung zwischen \vec{l}_0 und der begünstigten Gitterrichtung \vec{l}_f zu erwarten. Insbesondere können hier, bei gleich großem Einfluß der beiden Tendenzen, zick-zack-artige Verläufe auftreten, mit Linienelementen parallel zu \vec{l}_f bzw. einer gegen \vec{l}_0 tendierenden Orientierung. Die Länge der Linienelemente kann makroskopische Dimensionen annehmen, so daß die Zick-zack-Struktur röntgentopographisch trotz der geringen Auflösung dieser Abbildungsmethode erkennbar ist.

Die drei genannten Fälle scheinen bei den Versetzungen mit $\vec{b} = [011]$ im AHO, für die $\vec{l}_f \stackrel{=}{=} [001]$ eine begünstigte Gitterrichtung ist, in den Sektoren $(0\bar{1}1)$, (001) und (011) aufzutreten. Für eine versuchsweise Abschätzung der konkurrierenden Einflüsse von \vec{l}_f und \vec{l}_0 sei der Unterschied $\Delta K_w = K_w(\vec{l}_f) - K_w(\vec{l}_0)$ ($K(\vec{l}_0) = \text{Minimum}$) betrachtet (siehe Tabelle 8 und Abb. 34):

Tabelle 8: Einige Werte des Energiefaktors K_w pro Wachstumslänge für berechnete Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 und für begünstigte Gitterrichtungen \vec{l}_f in verschiedenen Wachstumssektoren des AHO (Einheit: $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$).

\vec{b}	\vec{l}_f	Sektor	$K_w(\vec{l}_f)$	$K_w(\vec{l}_0)$	ΔK_w
[011]	[001]	(0 $\bar{1}$ 1)	1.623	1.220	0.403
		(001)	1.426	1.293	0.123
		(011)	1.623	0.863	0.760
[010]	[100]	(210)	1.073	0.893	0.180
		(100)	0.977	0.977	0.0
		(101)	1.872	1.304	0.568

Im Sektor (0 $\bar{1}$ 1) nimmt K_w verhältnismäßig langsam zu, wenn die Richtung der Versetzungslinien von \vec{l}_0 ($\theta = -75^\circ$) nach [001] ($\theta = 0^\circ$) variiert (Abb. 34). Wir erwarten somit eine gewisse Streuung der Richtungen innerhalb dieses Intervalls. Dieses wird tatsächlich in den Linienelementen der zick-zack-ähnlichen Versetzungslinien mit einer mittleren Richtung parallel zur Wachstumsrichtung \vec{n} beobachtet (Linien D_1, D_4 in Abb. 13). Lange Linienelemente parallel zu \vec{l}_f treten ebenfalls auf. Der Unterschied ΔK_w (Tabelle 8) beträgt in diesem Sektor 0.403 (Dimension hier und im folgenden: 10^{11} dyn·cm $^{-2}$). Hier scheinen die Tendenzen zur Ausrichtung parallel zu $\vec{l}_f = [001]$ und zur Minimalisierung von K_w ungefähr gleich stark zu sein und die Richtung der Versetzungslinien in gleichem Maße zu beeinflussen (Fall 3). Auf diese Weise läßt sich die Zick-zack-Konfiguration dieser Versetzungslinien im Sektor (0 $\bar{1}$ 1) verstehen.

Obgleich für den Sektor (001) eine Vorzugsrichtung \vec{l}_0 mit $\theta = 33^\circ$ berechnet wurde, verlaufen die Versetzungslinien exakt parallel zu [001] ($\theta = 0^\circ$). Hier ist $\Delta K_w = 0.123$ wesentlich kleiner als im Sektor (0 $\bar{1}$ 1), und der Einfluß der angenommenen Potentialrinne parallel $\vec{l}_f = [001]$ ist vorherrschend (Fall 1). Dagegen ist im Sektor (011) $\Delta K_w = 0,76$ verhältnismäßig groß. Hier scheint eine Richtung der Versetzungslinien mit einer Tendenz gegen \vec{l}_0 energetisch günstiger zu sein als die Richtung [001]. Dies wird auch beobachtet (D_3 in Abb. 13). Linienelemente parallel [001] treten, zumindest im Bereich des röntgentopographischen Auflösungsvermögens, nicht auf (Fall 2). Der etwas wellige und leicht gekrümmte Verlauf dieser Versetzungslinien zeigt, daß in diesem Sektor (wie auch im (0 $\bar{1}$ 1)-Sektor) eine scharf definierte Vorzugsrichtung nicht existiert. Möglicherweise besitzen diese Versetzungen unterhalb der Grenze der röntgentopographischen Auflösung (≈ 5 Mikron) auch eine Zick-zack-Strukturierung, die für die erhebliche Abweichung von $10 - 30^\circ$ zwischen beobachteter und berechneter Richtung verantwortlich sein kann.

Offensichtlich ist für Versetzungen mit $\vec{b} = [011]$ der Unterschied $\Delta K_w \approx 0,4$ (für den die makroskopische Zick-zack-Struktur beobachtet wird) ein Grenzwert, der die Bereiche mit über-

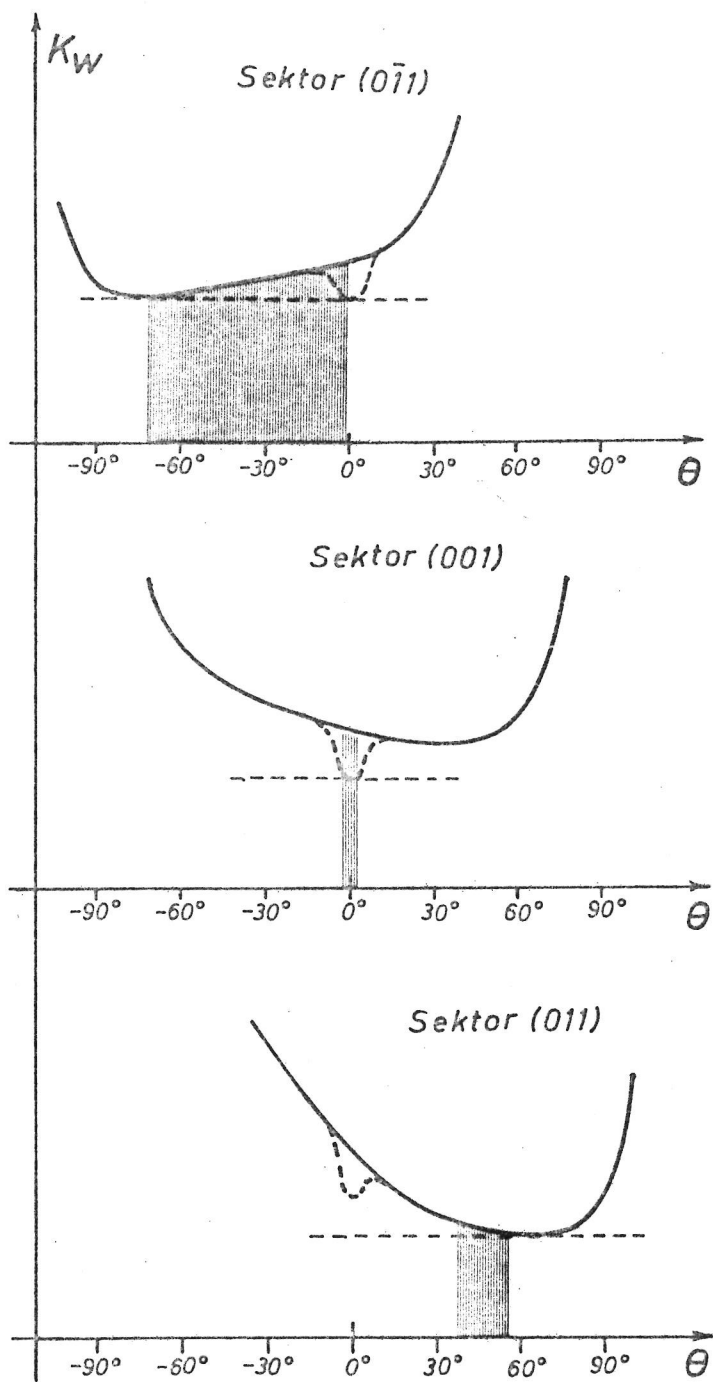


Abb. 34: Richtungsabhängigkeit von K_w für Versetzungen mit $\vec{b} = [011]$ in den Wachstumssektoren $(0\bar{1}1)$, (001) und (011) des AHO (kartesische Koordinaten). Die beobachteten Richtungen der Versetzungslinien liegen in den schraffierten Winkelintervallen.

wiegendem Einfluß der Gitterrichtung [001] bzw. der Tendenz zur Minimalisierung von K_w trennt. In Abb. 34 sind neben den Kurven $K_w(\vec{l})$ für die drei Wachstumssektoren (0 $\bar{1}$ 1), (001) und (011) auch die entsprechenden Kurven gestrichelt eingezeichnet, wie sie unter Berücksichtigung einer "Potentialrinne" parallel [001] aussehen könnten. Die Tiefe der Rinne entspricht dem Grenzwert $\Delta K_w = 0,4$. Diese Kurven erklären die in den drei Wachstumssektoren beobachtete Geometrie der Versetzungslinien qualitativ in zufriedenstellender Weise.

Für Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ (B_5 in Abb. 11b) ist [100] eine begünstigte Gitterrichtung. Im Sektor {111} ist die Tendenz zur Minimalisierung von K_w stärker, während im {210}-Sektor der Einfluß der Richtung [010] überwiegt. Hier hat $\Delta K_w = 0.18$ einen relativ niedrigen Wert. Die Versetzungen verlaufen daher entlang [100]. Im Sektor (100) begünstigen beide Einflüsse eine Orientierung parallel [100]. Somit tritt auch keine Richtungsänderung beim Durchgang durch die Grenze zwischen den {210}- und {100}-Sektoren auf. In den Sektoren {101} werden keine Richtungen parallel [100] beobachtet. Hier hat ΔK_w allerdings auch einen verhältnismäßig großen Wert 0.568.

2. Der Einfluß der Wachstumsbedingungen

In der dieser Untersuchung zugrunde liegenden Theorie werden die bevorzugten Richtungen eingewachsener Versetzungen durch die Tendenz zur Minimalisierung der Freien Energie (oder näherungsweise der Inneren Energie) einer auskristallisierten, die Versetzung enthaltenden Schicht begründet. Änderungen in den Wachstumsbedingungen können daher - im Rahmen dieser Betrachtungsweise - den Verlauf der Versetzungslinien beeinflussen, wenn zugleich die Innere Energie der Schicht verändert wird. Setzt man voraus, daß bei einer Änderung der Wachstumsbedingungen die Kristallstruktur erhalten bleibt, so kann eine Änderung der Energie vor allem durch den Einbau von Fremdatomen oder Fremdmolekülen hervorgerufen werden. Dabei sind hinsicht-

lich einer Änderung der Versetzungsenergie zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die eingelagerten Fremdteilchen sind im Kristallgitter verteilt, das sich dadurch gegenüber dem reinen Kristall in einem mechanischen Spannungszustand mit veränderter elastischer Energie befindet. Die Energie einer in dieses Medium eingebetteten Versetzungslinie ist ebenfalls verändert.
2. Die Fremdteilchen befinden sich überwiegend in der näheren Umgebung oder im Kern der Versetzungslinie (sogenannte "Dekoration" der Versetzungslinien). Dadurch wird mit dem Deformations- und Spannungsfeld der Versetzungen auch deren Energie verändert. Diese Dekoration der Versetzungslinien, die vom Burgersvektor abhängt, kann bereits während des Kristallwachstums auftreten und so die Richtungen der eingewachsenen Versetzungen beeinflussen. Sie ist röntgentopographisch an einem anomalen Kontrast der Versetzungslinien erkennbar.

Fremdatome und Fremdmoleküle (z. B. Lösungsmittelmoleküle) sind in den lösungsgezüchteten Kristallen in gewissen Konzentrationen stets vorhanden. Die Rate ihres Einbaus in das Kristallgitter hängt, außer von ihrer Konzentration in der Mutterlösung, auch von Wachstumsparametern wie Temperatur und Übersättigung ab. Fremdstoffe werden z. B. besonders leicht in die Kristalle des KDP eingelagert. Die meist grünliche Verfärbung dieser Kristalle sowie die Neigung ihrer Prismenflächen $\{010\}$ gegen die vierzählige Achse wird durch sie verursacht [38,39].

Die durch Änderungen in den Wachstumsbedingungen erzeugten Schwankungen in der Konzentration von Fremdatomen erzeugen im Kristall mechanische Deformationen und Spannungen. Diese sind auf den Röntgentopogrammen häufig als parallel zu den Wachstumsflächen verlaufende Streifen veränderter Röntgenintensität (sog. "Wachstumsschichtungen" oder "Wachstumsbänder") erkennbar. Die mit I und II gekennzeichneten Kontraste in Abb. 19 (Thioharnstoff) und Abb. 35 (KDP, nach Lutsau et al.

[4]) sind derartige Wachstumsschichten. Die Beeinflussung der Richtungen ist in beiden Fällen, besonders in Abb. 35, deutlich sichtbar: die Versetzungslinien erfahren eine leichte Richtungsänderung, wenn sie in solche Schichten veränderter Fremdstoffkonzentration eindringen.

Eine ähnliche Richtungsänderung wird im KDP beobachtet, wenn sich die Versetzungslinien innerhalb eines Wachstumssektors aus dem Inneren des Keimkristalls in den gewachsenen Kristall hinein fortsetzen (siehe Abb. 1a in Fishman [5]). Dieses ist darauf zurückzuführen, daß bei der Züchtung des Kristalls andere Wachstumsbedingungen (z. B. anderen Fremdstoffkonzentrationen in der Lösung) vorlagen als bei der Entstehung des Keimkristalls. Darüber hinaus treten im KDP auch in Kristallindividuen verschiedener Züchtungen kleine Unterschiede in den Richtungen der Versetzungen auf. In manchen Fällen läßt sich aus dem anomalen röntgentopographischen Kontrast dieser Versetzungslinien eine Dekoration mit Fremdteilchen ableiten [4,5]. Diese Anlagerung von Fremdsbstanzen könnte auch eine

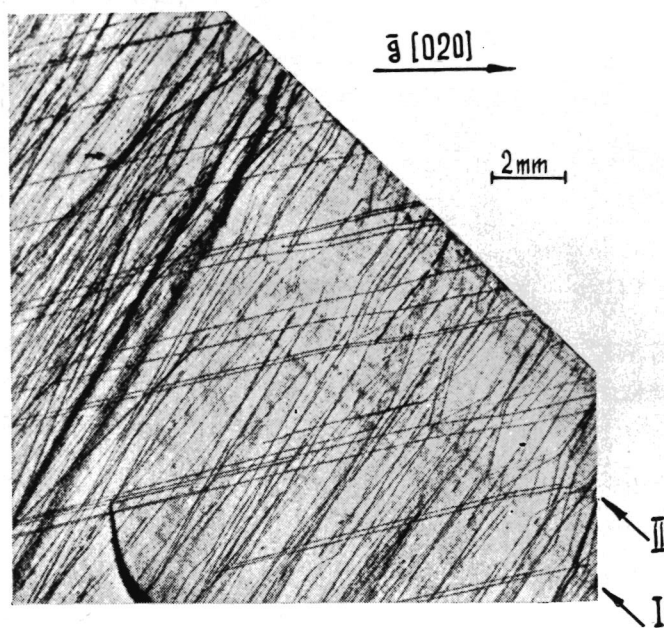


Abb. 35: Beeinflussung der Richtungen eingewachsener Versetzungen durch Wachstumsschichtungen (I,II) (nach Lutsau, Fishman and Res [5]).

Ursache für die systematische Abweichung von 3° zwischen den beobachteten und berechneten Richtungen in den $\{011\}$ -Sektoren des KDP sein. Die schlechtere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung in den $\{010\}$ -Sektoren ist vermutlich eine Folge der an einer intensiveren Verfärbung erkennbaren höheren Fremdstoffkonzentration in diesen Wachstumsgebieten.

3. Der Einfluß der elastischen Anisotropie

Der Einfluß der elastischen Konstanten auf die Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 wird an zwei extremen Beispielen demonstriert: für Isotropie und Höhe elastische Anisotropie.

In einem isotropen Medium ist der Energiefaktor $K_s = \mu$ für die reine Schraubenversetzung und $K_e = \mu/(1 - \nu)$ für die reine Stufenversetzung in jeder Richtung senkrecht zum Burgersvektor. ($\mu = c_{44}$ = Schubmodul, $\nu = c_{12}/c_{11}$ = Poisson-Verhältnis). Wegen $0 < \nu < 1/2$ gilt die Relation $1 < K_e/K_s \leq 2$. In diesem Fall ist die Änderung von K mit der Richtung l verhältnismäßig gering, und die Variation von $K_w = K/\cos\alpha$ wird im wesentlichen durch den Faktor $1/\cos\alpha$ bestimmt, der für die Richtung parallel zur Wachstumsnormalen ein Minimum besitzt. Infolgedessen liegt die Vorzugsrichtung \vec{l}_0 in der Nähe der Wachstumsrichtung \vec{n} . Insbesondere fällt für Richtungen von \vec{n} senkrecht zu \vec{b} die bevorzugte Richtung \vec{l}_0 genau mit \vec{n} (reine Stufenversetzungen) zusammen, da $K = K_e$ in der Ebene senkrecht zum Burgersvektor konstant ist.

Ein Beispiel einer verhältnismäßig geringen Variation des Energiefaktors K , ähnlich dem Fall elastischer Isotropie, ist durch die Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ in AHO (Abb. B3 h,i) gegeben. Diese Versetzungen besitzen in den Sektoren $\{101\}$ (C_2 in Abb. 10 a, c) und $\{210\}$ (C_4 in Abb. 11 b) beobachtete Richtungen in der Nähe der Wachstumsnormalen \vec{n} . In diesen Fällen beträgt der Winkel $\Delta\theta$ zwischen \vec{l}_0 und \vec{n} ungefähr 11° bzw. 0° .

In Kristallen hoher Anisotropie treten Verhältnisse $K_e/K_s > 2$

und dementsprechend größere Änderungen des Energiefaktors K mit der Richtung \vec{l} auf. Folgende Beispiele seien erwähnt: $K_e/K_s = 2,88$ für $\vec{b} = [100]$ in KDP (Tabelle B 2), $K_e/K_s = 2,85$ für $\vec{b} = [100]$ in AHO (Tabelle B 3) und $K_e/K_s = 6,18$ für $\vec{b} = [010]$ im Thioharnstoff (Tabelle B 4). Außerdem ist K_e nicht mehr konstant in der Ebene senkrecht zu \vec{b} , sondern variiert zum Teil beträchtlich mit der Richtung (Abb. B 2b, B 3e, B 4e). Daher treten in Kristallen hoher Anisotropie größere Unterschiede zwischen den Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 und den Wachstumsnormalen \vec{n} auf. Beispiele: Versetzungslinien B im Sektor (011) des KDP ($\Delta\theta \simeq 33^\circ$, Abb. 7) und Versetzungslinien E_2 im Sektor (101) des AHO ($\Delta\theta \simeq 44^\circ$, Abb. 10c). Auch nicht parallel zu \vec{n} verlaufende reine Stufenversetzungen können beobachtet werden. Beispiele: Versetzungslinien E im KDP ($\Delta\theta \simeq 16^\circ$, Abb. 7) und B_1 im Thioharnstoff ($\Delta\theta \simeq 24^\circ$, Abb. 16).

4. Regeln über die Vorzugsrichtungen

Auch ohne Rechnung lassen sich einige allgemeine Beziehungen zwischen den Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 der eingewachsenen Versetzungen, den Wachstumsrichtungen \vec{n} und den Richtungen der Burgersvektoren \vec{b} angeben. Dazu betrachten wir das Produkt $K_w = K \cdot L = K / \cos \alpha$ für die folgenden drei Fälle:

- (a) Das Minimum von K falle mit der Wachstumsrichtung \vec{n} (= Minimum von L bzw. $1 / \cos \alpha$) zusammen. Die Vorzugsrichtung \vec{l}_0 stimmt in diesem Fall mit \vec{n} überein.
- (b) Die Wachstumsrichtung \vec{n} sei parallel zur Richtung des Maximums von K . Eine Auslenkung der Versetzungslinie aus der Wachstumsrichtung bedingt zwar eine Verkleinerung von K , die jedoch im allgemeinen durch die Zunahme von $1 / \cos \alpha$ übertroffen wird.^{†)} K_w besitzt also ein flaches Minimum in der Richtung $\vec{l}_0 = \vec{n}$.

^{†)} Eine Ausnahme bilden, aufgrund der extremen Anisotropie, einige Versetzungen im Thioharnstoff (Abschn. IV.4).

- (c) in allen anderen Fällen weicht \vec{l}_0 von \vec{n} mit einer Tendenz zu abnehmenden Werten von K hin ab: \vec{l}_0 liegt zwischen \vec{n} und der Richtung des Minimums von K .

In Kristallen geringer Anisotropie oder für Burgersvektoren parallel zu einer zweizähligen Achse der elastischen Symmetrie fällt die Richtung des Minimums von K im allgemeinen mit \vec{b} (reine Schraubenorientierung) zusammen, während für die Richtungen der Stufenversetzungen maximale Werte von K auftreten. Setzt man dies voraus, und läßt man auch eine Variation von $K = K_e$ in der Ebene senkrecht zu \vec{b} zu, so können die folgenden Regeln über die bevorzugten Richtungen \vec{l}_0 der Versetzungslinien angegeben werden:

1. Ist \vec{b} parallel zu \vec{n} , so ist $\vec{l}_0 = \vec{n}$.
2. Ist \vec{b} senkrecht zu \vec{n} , und fällt \vec{n} mit einer zweizähligen Achse der elastischen Symmetrie (=Richtung eines Minimums oder Maximums von K_e) zusammen, so ist $\vec{l}_0 = \vec{n}$. In den anderen Fällen liegt \vec{l}_0 zwischen \vec{n} und der Richtung des Minimums von K_e .
3. Sind \vec{b} und \vec{n} gegeneinander geneigt (jedoch $\neq 90^\circ$), so liegt \vec{l}_0 zwischen \vec{b} und \vec{n} .

Diese Regeln sind für die in dieser Arbeit untersuchten Versetzungen in fast allen Fällen erfüllt. Die wenigen Ausnahmen sind durch die Versetzungslinien gegeben, deren Richtungen durch die Kristallstruktur (Abschn. V.1) beeinflußt sind oder bei denen die obengenannten Voraussetzungen nicht zutreffen. Mit der Hilfe dieser Regeln kann man die Richtungen \vec{l}_0 der Versetzungslinien in den verschiedenen Wachstumssektoren in vielen Fällen qualitativ voraussagen oder aber den beobachteten Richtungen \vec{l}_0 Hinweise über die Richtung des Burgersvektors entnehmen (siehe Abschnitt V.5).

5. Bestimmung des Burgersvektors

In der Röntgentopographie werden die Burgersvektoren \vec{b} der Versetzungslinien in der Regel mit Hilfe des $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums

ermittelt. Nach den Untersuchungen dieser Arbeit sind die Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 der eingewachsenen Versetzungslinien in einem Wachstumssektor durch \vec{b} bestimmt. Daher ist es auch möglich, aus den beobachteten Vorzugsrichtungen gewisse Informationen über die Richtung des Burgersvektors abzuleiten. Dieses ist vor allem in jenen Fällen wertvoll, in denen das $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium keine eindeutige Charakterisierung der Versetzungslinien ergibt.

In der Diskussion der Möglichkeiten zur Bestimmung des Burgersvektors aus den Vorzugsrichtungen sind, abhängig von der Kenntnis der elastischen Konstanten und der Verfügbarkeit eines Rechenprogrammes, drei Fälle zu betrachten.

- (a) Sind für einen gegebenen Kristall die Burgersvektoren \vec{b} und die zugehörigen Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 einmal (z. B. unter Anwendung des $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums) ermittelt worden, so können bei weiteren Untersuchungen die Versetzungslinien anhand dieser Richtungen identifiziert werden, ohne daß weitere Aufnahmen in verschiedenen Reflexen notwendig sind. Dieses zeitsparende Verfahren ist bei unserem neueren röntgengtopographischen Untersuchungen gelegentlich angewendet worden.
- (b) Sind die elastischen Konstanten und die Wachstumsrichtungen bekannt, so können die Richtungen \vec{l}_0 berechnet und mit den beobachteten verglichen werden. Auf diese Weise können die Burgersvektoren, die sich mit Hilfe des $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriteriums nicht eindeutig identifizieren lassen, oft durch die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Richtungen bestätigt werden.
- (c) Auch wenn die elastischen Konstanten nicht bekannt sind, können mit Hilfe der im vorangehenden Abschnitt V.4 angegebenen Regeln gewisse Aussagen über die Richtungen des Burgersvektors erhalten werden.

Das folgende Beispiel möge dies veranschaulichen:

Im Sektor (101) des AHO. (Abschn. IV,3) werden Versetzungslinien (C_2 in Abb. 10 a, c) mit $\theta = 20^\circ$ gegen [001] und einem

Winkel von 11° gegen die (101)-Wachstumsrichtung beobachtet. Da \vec{l}_0 genau parallel zur Ebene (010) (zugleich Spiegelebene des rhombischen Kristalls) verläuft, sollte der Burgersvektor aus Gründen der Symmetrie entweder parallel oder senkrecht (d. h. $\vec{b} = [010]$) zu (010) sein. Von den verschiedenen Vektoren $\vec{b} \parallel$ Ebene (010) kommt nach Regel 3 nur $\vec{b} = [001]$ infrage. \vec{b} sollte nach dieser Regel zwischen \vec{l}_0 und der Senkrechten auf \vec{n} liegen. Die in diesem Winkelintervall enthaltene Gitterrichtung mit einer möglichst kurzen Translation ist [001]. Somit sollten, aufgrund der Richtung \vec{l}_0 allein, die Versetzungslinien C_2 entweder $\vec{b} = [001]$ oder [010] als Burgersvektor besitzen. Die röntgentopographischen Aufnahmen bestätigen, daß $\vec{b} = [001]$ zutrifft.

Der Burgersvektor $\vec{b}=[010]$ kann, da die elastischen Konstanten bekannt sind, durch eine elementare Rechnung ausgeschlossen werden. Der Energiefaktor K von Versetzungslinien parallel zu den Achsen eines rhombischen Kristalls ist im Anhang A durch die Formeln (A 21) - (A 23) gegeben. Mit diesen berechnet sich der Energiefaktor K_e der reinen Stufenversetzungen mit $\vec{b} = [010]$ des AHO zu

$$K_e = K_e^{\max} = 1.697 \cdot 10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ für die Richtung } [001],$$

$$K_e = K_e^{\min} = 0.977 \cdot 10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ für die Richtung } [100].$$

Nach Regel 2 sollte \vec{l}_0 zwischen \vec{n} und [100] liegen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, so daß nach dieser Analyse der Vorzugsrichtung \vec{l}_0 tatsächlich nur $\vec{b} = [001]$ als Burgersvektor der Versetzungen C_2 übrig bleibt.

Entsprechende Überlegungen unter Verwendung der in V.4 angegebenen Regeln ergeben in vielen Fällen den richtigen Burgersvektor oder schränken die Zahl der infrage kommenden Burgersvektoren ein.

6. Die Verteilung der eingewachsenen Versetzungen im Kristall

Die Vorzugsrichtungen \vec{l}_0 bilden mit der Wachstumsrichtung des Sektors, in dem die Versetzungen liegen, in der Regel nur klei-

ne Winkel ($< 20^\circ$). Die eingewachsenen Versetzungslinien befinden sich daher vorwiegend in den Kristallbereichen, die sich vom Keimkristall aus in Richtung der Wachstumsnormalen erstrecken. Die im Winkelintervall zwischen benachbarten Wachstumsnormalen liegenden Gebiete bleiben weitgehend versetzungsfrei.^{†)} Diese typische Verteilung der Versetzungslinien im lösungsgezüchteten Kristall ist in Abb. 36 schematisch dargestellt und auf einigen Topogrammen des Kapitels IV (z. B. Abb. 11) deutlich zu erkennen.

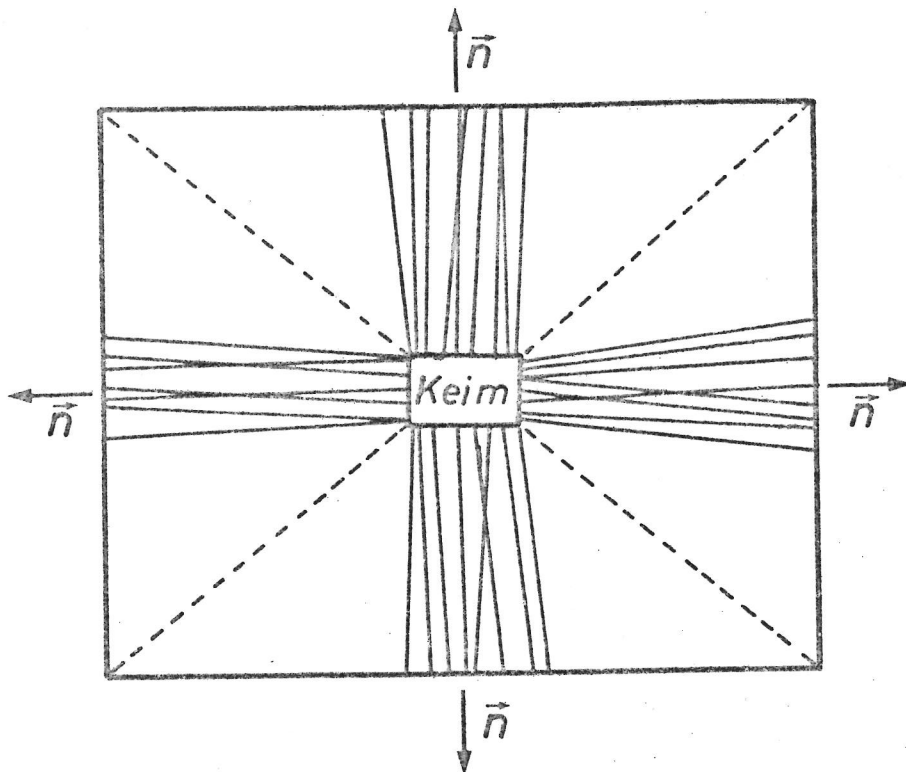


Abb. 36: Verteilung der Versetzungslinien im lösungsgezüchteten Kristall (schematisch). ----- Wachstumssektorengrenzen.

†) Dies gilt nur, wenn diese Kristallbereiche ohne Einschlüsse (die der Ursprung neuer Versetzungen sein können) gewachsen sind.

Für physikalische Untersuchungen werden oft einkristalline Präparate mit möglichst geringem Gehalt an Versetzungen benötigt. Aufgrund der beschriebenen Verteilung der Versetzungslinien ist es zu empfehlen, die Proben aus den zwischen benachbarten Wachstumsnormalen liegenden Kristallbereichen herauszuschneiden. Diese versetzungsfreien Gebiete sind umso größer, je größer der Winkel zwischen den Flächennormalen ist.

7. Geometrie eingewachsener Versetzungslinien in Kristallen, die aus der Gasphase oder Schmelze gezüchtet wurden

Die den vorliegenden Untersuchungen zugrunde liegende Theorie der Richtungen eingewachsener Versetzungen ist allgemein und nicht nur auf lösungsgezüchtete Kristalle beschränkt. Die Tendenz zur Minimalisierung der Energie der Versetzungslinien pro Längeneinheit in Wachstumsrichtung sollte daher auch beim Wachstum aus der Gasphase und aus der Schmelze wirksam sein und die Anordnung der Versetzungen beeinflussen. Liegt ein solcher Einfluß in überwiegender Maße vor, so müßten auch in diesen Kristallen Versetzungsanordnungen auftreten, wie sie von den Lösungs-Kristallen her bekannt sind: vorwiegend gerade Linien, die am Keimkristall oder an Einschlüssen entspringen und mit zum Teil scharf definierten Richtungen in der Nähe der Wachstumsnormalen verlaufen.⁺⁾ Eine derartige Erscheinungsform eingewachsener Versetzungen in aus der Gasphase oder Schmelze gezüchteten Kristallen konnte in einigen Fällen in den publizierten Röntgentopogrammen anderer Autoren beobachtet werden. Die folgenden Beispiele seien erwähnt:

1. Amelinckx und Strumane [59] sowie Posen und Bruce [60] haben die Versetzungsstrukturen in aus der Gasphase nach dem Verfahren von Lely [61] gezüchteten Kristallen des Siliziumcarbids (α -SiC) röntgentopographisch abgebildet. Neben zahlreichen, durch plastische Verformung erzeugten Ver-

^{+) Dabei kann sich die Wachstumsrichtung, z. B. bei einer gewölbten Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze, kontinuierlich ändern.}

setzungsschleifen treten auch geradlinige eingewachsene Versetzungslinien auf, die von dem Keimling (der sich zufällig an der Wand des Zuchtbehälters gebildet hatte) ausstrahlen und scharf definierte Richtungen vor allem parallel zu den Wachstumsrichtungen der Prismenflächen und den zweizähligen Achsen einnehmen.

2. In einem abgespaltenen Blättchen eines durch chemischen Transport mit Jod im Temperaturgradienten von 700 bis 750°C gezüchteten Kristalls des $Zn_2In_2S_6$ [62] wurde neben krummlinigen Spaltversetzungen ein Bündel geradliniger, etwa gleichgerichteter Versetzungslinien beobachtet, die offensichtlich von der Anwachszone (dem Keimling) ausgehen und in ihrem Verlauf eine sprunghafte Richtungsänderung in andere, zum Teil scharf definierte Richtungen erfahren. Diese Geometrie ist typisch für Versetzungslinien in lö- sungsgezüchteten Kristallen, die eine Wachstumssektoren- grenze durchdringen. Im vorliegenden Beispiel war jedoch nicht festzustellen, ob die beobachtete Richtungsänderung in einer Wachstumssektorengrenze erfolgt.
3. Einen deutlichen Hinweis auf die Tendenz zur Minimalisie- rung der Energie pro Wachstumslänge von eingewachsenen Versetzungen in aus der Schmelze gezüchteten Kristallen wird durch die Beobachtungen von Oguro und Higashi [63] am Eis gegeben. Die Eis-Einkristalle wurden nach einem modifizierten Bridgeman-Verfahren gezüchtet. Sie wuchsen, ausgehend von einem vorgegebenem Keim, in einer Richtung senkrecht zur c-Achse durch eine schmale Verengung in den eigentlichen Zuchtraum der Glasampulle hinein. Dabei wur- den die Züchtungsbedingungen so gewählt, daß die Grenz- fläche zwischen Eis und Wasser einmal eben, im anderen Fall konvex gegen die Schmelze gewölbt war. Im ersten Fall verlaufen, die vom Keim ausgehenden und den Ampullenhals durchdringenden Versetzungslinien senkrecht zur ebenen Grenzfläche. Sie bleiben in Form eines Bündels nahezu pa- ralleler Linien auf den zentralen Bereich des Zuchtkörpers beschränkt, so daß die Randpartien des Kristalls weitge- hend versetzungsfrei bleiben. Im zweiten Fall fächern die

Versetzungslinien hinter der Verengung auf und strahlen in den ganzen Zuchtkörper hinein. Diese Beobachtungen zeigen, daß die eingewachsenen Versetzungen die Orientierungen senkrecht zur Grenzfläche Kristall-Schmelze (d. h. parallel zur Wachstumsrichtung) bevorzugen. Ein entsprechendes Verhalten der Versetzungen in nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten Eis-Einkristallen wird von Oguro und Higashi [63] erwähnt.

Die Burgersvektoren der Versetzungen sind parallel $\langle 100 \rangle$ und $[001]$. Die Rechnung ergibt, daß der Energiefaktor K in der (0001) -Ebene für \vec{b} parallel $\langle 100 \rangle$ verhältnismäßig wenig (maximal um den Faktor 1,6) variiert und für \vec{b} parallel $[001]$ konstant ist. Die Richtungen minimaler Energie pro Wachstumslänge fallen daher für Wachstumsnormalen senkrecht (oder ungefähr senkrecht) zur c -Achse mit diesen zusammen oder weichen nur gering von ihnen ab. Somit ergibt sich auch hier eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung.

Die aus dem in Abschnitt II dargelegten Minimalprinzip resultierenden Anordnungen der Versetzungen werden in Kristallen, die aus der Gasphase und der Schmelze gewachsen sind, wesentlich seltener und in einer meist weniger typischen Form beobachtet als in den Kristallen der Lösungszüchtung. In den meisten Fällen ist ein geradliniger Verlauf oder gar eine Korrelation mit der Wachstumsrichtung nicht vorhanden. Dies mag die folgenden Gründe haben:

Die Lösungszüchtung erfolgt (wenn man von den hydrothermalen Methoden absieht) bei Temperaturen, die in der Regel nicht höher als 50° über Zimmertemperatur liegen. Die Kristalle wachsen frei und ohne räumliche Temperaturgradienten bei zeitlich konstanter oder nur sehr langsam variabler Temperatur, d. h. ohne thermisch oder durch Tiegelwände bedingte Spannungen, welche die Richtungen der Versetzungen beeinflussen. Auch die Abkühlung der Kristalle nach Beendigung der Zucht auf Zimmertemperatur verursacht, sofern sie langsam und homogen erfolgt, wegen der verhältnismäßig geringen Temperaturdifferenz meist keine Veränderung der typischen Versetzungsstrukturen. Wie

wichtig das Vermeiden von Spannungen auch nach der Kristallzucht ist, zeigen die Untersuchungen am Lithiumformiat-Monohydrat (Abschn. IV.5) und Benzophenon (IV.6), bei denen erhebliche Veränderungen im Verlauf der Versetzungen nach der Züchtung festgestellt wurden.

Die Züchtung aus der Gasphase und aus der Schmelze wird meist bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die Kristalle sind daher während der Zucht und beim Abkühlen auf Zimmertemperatur in einem höheren Maße thermischen Spannungen ausgesetzt. Bei der Schmelzzüchtung ist das Vorhandensein eines Temperaturgradienten sogar Voraussetzung. Darüber hinaus ist die Beweglichkeit der Versetzungen bei erhöhten Temperaturen, insbesondere in der Nähe des Schmelzpunktes, wesentlich größer. Daher ist die durch ein Minimum pro Wachstumslänge charakterisierte Geometrie der Versetzungen nur dann zu erwarten, wenn die Kristalle mit möglichst kleinen Temperaturgradienten und spannungsfrei gezüchtet werden. So zeigen die Eis-Einkristalle von Oguro und Higashi, die unter derartigen Bedingungen hergestellt und praktisch bei Züchtungstemperatur röntgentopographisch untersucht wurden, diese Geometrie der Versetzungslinien.

8. Der Einfluß der Versetzungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit v einer Kristallfläche (Verschiebungsgeschwindigkeit parallel zur Flächennormalen \vec{n}) nimmt - bei gegebener schwacher Übersättigung - stark zu, wenn eine oder mehrere Versetzungen mit einer Komponente des Burgersvektors parallel zur Flächennormalen in der betrachteten Fläche enden [67]. Dieser Einfluß der Versetzungen wurde unter anderem auch durch röntgentopographische Beobachtungen [3,64] bestätigt. Er wurde auch während der vorliegenden Untersuchungen beobachtet und soll hier in einem Beispiel diskutiert werden.

Die relative Wachstumsgeschwindigkeit v_1/v_2 zweier aneinandergrenzender Flächen (1) und (2) kann aus dem Verlauf der

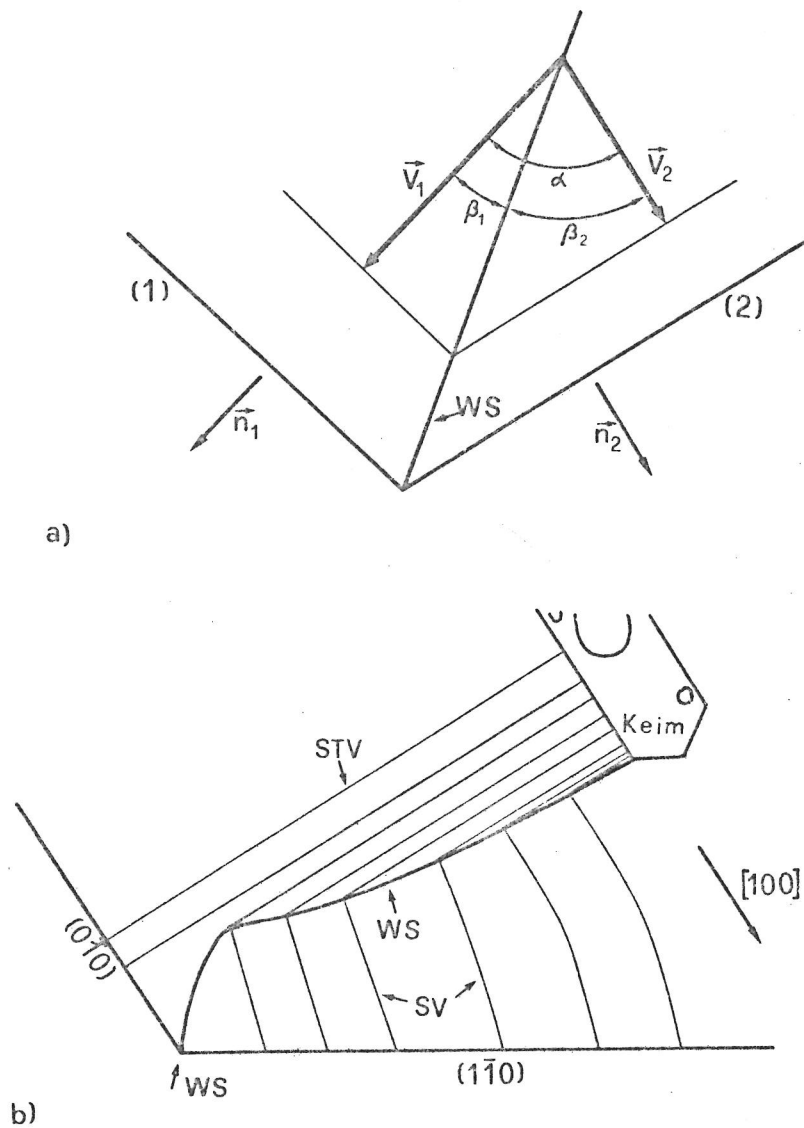


Abb. 37: a) Zum Zusammenhang zwischen der Orientierung einer Wachstumssektorengrenze (WS) und den Wachstumsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 der zugehörigen Flächen (1) und (2).

b) Verlauf einer Wachstumssektorengrenze im LFMH (vgl. Abb. 21). STV = reine Stufenversetzungen, SV = fast reine Schraubenversetzungen.

zugehörigen Wachstumssektorengrenze bestimmt werden, wenn diese auf dem Röntgentopogramm erkennbar ist. Bleibt v_1/v_2 während des Wachstums konstant, so bildet die Grenze eine Ebene (siehe Abb. 37a). Zwischen den Winkeln β_1 und β_2 , den diese mit den Wachstumsnormalen \vec{n}_1 und \vec{n}_2 bilden, und v_1/v_2 gilt die Beziehung (Abb. 37a):

$$\frac{\cos \beta_1}{\cos \beta_2} = v_1/v_2 \quad \text{mit} \quad \beta_1 + \beta_2 = \alpha$$

(α = Winkel zwischen \vec{n}_1 und \vec{n}_2)

Wird v_1/v_2 sehr groß oder sehr klein, so nähert sich die Sektorengrenze der langsamer wachsenden Fläche. β_1 oder β_2 werden negativ, wenn die Grenze aus dem Winkelintervall zwischen \vec{n}_1 und \vec{n}_2 herausfällt.

Ändert sich die relative Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Flächen während des Kristallwachstums, so ändern sich auch die Winkel β_1 und β_2 . Die Sektorengrenze bildet eine gekrümmte Fläche. Der momentane Wert von v_1/v_2 ist in jedem Stadium des Wachstums durch die Winkel β_1 , β_2 gegeben, welche die Tangente an die Grenze mit \vec{n}_1 und \vec{n}_2 bildet.

In Abb. 37b ist der Verlauf einer Wachstumssektorengrenze skizziert, wie er in einem Kristall des LFMH (siehe Abb. 21; die Sektorengrenze ist dort an den Knicken in den Versetzungslinien erkennbar) beobachtet wurde. Ihrem Verlauf ist zu entnehmen, daß die relative Wachstumsgeschwindigkeit $v_{(1\bar{1}0)}/v_{(0\bar{1}0)}$ der zugehörigen Wachstumsflächen $(1\bar{1}0)$ und $(0\bar{1}0)$ zu Beginn des Wachstums ungefähr 0,5 betragen, dann zunächst auf etwa 0,3 abgenommen und schließlich auf ungefähr 1,4 zugenommen hatte. Da die Wachstumsbedingungen während der Züchtung konstant gehalten wurden,⁺⁾ muß man annehmen, daß die beobachtete Zunahme der relativen Wachstumsgeschwindigkeit durch die Entstehung

⁺⁾ Die Kristalle des LFMH wurden bei 41°C durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser) gezüchtet. Die durchschnittliche Wachstumsgeschwindigkeit betrug etwa 0,1 mm/Tag.

neuer Versetzungen im $(1\bar{1}0)$ -Sektor oder durch eine Änderung in der Konfiguration der vorhandenen Versetzungen bedingt ist. Letzteres wird durch die Geometrie der in Abb. 21 beobachteten und in Abb. 37 skizzierten Versetzungslinien nahegelegt: Ein Teil der vom Keimkristall ausgehenden, im Sektor $(0\bar{1}0)^+$ verlaufenden reinen Stufenversetzungen (Burgersvektor $[100]$) durchdringt die Grenze zum $(1\bar{1}0)$ -Sektor und wird in eine Orientierung fast reiner Schraubenversetzungen umgelenkt. Die starke Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit $v_{(1\bar{1}0)}$ gegenüber $v_{(0\bar{1}0)}$ "nach" dieser Richtungsänderung ist offensichtlich auf die größere Zahl derartiger "wachstumsfördernder" Versetzungen zurückzuführen. Die Ursachen für die anfängliche Zunahme von $v_{(0\bar{1}0)}$ gegenüber $v_{(1\bar{1}0)}$ sind in Abb. 21 nicht erkennbar. Man muß jedoch berücksichtigen, daß der Kristall schon im frühen Stadium seines Wachstums senkrecht zur Platte von Abb. 21 eine Ausdehnung von 15 - 20 mm hatte. Somit ist hier nur ein Teil der die Wachstumsgeschwindigkeiten beeinflussenden Gitterstörungen sichtbar.

Auch die folgende Erscheinung, die bei der Lösungszüchtung oft beobachtet wird, kann durch eine Änderung im Verlauf der Versetzungen während des Wachstums begründet werden: Bilden sich auf einer Wachstumsfläche Einschlüsse, so nimmt die Verschiebungsgeschwindigkeit dieser Fläche meist sprunghaft zu.⁺ Nach einer gewissen Strecke dieses durch die Einschlüsse induzierten schnelleren Wachstums, das mit einer Verkleinerung der betreffenden Fläche einhergeht, nimmt deren Wachstumsgeschwindigkeit wieder ab.

⁺) In diesem Sektor befinden sich auch einige Schraubenversetzungen mit $\vec{b} = [010]$.

⁺⁺) Dies wird besonders häufig an den Würfelflächen des Kalium-Alauns ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) beobachtet. Diese sind in der Regel verhältnismäßig klein ausgebildet und neigen, anders als die morphologisch vorherrschenden Oktaederflächen, zur Bildung von flächenhaft angeordneten Einschlüssen mit Mutterlösung.

Hier bietet sich die folgende Erklärung an: Die Einschlüsse sind der Ursprung neuer "wachstumsfördernder" Versetzungslinien, welche die Wachstumsrate der Fläche erhöhen. Die Fläche wird dadurch allmählich kleiner, so daß die Versetzungen schließlich in benachbarte Sektoren "auswandern" und die Verschiebungsgeschwindigkeit wieder reduziert wird.

Gelegentlich wird auch beobachtet, daß nach der Bildung von Einschlüssen die betreffende Fläche "auswächst", d. h. völlig verschwindet. Hier muß man annehmen, daß stets einige Schraubenversetzungen in der auf einen Punkt zusammenschrumpfenden Fläche enden (d.h. durch die "Spitze" des sich pyramidenförmig verjüngenden Wachstumssektors laufen). Ein solcher Fall ist von Izrael et al. [3] durch röntgentopographische Untersuchungen am Triglycinsulfat nachgewiesen worden.

Diese Befunde zeigen erneut, daß bei einer Interpretation der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten und damit auch der Wachstumsformen die eingewachsenen Versetzungsstrukturen des Kristalls berücksichtigt werden müssen. Die Endform eines aus der Lösung gewachsenen Kristalls hängt somit, auch beim Wachstum unter gleichbleibenden Bedingungen, von zahlreichen Zufällen ab, so von der Zahl der "wachstumsfördernden" Versetzungslinien, die sich in einem Wachstumssektor an Einschlüssen gebildet haben, und (wie im Beispiel der Abb. 21) von der Zahl der Versetzungen, die eine Sektorengrenze durchdringen. Hier können auch die Vorzugsrichtungen eine Rolle spielen, wenn sie in gewissen Fällen zwangsläufig zu einem Auftreffen der Versetzungslinien auf eine Sektorengrenze und damit zu einem Eindringen in einen anderen Wachstumssektor führen.

Die Betrachtungen dieses Abschnitts lassen erkennen, daß die Röntgentopographie ein wertvolles Hilfsmittel auch für das Studium der Zusammenhänge zwischen dem Wachstumsverhalten der Kristalle und den in ihnen enthaltenen Defekten ist. Für derartige Untersuchungen ist es zu empfehlen, die Platten durch den Keimkristall und parallel zu den Normalen möglichst vieler Wachstumsflächen zu schneiden. Da die am Keim entspringenden Versetzungen bevorzugt parallel oder in der Nähe der Wachstums-

richtungen verlaufen, sind sie in den Topogrammen solcher Platten oft in voller Länge (d. h. vom Beginn bis zum Ende des Wachstums) sichtbar und vermitteln so, in Verbindung mit den Sektorengrenzen und eventuell erkennbaren Wachstumsschichtungen, ein beredtes Bild von der "Wachstumsgeschichte" des Kristalls.

VI. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten im Verlauf eingewachsener Versetzungen in lösungsgezüchteten Kristallen.

In diesen Kristallen werden häufig geradlinige Versetzungslinien mit scharf definierten, zum Teil nichtkristallographischen Vorzugsrichtungen beobachtet, die vom Burgersvektor und von der Wachstumsrichtung des Kristallsektors, in dem die Versetzungen liegen, abhängen. Es wird angenommen, daß diese Vorzugsrichtungen durch ein Minimum der Energie W der Versetzungslinie pro Längeneinheit in Wachstumsrichtung

$$W = E/\cos\alpha$$

charakterisiert ist (E = Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie, α = Winkel zwischen der Versetzungslinie und der Wachstumsrichtung).

Diese Hypothese wird an den eingewachsenen Versetzungslinien in den folgenden, aus der Lösung gewachsenen Kristallen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und zum Teil hoher elastischer Anisotropie überprüft: Benzil (trigonal), Kaliumdihydrogenphosphat (KDP, tetragonal), Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat, Thioharnstoff, Lithiumformiat-Monohydrat und Benzophenon (alle rhombisch). Die experimentellen Untersuchungen wurden mit dem Verfahren der röntgentopographischen Abbildung nach A. R. Lang durchgeführt. Zur Bestimmung der oben definierten theoretischen Vorzugsrichtungen wurde ein Rechenprogramm DISLOC ausgearbeitet, das die elastische Energie E und diese Richtungen für beliebige Burgersvektoren und Wachstumsrichtungen unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie zu berechnen gestattet.

Ein Vergleich der berechneten und der mittleren beobachteten Richtungen entsprechender Versetzungslinien ergibt eine insgesamt zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Unterschiede zwischen den theoretischen und den beobachteten Richtungen sind in den meisten Fällen kleiner als 6° . Dieses Ergebnis

wird als eine Bestätigung der vorgeschlagenen energetischen Begründung der Vorzugsrichtungen angesehen.

Die gelegentlich auftretenden größeren Abweichungen des beobachteten Verlaufes der Versetzungslinien von der nach der Theorie zu erwartenden Geometrie lassen sich größtenteils auf Faktoren zurückführen, die in der Rechnung nicht berücksichtigt werden konnten. Es handelt sich hier vor allem um den Einfluß der Kristallstruktur, welcher die Ausrichtung parallel zu Symmetrieachsen oder anderen, niedrig indizierten Gittergeraden begünstigt, sowie die Anlagerung von Fremdmolekülen an die Versetzungslinien (Dekoration). Diese Einflüsse werden ausführlich diskutiert. In einigen Fällen sind die beobachteten Abweichungen von den berechneten Richtungen durch eine Bewegung der Versetzungslinien nach dem Kristallwachstum bedingt.

Ferner werden einige allgemeine Regeln über die Vorzugsrichtungen der Versetzungslinien abgeleitet und die Möglichkeiten zur Bestimmung des Burgersvektors anhand der beobachteten Richtungen besprochen. Die aus den Vorzugsrichtungen resultierende Verteilung der eingewachsenen Versetzungen im Kristall wird diskutiert und der Einfluß der Kristalldefekte auf die Wachstumsgeschwindigkeiten an einem Beispiel demonstriert.

VII. A n h a n g

Teil A: Kurze Darstellung der Theorie zur Berechnung
des Energiefaktors geradliniger Versetzungen
im anisotropen Medium

Teil B: Kristallographische und physikalische Daten;
Energiefaktoren

Anhang A: Kurze Darstellung der Theorie zur Berechnung des Energiefaktors geradliniger Versetzungen im anisotropen Medium [25, 18].

Grundgleichungen der linearen Elastizitätstheorie: [66]

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (A1)$$

mit σ_{ij} = Spannungstensor

c_{ijkl} = Elastizitätstensor

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right\} = \text{Deformationstensor} \quad (A2)$$

$\vec{u} = (u_1, u_2, u_3)$ = elastische Verrückung

Die Spannungen σ_{ij} erfüllen die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (A3)$$

Das kartesische Koordinationssystem wird so gewählt, daß die x_3 -Achse parallel zur Versetzungslinie gerichtet ist. Alle Tensoren und Vektoren werden auf dieses System bezogen. Die Verrückungen u_k , die Spannungen σ_{ij} und die Deformationen ε_{kl} in der Umgebung der Versetzungslinie sind dann von x_3 unabhängig. Daraus folgt, daß alle Terme mit dem partiellen Differentialquotienten $\partial/\partial x_3$ null sind.

Aus (A1), (A2) und (A3) folgt, unter Berücksichtigung der allgemeinen Symmetrien in den Konstanten c_{ijkl} :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$$

^{+) Hier und im folgenden wird über die Indizes summiert, die in einem Ausdruck zweimal vorkommen, z. B. über k und l (k, l = 1, 2, 3) in Gleichung (A₁) (Einstein-Konvention).}

$$\text{und} \quad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = c_{ijkl} \cdot \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0; \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A4})$$

Dies ist ein System von drei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen für die Verrückungen u_k .

Allgemeiner Lösungsansatz:

$$u_k = A_k f(\eta)$$

$$\text{mit} \quad \eta = x_1 + px_2$$

A_k und p sind Konstanten. Setzt man den Ansatz in die Differentialgleichungen (A4) ein, so ergibt sich

$$a_{ik} A_k \cdot \frac{d^2 f}{d\eta^2} = 0$$

oder, nach Kürzen des gemeinsamen Faktors $d^2 f / d\eta^2$:

$$a_{ik} A_k = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A7})$$

$$\text{wobei} \quad a_{ik} = c_{i1k1} + (c_{i1k2} + c_{i2k1})p + c_{i2k2}p^2 \quad (\text{A8})$$

ist.

Das lineare homogene Gleichungssystem (A7) besitzt nur nicht-triviale Lösungen A_k , wenn die Determinante der Matrix (a_{ik}) verschwindet:

$$\text{Det}(a_{ik}) = 0 \quad (\text{A9})$$

$\text{Det}(a_{ik})$ ist ein Polynom 6. Grades in p . Gleichung (A9) besitzt somit insgesamt 6 Wurzeln p_n ($n = 1, 2, \dots, 6$). Diese sind stets komplex oder imaginär.⁺ Da die Koeffizienten der Gleichung (A9) reell sind, treten die Lösungen p_n als drei Paare konjugiert komplexer Zahlen auf.

⁺) Dies folgt aus der Forderung, daß die elastische Deformationsenergie positiv definit ist.

Durch Auflösen des Gleichungssystems (A7) für die sechs Wurzeln p_n erhält man sechs Koeffiziententripel $A_1(n), A_2(n), A_3(n)$ ($n = 1, 2, \dots, 6$), von denen je zwei konjugiert komplex sind. Die allgemeine Lösung u_k des Systems (A4) der partiellen Differentialgleichungen ergibt sich als eine Kombination der sechs Lösungen $A_k(n)f_n(\eta_n)$ ($\eta_n = x_1 + p_n x_2$). Da u_k reell ist, dürfen in der Kombination nur konjugiert komplexe Paare dieser Ausdrücke auftreten. Man kann die allgemeine reelle Lösung von (A4) daher schreiben:

$$u_k = \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^3 A_k(n) f_n(\eta_n) \right] \quad k = 1, 2, 3 \quad (\text{A10})$$

Dabei gehören die Indizes $n = 1, 2, 3$ zu den Wurzeln p_n des Polynoms (A9), die untereinander nicht konjugiert komplex sind.

Die Verrückungen u_k und die Spannungen σ_{ij} in der Umgebung der Versetzungslinie müssen zwei Randbedingungen erfüllen, welche die bis jetzt noch unbestimmten Funktionen $f_n(\eta_n)$ festlegen. Diese sind:

- 1) Die Verrückungen u_k sind vieldeutige Funktionen des Ortes. Bei einem Umlauf um die Versetzungslinie ändert sich u_k um b_k , der zugehörigen Komponente des Burgersvektors $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3)$:

$$f_n(\eta_n) = - \frac{D(n)}{2\pi i} \ln \eta_n \quad (\text{A11})$$

wobei die komplexen Koeffizienten $D(n)$ den Gleichungen

$$\operatorname{Re} \left[\frac{-1}{2\pi i} \sum_{n=1}^3 \pm A_k(n) D(n) \right] = b_k \quad k = 1, 2, 3 \quad (\text{A12})$$

genügen müssen. Das Plus- bzw. Minus-Zeichen wird benutzt, wenn der Imaginärteil von p_n positiv bzw. negativ ist.

- 2) Die elastischen Spannungen sind so beschaffen, daß die Versetzungslinie insgesamt keine Kraft erfährt. Dies führt zu der Bedingung, daß die Linienintegrale längs eines geschlossenen Weges S um die Versetzungslinie

$$\oint_S (\sigma_{i1} dx_2 - \sigma_{i2} dx_1) = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A13})$$

sind.

Daraus ergibt sich:

$$\operatorname{Re} \left[\sum_n \pm B_{i2k}(n) A_k(n) D(n) \right] = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A14})$$

$$\text{mit} \quad B_{ijk}(n) = c_{ijk1} + c_{ijk2} p_n \quad (\text{A15})$$

Die Gleichungen (A12) und (A14) bestimmen die Real- und Imaginärteile von $D(n)$ vollständig. Damit sind die Verrückungen

$$u_k = \operatorname{Re} \left[\frac{-1}{2\pi i} \sum_n A_k(n) D(n) \ln \eta_n \right] \quad (\text{A16})$$

und die Spannungen

$$\sigma_{ij} = \operatorname{Re} \left[\frac{-1}{2\pi i} \sum_n B_{ijk}(n) A_k(n) D(n) \eta_n^{-1} \right] \quad (\text{A17})$$

Die Energie E pro Längeneinheit der Versetzungslinie ist die Arbeit, die man bei der Erzeugung der Versetzungslinie (pro Längeneinheit) aufwenden muß. Die Versetzungslinie wird wie folgt gedanklich konstruiert: man führt einen Schnitt z. B. entlang der Ebene $x_2 = 0$ in den Kristall (bis zur Linie, die das Zentrum der Versetzung wird) ein und verschiebt die Schnittflächen gegeneinander um den Burgersvektor \vec{b} . Die Arbeit, die dabei gegen die Spannungen σ_{i2} auf der Schnittebenen zwischen $x_1 = r_0$ und $x_1 = R$ (innerer und äußerer Abschneideradius) pro Längeneinheit in x_3 -Richtung geleistet werden muß, ist:

$$E_a = -1/2 \int_{r_0}^R \sigma_{i2} b_i dx_1 \quad (\text{A18})$$

$$\text{oder} \quad E_a = \frac{Kb^2}{4\pi} \cdot \ln(R/r_0) \quad (\text{A19})$$

$$\text{mit} \quad Kb^2 = b_i \operatorname{Im} \left[\sum_n B_{i2k}(n) A_k(n) D(n) \right] \quad (\text{A20})$$

Das hier kurz beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Energiefaktors K für geradlinige Versetzungen im anisotropen Medium wurde in Fortran programmiert. Dabei wurden zur Berech-

nung der komplexen Wurzeln von (A9) und der Lösungen der Gleichungen (A12) und (A14) vorhandene Bibliotheksprogramme (NULPOL und GAUJOR) benutzt. Da die Gleichungen (A5) - (A20) für Versetzungslinien entlang der x_3 -Achse gelten, wurden die Tensoren und Vektoren für jede Richtung der Versetzungslinie auf ein solches Koordinatensystem transformiert. Das Programm zur Transformation des Elastizitätstensors wurde von Herrn Dr. Siegert, Köln, zur Verfügung gestellt.

Im allgemeinen Fall elastischer Anisotropie können die Lösungen des Polynoms (A9), und damit auch die Energiefaktoren, nicht in Form eines analytischen Ausdrucks explizite angegeben werden. Dies ist nur möglich, wenn die Versetzungslinie eine spezielle Richtung, z. B. parallel zu einer zweizähligen Achse einnimmt. Für eine Versetzungslinie entlang der x_3 -Achse eines rhombischen Kristalls ergeben sich die folgenden Energiefaktoren:

Reine Stufenversetzungen: +)

$$\vec{b} = [100]: K_{e1} = (\bar{c}_{11} + c_{12}) \sqrt{\frac{c_{66}(\bar{c}_{11} - c_{12})}{(\bar{c}_{11} + c_{12} + 2c_{66})c_{22}}} \quad (A21)$$

$$\vec{b} = [010]: K_{e2} = (\bar{c}_{11} + c_{12}) \sqrt{\frac{c_{66}(\bar{c}_{11} - c_{12})}{(\bar{c}_{11} + c_{12} + 2c_{66})c_{11}}} \quad (A22)$$

$$\text{mit } \bar{c}_{11} = \sqrt{c_{11}c_{22}}$$

Reine Schraubenversetzung:

$$\vec{b} = [001]: K_{s3} = \sqrt{c_{44}c_{55}} \quad (A23)$$

+) Hier wird, anstelle der Tensordarstellung c_{ijkl} , die Matrixdarstellung c_{mn} ($m, n = 1, 2, \dots, 6$) der elastischen Konstanten (siehe z. B. [65]) gewählt.

Gemischte Versetzung mit $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3)$:

$$K = (K_{e1}b_1^2 + K_{e2}b_2^2 + K_{s3}b_3^2)/b^2 \quad (A24)$$

Für den Fall elastischer Isotropie läßt sich die Richtungsabhängigkeit von K direkt angeben:

$$K = \mu(\cos^2\vartheta + \frac{\sin^2\vartheta}{(1-\nu)}) \quad (A25)$$

ϑ = Winkel zwischen der Versetzungslinie und dem Burgersvektor, $\mu = c_{44}$ = Schubmodul, $\nu = c_{12}/c_{11}$ = Poisson-Verhältnis.

Anhang B: Kristallographische und physikalische Daten; Energiefaktoren.

1. Benzil (C₆H₅CO)₂

Raumgruppe: P3₁2 oder P3₂2

Gitterkonstanten: a = 8,376 Å, b = 13,7 Å. [36]

Elastische Konstanten (Einheit 10¹¹ dyn·cm⁻²) [37]:

$$\begin{array}{lll} c_{11} = 1.092 & c_{12} = 0.544 & c_{14} = -0.051 \\ c_{33} = 0.823 & c_{13} = 0.326 & c_{44} = 0.108 \end{array}$$

Tabelle B 1: Energiefaktor K (Einheit: 10¹¹ dyn·cm⁻²) für Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ und $[001]$.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[120]	[001]
[100]	0.164	0.292	0.396
[001]	0.256	0.251	0.102

In Abb. B 1 ist die berechnete Richtungsabhängigkeit des Energiefaktors K von Versetzungen mit $b = \langle 100 \rangle$ und $[001]$ in verschiedenen kristallographischen Ebenen graphisch dargestellt. Die numerischen Werte von K für die drei Hauptrichtungen $[100]$, $[120]$ und $[001]$ sind in der Tabelle B 1 angegeben. Das Minimum von K liegt in der Richtung der reinen Schraubenversetzungen. In Abb. B 1b handelt es sich bei allen Orientierungen der Versetzungslinien um reine Stufenversetzungen. Im Falle elastischer Isotropie würde dieses Diagramm einen Kreis ergeben. Die Richtung minimaler Energie dieser Versetzungen ist um 72 Grad gegen $[001]$ geneigt.

Die Richtungsabhängigkeit von K für Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ ist nahezu rotationssymmetrisch um die dreizählige Achse $[001]$. Die in der Tabelle B 1 für die Richtungen $[100]$ und $[120]$ angegebenen Werte sind das Minimum und das Maximum

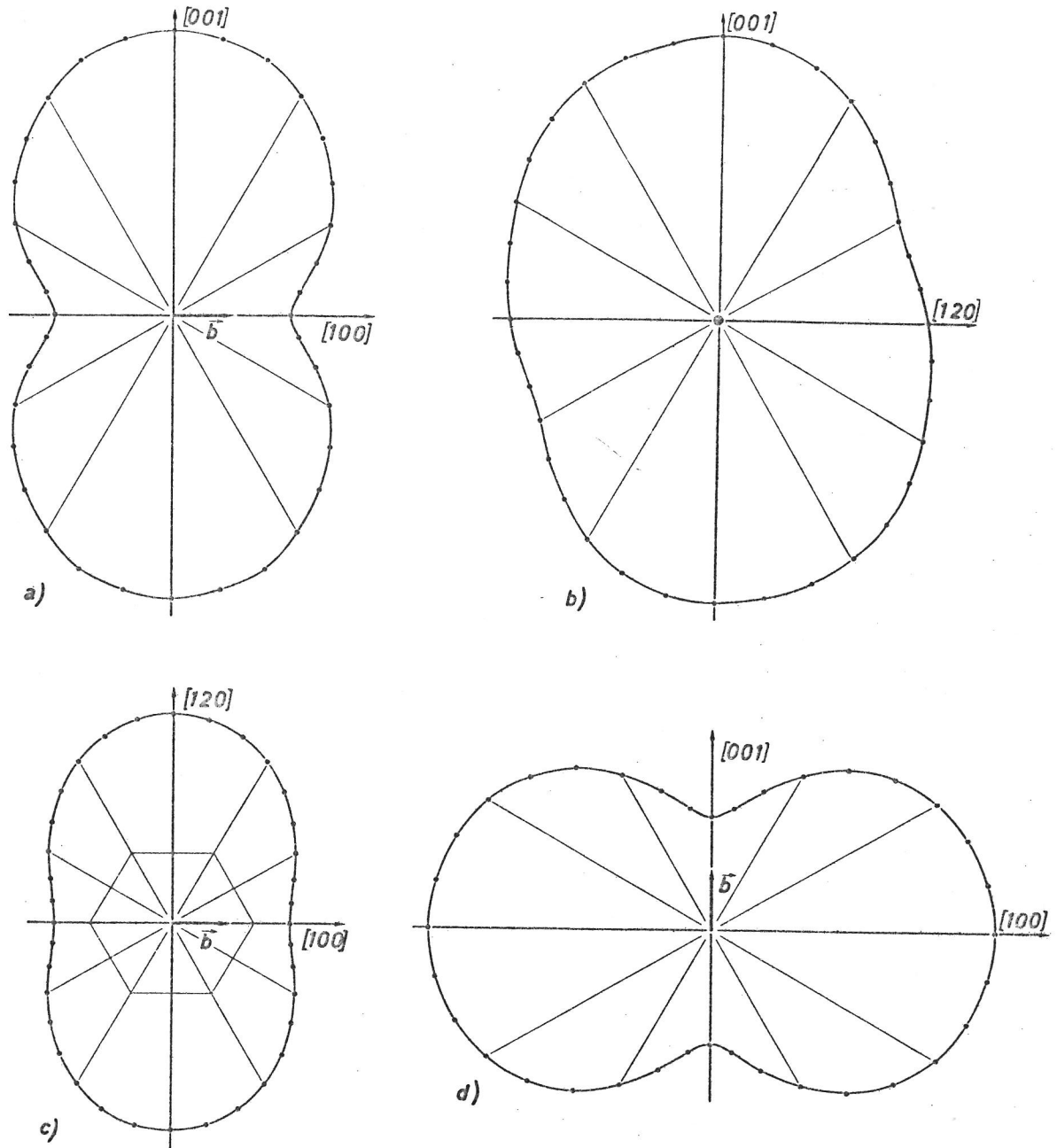


Abb. B 1: Richtungsabhängigkeit (Polarkoordinaten) des Energiefaktors von Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ in den Ebenen a) $(01\bar{1}0)$, b) $(2\bar{7}\bar{1}0)$, c) (0001) und mit $\vec{b} = [001]$ in der Ebene d) $(01\bar{1}0)$. Das Diagramm d) ist in einem anderen Maßstab gezeichnet als a) - c). Die eingezeichneten Linien entsprechen Winkelabständen von 30° .

von K innerhalb der Basisebene. Für die Abweichung von der Rotationssymmetrie ist die Konstante c_{14} , die auch den Unterschied in der elastischen Symmetrie der trigonalen Kristallklassen $3m$, $\bar{3}m$, 32 und der hexagonalen Klassen bedingt, verantwortlich. Im hexagonalen Kristall ist die Richtungsabhängigkeit der Versetzungen mit $\vec{b} = [001]$ rotationssymmetrisch um $[001]$.

2. Kalium-Dihydrogenphosphat (KDP) KH_2PO_4

Raumgruppe: $\bar{1}42d$

Gitterkonstanten: $a = 7,448 \text{ \AA}$, $c = 6,977 \text{ \AA}$.

Elastische Konstanten (bezogen auf ein Koordinatensystem x, y, z mit Achsen parallel zu den Richtungen $[100]$, $[010]$, $[001]$; Einheit: $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) [38]:

$$\begin{array}{lll} c_{11} = 7.165 & c_{12} = -0.627 & c_{13} = 1.494 \\ c_{33} = 5.64 & c_{44} = 1.248 & c_{66} = 0.621 \end{array}$$

Transformiert man diesen Tensor in ein System mit den Achsen x', y', z' parallel $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[001]$, so ergibt sich:

$$\begin{array}{lll} c'_{11} = 3.89 & c'_{12} = 2.648 & c'_{13} = c_{13} = 1.494 \\ c'_{33} = c_{33} & c'_{44} = c_{44} = 1.248 & c'_{66} = 3.896 \end{array}$$

Die Kristalle zeigen ein ungewöhnliches elastisches Verhalten: sie erfahren eine Kontraktion in Richtung $[010]$, wenn in der Richtung $[100]$ ein Druck ausgeübt wird. Außerdem ist der Scherwiderstand c'_{66} verhältnismäßig hoch: er ist etwas größer als der longitudinale Widerstand c'_{11} .

Die Berechnungen des Energiefaktors K wurden für Versetzungen mit den 5 kürzesten Burgersvektoren, die im Gitter des KDP möglich sind, durchgeführt. Diese sind, nach zunehmendem Betrag geordnet: $\vec{b} = 1/2 \langle 111 \rangle$, $[001]$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. Die Ergebnisse sind in Abb. B 2 und Tabelle B 2 zusammengestellt.

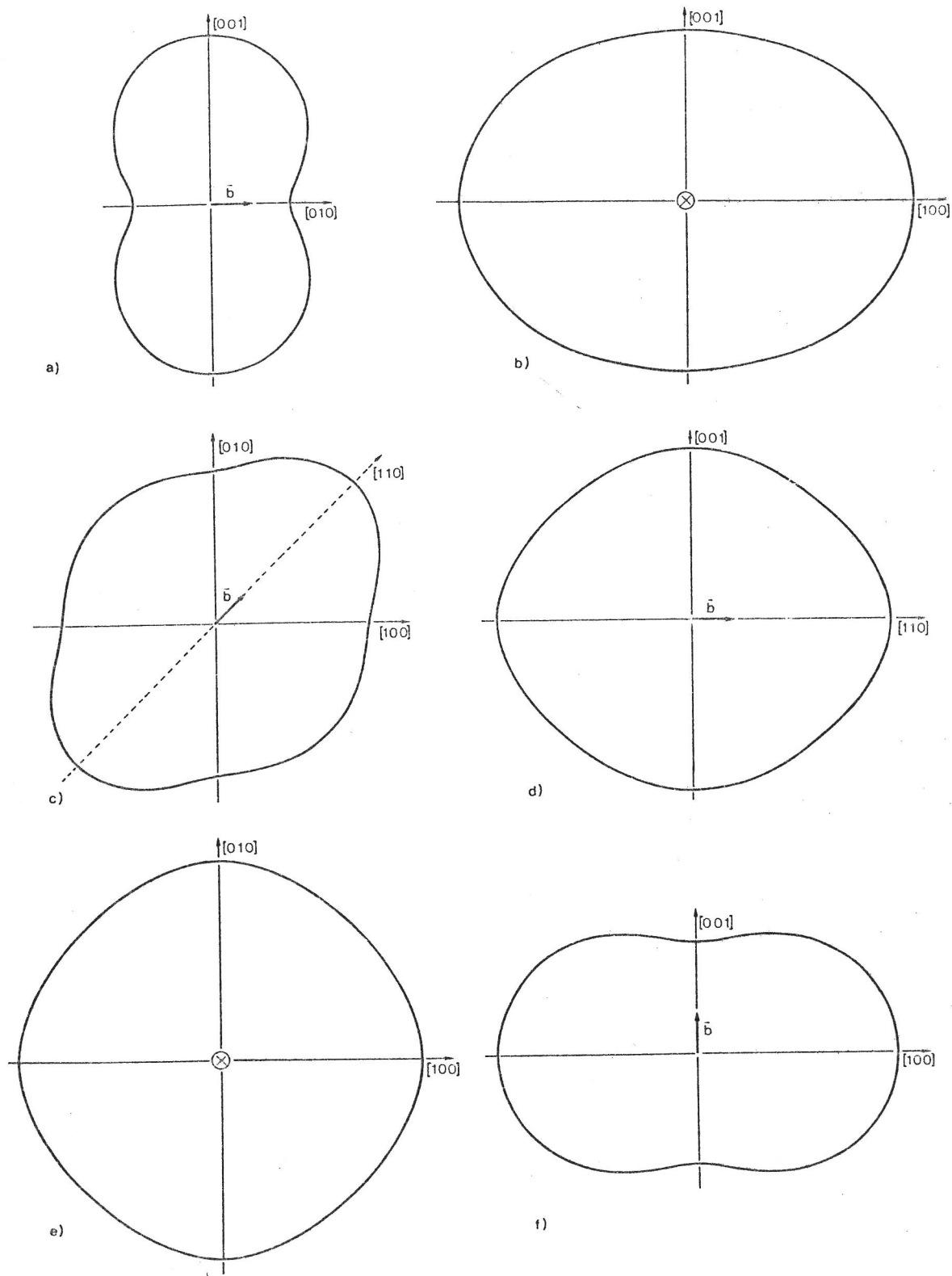


Abb. B 2

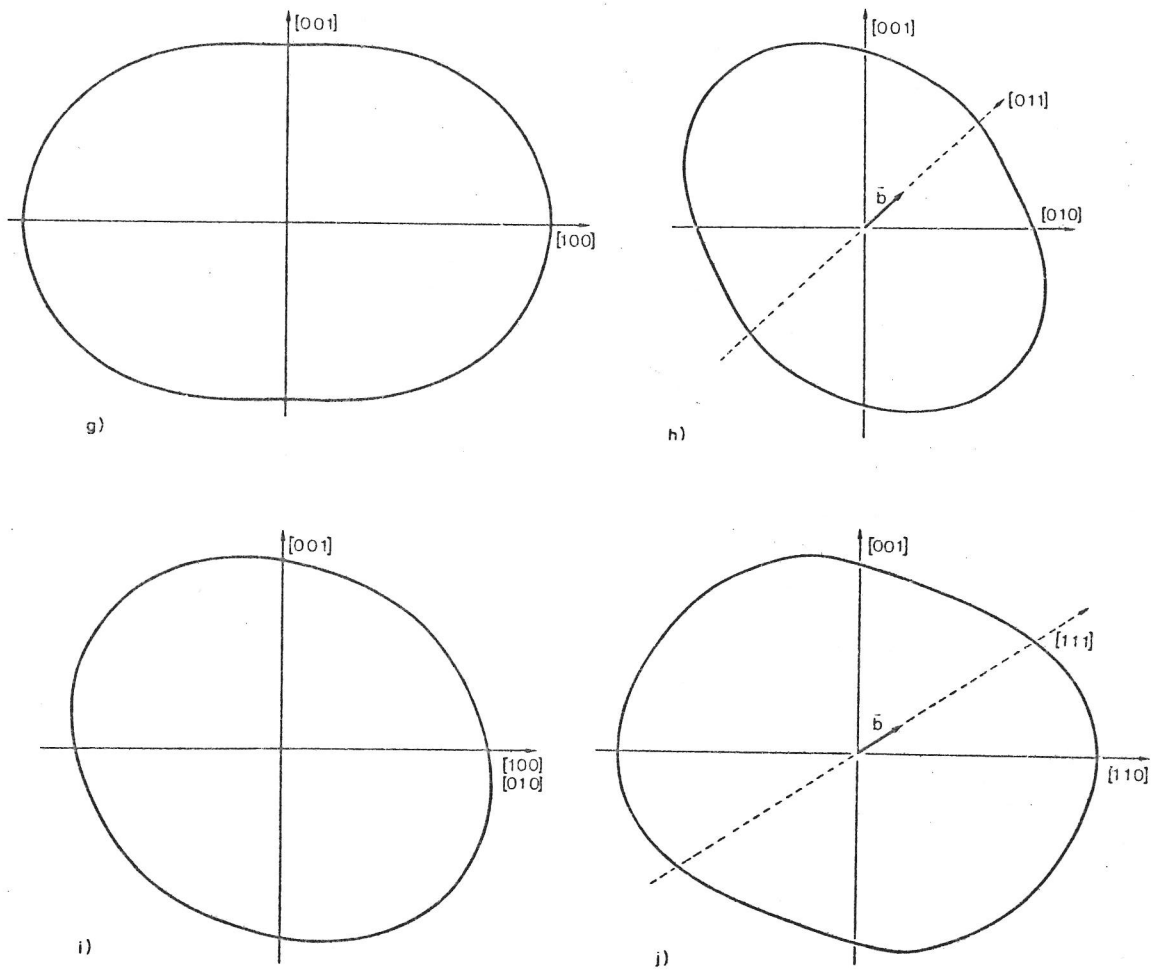


Abb. B 2: Richtungsabhängigkeit (Polarkoordinaten) des Energiefaktors K für Versetzungen mit $\vec{b} = [010]$ (a, b), $[110]$ (c, d), $[001]$ (e, f), $[011]$ (g, h) und $\frac{1}{2}[111]$ (i, j).

Die Versetzungen mit $\vec{b} = \langle 110 \rangle$ zeigen eine außergewöhnliche Eigenschaft: ihr Energiefaktor besitzt für die Richtung mit reinem Schraubencharakter ein absolutes Maximum $K = \sqrt{c_{55}^I \cdot c_{66}^I}$ (Abb. B 2c, Tabelle B 2). Dies ist die Folge des relativ großen Wertes von c_{66}^I . Für elastische Isotropie ist K in der reinen Schraubenorientierung stets minimal.

Tabelle B 2: Energiefaktor K (Einheit $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) von Versetzungen mit verschiedenen Burgersvektoren \vec{b} und Richtungen \vec{l} parallel zu den Symmetrieachsen des Kristalls.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[010]	[001]	[110]	[$\bar{1}\bar{1}0$]
[100]	0.880	2.532	1.926	1.984	1.984
[001]	2.246	2.246	1.248	2.122	2.122
[110]	1.706	1.706	1.926	2.205	1.762
[011]	2.398	1.519	1.609	2.048	2.048
1/2 [111]	1.871	1.871	1.719	2.180	1.872

3. Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat (AHO), $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [42]

Raumgruppe: Pnma [43]

Gitterkonstanten: $a = 11.33 \text{ \AA}$, $b = 12,23 \text{ \AA}$, $c = 6.9 \text{ \AA}$.

Elastische Konstanten (Einheit $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) [44]:

$$\begin{array}{lll}
 c_{11} = 6.71 & c_{12} = 1.485 & c_{44} = 0.383 \\
 c_{22} = 4.14 & c_{13} = 0.749 & c_{55} = 0.592 \\
 c_{33} = 1.48 & c_{23} = 1.30 & c_{66} = 0.973
 \end{array}$$

Die Kristalle des AHO besitzen eine hohe elastische Anisotropie, insbesondere in den longitudinalen Konstanten: das Verhältnis von maximalem zu minimalem longitudinalen Widerstand beträgt $c_{11}/c_{33} = 4.5$.

Die berechneten Polardiagramme der Energiefaktoren von Ver-

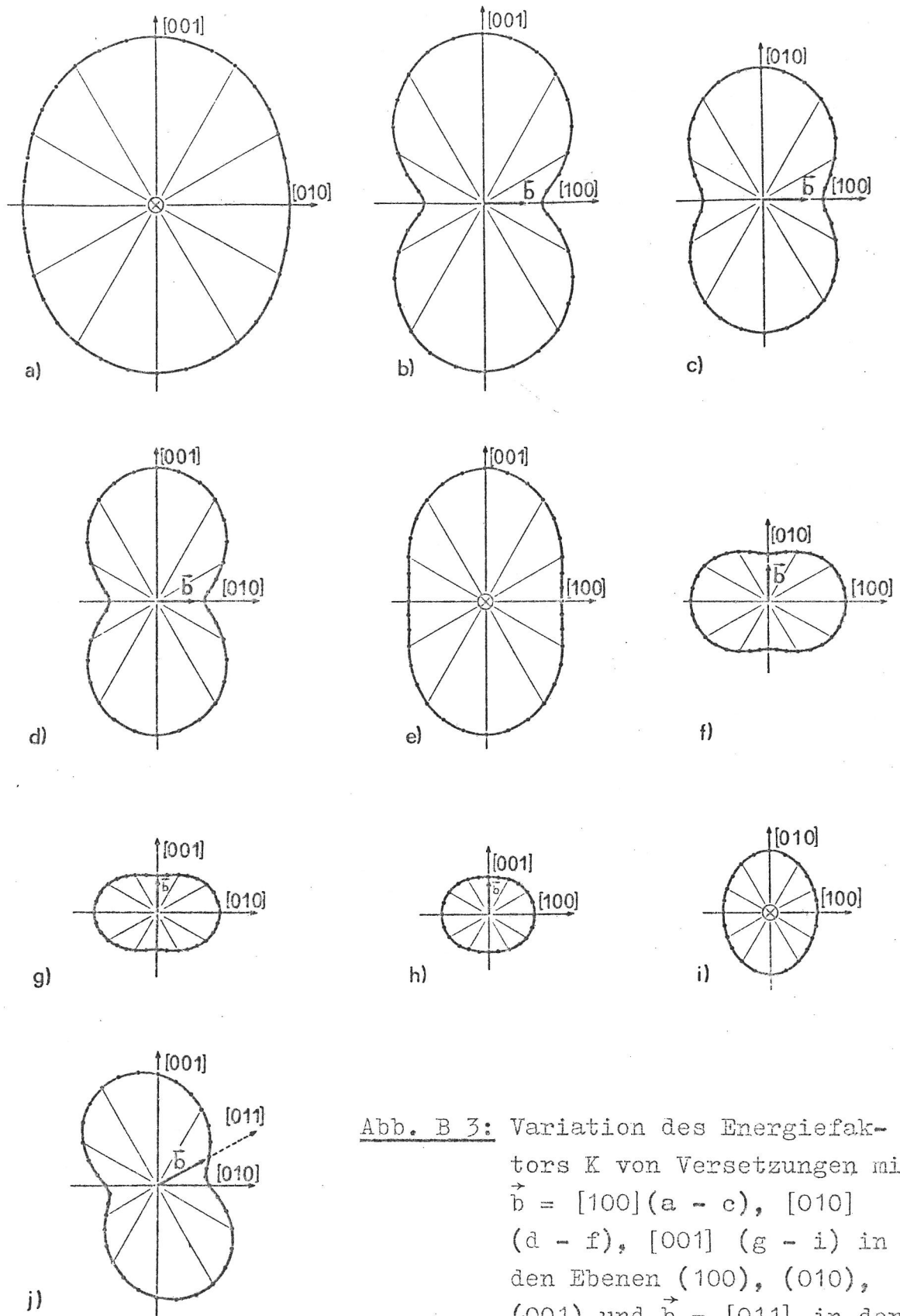


Abb. B 3: Variation des Energiefaktors K von Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ (a - c), $[010]$ (d - f), $[001]$ (g - i) in den Ebenen (100), (010), (001) und $\vec{b} = [011]$ in der Ebene (100). (Polarkoordinaten).

setzungen mit $\vec{b} = [100]$, $[010]$, $[001]$ und $[011]$ sind in Abb. B 3 dargestellt. Die numerischen Werte von K sind in Tabelle B 3 enthalten. Für die Versetzungen mit Burgersvektoren parallel zu den zweizähligen Achsen besitzt der Energiefaktor in der reinen Schraubenorientierung ein absolutes Minimum. Für $\vec{b} = [011]$ (Abb. B 3j) und $\vec{b} = [101]$ weicht die Minimumsrichtung von K, bedingt durch die hohe elastische Anisotropie, vom Burgersvektor um etwa 20° bzw. 30° ab. Auch der beträchtliche Unterschied in der Größe der zu den verschiedenen Burgersvektoren gehörenden Diagramme (vgl. Abb. B 3a, b, c mit B 3g, h, i) sowie die starke Abweichung der Richtungsabhängigkeit in Abb. B 3e von der Kreisform ist eine Folge der hohen Anisotropie.

Tabelle B 3: Energiefaktor K (Einheit $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) für Versetzungen mit Burgersvektoren \vec{b} und Richtungen \vec{l} parallel zu den zweizähligen Achsen.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[010]	[001]
[100]	0.759	0.977	0.584
[010]	1.696	0.610	0.796
[001]	2.160	1.697	0.476

4. Thioharnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Raumgruppe: Pnma

Gitterkonstanten: $a = 7.665 \text{ \AA}$, $b = 8.537 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$ [46]

Elastische Konstanten (Einheit: $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) [Haussühl, persönliche Mitteilung]:

$$\begin{array}{lll}
 c_{11} = 1.024 & c_{12} = 0.227 & c_{44} = 0.222 \\
 c_{22} = 2.595 & c_{23} = 0.443 & c_{55} = 0.608 \\
 c_{33} = 1.503 & c_{13} = 0.567 & c_{66} = 0.055
 \end{array}$$

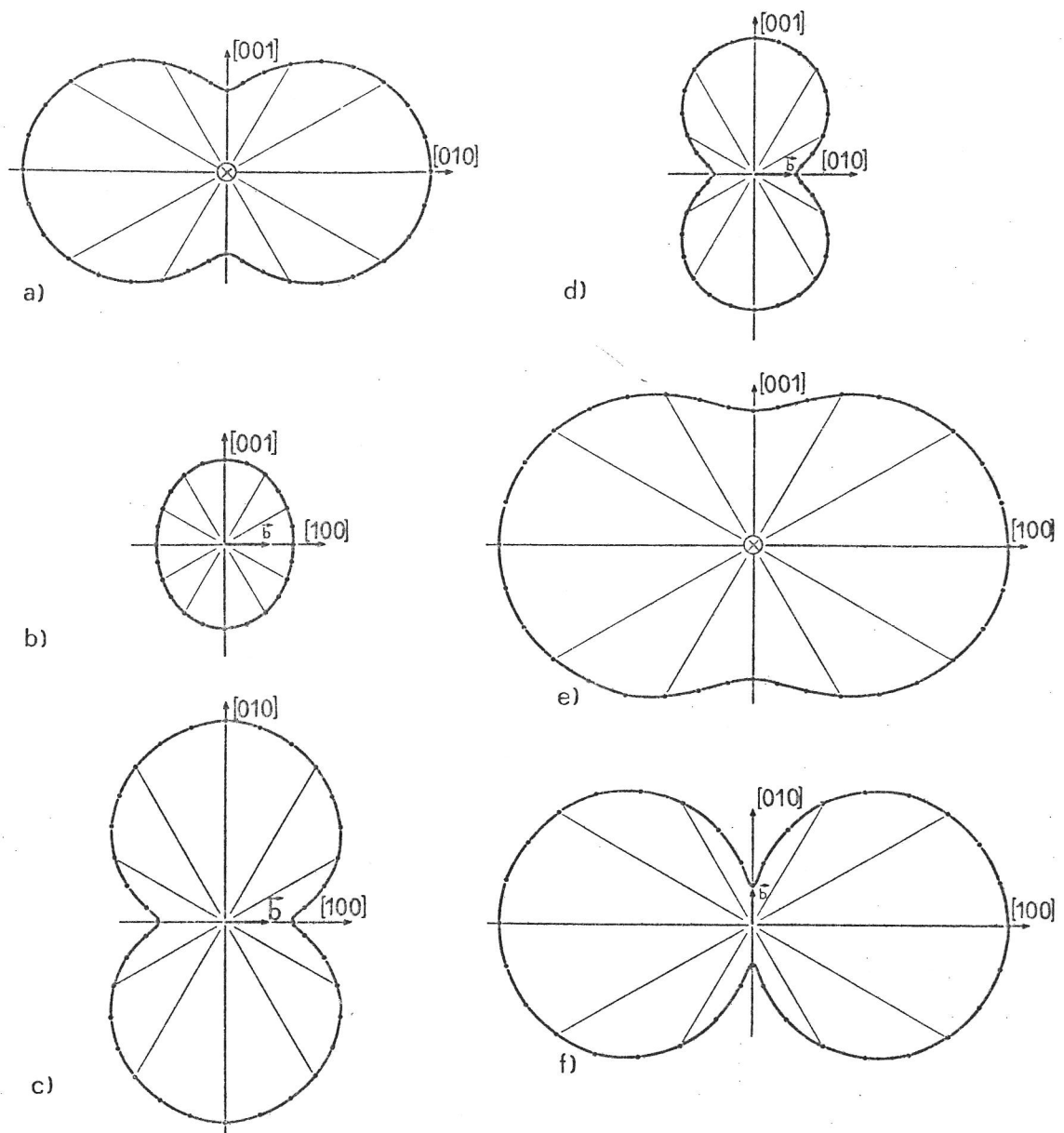


Abb. B 4

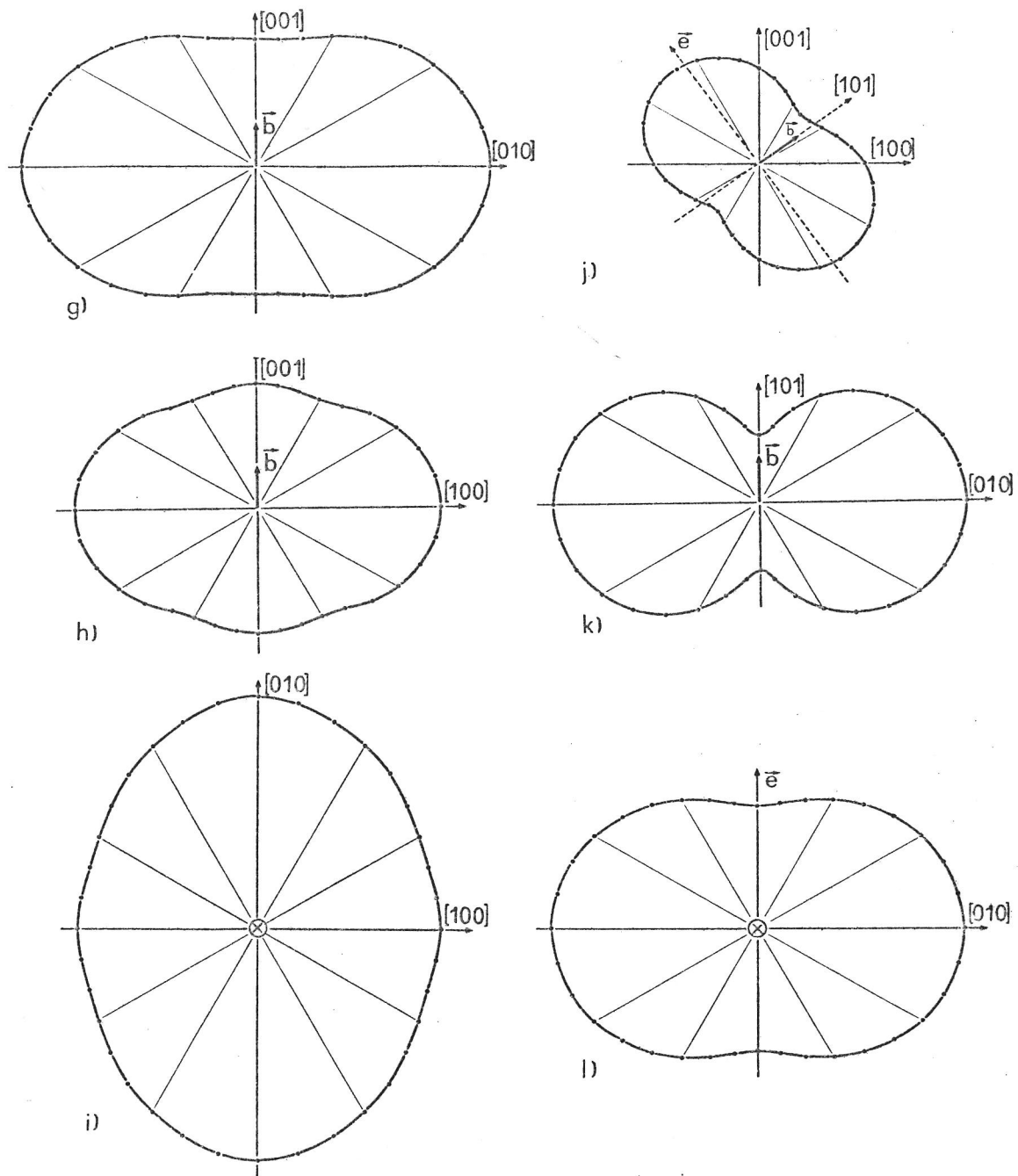


Abb. B 4: Variation des Energiefaktors K (Polarkoordinaten) von Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ (a - c), $[010]$ (d - f), $[001]$ (g - i) in den Ebenen (100), (010) und (001) sowie $\vec{b} = [101]$ in den Ebenen (010) (j), $(10\bar{1})$ (k) und senkrecht zu $\vec{b} = [101]$ (l).

Hier fällt der ungewöhnlich kleine Wert der transversalen Konstanten c_{66} auf. Sie ist etwa 11 mal kleiner als der maximale Scherwiderstand c_{55} . Die maximale und die minimale longitudinale Konstante unterscheiden sich um den Faktor $c_{22}/c_{11} = 2,5$.

In den Polardiagrammen der Energiefaktoren (Abb. B 4) fallen folgende, durch die hohe elastische Anisotropie des Kristalls bedingte Besonderheiten auf:

Die Versetzungen mit $\vec{b} = [010]$ besitzen in der Ebene (001) (Abb. B 4f) eine besonders starke Richtungsabhängigkeit des Energiefaktors. Der Energiefaktor K_e der reinen Stufenversetzung (parallel [001]) ist hier etwa 6 mal so groß wie derjenige der reinen Schraubenversetzung K_s (Tabelle B 4). Im Falle elastischer Isotropie ist stets $K_e/K_s < 2$.

In Abb. B 4a, e, i, l besitzen die Versetzungen in allen Orientierungen reinen Stufencharakter. Die Abweichung dieser Diagramme vom Kreis resultiert aus der Anisotropie. Besonders ausgeprägt ist die Richtungsabhängigkeit für die Stufenversetzungen mit $\vec{b} = [100]$ (Abb. B 4a). Hier ändert sich K_e um den Faktor 2,4.

Der Energiefaktor K_s der reinen Schraubenversetzung mit $\vec{b} = [001]$ ist zwar kleiner als der Wert von K_e für die reinen Stufenversetzungen, das Minimum von K besitzt jedoch die gemischte Versetzung, deren Richtung in der Ebene (010) um $\pm 19^\circ$ gegen [001] geneigt ist (Abb. B 4h).

Auch bei den Versetzungen mit $\vec{b} = \langle 101 \rangle$ fällt die reine Schraubenorientierung nicht mit der Richtung des Minimums von K zusammen. Der Unterschied zwischen den beiden Richtungen beträgt in der Ebene (010) 11° (Abb. 4j).

Tabelle B 4: Energiefaktor K (Einheit: $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) für Versetzungen mit verschiedenen Burgersvektoren \vec{b} und Richtungen \vec{l} parallel zu den zweizähligen Achsen.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[010]	[001]
[100]	0.183	0.543	0.228
[010]	0.680	0.110	0.363
[001]	0.517	0.657	0.367
[101]	0.297	0.582	0.276

5. Lithiumformiat-Monohydrat (LFMH), $\text{HCOOLi}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6]

Raumgruppe: $\text{Pbn}2_1$

Gitterkonstanten: $a = 6.483 \text{ \AA}$, $b = 9.973 \text{ \AA}$, $c = 4.847 \text{ \AA}$ [47]

Elastische Konstanten (Einheit $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) [Haussühl, persönliche Mitteilung]:

$$\begin{array}{lll}
 c_{11} = 1.933 & c_{12} = 0.948 & c_{44} = 1.483 \\
 c_{22} = 3.388 & c_{13} = 0.910 & c_{55} = 0.489 \\
 c_{33} = 4.271 & c_{23} = 2.361 & c_{66} = 0.470
 \end{array}$$

Die Kristalle des LFMH besitzen eine große Anisotropie sowohl in den transversalen als auch in den longitudinalen elastischen Widerständen. Es ist $c_{\text{trans}}^{\text{max}}/c_{\text{trans}}^{\text{min}} = c_{44}/c_{66} = 3.15$. Der maximale longitudinale Widerstand fällt nicht mit einer der rhombischen Achsen zusammen. Hier ist $c_{\text{long}}^{\text{max}} = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$ (in Richtung (0/0.602/0.799)) und $c_{\text{long}}^{\text{max}}/c_{\text{long}}^{\text{min}} = 4,6/c_{11} = 2,38$.

Die für $\vec{b} = [100]$, $[010]$ und $[001]$ berechneten Energiefaktoren sind in Abb. B 5 und Tabelle B 5 dargestellt.

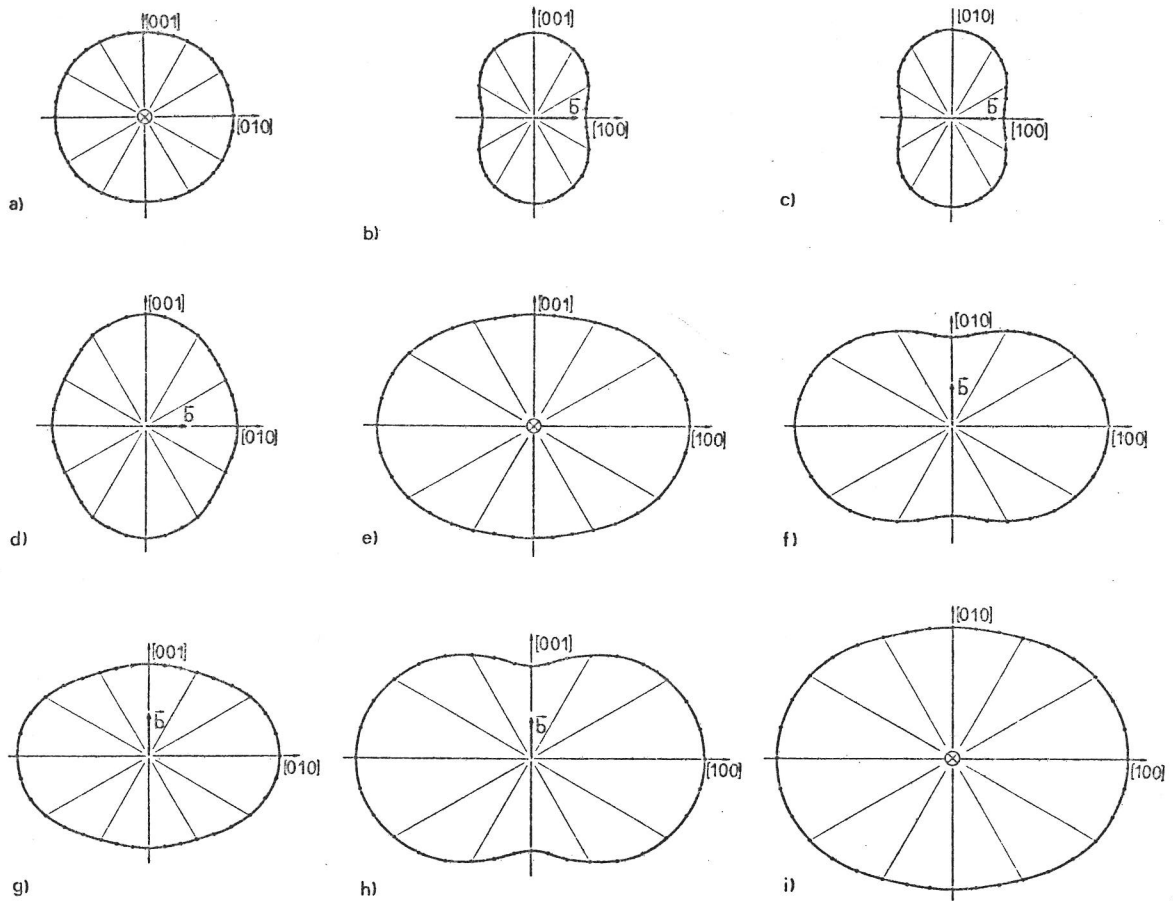


Abb. B 5: Richtungsabhängigkeit (Polarkoordinaten) des Energiefaktors für Versetzungen mit $\vec{b} = [100]$ (a - c), $[010]$ (d - f) und $[001]$ (g - i) in den Ebenen (100), (010) und (001).

Tabelle B 5: Energiefaktor K (Einheit: 10^{11} dyn·cm⁻²) für Versetzungen mit Burgersvektoren \vec{b} und Richtungen \vec{l} parallel zu den rhombischen Achsen.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[010]	[001]
[100]	0.479	0.821	0.786
[010]	1.453	0.835	1.040
[001]	1.621	1.213	0.852

6. Benzophenon (C₆H₅)₂CO

Raumgruppe: P2₁2₁2₁

Gitterkonstanten: a = 10.30 Å, b = 12.11 Å, c = 8.04 Å [49]

Elastische Konstanten (Einheit: 10^{11} dyn·cm⁻²): [50]

$$\begin{array}{lll}
 c_{11} = 1.07 & c_{12} = 0.55 & c_{44} = 0.203 \\
 c_{22} = 1.00 & c_{13} = 0.169 & c_{55} = 0.155 \\
 c_{33} = 0.71 & c_{23} = 0.321 & c_{66} = 0.353
 \end{array}$$

Schmelzpunkt: 48,3°C.

Tabelle B 6: Energiefaktor K (Einheit 10^{11} dyn·cm⁻²) für Versetzungen mit Burgersvektoren \vec{b} und Richtungen \vec{l}_0 parallel zu den zweizähligen Achsen.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	[100]	[010]	[001]
[100]	0.234	0.351	0.433
[010]	0.359	0.268	0.419
[001]	0.302	0.286	0.177

7. Dilithiumfumarat-Tetrahydrat $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Raumgruppe: Pbcn

Gitterkonstanten: $a = 5,0 \text{ \AA}$, $b = 12,35 \text{ \AA}$, $c = 15,83 \text{ \AA}$ [8]

8. Kaliumlithiumsulfat KLiSO_4

Raumgruppe: $P6_3$

Gitterkonstanten: $a = 5,144 \text{ \AA}$, $c = 8,630 \text{ \AA}$ [50,51]

9. Zinkoxid ZnO

Raumgruppe: $P6_3mc$

Gitterkonstanten: $a = 3,242 \text{ \AA}$, $c = 5,176 \text{ \AA}$ [57]

Elastische Konstanten (Einheit: $10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$, bei 25°C und Normaldruck) [58]:

$$\begin{array}{lll} c_{11} = 20,97 & c_{12} = 12,11 & c_{44} = 4,247 \\ c_{33} = 21,09 & c_{13} = 10,51 & c_{66} = 4,429 \end{array}$$

Tabelle B 7: Energiefaktor K ($10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) für Versetzungslinien mit $\vec{b} = [100]$ und $[001]$ und Richtungen parallel $[100]$, $[120]$ und $[001]$.

$\vec{b} \backslash \vec{l}$	$[100]$	$[120]$	$[001]$
$[100]$	4,337	7,255	7,01
$[001]$	7,276	7,276	4,247

VIII. Literatur

- 1 Lang, A.R. Advan. X-Ray Analysis 10
(1967) 91
- 2 Miuskov, V.F.
Konstantinova, V.P.
Gusev, A.I. Soviet Phys.-Cryst. 13
(1966) 791
- 3 Izrael, A.
Petroff, J.F.
Authier, A.
Malek, Z. J. Crystal Growth 16
(1972) 131
- 4 Lutsau, V.G.
Fishman, Yu.M.
Res, I.S. Kristall und Technik 5
(1970) 445
- 5 Fishman, Yu.M. Soviet Phys.-Cryst. 17
(1972) 607
- 6 Klapper, H. Z. Naturforschung 28a
(1973) 614
- 7 Klapper, H.
Küppers, H. Acta Cryst. A29
(1973) 495
- 8 Klapper, H.
Siegert, H. Vortrag auf der Diskussions-
tagung der Dt. Gesellschaft
für Kristallzüchtung und
Kristallwachstum am 20. 9. 73
in Hamburg.
(Publikation in Vorbereitung)
- 9 Hahn, Th.
Chung, S.J.
Klapper, H. (in Vorbereitung)
- 10 Klapper, H. "Röntgentopographische Unter-
suchungen in Benzil-Einkri-
stallen", Dissertation 1970
- 11 Klapper, H. J. Crystal Growth 10
(1971) 13

- 12 Klapper, H. J. Crystal Growth 15
(1972) 281
- 13 Ribet, M. J. Crystal Growth 16
Authier, A. (1972) 287
- 14 Klapper, H. (in Vorbereitung)
- 15 Klapper, H. Phys. Stat. Sol (a) 21
Fishman, Yu.M. (1974) 115
Lutsau, V.G.
- 16 Cottrell, A.H. Dislocations and Plastic Flow
in Crystals. At the Clarendon
Press, Oxford 1953
- 17 Friedel, J. Dislocations, Pergamon Press
1964
- 18 Hirth, J.P. Theory of Dislocations,
Lothe, J. McGraw-Hill, New York 1968
- 19 Knacke, O. Ergebnisse der exakten Natur-
wissenschaften 26
Stranski, I.N. (1952) 383
- 20 Honigmann, B. Gleichgewichts- und Wachstums-
formen von Kristallen,
Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1958
- 21 Huntington, H.B. Phys. Rev. 100
Dickey, J.E. (1955) 1117
Thomson, R.
- 22 Maradudin, A. J. Phys. Chem. Solids 9
(1959) 1
- 23 Foreman, A.J.E. Acta Metall. 3
(1955) 322
- 24 Yoffe, E.H. Phil. Mag. 6
(1961) 1147

- 25 Eshelby, J.D. Acta Metall. 1
Read, W.T. (1963) 251
Shockley, W.
- 26 Lang, A.R. J. Appl. Phys. 30
(1959) 1748
- 27 Lang, A.R. Acta Cryst. 12
(1959) 249
- 28 Newkirk, J.B. Advan. X-Ray Analysis 10
Bonse, U. (1967) 1
Hart, M.
- 29 Lang, A.R. Proc. Roy Soc. (London) A289
Polcarova, M. (1965) 297
- 30 Authier, A. Adv. X-Ray Analysis 10
(1967) 9
- 31 Lang, A.R. Recent Application of X-Ray
Topography, in: Modern Diffraction
and Imaging Techniques in
Materials Science, North Hol-
land Publ., Amsterdam 1970
- 32 Authier, A. Contrast Of Images in X-Ray
Topography, in: Modern Diffraction
and Imaging Techniques in
Materials Sciences, North Hol-
land Publ., Amsterdam 1970
- 33 Klapper, H. Diplomarbeit, Freiburg 1964
- 34 Klapper, H. Phys. Stat. Sol. (a) 14
(1972) 99
- 35 Brown, C.J. Acta Cryst. 18
Sadanaga, R. (1965) 158
- 36 Haussühl, S. Acta Cryst. 23
(1967) 666
- 37 Haussühl, S. Z. Krist. 120
(1964) 614

- 38 Kolb, H.J.
Comer, J.J. J. Amer. Chem. Soc. 67
(1945) 894
- 39 Jaffe, H.
Kjellgren, B.R.F. Discuss. Farad. Soc. 5
(1949) 319
- 40 Epelboin, Y.
Zarka, A. J. Crystal Growth 20
Klapper, H. (1973) 103
- 41 Klapper, H.
Küppers, H. Acta Cryst. A29
(1973) 495
- 42 Küppers, H. Acta Cryst. B29
(1973) 318
- 43 Küppers, H. Acta Cryst. A28
(1972) 522
- 44 Klapper, H. Phys. Stat. Sol. (a) 14
(1972) 443
- 45 Elcombe, M.M.
Taylor, J.C. Acta Cryst. A24
(1968) 410
- 46 Mohana Rao, J.K.
Viswamitra, M.A. Ferroelectrics 2
(1971) 209
- 47 Enders-Beumer, A.
Harkema, S. Acta Cryst. B29
(1973) 682
- 48 Donnay, H.J.
Ondike, H.M. Crystal Data (Determinativ
Tables), 3. Edition, Vol. 1:
Organic Compounds, No. 0 -
0.8505. American Crystallo-
graphic Association 1972
- 49 Chumakov, A.A.
Silvestrova, I.M.
Aleksandrov, K.S. Soviet Phys.-Cryst. 2
(1957) 699
- 50 Chung, Su Jin Tetraedergerüste bei Fluobe-
ryllaten und Sulfaten,
Dissertation Aachen 1972

- 51 Bradley, A.J. Phil. Mag. 49
(1925) 1225
- 52 Traube, H. Ns. Jahrbuch f. Mineral. Geol.
Bd. II (1892) 58
Bd. I (1894) 171
- 53 Dash, W.C. The Observation of Dislocations
in Silicon, in: Dislocations
and Mechanical Properties of
Crystals, pg. 57 - 68. Wiley,
New York 1957
- 54 Authier, A. J. Appl. Phys. 35
Lang, A.R. (1964) 1965
- 55 Meyer, F. Z. Phys. 168
(1962) 29
- 56 Croxall, D.F. J. Crystal Growth 22
Ward, R.C. (1974) 117
Wallace, C.A.
Kell, R.C.
- 57 Donnay, J.H. Crystal Data, 2. Edition,
Donnay, G. No. H - 1.597, American Cry-
stallographic Association, 1966
- 58 Bateman, B.T. J. Appl. Phys. 33
(1962) 3309
- 59 Amelinckx, S. J. Appl. Phys. 31
Strumane, G. (1960) 1359
- 60 Posen, H. "X-Ray Topographic Observation
Bruce, J.A. of Slip Distributions in α -
Silicon carbide. AFCRL Report
72 - 0225 (1972)
- 61 Lely, J.A. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 32
(1955) 229
- 62 Buck, P. J. Crystal Growth 22
(1974) 13

- 63 Oguro, M.
Higashi, A. "Growth and Perfection of Ice Crystals", 4. International Conference on Crystal Growth, Tokio 1974. Collected Abstracts, pg. 49 and 276
- 64 Mussard, F.
Goldsztaub, S. J. Crystal Growth 13/14 (1972) 445
- 65 Nye, J.F. "Physical Properties of Crystals", Clarendon Press 1972
- 66 Landau, L.
Lifschitz, E.M. Elastizitätstheorie, Lehrbuch der Theoretischen Physik, VII. Akademie Verlag, Berlin 1965
- 67 Burton, W.K.
Cabrera, N.
Frank, F.C. Phil. Trans. Roy. Soc., (London), A243 (1951) 299

Die röntgentopographischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Institut für Kristallographie der Universität Köln durchgeführt. Ich bin Herrn Prof. Dr. S. Haussühl für die Bereitstellung der Röntgentopographieanlage, für die Überlassung der Einkristalle des Benzils, Thioharnstoffs und Benzophenons sowie für wertvolle Hinweise und Anregungen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Th. Hahn, Institut für Kristallographie der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für zahlreiche anregende Diskussionen.

Die Einkristalle des Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrats wurden von Herrn Dr. Küppers, die des Dilithiumfumarat-Tetrahydrats von Herrn Dr. Siegert, beide im Institut für Kristallographie in Köln, gezüchtet. Herr Dr. Siegert stellte mir das Rechenprogramm zur Transformation des Elastizitätstensors zur Verfügung. Beiden Herren danke ich herzlich.

Die numerischen Rechnungen wurden an den Rechenzentren der Universität Köln und der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.