

Ordnung, der Nullreflex bei $(\mathbf{h}, \mathbf{u}) = 0$. Wächst die Schwingungsamplitude, so nimmt die Zahl der Satelliten zu. Da gleichzeitig die mittlere Intensität der einzelnen Satelliten abnimmt, strebt die Gesamtintensität einem Grenzwert, dem kinematischen Grenzfall, zu.

In anschaulicher Weise läßt sich dieser Übergang auch am Beispiel der Pendellösungslänge diskutieren. Der Idealkristall zeigt kinematisches Verhalten für Dicken, die klein im Vergleich zur Pendel-

lösungslänge sind. Bekanntlich ist diese Größe proportional zu $|\chi_h|^{-1}$, für Satellitenreflexe also wegen Gl. (6) proportional zu $|\chi_h J_n(-\mathbf{h}\mathbf{u})|^{-1}$. Die Beziehung

$$|J_n(\mathbf{h}\mathbf{u})| \leq \sqrt{2/\pi} \sqrt{\mathbf{h}\mathbf{u}}$$

zeigt, daß für hinreichend große Amplituden \mathbf{u} die Pendellösungslängen aller Satelliten die Kristalldicke überschreiten. Demzufolge strebt jeder einzelne Satellit und somit auch das gesamte System dem kinematischen Grenzfall zu.

¹ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1960.

² W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **23**, 558 [1967].

³ A. R. Hutson, J. H. McFee u. D. L. White, Phys. Rev. Letters **7**, 273 [1961].

⁴ R. Köhler, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1973).

⁵ R. Köhler, W. Möhling u. H. Peibst, Phys. Stat. Sol. **41**, 75 [1970].

⁶ W. Möhling, G. O. Müller, H. Peibst u. E. Schnürer, Phys. Stat. Sol. (a) **2**, 725 [1970].

⁷ J. Kies, Dissertation, DAW zu Berlin (1971).

⁸ J. Kies u. H. Peibst, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

⁹ D. L. White, J. Appl. Phys. **33**, 2547 [1962].

¹⁰ M. Kuriyama, Acta Cryst. A **26**, 56 [1970].

¹¹ M. Kuriyama, Acta Cryst. A **28**, 588 [1972].

Röntgen-Topographische Untersuchungen am Lithiumformiat-Monohydrat

H. Klapper *

Institut für Kristallographie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **28 a**, 614–622 [1973]; eingegangen am 22. Januar 1973)

Herrn Prof. Dr. G. Borrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

The defect structures of large single crystals of lithium formate monohydrate, $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (space group $\text{Pbn}2_1$), have been examined by X-ray topography. Two types of planar defects occur: a) Twin boundaries and twin lamellae parallel to (100). The twinning is produced by a rotation of 180° around the axis [100]. b) Defect planes parallel to (010), which could not fully be characterized.

The crystals contain grown-in dislocation lines with Burgers vectors parallel to [100], [010], [001], $\langle 110 \rangle$, and probably also parallel to $\langle 011 \rangle$ and $\langle 012 \rangle$. Many of these lines have moved after crystal growth. Bundles of essentially straight dislocation lines with distinct but not always sharply defined preferred directions occur. These directions are in reasonable agreement with directions calculated by minimizing the elastic dislocation energy per unit growth length. Furthermore, dislocation half loops with a Burgers vector [001] produced by plastic deformation have been observed. Some relations between the relative growth velocities of two neighbouring growth faces and the geometry of the corresponding growth-sector boundary are discussed.

I. Einleitung

Lithiumformiat-Hydrat, $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $\text{Pbn}2_1$ **. Die Struktur wurde von Mohana Rao und Vismamitra ¹ sowie Enders-Beumer und Harkema ^{1a} bestimmt. Die Gitterkonstanten sind ^{1a}:

$$a = 6,483 \text{ \AA}, \quad b = 9,973 \text{ \AA}, \quad c = 4,847 \text{ \AA}.$$

Wegen ihres polaren Charakters besitzen die Kristalle physikalische Eigenschaften, die auch für tech-

nische Anwendungen interessant sind. So zeigt das Li-Formiat-Monohydrat (LFMH) einen piezoelektrischen Effekt, der denjenigen des Quarzes um ungefähr das 4-fache übertrifft ². Besonders hervorzuheben ist das nichtlineare optische Verhalten dieser Substanz: Sie besitzt einen großen Wirkungsgrad für die Erzeugung der zweiten harmonischen Oberwelle ³.

Wegen des besonderen Interesses, das das LFMH auf Grund seiner polaren Eigenschaften gefunden hat, schien eine Untersuchung der Perfektion seiner

* Neue Anschrift: Dr. H. Klapper, Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen.

** P. Groth (Chem. Kristallographie III, S. 12; Engelmann: Leipzig 1910) gibt fälschlicherweise die Klasse mmm an.



Einkristalle wünschenswert. Es ist das Ziel dieser Arbeit, die Defektstrukturen dieser Kristalle zu untersuchen und zu charakterisieren.

2. Kristallzucht und Morphologie

Die Einkristalle des LFMH wurden nach zwei Verfahren aus wässriger Lösung gezüchtet: durch langsames Eindunsten des Lösungsmittels bei 35 °C und durch Temperatursenkung von 38 ° auf 33 °C. Ihr Durchmesser beträgt bis 6 cm in Richtung der polaren *c*-Achse, bis 25 mm in den Richtungen senkrecht dazu. Die Morphologie (Abb. 1 a, b) ist bestimmt durch das Prisma {110}, das Pinakoid {010}, in positiver *c*-Richtung durch das Doma {021}, in negativer *c*-Richtung durch die Domen {02 $\bar{1}$ } und {10 $\bar{1}$ } sowie die Pyramide {11 $\bar{1}$ }. Gelegentlich wird, in Gestalt schmaler Facetten, auch das Pinakoid {100} beobachtet.

In den Kristallen treten häufig Verzwilligungen, überwiegend in Form schmaler Zwillingslamellen parallel (100) auf. Die Zwillingspartner gehen durch

Drehung um 180° um eine Achse parallel [100] auseinander hervor, besitzen also entgegengesetzte Polarität. Dieses konnte durch die Vorzeichenumkehr des longitudinalen piezoelektrischen Effektes bestätigt werden*. Die Zwillingsgrenzen sind parallel (100). Abbildung 1 c zeigt das Kopfbild eines Kristalls mit zwei Zwillingsindividuen, der mit dieser Morphologie gewachsen war.

Die Zwillingsgrenzen bzw. Zwillingslamellen können durch Anätzen mit Wasser sichtbar gemacht werden. Die Auflösungsgeschwindigkeit der LFMH-Kristalle ist in der negativen *c*-Richtung größer als in der positiven. Dadurch entstehen beim Anätzen auf Flächen (*hkl*) mit *l* ≠ 0 Rillen bzw. Stufen, welche die Lage der Zwillingslamellen bzw. Zwillingsgrenzen im Kristall erkennen lassen (Abbildung 1 d).

Die Qualität der in der +*c*-Richtung und senkrecht zu ihr gewachsenen Kristallbereiche ist, visuell beurteilt, gut. In den in -*c*-Richtung auskristallisierten Gebieten dagegen treten häufig Einschlüsse mit Mutterlösung (Abb. 6) auf.

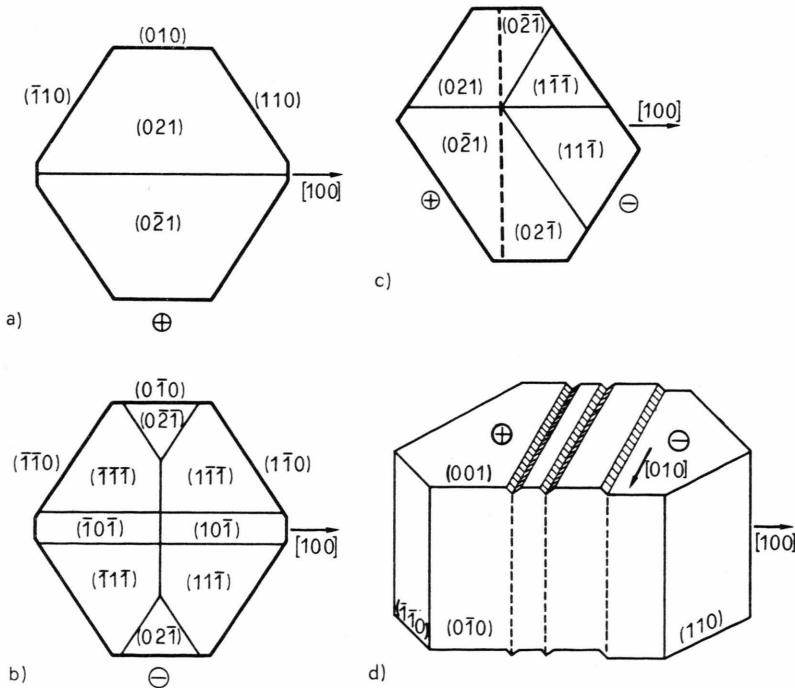


Abb. 1. a) und b) : Kopfbild eines symmetrischen Kristalls, in positiver und negativer *c*-Richtung gesehen. c) Kopfbild eines Zwillings. d) Skizze eines Präparates mit einer Zwillingsgrenze und zwei Zwillingslamellen. Die Flächen (001) und (00 $\bar{1}$) wurden durch Schneiden des Kristalls erzeugt und mit Wasser angeätzt. - - - - Zwillingsgrenze bzw. Zwillingslamelle.

* Die hier morphologisch festgelegte positive Richtung der zweizähligen Achse hängt in folgender Weise mit dem Vorzeichen des longitudinalen piezoelektrischen Effektes zusammen:

bei Druck in Richtung [001] tritt an der auf der Fläche (001) liegenden Elektrode eine negative Ladung auf².

3. Röntgen-topographische Untersuchungen

Für die Untersuchungen der Defektstrukturen in den Kristallen des LFMH sind die Röntgen-topographischen Verfahren in Transmission am besten geeignet. Sie gestatten die direkte Sichtbarmachung der Gitterstörungen im Innern makroskopisch großer Kristalle, ohne diese oder die Defekte zu verändern. Eine Interpretation der Röntgen-topographischen Kontraste ist auf der Grundlage der Theorien der Röntgen-Beugung am idealen und am gestörten Kristallgitter möglich. Zum Verständnis dieser Kontraste hat auch Borrmann, dem diese Arbeit gewidmet ist, mit seinen Untersuchungen über die anomale Absorption und die Richtungen der Energieausbreitung der Röntgen-Strahlen im Interferenzfall (Borrmann-Effekt, Borrmann-Fächer) wesentlich beigetragen⁴⁻⁶. Da die Erscheinung der anomalen Absorption stark von der Kristallperfektion abhängt, wurde sie mehrfach zur Abbildung von Versetzungen in stark absorbierenden Kristallen ($\mu_0 d \geq 10$; μ = linearer Absorptionskoeffizient, d = Dicke des Kristalls) benutzt (z. B.⁷⁻⁹).

Die LFMH-Kristalle sind aus leichten Atomen aufgebaut und besitzen daher eine nur schwache Absorption für die in der Röntgen-Topographie üblichen Röntgen-Wellenlängen. μ_0 berechnet sich aus den Massenabsorptionskoeffizienten der im Kristall enthaltenen Elemente¹⁰ und der Dichte ($\rho = 1,46 \text{ g/cm}^3$) zu:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 12,8 \text{ cm}^{-1} \text{ für Cu - } \\ \mu_0 &= 1,52 \text{ cm}^{-1} \text{ für Mo - } \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{K}\alpha\text{-Strahlung} \quad (\lambda = 1,54 \text{ \AA}), \\ (\lambda = 0,709 \text{ \AA}). \end{aligned}$$

Aus 5 verschiedenen Kristallindividuen wurden insgesamt 16 Platten parallel (100), (001) und $\{110\}$ in Dicken zwischen 0,6 und 2,5 mm herausgeschnitten und mit dem Röntgen-topographischen Verfahren nach Lang¹¹ abgebildet. Platten mit der Dicke $d < 1 \text{ mm}$ wurden mit Cu-, solche mit $d > 1 \text{ mm}$ mit Mo-K α_1 -Strahlung untersucht. In diesen Fällen ist $\mu_0 d \leq 1$ und die Defekte werden überwiegend durch den kinematischen oder Extinktionskontrast (l. c.^{11, 12}) sichtbar. Es wurden die Reflexe (200), (040), (002), $\{110\}$, $\{120\}$, $\{210\}$, $\{101\}$, $\{021\}$ und $\{111\}$, teils im symmetrischen, teils im asymmetrischen Laue-Fall verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Ebene Defekte

Im LFMH wurden zwei Arten ebener Defekte beobachtet:

a) Die im Abschnitt 2 genannten Zwillingsgrenzen und Zwillingslamellen.

Abbildung 3* zeigt ein Translations- und ein Sektionstopogramm mit zwei derartigen Zwillingslamellen parallel (100). Ihr Abstand ist ungefähr 0,8 mm. Sie durchsetzen die (110)-Platte unter einem Winkel von 33° und erzeugen einen Kontrast, der für planare Defekte mit parallel bleibenden Kristallgittern typisch ist und durch die sogen. „Interbranch-scattering“¹³ hervorgerufen wird.

Sind die Kristallgitter beiderseits der Zwillingsgrenze gegeneinander um den „Fault“-Vektor \mathbf{f} versetzt und ändert sich das Vorzeichen der Phase Φ der Strukturamplitude des zur Abbildung verwendeten Reflexes (hkl), so wird die Grenze unsichtbar, wenn

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{f} + \Phi/\pi = \pm n \quad \text{ist}^{14}. \quad (\text{I})$$

(\mathbf{g} = Diffraktionsvektor, $|\mathbf{g}| = 1/d_{(hkl)}$; n ganz). Im vorliegenden Fall besitzen die Reflexe ($hk0$) der Zone [001] reelle Phasen ($\Phi = 0$ oder π), so daß die Bedingung (I) auf $\mathbf{g} \cdot \mathbf{f} = \pm n$ reduziert wird. Die Zwillingsgrenzen sind jedoch bei Abbildung an den Ebenen dieser Zone [es wurden die Reflexe (200), (040), $\{110\}$, $\{120\}$ und $\{210\}$ verwendet] unsichtbar. Damit muß man annehmen, daß eine Komponente des Fault-Vektors senkrecht zur polaren Achse [001] nicht auftritt. Dagegen sind die Zwillingsgrenzen und -lamellen in den Reflexen (hkl) mit $l \neq 0$ zum Teil deutlich sichtbar. Ihr Kontrast ist stark in den Reflexen $\{111\}$ (Abb. 3 a, b)* und $\{101\}$ und schwach im Reflex (001), während er bei Abbildung an den Ebenen $\{021\}$ nur mit Mühe wahrgenommen werden kann. Da die Phasen dieser Reflexe nicht zur Verfügung standen, konnte eine Abschätzung der Komponente des Fault-Vektors parallel [001] an Hand der Bedingung (I) nicht durchgeführt werden.

b) Defektebenen parallel (010)

Diese Störungen, die weder morphologisch in Erscheinung treten noch durch Ätzen erkennbar werden, wurden in zwei der 5 untersuchten Kristalle beobachtet. In Abb. 4 sind zwei dieser Defekte (Pl) sichtbar. Hier fällt auf, daß sie sich im Kontrast

* Abbildungen 3 bis 9 auf Tafel S. 620 a-c.

stark unterscheiden. In einigen Fällen ändert sich der Kontrast mit dem Ort im Kristall. Dieses deutet darauf hin, daß der Charakter dieser Störungen nicht einheitlich ist. Da sie in den Reflexen der Zone [100] keinen oder nur minimalen Kontrast zeigen, liegt offensichtlich ein Fault-Vektor parallel [100] vor.

In einem Kristall wurde eine Defekzebene dieser Art beobachtet, die in der den Wachstumsflächen (021) und (0 $\bar{2}$ 1) gemeinsamen Kante endet. Hier könnte man annehmen, daß es sich um die Grenze zwischen den auf diesen Flächen gewachsenen Kristallbereichen handelt. Solche Wachstumssektorengrenzen, die während des Kristallwachstums von der zugehörigen Kristallkante überstrichen werden, sind häufig flächenhafte Störungszonen. Allerdings bilden diese Defekte i. allg. keine definierten Ebenen wie im vorliegenden Fall (Abb. 4), sondern eine gekrümmte Fläche (siehe Abschn. 4.2.4). Außerdem scheint es unwahrscheinlich, daß in einem Kristall Wachstumssektorengrenzen als Defektflächen auftreten, in einem anderen Kristall derselben Züchtung dagegen nicht. Eine endgültige Charakterisierung dieser in Abb. 4 gezeigten planaren Defekte des LFMH ist bisher nicht gelungen. Wachstumsschichtungen oder Grenzen zwischen anderen Wachstumssektoren wurden im LFMH nicht beobachtet.

4.2. Versetzungen

4.2.1. Burgers-Vektoren

Die Burgers-Vektoren der im LFMH beobachteten Versetzungen konnten in vielen Fällen in der üblichen Weise mit Hilfe der Sichtbarkeitsregeln für die topographischen Bilder ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ -Kriterium^{11, 15}) bestimmt werden. Die Vektoren $\mathbf{b} = [100]$, $[010]$, $[001]$ und $\langle 110 \rangle$ wurden so mit Sicherheit identifiziert. Versetzungen, deren Bildkontraste auf $\mathbf{b} = \langle 012 \rangle$ schließen lassen, wurden ebenfalls beobachtet. Bei den geradlinigen Versetzungen konnten diese Burgers-Vektoren zum Teil auch durch die charakteristischen Vorzugsrichtungen bestätigt werden (s. Abschn. 4.2.2). Bei einem großen Teil der Versetzungen war in den in Abschn. 3 genannten Reflexen ein signifikantes Kontrastminimum nicht festzustellen. Hier wurde, sofern sie eine deutliche nicht-kristallographische Vorzugsrichtung zeigten, eine Identifizierung an Hand dieser Richtungen versucht (Abschnitt 4.2.2). Allerdings liegen bisher nur wenige Erfahrungen zu dieser Methode vor, so daß die so

ermittelten Burgers-Vektoren nicht als endgültig gesichert zu betrachten sind.

Nimmt man an, daß Versetzungen um so wahrscheinlicher vorkommen, je kleiner ihr Burgers-Vektor ist, so sollten auch Versetzungen mit $\mathbf{b} = \langle 101 \rangle$ ($|\mathbf{b}| = 8,10 \text{ \AA}$) beobachtet werden. Kristalldefekte dieses Typs konnten jedoch nicht identifiziert werden. Vermutlich befinden sich unter den nicht charakterisierten Versetzungen solche dieser Art. Möglicherweise besitzen auch einige der in den Wachstumssektoren $\{010\}$ ** auftretenden reinen Stufenversetzungen diesen Burgers-Vektor.

In den Abbildungen werden die Versetzungen mit gleichem Burgers-Vektor durch gleiche Buchstaben gekennzeichnet (siehe Tab. 2). Versetzungen mit gleichem \mathbf{b} , aber verschiedener Richtung oder Geometrie, werden durch Indizes unterschieden.

4.2.2. Vorzugsrichtungen eingewachsener Versetzungen

In früheren Arbeiten des Autors¹⁶⁻¹⁸ wurde dargestellt, daß die zum Teil nicht-kristallographischen Vorzugsrichtungen der Versetzungslinien in aus der Lösung gewachsenen Kristallen meist durch ein Minimum der elastischen Energie W der Versetzung pro Wachstumslänge ausgezeichnet sind. Es ist $W \propto E/\cos(\mathbf{n}, \mathbf{l})$ mit $E \propto K b^2$, wobei E die elastische Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie, K der Energiefaktor¹⁹ und (\mathbf{n}, \mathbf{l}) der Winkel zwischen der Wachstumsrichtung \mathbf{n} und der Richtung \mathbf{l} der Versetzungslinie ist. Die so definierten Vorzugsrichtungen sind für Versetzungen im Benzil¹⁶, Thioharnstoff¹⁷ und Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat¹⁸ berechnet worden. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Richtungen ist in den meisten Fällen gut.

Für entsprechende Berechnungen am LFMH werden die elastischen Konstanten des Kristalls benötigt. Sie sind²⁰ (Einheit: $10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$):

$$\begin{array}{lll} c_{11} = 1,933, & c_{12} = 0,948, & c_{44} = 1,483, \\ c_{22} = 3,388, & c_{13} = 0,910, & c_{55} = 0,489, \\ c_{33} = 4,271, & c_{23} = 2,361, & c_{66} = 0,470. \end{array}$$

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 rhombi-

** Die Wachstumssektoren werden durch die Symbole der zugehörigen Wachstumsflächen gekennzeichnet.

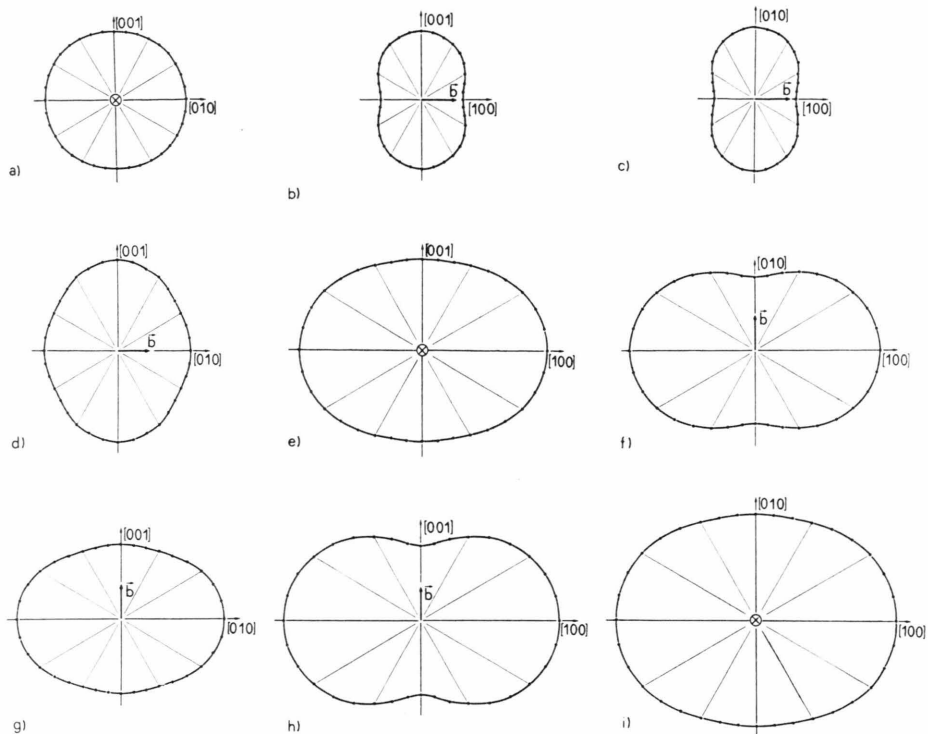


Abb. 2. Richtungsabhängigkeit (Polarkoordination) des Energiefaktors K für Versetzungen mit $\mathbf{b} = [100]$ (a–c), $[010]$ (d–f) und $[001]$ (g–i) in den Ebenen (100, (010) und (001).

schen 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 Richtungsabhängigkeiten von K für Versetzungen mit $\mathbf{b} = [100]$, $[010]$ und $[001]$ sind in Abb. 2 graphisch dargestellt, die numerischen Werte für die Richtungen parallel zu den rhombischen Achsen in Tab. 1 angegeben. Tabelle 2 enthält die berechneten und die beobachteten Richtungen einiger Versetzungen in den Sektoren $\{010\}$, $\{110\}$ und $\{021\}$. Es sind nur diejenigen Richtungen aufgeführt, die in den Ebenen (100) und (001) liegen.

Tab. 1. Energiefaktor K (Einheit: $10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) für Versetzungen mit Burgers-Vektoren und Richtungen parallel zu den rhombischen Achsen.

\mathbf{b}	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

Die im LFMH beobachteten Richtungen der Versetzungen sind zum Teil nicht scharf definiert. Sie weisen oft eine beträchtliche Streuung auf (z. B. die

Versetzungen C_3 in Abb. 7) oder sind gekrümmt, so daß nur ein Richtungsintervall bzw. eine mittlere Richtung angegeben werden kann. Der gekrümmte Verlauf ist in einigen Fällen auf eine Bewegung der Versetzungen nach dem Kristallwachstum zurückzuführen (Abschn. 4.2.3). Besonders deutlich sind die Vorzugsrichtungen der Versetzungen mit $\mathbf{b} = [100]$ in den Sektoren (010) und $(1\bar{1}0)$ (A_1, A_2 in Abb. 5 a) sowie die sprunghaften Richtungsänderungen beim Durchdringen der zugehörigen Sektorengrenze zu erkennen. Hier fällt auf, daß diese „Brechung“ der Versetzungslinien über die Wachstumsnormale ($\varphi = 33^\circ$) des $(1\bar{1}0)$ -Sektors [von $\varphi = 90^\circ$ in (010) nach $\varphi = 15^\circ$ in $(1\bar{1}0)$, siehe Tab. 2] hinaus erfolgt.

Die beobachteten und berechneten Richtungen stimmen befriedigend überein. Die in früheren Arbeiten^{16–18} angegebenen Regeln über die Vorzugsrichtungen sind erfüllt. Es werden jedoch auch Richtungen beobachtet, die, abweichend von den berechneten, mit niedrig indizierten Gittergeraden zusammenfallen. Diese Ausrichtung ist dem Einfluß der Gitterstruktur zuzuschreiben, die bei den Berechnungen, in welchen der Kristall als elastisches Kontinuum behandelt wird, unberücksichtigt geblie-

Tab. 2. Berechnete und beobachtete Richtungen (bzw. beobachtete Richtungsintervalle) der Versetzungslinien. φ ist der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung und der Richtung $[u v w]$ in der Ebene $(h k l)$. Besonders häufig vorkommende Richtungen sind in Klammern angegeben.

Sektor	\mathbf{b}	$(h k l)$	$[u v w]$	$\varphi_{\text{ber.}}(^{\circ})$	$\varphi_{\text{beob.}}(^{\circ})$	Abb.	Kennzeichnung
{010}	[100]	(100)	[001]	90	90	5 a	A ₁
	[010]			90	90	5 b	B ₁
	[001]			90	90		
	[101]			90	—	6, 7 a, 9 b	C ₂
	[011]			62	66 *	9 b	E ₁
	[012]			55	59 *	9 b	F ₃
	[110]	(001)	[100]	84	—		
{110}	[100]	(001)	[100]	12	0–20 (15)	5 a	A ₂
	[010]			62	50–76 *		
	[001]			50	52–62 (56)	5 a, 9 a	C ₁
	[110]			49	—		
	[110]			53	45–51	9 a	D ₁
{021}	[100]	(100)	[001]	41	36–42	6, 7 a, 8 b	A ₄
	[010]			53	48–52	7 b	B ₂
	[001]			30	15–40 (34)	6, 7 a, 8, 9 b	C ₃
	[011]			47	45–50 *	9 b	E ₂
	[011]			59	—		
	[012]			42	40–44	7 a, b	F ₁
	[012]			29			

* Die Burgers-Vektoren dieser Versetzungen konnten nicht nach dem $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ -Kriterium ermittelt werden. Sie wurden auf Grund der beobachteten Richtungen angenommen.

ben ist. Eine ähnliche Tendenz zeigen die durch plastische Deformation bewegten Versetzungen in Kristallen mit einer Diamantstruktur (Silicium, Germanium), in denen die Gitterrichtungen $\langle 110 \rangle$ bevorzugt sind (z. B. ²¹). Hier nimmt man an, daß diese Richtungen eine besonders niedrige Peierlsenergie besitzen. Auch die durch plastische Deformation erzeugten Versetzungen mit $\mathbf{b} = [001]$ im Thioharnstoff¹⁷ und die eingewachsenen Versetzungen mit $\mathbf{b} = \langle 011 \rangle$ im Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat¹⁸ nehmen bevorzugt niedrig indizierte Gitterrichtungen (in beiden Fällen $[001]$) an. Im LFMH sind folgende Gittergeraden bevorzugt:

$[100]$ für Versetzungen mit $\mathbf{b} = [100]$ (Abb. 5 a, Versetzungen A₃) und $\mathbf{b} = \langle 110 \rangle$ (Abb. 9 a, D₂);

$[001]$ für $\mathbf{b} = [010]$ (Abb. 7 b, 8: B₃) und

$\mathbf{b} = \langle 012 \rangle$ (Abb. 7 a: F₂).

Die Versetzungen D₁, D₂ in Abb. 8 a zeigen eine grobe Zickzackstruktur mit Linienelementen entweder ungefähr parallel zur Richtung minimaler Energie W pro Wachstumslänge oder parallel $[100]$. Offensichtlich ist hier der Einfluß der Gitterstruktur und die Tendenz zur Minimalisierung der Energie W gleich stark, so daß beide Richtungen im Ver-

lauf der Versetzungslinie dieses Typs auftreten. Ein entsprechender Befund ergab sich auch für Versetzungen mit $\mathbf{b} = \langle 011 \rangle$ im Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat¹⁸.

4.2.3. Bewegte Versetzungen

Im allgemeinen wird angenommen, daß eingewachsene Versetzungen, meist infolge der Anlagerung von Fremdteilchen, nicht oder nur schwer beweglich sind. Das Wandern von eingewachsenen Versetzungen nach Beendigung der Kristallzüchtung wurde mehrfach, z. B. im Triglycinsulfat²² und im Ammoniumhydrogenoxalat-Hemihydrat¹⁸ festgestellt. Auch ein großer Teil der in den hier untersuchten Kristallen des LFMH auftretenden Versetzungen besitzt eine Geometrie, die nicht während des Kristallwachstums entstanden sein kann. Die Versetzungslinien sind in vielen Fällen stark gekrümmt und verlaufen teilweise senkrecht zur Wachstumsrichtung (Abb. 6, 7) oder sogar ihr entgegen. Einige haben das Asehen von aneinandergereihten Bögen (ähnlich einer aus mehreren Bögen bestehenden Brücke, z. B. im Bündel Q der Abb. 7 a). Hier man annehmen, daß sich in den „Spitzen“ S Hindernisse befinden, an denen die wandernden Verset-

zungen gewissermaßen „hängengeblieben“ sind. Die Lage und die Geometrie der mit Y gekennzeichneten Gruppe von Versetzungslinien in Abb. 7 läßt vermuten, daß auch die reinen Stufenversetzungen A_1 oder C_2 , die selbst unbewegt geblieben sind, solche Hindernisse bilden. Welchen Ursprungs die mechanischen Spannungen sind, die zur Verschiebung der Versetzungen geführt haben, ist nicht bekannt. Möglicherweise sind sie durch inhomogene Temperaturänderungen hervorgerufen worden. Da sich die Kristalle visuell als unempfindlich gegenüber kleineren Temperaturschwankungen zeigten (es traten keine Sprünge auf), wurde bei Beendigung der Züchtung auf eine langsame und homogene Abkühlung auf Zimmertemperatur und beim Präparieren auf die Vermeidung inhomogener Temperaturänderungen (z. B. durch die Handwärme) nicht geachtet.

Ein großer Teil der in Abb. 7 und 8 abgebildeten krummlinigen Versetzungen zeigt im Reflex (002) minimalen, im Reflex (040) maximalen Kontrast mit einer Doppelstruktur. Ihr Burgers-Vektor ist parallel [010]. Dagegen sind die „Brückenbogen“-Versetzungen (Bündel Q) von einem anderen Typ. Die in den Spitzen S endenden geraden Linienelemente sind im wesentlichen parallel zu den Richtungen [001] und $[0\bar{1}2]$. Letztere zeigen im Reflex $(0\bar{2}1)$ einen minimalen Kontrast, der auf überwiegenden Stufencharakter dieses Linienelementes mit \mathbf{b} parallel [012] hinweist.

In einigen Fällen wurden in der Umgebung der vereinzelt auftretenden Einschlüsse Versetzungshalbschleifen beobachtet, die nicht während des Wachstums, sondern durch plastische Deformation infolge der mechanischen Spannungen in der Umgebung der Einschlüsse entstanden sind. In Abb. 9 c ist eine Gruppe derartiger Gleitversetzungen (G1) erkenn-

bar. Sie besitzen einen Burgers-Vektor parallel zur Achse [001]. Die Halbschleifen liegen ungefähr parallel zur Ebene (100).

In Abb. 9 c ist außerdem ein Versetzungsknoten P, in dem drei Versetzungslinien zusammentreffen, erkennbar. Die Burgers-Vektoren sind nach dem $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ -Kriterium parallel [010] bzw. [001] für Versetzung 1 bzw. 2. Für Versetzung 3 war ein signifikantes Kontrastminimum nicht festzustellen. Auf Grund des Erhaltungssatzes für Burgers-Vektoren (z. B. ²³) ist \mathbf{b} parallel [011] oder $[0\bar{1}1]$ anzunehmen. Nach dem Stabilitätskriterium für Versetzungen ²³ ist Versetzung 3, da $b_3^2 = b_1^2 + b_2^2$ gilt, gegenüber einer Dissoziation in 1 und 2 energetisch indifferent.

4.2.4. Der Einfluß der Versetzungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit v einer Kristallfläche (Verschiebungsgeschwindigkeit parallel zur Flächennormalen \mathbf{n}) nimmt – bei gegebener schwacher Übersättigung – stark zu, wenn eine oder mehrere Versetzungen mit einer Schraubenkomponente parallel zur Flächennormalen in der betrachteten Fläche enden ²⁴. Dieser Einfluß der Schraubenversetzungen wurde unter anderem auch durch Röntgentopographische Beobachtungen bestätigt ^{22, 25}. Er ist auch in Abb. 5 a an der Geometrie der Grenze zwischen dem $(0\bar{1}0)$ - und dem $(1\bar{1}0)$ -Sektor zu erkennen, die hier näher diskutiert werden soll.

Bleibt die relative Wachstumsgeschwindigkeit v_1/v_2 zweier aneinandergrenzender Flächen (1) und (2) (Abb. 10 a) während des Wachstums konstant, so bildet die zugehörig Wachstumsgrenze (WS) eine Ebene. Zwischen den Winkeln β_1 und β_2 ,

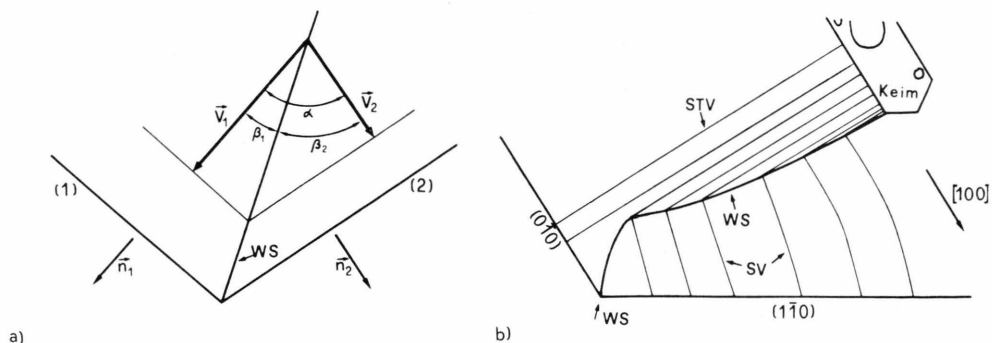


Abb. 10. Zum Zusammenhang zwischen der Geometrie einer digkeit v_1 und v_2 der zugehörigen Wachstumsflächen (1)

Wachstumsgrenze (WS) und den Wachstumsgeschwindigkeit (2).

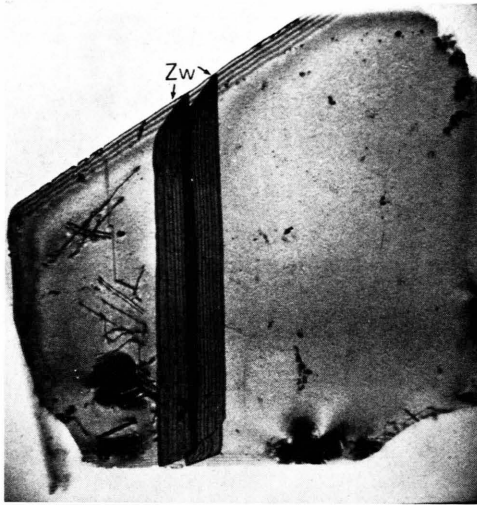


Abb. 3 a



Abb. 3 b

Abb. 3. a) Platte parallel (110), 2,4 mm dick, horizontale Dimension 18 mm, Richtung [001] vertikal. Reflex (111) im asymmetrischen Laue-Fall mit $\chi = 48,3^\circ$ (Winkel zwischen der Kristalloberfläche und den reflektierenden Netzebenen). $\beta = 0,709 \text{ \AA}$. Der Film wurde senkrecht zum abgebeugten Strahl gestellt. Dadurch ist die Platte in vertikaler Richtung um den Faktor 0,822 verkürzt abgebildet. Zw = Zwillingslamellen.

b) Sektionstopogramm derselben Zwillingslamellen wie in a). Gleiche Aufnahmebedingungen, jedoch stärker nachvergrößert.



Abb. 4. Platte parallel (100), $\sim 0,8 \text{ mm}$ dick, vertikale Dimension 10,4 mm, [001] vertikal. Reflex (110) ($\chi = 33^\circ$), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Verkürzung um den Faktor 0,66 in horizontaler Richtung. Pl = planare Defekte parallel (010).

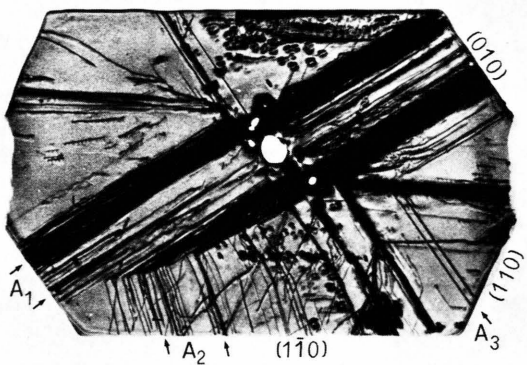


Abb. 5 a

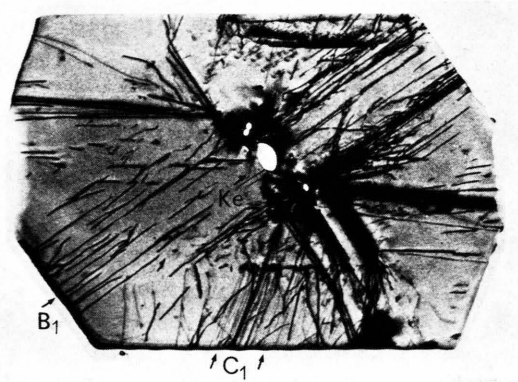


Abb. 5 b

Abb. 5. Platte parallel (001), $\sim 1 \text{ mm}$ dick, horizontale Dimension 17 mm. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Ke = Keimkristall. a) Reflex (110); b) Reflex (040).



Abb. 6. Platte parallel (100), $\sim 0,6$ mm dick, horizontale Dimension 16 mm, aus einem in $-c$ -Richtung gewachsenen Kristallbereich geschnitten. [001] vertikal. Ei = Einschlüsse. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Reflex (002).

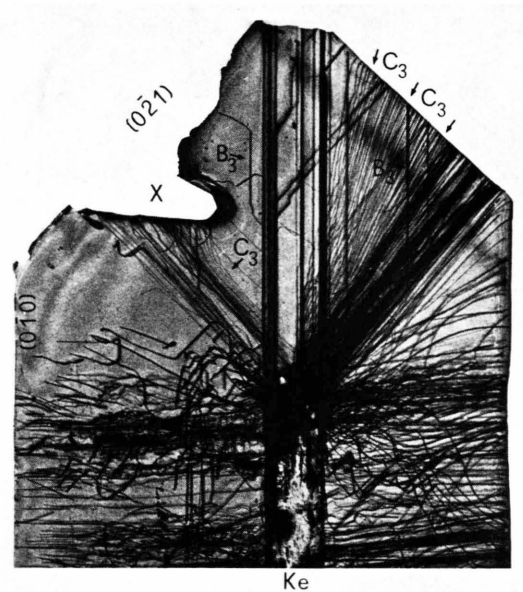


Abb. 8. Zum Präparat der Abb. 7 benachbarte Platte, $\sim 0,7$ mm dick. Reflex (021).

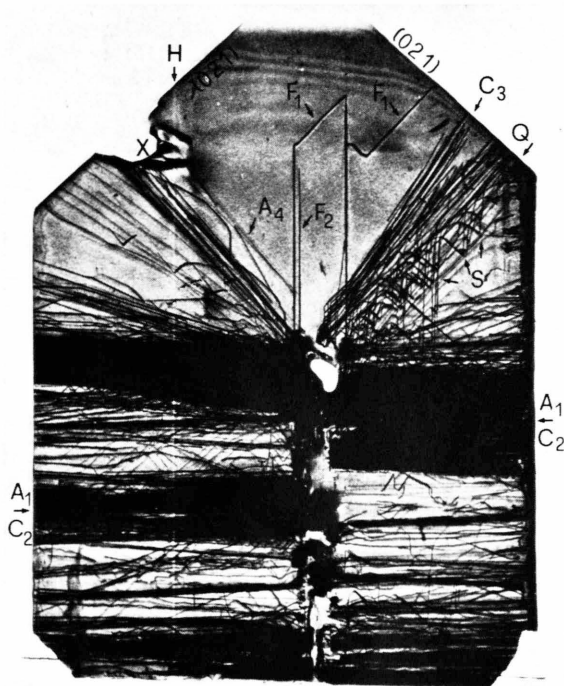


Abb. 7 a

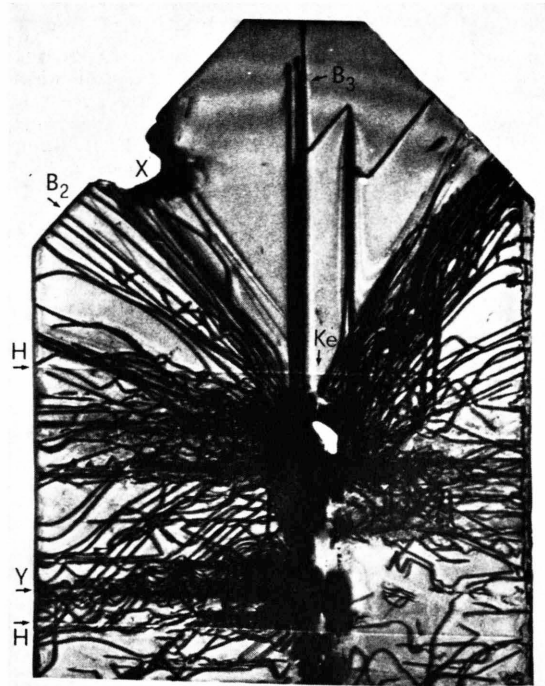


Abb. 7 b

Abb. 7. (100)-Platte. $\sim 0,8$ mm dick, horizontale Dimension 16 mm, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. a) Reflex (002); b) (040). H = Aufhellungslinien. Bei X war ein LFMH-Kriställchen anderer Orientierung eingewachsen. Es hatte sich beim Schneiden der Platte gelöst.

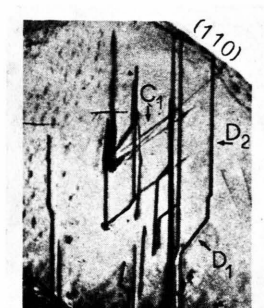


Abb. 9 a

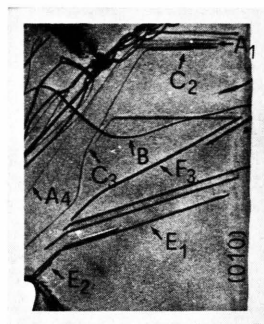


Abb. 9 b

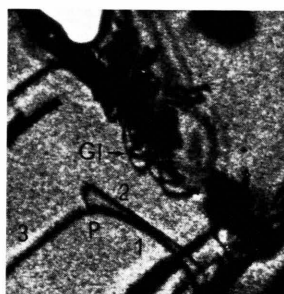


Abb. 9 c

Abb. 9. a) Ausschnitt ($6,0 \times 4,8$ mm) aus einer (001)-Platte, $\sim 0,6$ mm dick, [100] vertikal, Reflex (110). b) Platte parallel (100), $\sim 0,6$ mm dick, Ausschnitt $5,2 \times 4,2$ mm, Reflex (021). c) Ausschnitt ($1,3 \times 1,3$ mm) aus der Platte von Abb. 9 b, jedoch Reflex (021). P = Versetzungsknoten.

den diese mit den Wachstumsnormalen \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 bildet, und v_1/v_2 gilt die Beziehung (Abb. 10 a):

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

(α = Winkel zwischen \mathbf{n}_1 und \mathbf{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 sind negativ, wenn die Grenze aus dem Winkelintervall zwischen \mathbf{n}_1 und \mathbf{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 Wert von v_1/v_2 in einem bestimmten Stadium des Wachstums ist dann gegeben durch die Winkel β_1 und β_2 , den die senkrecht zur zugehörigen Kristallkante verlaufende Tangente an die Grenze an dem diesem Stadium entsprechenden Ort mit \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 bildet.

Der Verlauf der $(0\bar{1}0) - (1\bar{1}0)$ -Grenze der Abb. 5 a ist an den Knicken in den Versetzungslinien erkennbar und in Abb. 10 b skizziert. Auf Grund obiger Betrachtungen läßt sich ihrer Geometrie folgendes entnehmen: $v_{(0\bar{1}0)}$ hat gegenüber $v_{(1\bar{1}0)}$ zunächst zugenommen, denn $\beta_{(0\bar{1}0)}$ wird anfangs kleiner und sogar negativ. Dadurch treffen die geradlinigen Stufenversetzungen STV auf die Sektorengrenze, dringen in den Sektor $(1\bar{1}0)$ ein und werden in die Richtung fast reiner Schraubenversetzungen SV umgelenkt. Dann hat $v_{(1\bar{1}0)}$ gegenüber $v_{(0\bar{1}0)}$ zugenommen: $\beta_{(0\bar{1}0)}$ wird größer. Diese Zunahme ist auf die wachstumsaktiven Schraubenversetzungen SV zurückzuführen. Die Ursachen für die anfängliche Zunahme von $v_{(0\bar{1}0)}$ sind in Abb. 5 nicht erkennbar. Man muß jedoch berücksichtigen, daß der Kristall schon im frühen Stadium seines Wachstums senkrecht zur Platte von Abb. 5 eine Ausdehnung von 15–20 mm hatte. Somit ist hier nur ein kleiner Teil der die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussenden Gitterstörungen sichtbar.

Die vorliegende Untersuchung läßt auch die Bedeutung der strukturellen Qualität des Keimkristalls für die Perfektion des gezüchteten Kristalls erkennen. Bei den in Abb. 5–8 wiedergegebenen Topogrammen handelt es sich um Kristalle aus der ersten Generation der Züchtung. Hierbei wurden die ersten, durch langsames Eindunsten des Lösungsmittels in einem Becherglas als Bodenkörper erhaltenen Keimkristalle verwendet. Diese sind meist stark gestört. Das auf solchen Keimen auskristallisierte Material enthält i. allg. sehr viele Versetzungen. Aus Abb. 6 und 7 erkennt man, daß gerade die stark gestörten Bereiche des Keimkristalls der Ursprung zahlreicher Versetzungen sind. In einer Züchtung zweiter oder späterer Generation, bei der Keimplatten aus möglichst störungsfreien Bereichen bereits gezüchteter Kristalle verwendet werden, entstehen i. allg. wesentlich weniger Versetzungen an der Oberfläche des Keimes. Abbildung 3 zeigt eine Platte aus einem in zweiter Generation gezüchteten Kristall mit einem Volumen von ungefähr 0,4 cm³. Sie enthält nur eine geringe Zahl von Versetzungen. Allerdings ist sie aus einem Kristallbereich herausgeschnitten worden, der schon wegen der in 4.2.2 beschriebenen Vorzugsrichtungen der Versetzungslinien verhältnismäßig versetzungsarm ist.

Die Betrachtungen dieses Abschnitts bestätigen erneut, daß die Röntgen-Topographie ein wertvolles Hilfsmittel auch für das Studium der Zusammenhänge zwischen dem Wachstumsverhalten der Kristalle und den in ihnen enthaltenen Defekte 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 Wachstumsrichtungen verlaufen, sind sie in den Topogrammen solcher Platten oft in voller Länge sichtbar und vermitteln so, in Verbindung mit den Sektorengrenzen und eventuell erkennbaren Wachstumsschichtungen, ein Bild von der „Wachstumsgeschichte“ des Kristalls.

¹ J. K. Mohana Rao u. M. A. Viswamitra, *Ferroelectrics* **2**, 209 [1971].

^{1a} A. Enders-Beumer u. S. Harkema, *Acta Cryst.*, im Druck.

² S. Haussühl, persönliche Mitteilung.

³ S. Singh, W. A. Bonner, J. R. Potopowicz u. L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Letters* **17**, 292 [1970].

⁴ G. Borrmann, *Z. Phys.* **127**, 2287 [1950]; *Naturwiss.* **38**, 330 [1951] und **42**, 67, 68 [1955]; *Z. Krist.* **106**, 109 [1954].

⁵ G. Borrmann u. G. Hildebrandt, *Z. Phys.* **156**, 189 [1959]; *Z. Naturforsch.* **11 a**, 585 [1956].

⁶ G. Borrmann, G. Hildebrandt u. H. Wagner, *Z. Phys.* **142**, 406 [1956].

⁷ G. Borrmann, W. Hartwig u. H. Irmeler, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 423 [1958].

⁸ G. Borrmann, *Physik. Blätter* **15**, 508 [1959].

⁹ V. Gerold u. F. Meier, *Z. Phys.* **155**, 387 [1959].

¹⁰ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

- ¹¹ A. R. Lang, *J. Appl. Phys.* **30**, 1748 [1959]; *Acta Cryst.* **12**, 259 [1959].
- ¹² A. Authier, *Adv. X-Ray Analysis* **10**, 9 [1967].
- ¹³ P. B. Hirsch, A. Howie, R. R. Nicholson, D. W. Pashley u. M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London 1965.
- ¹⁴ A. R. Lang, in: *Crystal Growth*, Ed. H. S. Peiser (Suppl. to *J. Phys. Chem. Solids*), pg. 833. Pergamon, Oxford 1967.
- ¹⁵ J. B. Newkirk, U. Bonse u. M. Hart, *Adv. X-Ray Analysis* **10**, 1 [1967].
- ¹⁶ H. Klapper, *Phys. Stat. Sol.* **14**, 99 [1972].
- ¹⁷ H. Klapper, *Phys. Sol.* **14**, 443 [1972].
- ¹⁸ H. Klapper u. H. Küppers, *Acta Cryst.*, im Druck.
- ¹⁹ T. P. Hirth u. J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill Publ. Co., New York 1968.
- ²⁰ S. Haussühl, persönliche Mitteilung. Die elastischen Konstanten sind nicht piezoelektrisch korrigiert.
- ²¹ A. Authier u. A. R. Lang, *J. Appl. Phys.* **35**, 1956 [1964].
- ²² A. Izrael, J. F. Petroff, A. Authier u. Z. Malek, *J. Crystal Growth* **16**, 131 [1972].
- ²³ A. Seeger, Theorie der Gitterfehlstellen, in: *Handbuch der Physik*, Ed. S. Flügge, Band VII/1. Springer-Verlag, Berlin 1955.
- ²⁴ W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A 243**, 299 [1951].
- ²⁵ F. Mussard u. S. Goldsztaub, *J. Crystal Growth* **13/14**, 445 [1972].

Dynamical Diffraction Equations for Imperfect Crystals

Masao Kuriyama

Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234, U.S.A.

(*Z. Naturforsch.* **28 a**, 622–626 [1973]; received 16 January 1973)

Dedicated to Professor Dr. G. Borrmann on his 65th birthday

The ray theory of Kato and Kambe for imperfect crystals is derived in a formal way from a general dynamical theory of diffraction. This development together with the results from a previous paper concerning Takagi's equation (the wave theory) helps to clarify the meaning and limits of various phenomenological theories that have been extended to an imperfect crystal from the dynamical diffraction theory for a perfect crystal.

1. Introduction

In this past decade, there have appeared a number of dynamical theories of diffraction for imperfect crystals. These theories can be grouped into three categories; namely the *ray* (classical particle) theory, the *wave* theory and the *quantum* theory. Penning and Polder¹, Kato², Bonse³ and Kambe⁴ developed the *ray* theory, while the *wave* theory was derived by Takagi⁵ and Taupin⁶ in a phenomenological approach from the traditional Ewald-Laue-Bethe dynamical diffraction theory for perfect crystals. The *quantum* theory was formulated by Ashkin, Miyakawa and Kuriyama^{7,8}. In contrast to the two former theories, the *quantum* theory is capable of dealing with the dual property of particles such as photons and electrons.

It is rather interesting to learn from the history of quantum physics that the necessity and motivation for the development of these three theories resemble those found in the development of quantum physics. Therefore, it should not be surprising if the relationship among these three theories turns out to be very much similar to the well-known relations among Newtonian physics, de Broglie's wave mechanics and quantum physics.

A major complication in the dynamical diffraction problem for imperfect crystals is caused by the lack of periodic spatial translational invariance in the dynamic system of interest. Unlike dynamical diffraction in perfect crystals, there is no easy way to reduce the number of degrees of freedom which the dynamic system possesses for an imperfect crystal. The number of degrees of freedom in this system is equal to the number of atoms in the imperfect crystal; more precisely, the number of different displacements of the atoms comprising the crystal. In such a dynamic system, the equation of motion for scattered particles (or beams) consists of a set of many interacting equations, the number of which equals the number of degrees of freedom of this system. In other words, diffraction in the imperfect crystal is the consequence of interactions between many beams existing simultaneously. In reality, this implies that the diffracted beams (including the transmitted direction) exhibit line broadening around the propagation directions expected for a perfect crystal. Therefore, solving dynamical diffraction problems for imperfect crystals creates the same difficulty as solving many body problems familiar in solid state physics.