

Mechanismen der Plastizität
von Ionenkristallen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Werner Skrotzki
aus Hann.-Münden

Göttingen 1980

ist
wa

Referent: Prof. Dr. P. Haasen

D 7

Referent: Prof. Dr. P. Haasen

Korreferent: Prof. Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1980

<u>Inhaltsverzeichnis</u>		Seite
1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Experimentelles</u>	3
2.1.	Kristallzucht, Dotierungsanalyse, Probenherstellung	3
2.2.	Polieren, Selektives Ätzen	4
2.3.	Verformung	5
3.	<u>Ergebnisse</u>	7
3.1.	Erzeugung von $\{100\}$ $\langle 110 \rangle$ -Gleitung im Druckversuch	7
3.2.	Gleitverhalten von Stufen- und Schrauben- versetzungen *	11
3.3.	Messungen der kritischen Schubspannung	21
3.3.1.	Festlegung der kritischen Schubspannung	21
3.3.2.	Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Temperatur und zweiwertigen Zusätzen	22
4.	<u>Analyse und Diskussion der Ergebnisse</u>	36
4.1.	Peierls-Mechanismus	
4.2.	Wechselwirkung mit Fremdion-Leerstellen- Paaren	44
4.2.1.	Kurzreichweitige elastische und elektro- statische Wechselwirkung	44
4.2.2.	Snoek-Wechselwirkung	54
4.2.3.	Auflösung und Mitbewegung von Fremdion- Leerstellen-Paaren	56
4.2.4.	Hindernisse in den undotierten Kristallen	58
4.3.	Wechselwirkung mit Dipol-Aggregaten	60
4.4.	Welligkeit von Schraubenversetzungs- gleitbändern	62
4.5.	Zusammenhang zwischen Duktilität und plastischer Anisotropie	69
4.6.	Aufgaben weiterer Untersuchungen	70
5.	<u>Zusammenfassung</u>	71
	<u>Anhang</u>	74
	<u>Literaturverzeichnis</u>	75

1. Einleitung

Ausgiebige plastische Verformung eines Kristalls setzt dann ein, wenn die Spannung ausreicht, um Versetzungen über größere Entfernungen zu bewegen. Die so definierte kritische Schubspannung (KSS) wird, sofern genügend bewegliche Versetzungen vorhanden sind, bestimmt durch ihre Wechselwirkung (WW) mit Phononen, Elektronen und verschiedenen Arten von Hindernissen, die sowohl durch die periodische Struktur des Kristalls (Peierlspotential) als auch durch Gitterdefekte (Fremdatome, andere Versetzungen, usw.) bedingt sind.

Während bei Metallen geklärt scheint, welche WW-Mechanismen in welchen Temperaturbereichen dominieren, ist diese Frage bei Ionenkristallen noch ziemlich umstritten. Suzuki und M.^{1,2)} schließen in Übereinstimmung mit Rechnungen von Granzer und M.³⁾ aus ihren Messungen der KSS von relativ reinen Kristallen, daß bei tiefen Temperaturen die Überwindung des Peierlspotentials für die KSS verantwortlich ist. Frank⁴⁾ sowie Suszynska⁵⁾ und Grau und M.⁶⁾ nehmen an, daß in dotierten Kristallen im mittleren Temperaturbereich die elastische WW von Schraubenversetzungen mit Paaren aus zweiwertigen Fremdionen und Leerstellen wie auch mit Assoziaten solcher Paare für den Verformungsbeginn entscheidend ist. Diese Arbeiten wurden jedoch nur für $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung durchgeführt. Durch Hinzunahme der $\{100\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung, wie sie in eigenen Vorarbeiten realisiert wurde⁷⁾, konnte gezeigt werden, daß zur Erklärung der plastischen Anisotropie auch elektrostatische WWen berücksichtigt werden müssen.

Ziel dieser Untersuchungen war es deshalb, anhand der Abhängigkeit der KSS von Temperatur, zweiwertiger Dotierung, Gleitsystem und Ionizität der Substanz herauszufinden, welche WW-Mechanismen bei Ionenkristallen in Frage kommen. Insbesondere die plastische Anisotropie sollte Aufschluß darüber geben, ob Modellvorstellungen basierend auf elastischen oder elektrostatischen WWen den Verformungsbeginn beschreiben können.

Verbunden mit dem Problem der plastischen Anisotropie von Ionenkristallen ist auch die Frage nach dem Mechanismus, der die Duktilität dieser Materialien bestimmt. Zur Verformung von polykristallinen Kristallen braucht man nach dem Kriterium von v. Mises⁸⁾ fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme. In Ionenkristallen mit NaCl-Struktur existieren jedoch nur zwei unabhängige $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Gleitsysteme⁹⁾. Die Mitbetätigung anderer Gleitsysteme ist deshalb erforderlich. Wenn also die zusätzliche $\{100\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung die Duktilität bestimmt, so sollte zwischen der Temperatur, bei der ein Abfall der KSS für Gleitung auf $\{100\}$ -Ebenen stattfindet und der Temperatur, bei der das Material duktil wird, ein deutlicher Zusammenhang bestehen. Duktilitätsfragen werden im folgenden im Vergleich mit Angaben aus der Literatur diskutiert.

2. Experimentelles

2.1. Kristallzucht, Dotierungsanalyse, Probenherstellung

Alkalihalogenid- und AgCl-Einkristalle wurden nach der Kyropoulos-Methode an Luft bzw. unter Schutzgas gezogen. Für die Zucht von AgCl-Einkristallen wurden NaCl-Keimkristalle verwendet¹⁰⁾. Die Dotierung erfolgte durch Hinzugabe von kristallwasserfreien Erdalkalihalogeniden zur Schmelze. Ausgangsmaterial, Dotierungssubstanz und Zuchtparameter sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Analyse des Dotierungsgehaltes erfolgte mittels Atomabsorption. Die Genauigkeit lag bei Zusätzen von 100 ppm : 4 %, 50 ppm : 7 %, 30 ppm : 10 %, 10 ppm : 25 %¹¹⁾.

Tabelle 1: Kristallzuchtparameter

	Ausgangsmaterial	Atmosphäre	Tiegelmaterial	Dotierungssubstanz
NaCl	suprapur (Fa. Merck)	Luft	Porzellan	SrCl ₂
KCl	pro analysi (Fa. Merck)	Luft	Porzellan	SrCl ₂
KBr	pro analysi (Fa. Riedel de Häen)	Luft	Porzellan	SrBr ₂
KJ	suprapur (Fa. Merck)	Argon	Platin	SrJ ₂
AgCl	optipur (Fa. Merck)	Argon	Quarz	CaCl ₂

Aus Alkalihalogenidkristallen konnten <100>-orientierte Proben mit {100}-Seitenflächen durch Spalten erhalten werden, während <111>- und <557>-orientierte Proben mit {110}- und {112}- bzw. {110}- und {7710}-Seitenflächen mit einem wasserbenetzten Faden gesägt werden mußten. Bei AgCl-Kristallen wurden alle Proben bei Dunkelkammer-Rotlicht gesägt. Als

Lösungsmittel wurde Schnellfixierer benutzt. Zur Orientierung der AgCl-Proben diente der zur Kristallzucht verwendete $\langle 100 \rangle$ -orientierte NaCl-Keim. Röntgenographische Kontrolluntersuchungen zeigten, daß die Abweichungen von der gewünschten Orientierung maximal 3° betragen.

Die Probendimensionen betragen bei allen verwendeten Proben etwa $4 \times 4 \times 18 \text{ mm}^3$.

Um einen definierten Ausgangszustand zu erzeugen, wurden alle Proben etwa 20 Stunden bei $0,85 T_S$ (T_S : Schmelztemperatur) auf einer Platinfolie geglüht. Die Atmosphäre war die gleiche wie bei der Kristallzucht. Die Standardabkühlgeschwindigkeit betrug etwa 1 K/min . Bei NaCl-, KCl- und KBr-Kristallen wurden auch Abschreckexperimente gemacht. Dazu wurden die Proben bis 700 K mit 1 K/min abgekühlt und dann auf der Platinfolie aus dem Ofen auf einen Messingblock gezogen. Ein in eine Probe eingefügtes Thermoelement zeigte, daß die mittlere Abkühlgeschwindigkeit in diesem Fall etwa hundert mal größer war als bei der Standardmethode.

2.2. Polieren, Selektives Ätzen

Das Polieren der Proben wurde mechanisch und chemisch vorgenommen. Der erste Schritt war die Begradigung der Schnittflächen bzw. Beseitigung der Spaltstufen auf feuchter Seide. Als Lösungsmittel wurde bei Alkalihalogeniden eine Äthanol-Wasser-Mischung, bei AgCl eine Fixierlösung verwendet. Der zweite Schritt bestand im Eintauchen der Proben in Polier-, Wasch- und Spüllösungen. Die Lösungen und Eintauchzeiten sind in Tab. 2 aufgelistet.

Geeignete Ätzmittel zur Sichtbarmachung von Versetzungen wurden durch Variation von Lösungsmittel und Salz herausgefunden. Sie sind zusammen mit der Ätzdauer und den zu ätzenden Flächen in Tab. 3 zu finden.

Tabelle 2: Polierrezepte für Ionenkristalle

	Polierlösung (A)	Ref.	Waschlösung (B)	Spüllösung (C)	Eintauchdauer [sec]
NaCl	500 ml Methanol 100 ml dest. Wasser 40 g CaCl ₂	12	Äthanol	Butanol	A:15, B: 5, C:5
KCl KBr KJ	73 ml Methanol 3 ml Äthanol 22 ml Glycerin 2 ml Ammoniak	13	Äthanol (3 x)	Butanol Hexanol	15, 15, 5 5, 5, 5
AgCl	2 n - Na ₂ S ₂ O ₃ 1 n - KBr	14	dest. Wasser	Methanol	60, 5, 5

Tabelle 3: Ätzrezepte für Ionenkristalle

	Ätzlösung	Ätzdauer auf {hkl} [sec]	Spüllösung
NaCl	Methanol + PbCl ₂	{100}:15, {110}: 60	Butanol
	Methanol	{112},{7710}: 3	
KCl	Methanol + PbCl ₂	{100}:30, {112},{7710}: 90	Butanol
	Methanol + CdJ ₂	{100}: 3, {110}: 3	
KBr	Methanol + PbBr ₂	{100}:10, {112},{7710}: 60	Butanol
	Äthanol + CdJ ₂	{100}: 3, {110}: 5	
KJ	Butanol + BiJ ₃	{100}:30, {112},{7710}:180	Hexanol
	Hexanol + CdJ ₂	{100}: 5, {110}: 5	
AgCl	2 n - Na ₂ S ₂ O ₃	{100}: 1	Wasser → Methanol

2.3. Verformung

Die Verformung der Proben erfolgte in einer Instron-Maschine im dynamischen Druckversuch. Die Axialität der Belastung war dabei durch Auflegen einer Stahlhalbkugel gewährleistet. Die mittlere Verformungsgeschwindigkeit betrug $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

Raumtemperaturverformungen wurden an Luft durchgeführt. Für tiefere und höhere Temperaturen wurden geeignete Druckumsetzer^{1,15)} in Bäder aus flüssigem Helium, flüssigem Stickstoff, Isopentan und Siliconöl getaucht. Die Verformung einiger Proben bei Temperaturen zwischen 4,2 und 77 K wurde im 'Institute for Industrial Science, University of Tokyo' durchgeführt. Die dortige speziell für solche Temperaturen ausgelegte Verformungsapparatur und die Versuchsführung wurden bereits ausführlich von Suzuki und M.¹⁾ beschrieben. Verformungen bei 77 K erfolgten in flüssigem Stickstoff. Zur Einstellung von Temperaturen zwischen 125 K und Raumtemperatur ((294 ± 2) K, RT), wurde Isopentan verwendet. Eine Kupferspirale, durch welche flüssiger Stickstoff gedrückt wurde, sorgte für die notwendige Kühlung. Die Temperaturen ließen sich während der Verformung auf ± 2 K konstant halten. Die Temperaturmessung erfolgte am Ort der Probe mit einem Fe-Konstantan-Thermoelement. Die Druckverformung bei Temperaturen oberhalb RT wurde in einem Siliconölbad durchgeführt. Dazu wurde ein Edelstahltopf mit Magnetrührer und eingebauter Heizung verwendet. Die Temperatur konnte mit Hilfe eines Kontaktthermometers und einer Phasenanschnittsteuerung auf ± 1 K geregelt werden.

Die Verformung der AgCl-Kristalle erfolgte bei Dunkelkammer-Rotlicht.

3. Ergebnisse

3.1. Erzeugung von {100} <110> -Gleitung im Druckversuch

Einfachgleitung auf {110}- und {100}-Ebenen wurde bei Ionenkristallen weitgehend im Schubversuch erreicht⁷⁾. Diese Verformungsmethode hat jedoch den Nachteil, daß sie praktisch nur bei RT anwendbar ist. Deshalb wurde sie durch die Druckverformung von geeignet orientierten Kristallen ergänzt. In diesem und im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß es möglich ist, auch mit dieser Methode in einem großen Temperaturbereich makroskopische Gleitung allein auf {100}-Ebenen zu erzeugen.

Nach dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz wird bei plastisch anisotropen Kristallen bei beliebiger Probenorientierung ein Gleitsystem mit der KSS τ_C nur dann zuerst aktiviert, wenn die Bedingung

$$\tau_C < \frac{S}{S_i} \tau_{ci} \quad (1)$$

erfüllt ist (S: Schmidfaktor, i kennzeichnet die übrigen Gleitsysteme). Will man Gleitung auf {110}- bzw. {100}-Ebenen allein erzeugen, so muß man also Probenorientierungen mit einem günstigen Schmidfaktorverhältnis auswählen. In Fig. 1 ist der Schmidfaktor der {110} <110>- und {100} <110>-Systeme für Orientierungen auf dem Rand des Standarddreieckes aufgetragen. Man erkennt, daß für {110}-Gleitung die <100>-Orientierung günstig ist, weil hier der Schmidfaktor der {100} <110>-Systeme verschwindet. Genauso gute Bedingungen sind für {100}-Gleitung in <111>- oder <111> nahen Orientierungen erfüllt, wenn man andere Gleitsysteme als {110} <110> außer acht läßt.

Um auszuschließen, daß Gleitung auf anderen Ebenen als den gewünschten stattgefunden hat, wurden die Proben nach Ver-

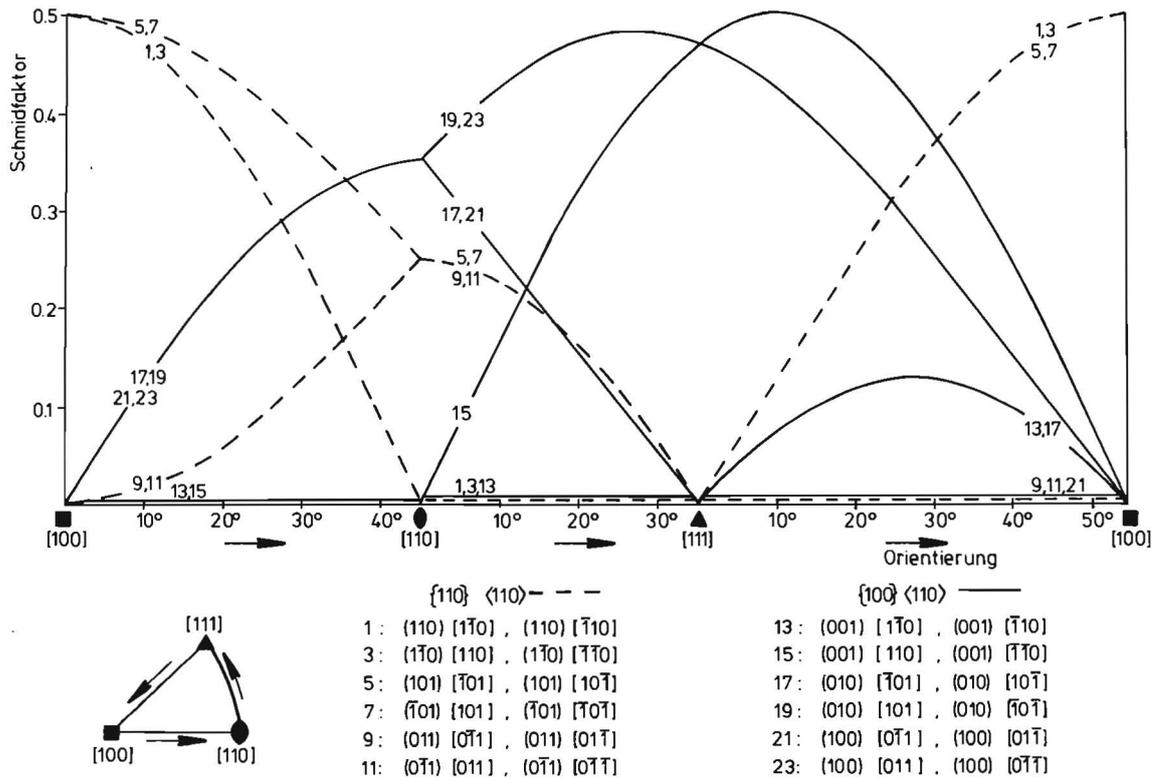


Fig. 1: Abhängigkeit des Schmidfaktors für $\{110\} \langle 110 \rangle$ - und $\{100\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung von der Probenorientierung.

formungsbeginn auf den Seiten- und auch auf Spaltflächen angeätzt. Aus der Anordnung der Ätzgrübchen auf diesen Flächen kann man indirekt auf den Gleitweg der Versetzungen schließen. Betrachtet man nämlich eine Versetzungsquelle, die etwa nach dem Frank-Read-Mechanismus Versetzungsringe produziert, so markieren diese Ringe mit ihren Durchstoßpunkten auf der Oberfläche diejenige Ebene, auf der sie sich ausbreiten¹⁶⁾.

Verformt man Kristalle in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung, so setzt gewöhnlich Gleitung auf mehr als einem $\{110\} \langle 110 \rangle$ -System ein (Fig. 2). Bei $\langle 557 \rangle$ - ($\hat{=} \langle 111 \rangle + 10^\circ$)-orientierten Kristallen beginnt die Verformung auf einer $\{100\}$ -Ebene (Fig. 2,

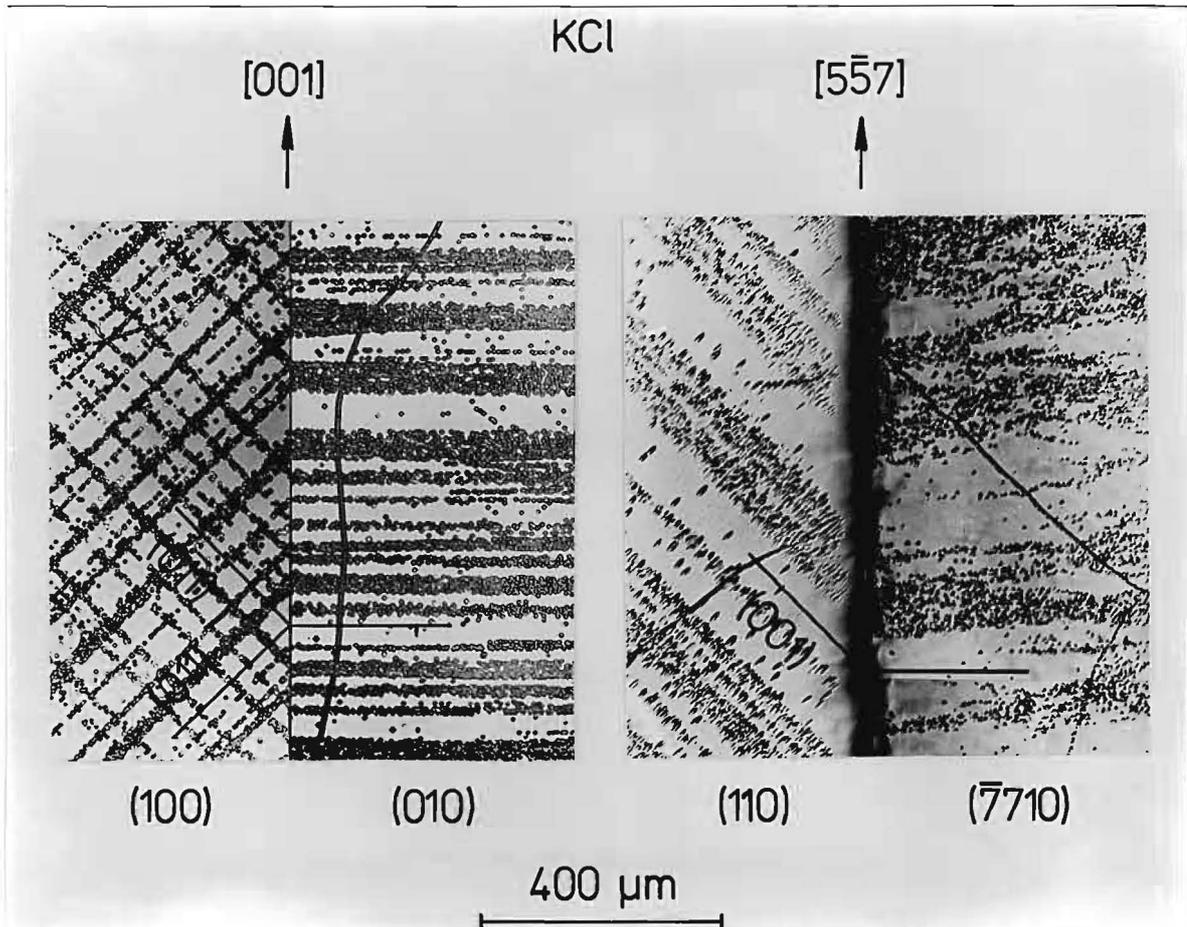


Fig. 2: Angeätzte Seitenflächen von bei RT druckverformten $[001]$ - und $[5\bar{5}7]$ -orientierten KCl-Kristallen ($c_{Sr}^{2+} = 56 \text{ ppm}$). Es sind Gleitbänder auf $\{110\}$ - bzw. $\{100\}$ -Ebenen zu sehen. Gleitbänder auf der (010) - und $(\bar{7}710)$ -Seitenfläche werden von Schrauben-, Gleitbänder auf der (100) - und (110) -Seitenfläche von Stufenversetzungen gebildet.

vgl. auch Fig. 1). Auffallend ist der Unterschied in den Gleitbändern, die von den Schraubenversetzungen gebildet werden (Fig. 2: Seitenfläche (010) und $(\bar{7}710)$). Geht man über zur $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, so sind drei $\{100\}$ -Systeme spannungsmäßig gleichberechtigt (vgl. Fig. 1). Demzufolge wird auch Gleitung auf mehr als einer $\{100\}$ -Ebene beobachtet (Fig. 3). Dies beweisen die Spuren auf der Seitenfläche

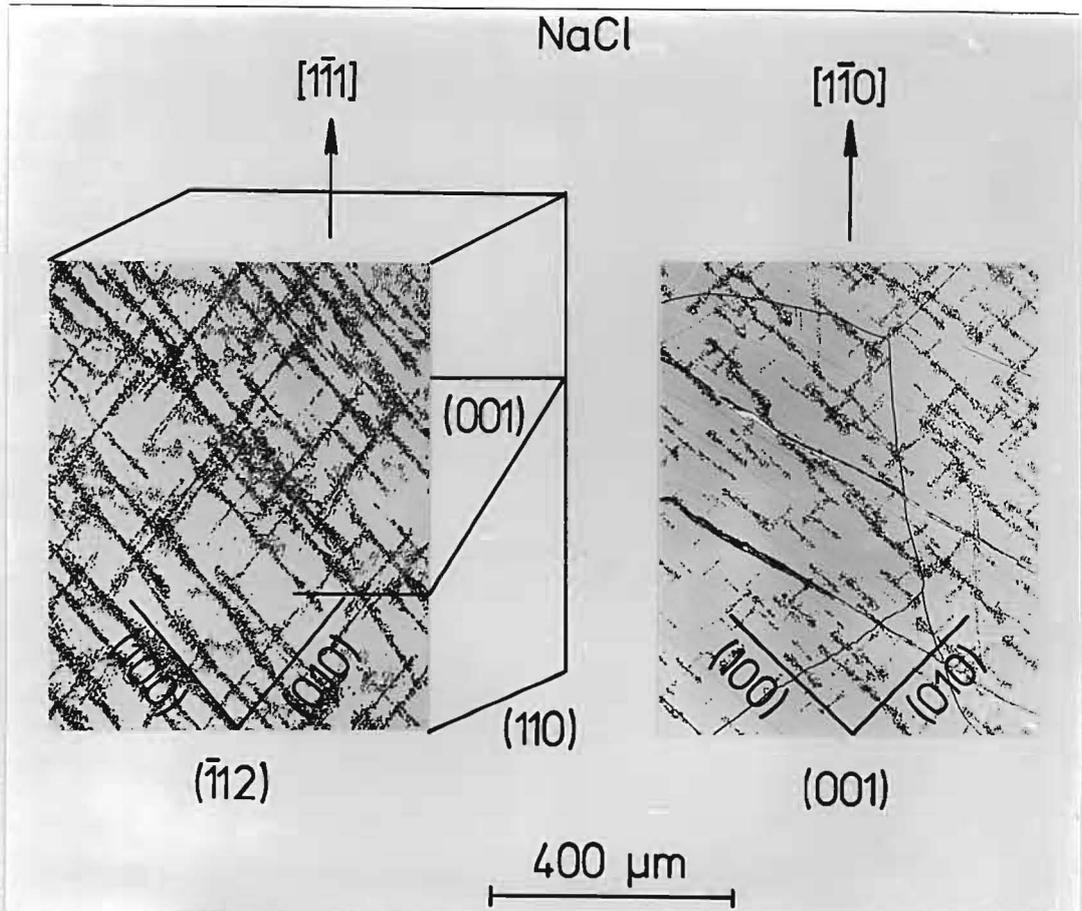


Fig. 3: Ätzgrübchenanordnung auf der $(\bar{1}12)$ -Seitenfläche und der (001) -Spaltfläche von NaCl-Kristallen (63 ppm Sr^{2+}) nach RT-Verformung in $[1\bar{1}1]$ -Orientierung. Es sind Gleitbänder auf $\{100\}$ -Ebenen zu sehen.

$(\bar{1}12)$ zusammen mit denen auf der Spaltfläche (001) . Das Fehlen von Spuren auf (001) senkrecht zu $[1\bar{1}0]$ bedeutet, daß die Spuren auf $(\bar{1}12)$ senkrecht zu $[1\bar{1}1]$ von Schraubenversetzungen stammen, die auf (001) geglitten sind.

Aufgrund der Mehrfachgleitung zeigen $\langle 111 \rangle$ -orientierte Kristalle eine sehr starke Verfestigung, die mit zunehmender Dotierung abnimmt (Fig. 4). Zur Bestimmung der KSS für $\{100\}$ -Gleitung wurden deshalb i.w. $\langle 557 \rangle$ -orientierte Kristalle

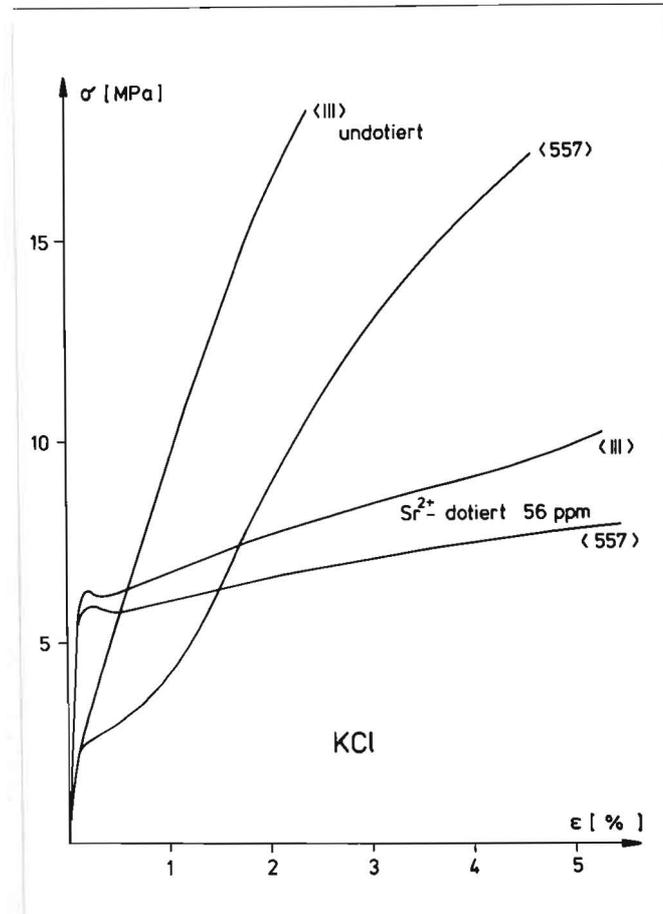


Fig. 4: RT-Verfestigungskurven von druckverformten $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 557 \rangle$ -orientierten KCl-Kristallen mit und ohne Sr^{2+} -Zusatz.

verwendet. Dies ist jedoch nur solange möglich, wie das Verhältnis der KSS auf $\{100\}$ zu $\{110\}$ kleiner ist als das Schmidfaktorverhältnis (in unserem Falle $S^{\{100\}}/S^{\{110\}} = 4$).

3.2. Gleitverhalten von Stufen- und Schraubenversetzungen

Die Anordnung der Gleitversetzungen ändert sich mit der Temperatur, Dotierung, Gleitsystem und Ionizität der Substanz. Generell wurde beobachtet, daß mit abnehmender Temperatur und steigender Dotierung sich wohl definiert Versetzungsbänder bilden. Diese inhomogene Verformung erlaubt es, eine Aussage über das Gleitverhalten von Stufen- und Schraubenver-

setzungen zu machen.

Fig. 5 zeigt, daß bei Alkalihalogeniden oberhalb einer Temperatur T_w die Gleitbänder der Schraubenversetzungen auf $\{110\}$ schon bei Verformungsbeginn wellig werden. Das gleiche Verhalten wurde bei AgCl beobachtet (Fig. 6). T_w liegt bei dieser Substanz jedoch deutlich tiefer. Zum Studium des Gleitverhaltens von AgCl erwies sich das Anätzen der Proben als unbrauchbar, da die Versetzungsdichte aufgrund von eingewachsenen oder durch Vorbehandlung der Kristalle an der Oberfläche erzeugten Versetzungen zu hoch war. Deshalb wurden die AgCl-Kristalle stärker verformt ($\epsilon \approx 3\%$) und danach die Gleitlinien lichtmikroskopisch untersucht.

Im Gegensatz zu Schraubenversetzungen erzeugen Stufenversetzungen stets gerade Gleitbänder. Dies wird bei AgCl in Fig. 6d anhand der Gleitlinien der mitbetätigten schrägen $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ -Systeme demonstriert. Stufenversetzungen erzeugen dann Gleitstufen, wenn die Beobachtungsfläche nicht genau parallel zum Burgersvektor steht, meistens in der Nähe von Kanten, die durch das Polieren der Proben etwas abgerundet sind.

Die Temperaturen T_w sind in Tab. 4 zusammengestellt. Sie fallen in der angegebenen Reihe von LiF zum AgCl. Der große Unterschied bleibt erhalten, wenn man T_w auf den Schmelzpunkt T_S bezieht.

Tabelle 4: Temperaturen T_w , bei denen Gleitbänder von Schraubenversetzungen auf $\{110\}$ -Ebenen bereits bei Verformungsbeginn wellig sind (T_S : Schmelztemperatur).

	LiF	NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl
T_w [K]	630 ¹⁷⁾	570 ¹⁸⁾	470	420	370	100
T_w/T_S	0,56	0,53	0,45	0,41	0,39	0,14

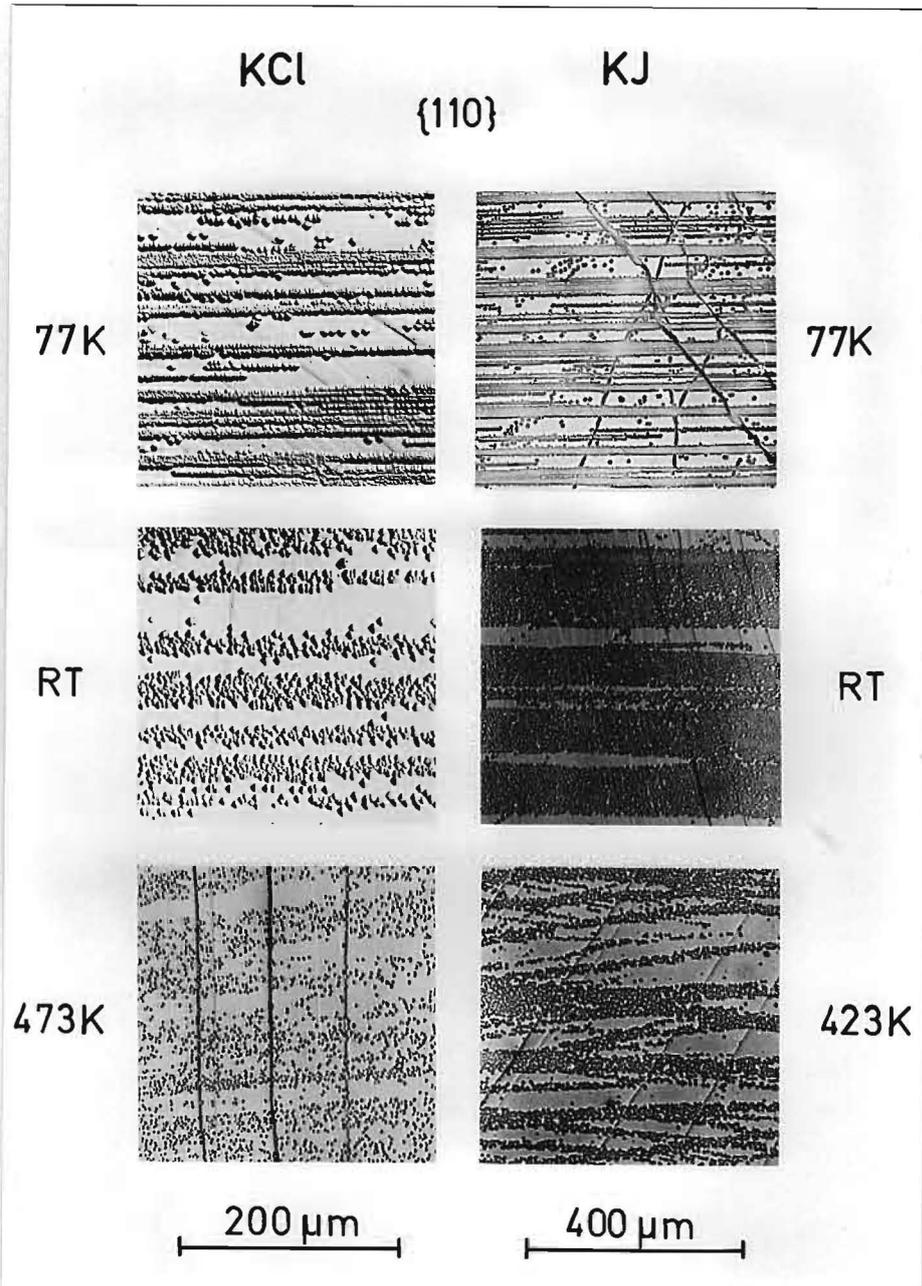


Fig. 5: Änderung der Gleitbänder von Schraubenversetzungen auf {110} mit der Temperatur bei Druckverformung in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung.

KCl: 56 ppm Sr^{2+}

KJ: 120 ppm Sr^{2+}

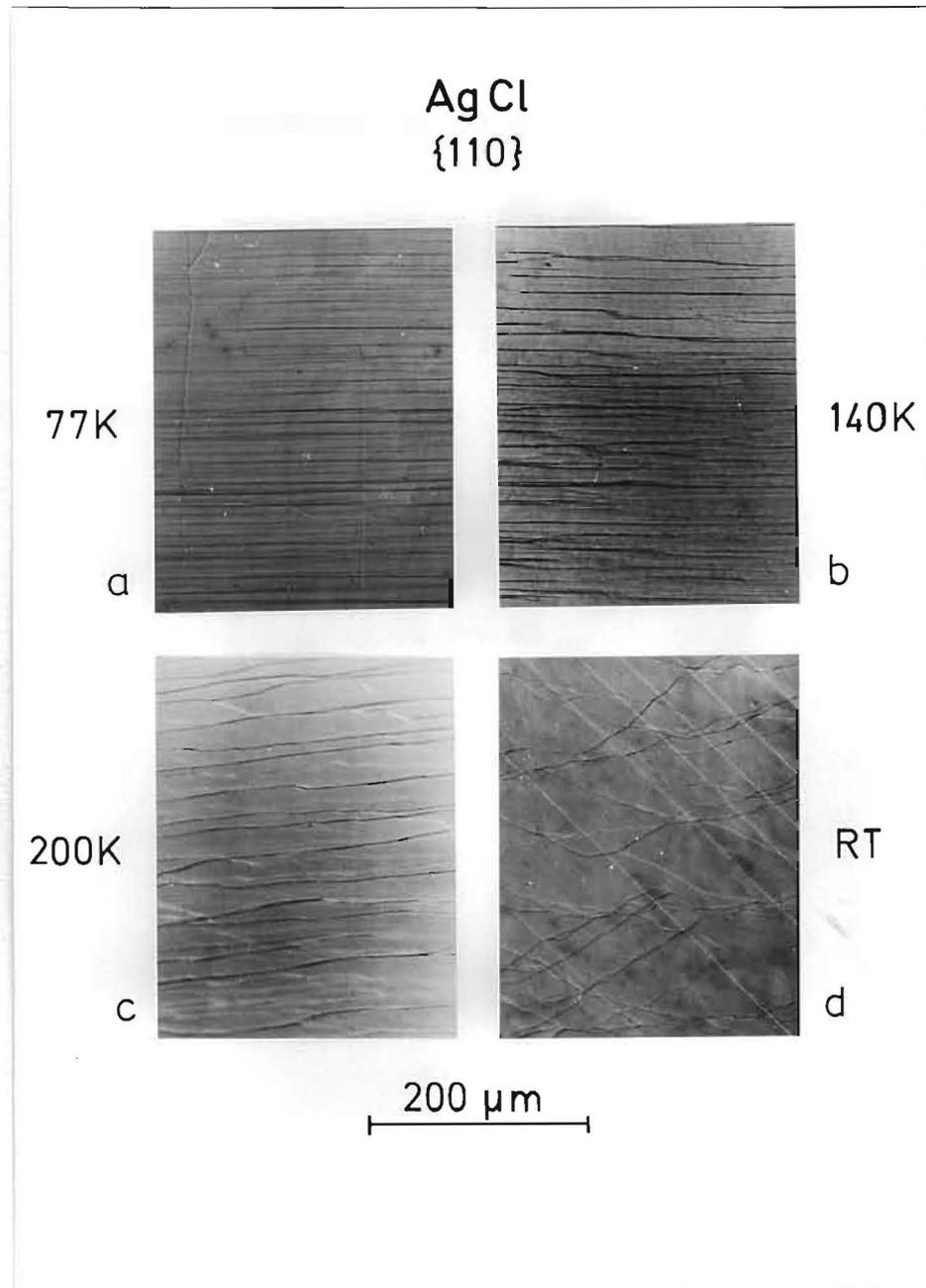


Fig. 6: Änderung des Gleitlinienbildes von Schraubenversetzungen auf {110} mit der Temperatur. Die $\langle 100 \rangle$ -orientierten AgCl-Kristalle ($C_{Ca^{2+}} \approx 100$ ppm) wurden bis $\epsilon \approx 3\%$ verformt. Die geraden Gleitlinien in Bild d stammen von Stufenversetzungen eines schrägen {110} $\langle 110 \rangle$ -Systems (Beobachtungsfläche etwa {100}).

Während die Gleitbänder der Schraubenversetzungen auf $\{110\}$ nur oberhalb von T_w wellig sind, wird eine Welligkeit auf $\{100\}$ immer beobachtet (Fig. 7 - 9). Fig. 7 zeigt, daß bei NaCl die Schraubenversetzungen bei tiefen Temperaturen häufig auf die $\{110\}$ -Ebene senkrecht zur Gleitebene ausweichen. Mit zunehmender Temperatur läßt sich keine Bevorzugung einer niedrig indizierten Quergleitebene mehr erkennen. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei KBr (Fig. 8), jedoch in der Temperaturskala verschoben.

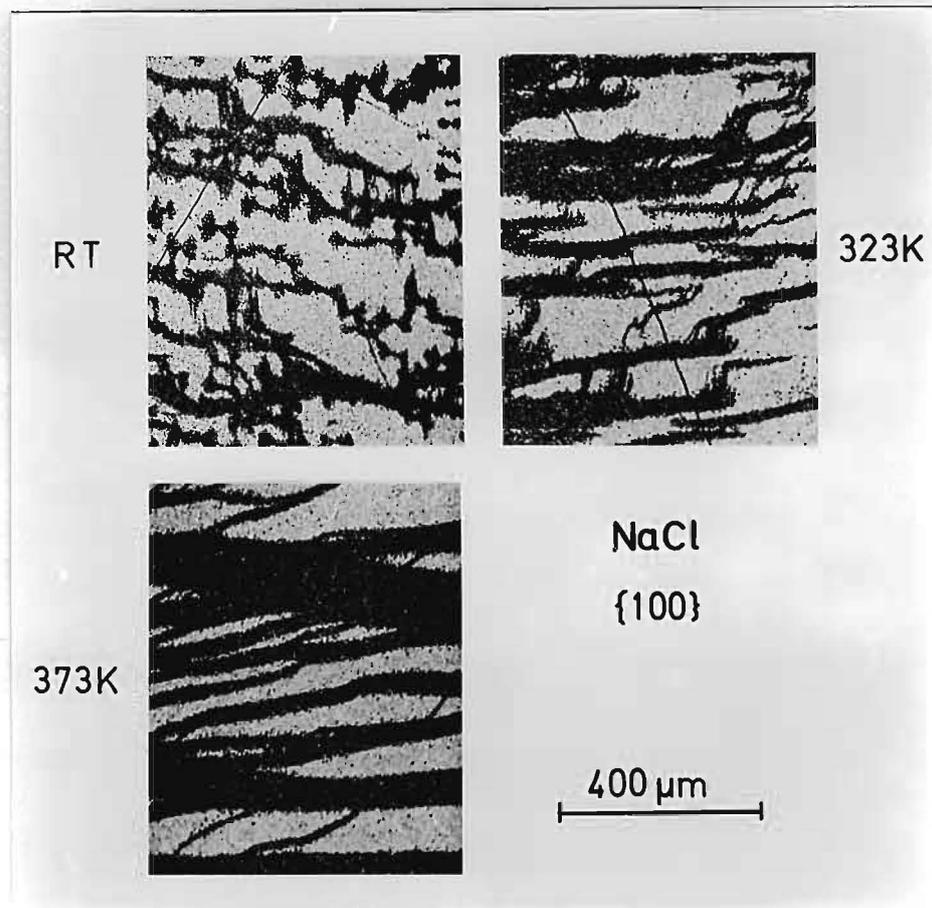


Fig. 7: Änderung der Gleitbandstruktur von Schraubenversetzungen auf $\{100\}$ mit der Temperatur. Die NaCl-Kristalle ($C_{Sr}^{2+} \approx 110$ ppm) wurden in $\langle 557 \rangle$ -Orientierung verformt.

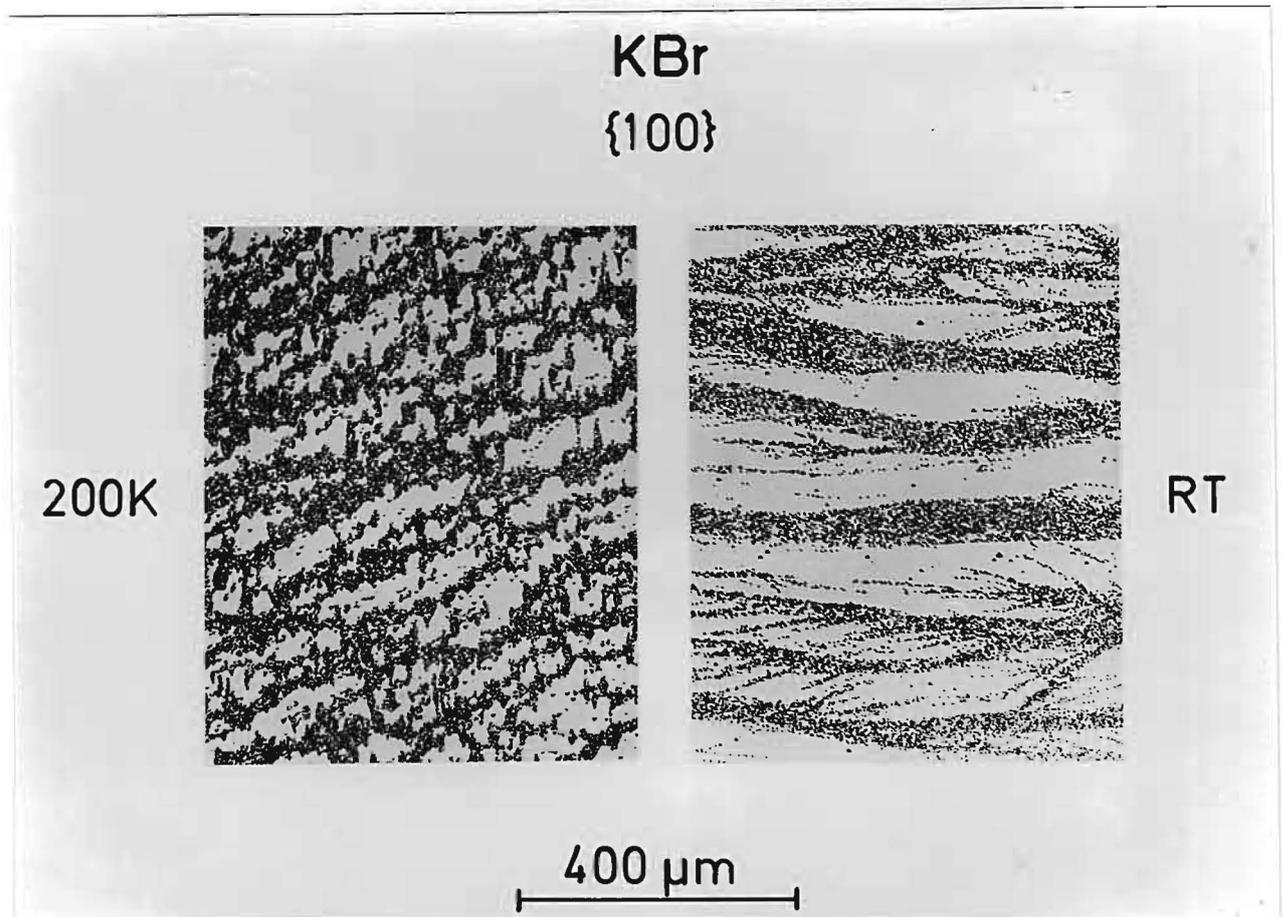


Fig. 8: Änderung der Gleitbandstruktur von Schraubenversetzungen auf {100} mit der Temperatur. Die KBr-Kristalle ($C_{sr}^{2+} \approx 200$ ppm) wurden in $\langle 557 \rangle$ -Orientierung verformt.

Die Bänder bzw. Gleitlinien der Stufenversetzungen auf Würfelebenen sind ebenfalls wie diejenigen der {110}-Ebenen stets gerade (Fig. 9c, 2). Interessant ist auch, wie sich das Gleitbandbild mit dem Versetzungscharakter ändert. In Fig. 10 wird der Übergang von reiner Stufen- zu reiner Schraubenversetzung dargestellt. Die Welligkeit nimmt mit zunehmendem Schraubenanteil zu.

Die in 3.1 und 3.2 dargestellten Ergebnisse bezüglich {100} $\langle 110 \rangle$ -Gleitung stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen

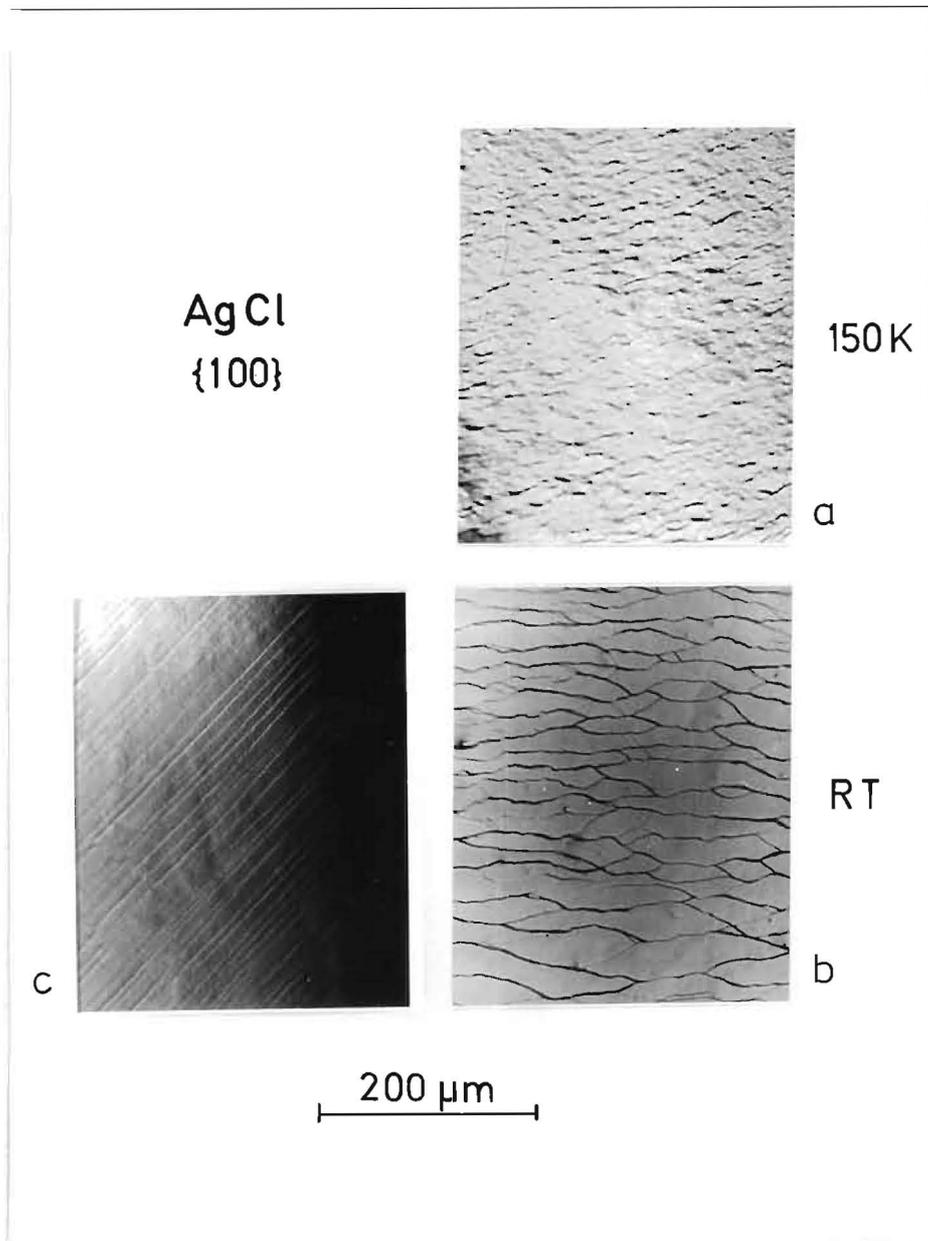


Fig. 9: Änderung des Gleitlinienbildes von Schraubenversetzungen auf {100} mit der Temperatur. Die $\langle 557 \rangle$ -orientierten AgCl-Kristalle ($C_{Ca^{2+}} \approx 10$ ppm) wurden bis $\epsilon \approx 3$ % verformt. Bild c zeigt die Gleitlinien der Stufenversetzungen (Beobachtungsfläche etwa {110} in Bild c).

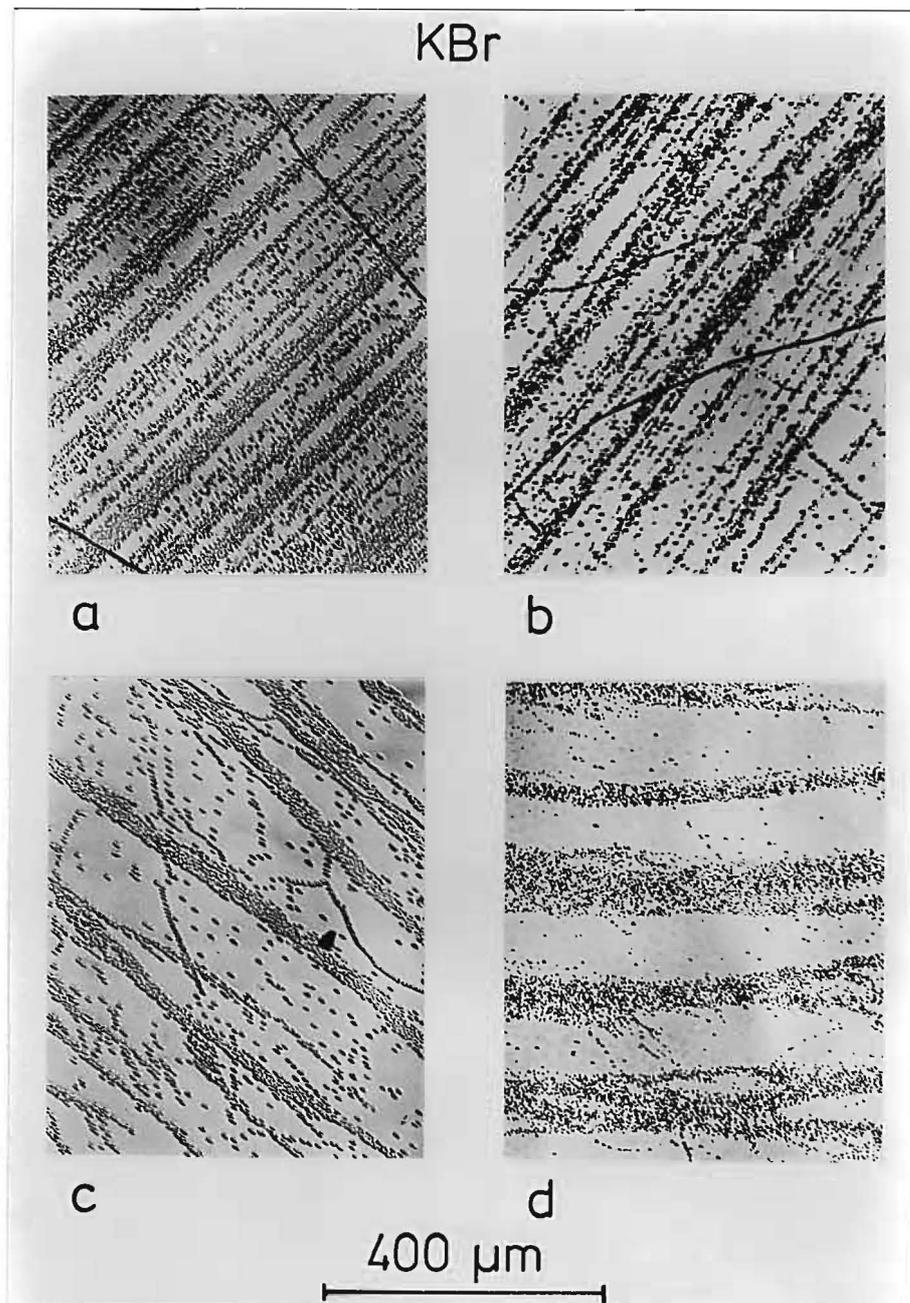


Fig. 10: Änderung des Gleitbandbildes von KBr ($C_{Sr^{2+}} \approx 200 \text{ ppm}$) mit dem Versetzungscharakter bei RT

a) reine Stufenversetzungen

d) reine Schraubenversetzungen

b) und c) Winkel zwischen Burgersvektor und Gleitspur 18° bzw. 45° .

von Gutmanas¹⁹⁾ und Klyavin und M.²⁰⁾. Dagegen schließen Bhagavan Raju und M.²¹⁾ aus ihren Untersuchungen, daß bei der Verformung von $\langle 111 \rangle$ -orientierten NaCl-Kristallen makroskopische Gleitung zuerst auf $\{111\}$ -Ebenen einsetzt. Diese Schlußfolgerung scheint jedoch wegen der starken Quergleitung der Schraubenversetzungen, die mit zunehmender Reinheit der Substanz zu einer nahezu homogenen Ätzgrübchenverteilung auf der $\{112\}$ -Seitenfläche führt, nicht eindeutig (siehe Fig. 11). Geht man davon aus, daß sich bei relativ reinen Kristallen nur die geraden Gleitbänder der Stufenversetzungen aus dem Untergrund homogen verteilter Schrauben hervorheben, so könnte das von Bhagavan Raju und M. auf speziell präparierten $\{110\}$ -Probenflächen beobachtete Gleitbandbild, das wohlbemerkt keine Zuordnung über zwei dieser Seiten besitzt, auch von $\{100\}$ -Ebenen stammen. Außerdem folgern wir aus Bhagavan Raju's Zuordnung, daß $\tau_c^{\{111\}} < 0,58 \tau_c^{\{100\}}$ sein muß, da in der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung $s^{\{111\}} = 0,27$ und $s^{\{100\}} = 0,47$. Diesem Resultat widerspricht jedoch, daß bei undotierten $\langle 110 \rangle$ -orientierten Kristallen im Bereich II der Verfestigungskurve (VK) $\{100\}$ -Gleitung beobachtet wird²²⁾, obwohl in dieser Orientierung der Schmidfaktor für $\{111\}$ -Gleitung günstiger ist ($s^{\{111\}} = 0,41$; $s^{\{100\}} = 0,35$). $\{111\}$ -Gleitung tritt erst zu Beginn von Bereich III auf, und dort nur als Quergleitschritt²²⁾. Es wird deshalb bezweifelt, daß die Interpretation von Bhagavan Raju's Ergebnissen richtig ist.

Im weiteren wird es somit als erwiesen betrachtet, daß bei NaCl wie auch bei den anderen untersuchten Substanzen nach der beschriebenen Methode makroskopische Gleitung auf $\{100\}$ -Ebenen erreicht wurde.

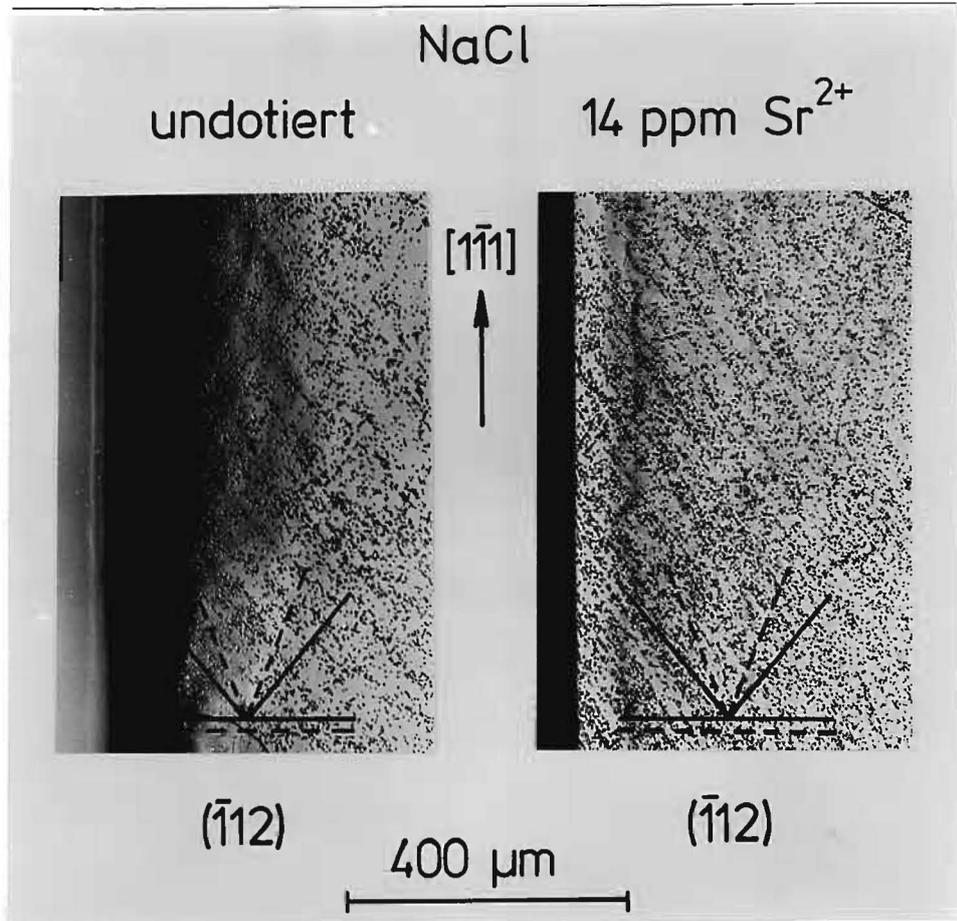


Fig. 11: Ätzgrübchenverteilung auf der $(\bar{1}12)$ -Beobachtungsfläche von undotierten und schwach dotierten $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ -orientierten NaCl-Kristallen. Durchgezogene und gestrichelte Linien markieren die Spuren von $\{100\}$ - bzw. $\{111\}$ -Ebenen.

3.3. Messungen der kritischen Schubspannung

3.3.1. Festlegung der kritischen Schubspannung

Bei Ionenkristallen mit NaCl-Struktur zeichnet sich das Einsetzen der plastischen Verformung auf unterschiedliche Weise in der Spannungs-Dehnungs-Kurve ab. In Fig. 12 sind typische Anfangsbereiche der gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven (VK) schematisch dargestellt. Die KSSen wurden bei den einzelnen Kurvenformen wie folgt festgelegt:

- 1) Bei VKen mit einem ausgeprägten linearen Verfestigungsbereich (a) wurde τ_C als Schnittpunkt der Verlängerung des linearen elastischen und des linearen plastischen Bereichs gewählt.
- 2) Bei Kurven mit ausgeprägtem parabolischen Verlauf (b) wurde als τ_C die Spannung bei 0,05 % Dehnung ($\hat{=} \approx 0,1$ % Ableitung) genommen. Bei dieser Dehnung war die Versetzungsdichte noch so gering, daß nach dem Anätzen der Proben einzelne Gleitbänder aufgelöst werden konnten.
- 3) Bei Kurven vom Typ (c) und (d) wurde als τ_C die anfängliche Plateauspannung bzw. die untere Streckgrenze genommen.

Diese Art der Festlegung der KSS wird gestützt durch Untersuchungen an $\text{LiF}^{23)$, wo für einheitliche Kristalle unterschiedliche Anfangsbereiche der VK beobachtet wurden. Die auf die gleiche Weise ermittelten KSSen unterschieden sich nur um 5 % voneinander.

In der Mehrzahl der Fälle aller verformten Proben wurden VKen vom Typ (a) beobachtet. Kurven vom Typ (b) traten am stärksten ausgeprägt bei $\langle 111 \rangle$ -orientierten Kristallen auf. Bei allen verwendeten Orientierungen wurde die parabolische Form bei hohen, bei $\langle 557 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Orientierung auch bei tiefen Temperaturen festgestellt. Kurven vom Typ (c) und (d) wurden nur bei dotierten Kristallen beobachtet.

Die Streuung der KSSen identischer Proben lag bei maximal 5 %.

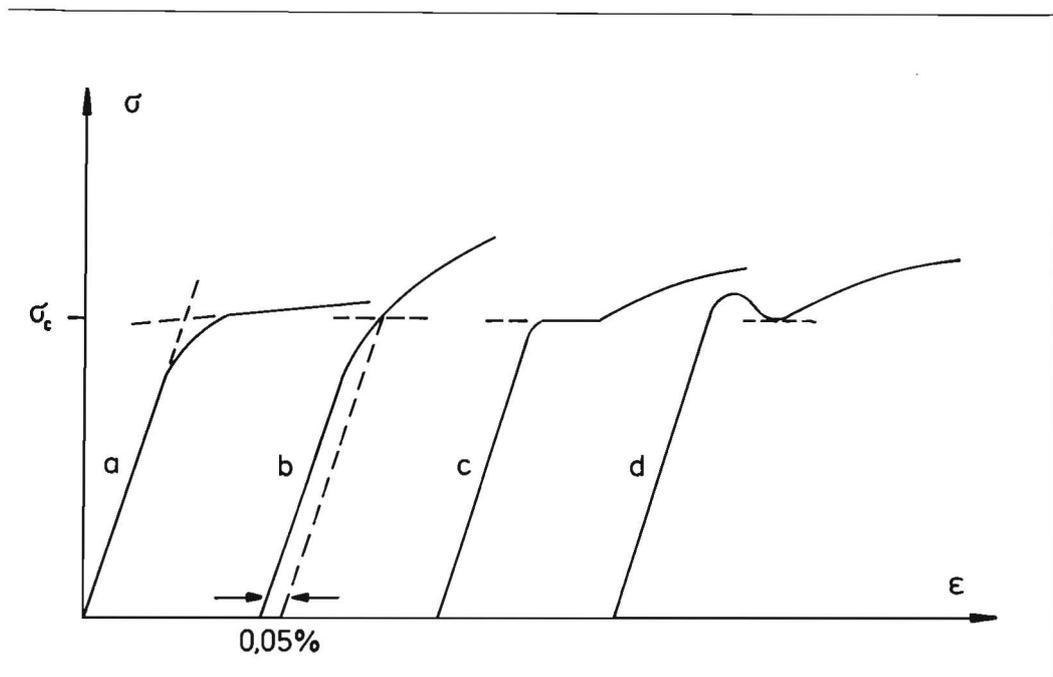


Fig. 12: Typische Anfangsbereiche von Spannungs-Dehnungs-Kurven und Festlegung der KSS.

3.3.2. Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Temperatur und zweiwertigen Zusätzen

Bei Ionenkristallen mit NaCl-Struktur erfolgt der Abfall der KSS mit der Temperatur in mehreren Stufen. Dies ist in Fig. 13 übersichtshalber zunächst schematisch dargestellt. Kristalle mit geringer Konzentration an zweiwertigen Fremdionen zeigen einen vierstufigen Abfall. Mit zunehmender Reinheit der Kristalle nähert sich der Verlauf dem gestrichelt gezeichneten.

Im folgenden werden die einzelnen Stufen anhand der Abhängigkeit der KSS von Temperatur, zweiwertiger Dotierung, Gleitsystem und Ionizität charakterisiert.

Stufe I

Fig. 14a zeigt die Temperaturabhängigkeit der KSS der 'reinsten' Kristalle für Gleitung auf $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen.

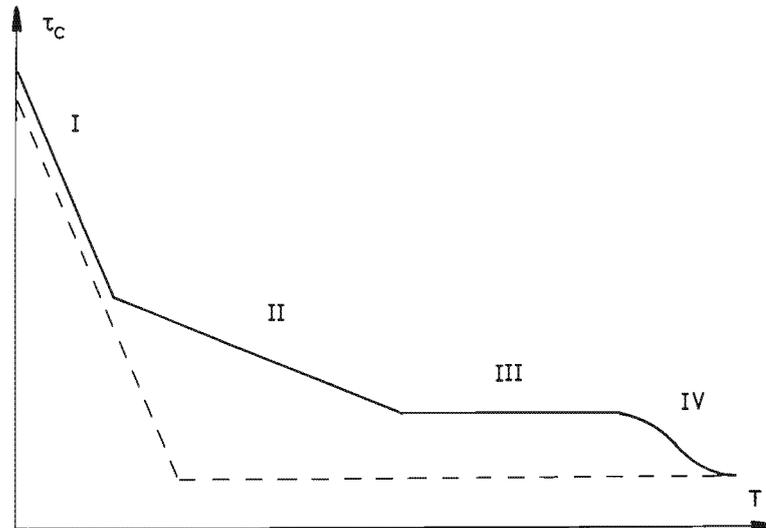


Fig. 13: Schematische Darstellung des mehrstufigen Abfalls der KSS mit der Temperatur bei Ionenkristallen. Gestrichelte und durchgezogene Linien stellen den Verlauf von reinen bzw. zweiwertig dotierten Kristallen dar.

Die Werte für $\tau_C^{\{100\}}$ bei tiefen Temperaturen, dargestellt durch halboffene Symbole, wurden auf indirekte Weise von konzentrierten KCl - KBr Mischkristallen erhalten. In Fig. 15 ist $\tau_C^{\{100\}}$ von KCl - KBr Mischkristallen bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (siehe S. 29). Die Werte wurden durch Druckverformung von $\langle 557 \rangle$ -orientierten Kristallen bestimmt. Extrapolation der Kurven für 190 K und 150 K auf $C = 0$ und $C = 100 \%$ ergibt angenäherte Werte für 'reines' KCl und KBr. Bei konzentrierten KCl - KBr Mischkristallen unterschreitet das plastische Anisotropieverhältnis $\tau_C^{\{100\}} / \tau_C^{\{110\}}$ die in 3.1. angegebene Schwelle von Vier, sodaß Gleitung auf $\{100\}$ -Ebenen in der $\langle 557 \rangle$ -Orientierung erreicht werden kann. Eine Festlegung der KSS aus den VKen $\langle 111 \rangle$ -orientierter Kristalle war bei den verwendeten Kristallen unterhalb 200 K wegen extrem starker Verfestigung nicht mehr möglich.

Besonders auffallend in Fig. 14a ist die starke plastische

Fig. 14: Temperaturabhängigkeit der KSS der undotierten Kristalle (a). Werte, dargestellt durch halbvolle Symbole, sind von KCl - KBr Mischkristallen extrapoliert, \blacktriangledown ²⁴⁾, \diamond ¹⁾, ∇ ²⁾, \square , \triangle ²⁵⁾. Fig. (b) zeigt den Verlauf der auf den Schubmodul μ und die Schmelztemperatur T_S normierten Werte.

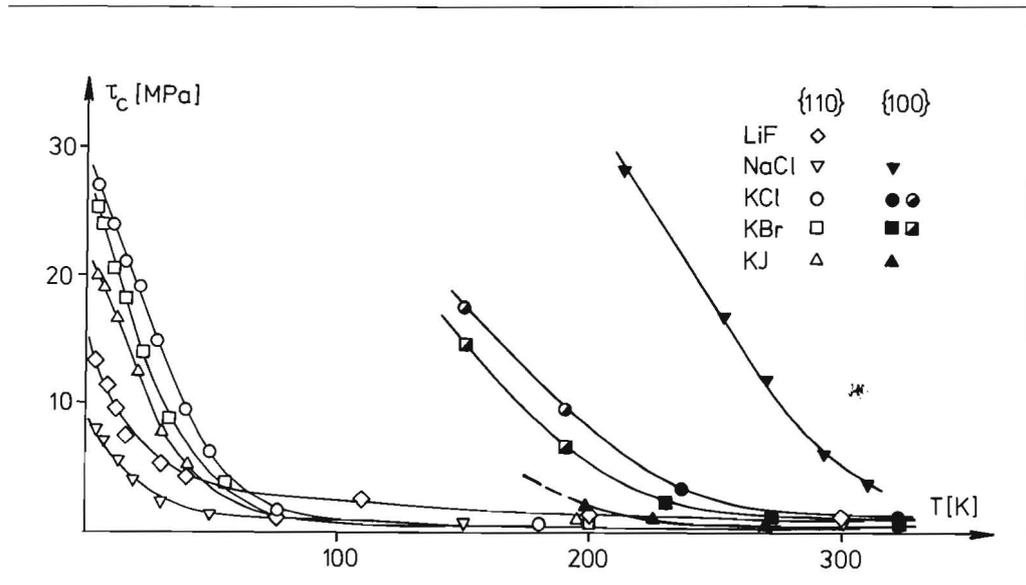


Fig. 14 a

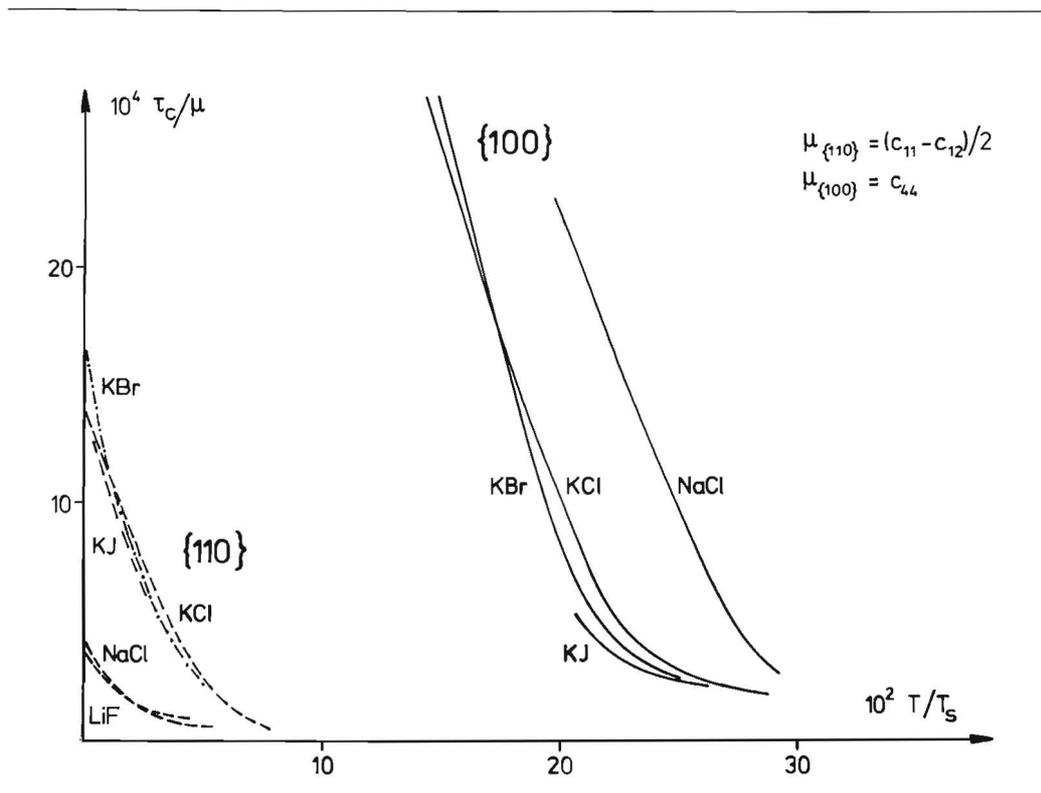


Fig. 14 b

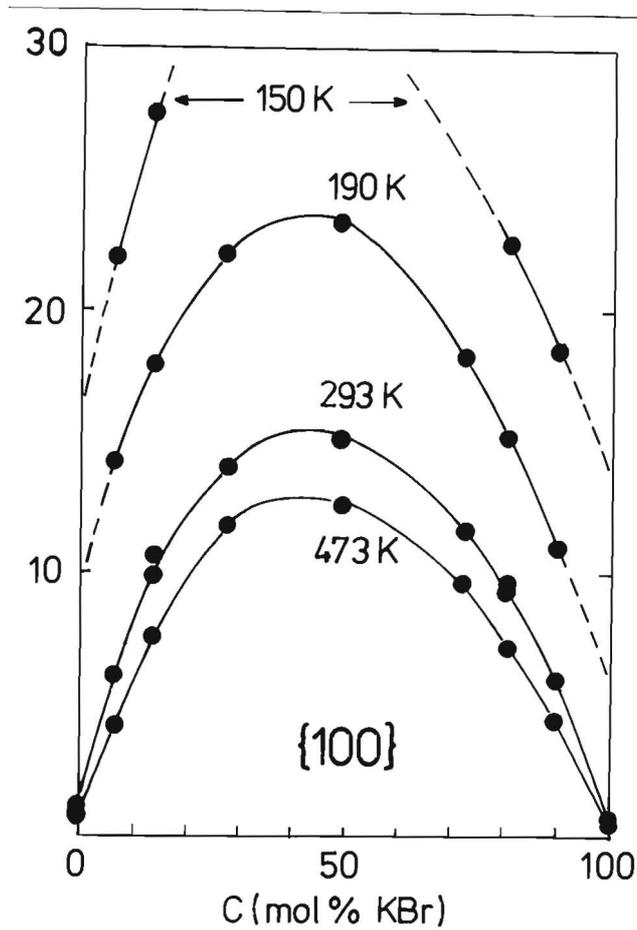


Fig. 15: KSS für {100}-Gleitung von KCl - KBr Mischkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

Anisotropie. Eine Skalierung für die verschiedenen Substanzen mit dem Schubmodul und der Schmelztemperatur ist nicht möglich (Fig. 14b). Als Schubmodul für Würfel- und {110}-Gleitung wurde $\mu^{\{100\}} = C_{44}$ bzw. $\mu^{\{110\}} = (C_{11} - C_{12})/2$ benutzt (C_{ik} : elastische Konstanten).

Ein Wechsel der Dehnungsgeschwindigkeit bei der KSS ermöglicht die Bestimmung des Aktivierungsvolumens nach der Beziehung

$$V^* = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_{T, \tau_C} \quad (2)$$

Die Temperaturabhängigkeit von V^* für 'reine' KCl- und KBr-Kristalle ist in Fig. 16 zu sehen.

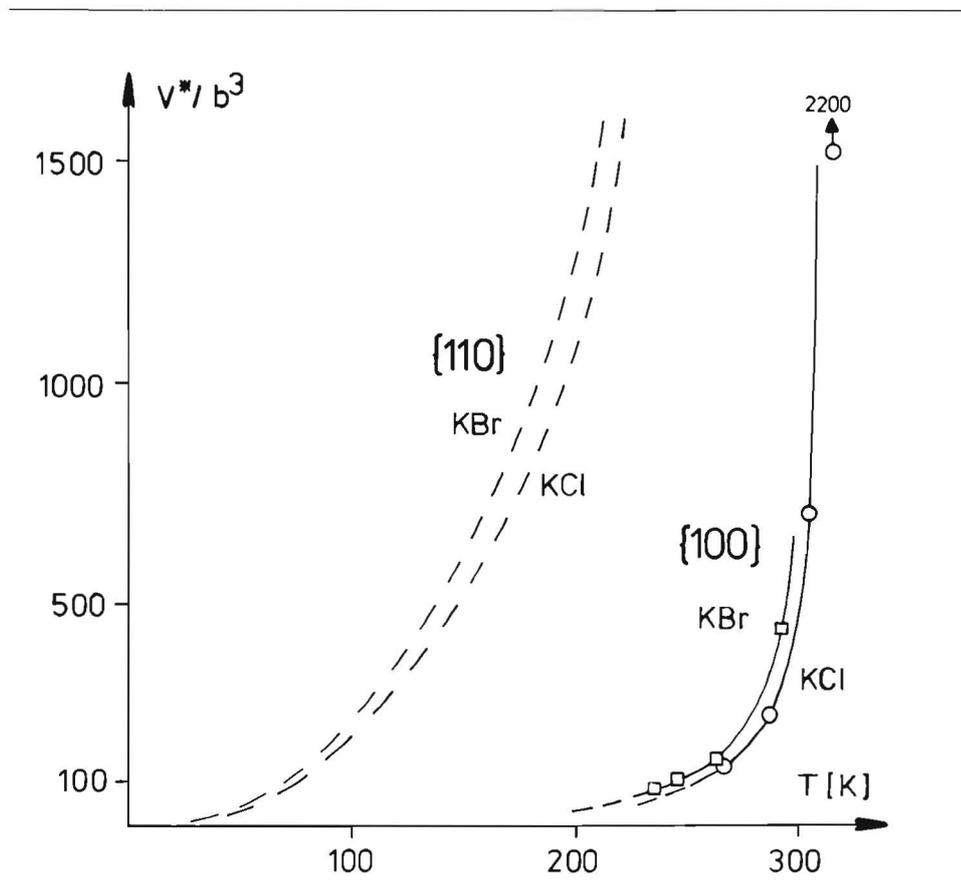


Fig. 16: Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens für {110}- und {100}-Gleitung.

Auffallend sind zwei Eigenschaften:

- 1) Bei gleicher Temperatur ist $v^{\{100\}} \ll v^{\{110\}}$.
- 2) In Stufe I werden $v^{\{110\}}$ und $v^{\{100\}}$ kleiner als $100 b^3$.
Für NaCl kann man aus ²⁴⁾ bei RT den Wert
 $v^{\{100\}} \approx 30 b^3$ abschätzen.

Kombiniert man v^* und $(\partial \tau_c / \partial T)_a$ aus Fig. 14a, so läßt sich die Aktivierungsenthalpie nach

$$\Delta H^* = T v^* \left(\frac{\partial \tau_c}{\partial T} \right)_a \quad (3)$$

bestimmen. Für KCl und KBr ergibt sich $\Delta H^*/kT = 20 \pm 3$.

Die Abhängigkeit der KSS von zweiwertigen Zusätzen ist in Fig. 17 für {110}-, in Fig. 18 für {100}-Gleitung aufgetragen. Alle Konzentrationen sind in mol ppm angegeben.

Man erkennt folgendes:

- 1) Dotierte Kristalle zeigen in Stufe I die gleiche Temperaturabhängigkeit wie reine Kristalle.
- 2) Der Dotierungseffekt ist auf {110} größer als auf {100}.
Bei {100}-Gleitung münden die Kurven der untersuchten dotierten Kristalle bei tiefen Temperaturen praktisch in den Verlauf der 'reinen'. Bemerkenswert ist auch die gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs 'reiner' Kristalle unterschiedlicher Herkunft in Fig. 17. Offenbar machen sich kleine Verunreinigungszusätze in Stufe I noch nicht bemerkbar. Die Mischkristallhärtung $\Delta \tau(70 \text{ ppm Sr}^{2+})/\tau_c$ ('rein') beträgt für {110}-Gleitung bei 4,2 K etwa 10 %.

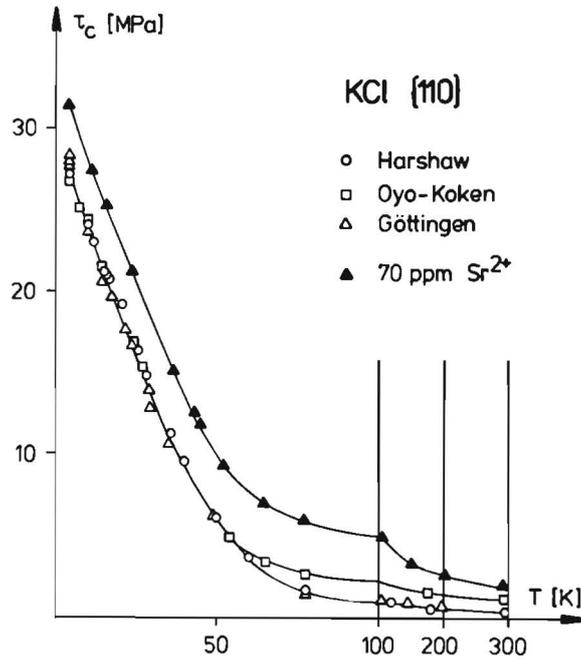


Fig. 17: Temperaturabhängigkeit der KSS für Gleitung auf {110}-Ebenen. Offene und volle Symbole repräsentieren undotierte bzw. dotierte Kristalle.

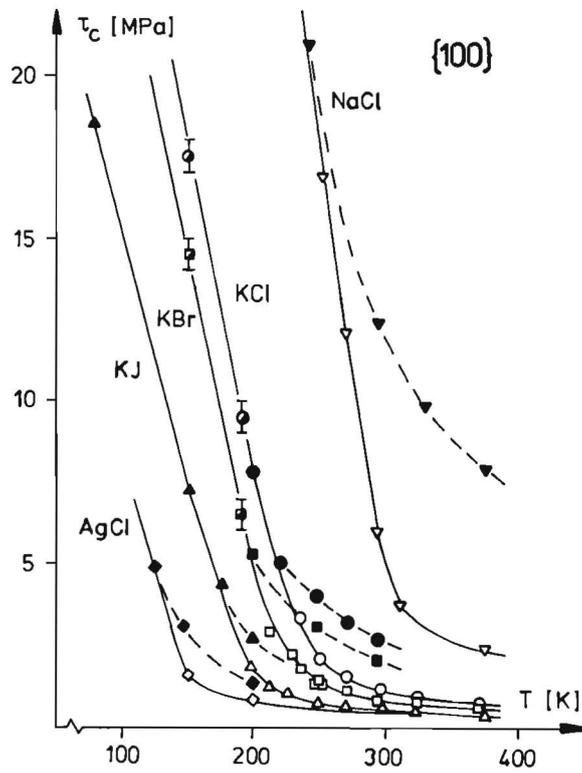


Fig. 18: Wie Fig. 17, nur für Gleitung auf {100}-Ebenen. (▼ 113; ● 56; ■ 94; ▲ 89 ppm Sr²⁺; ◆ 483 ppm Ca²⁺).

Die Untersuchungen der Stufe I wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. T. Suzuki (Institute of Industrial Science, University of Tokyo) während seines Gastaufenthaltes am hiesigen Institut vorgenommen. Aus seiner Arbeit über die plastische Anisotropie von KCl - KBr Mischkristallen stammen die Fig. 15 und 16. Die Temperaturabhängigkeit von $\tau_c^{\{110\}}$ bis 4,2 K für eine Dotierungskonzentration wurde während dieser Zeit von seinem Mitarbeiter Herrn K. Nakamura in Tokyo gemessen.

Stufe II:

Die Auftragung der Temperaturabhängigkeit der KSS wurde in Fig. 19 a-e so gewählt, daß die Stufen II - IV gut zu erkennen sind. Es besteht eine qualitative Übereinstimmung des Kurvenverlaufs für alle untersuchten Substanzen. Aus Fig. 19 a-e läßt sich folgendes entnehmen:

- 1) Die Temperaturabhängigkeit der Stufe II ist gering im Vergleich zu Stufe I (besonders hervorgehoben in Fig. 19b).
- 2) Mit zunehmender Reinheit wird der Abfall $\tau_c(T)$ in Stufe II schwächer.

Die Abhängigkeit der KSS von zweiwertigen Zusätzen ist in Fig. 20 a und b dargestellt. Sie ist sowohl für $\{110\}$ als auch für $\{100\}$ -Gleitung nicht linear, sondern neigt je nach Substanz mehr oder weniger stark einem parabolischen Verlauf. Die aus verschiedenen Orientierungen ermittelten Werte für $\tau_c^{\{100\}}$ stimmen gut überein (Fig. 20b).

Stufe III:

In Stufe III ist die KSS nahezu temperaturunabhängig (Fig. 19 a-e). Mit steigender Temperatur wird ein leichter Anstieg beobachtet. Der Anstieg der KSS mit wachsender Zusatzkonzentration ist für die untersuchten Gehalte

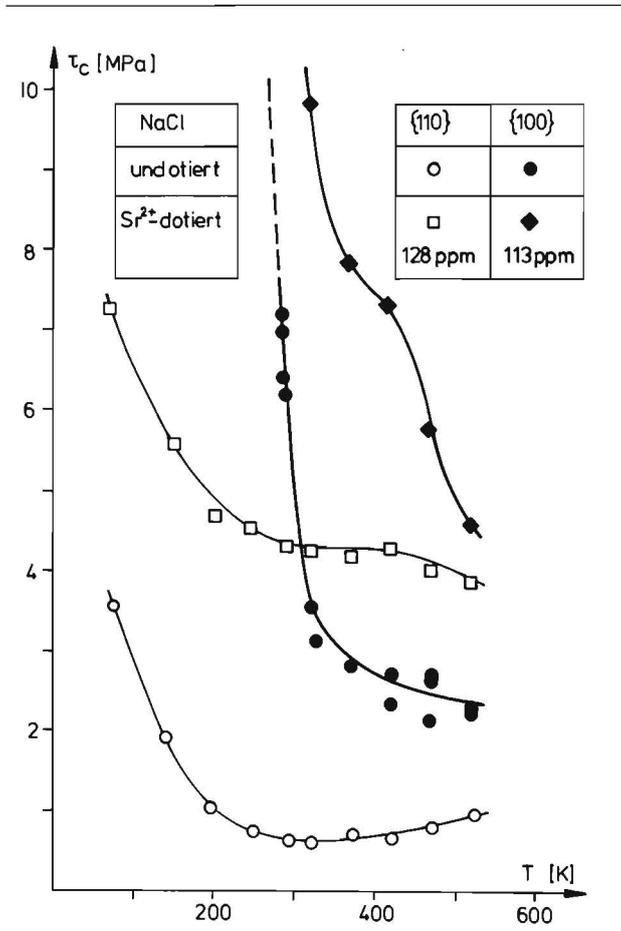


Fig. 19 a

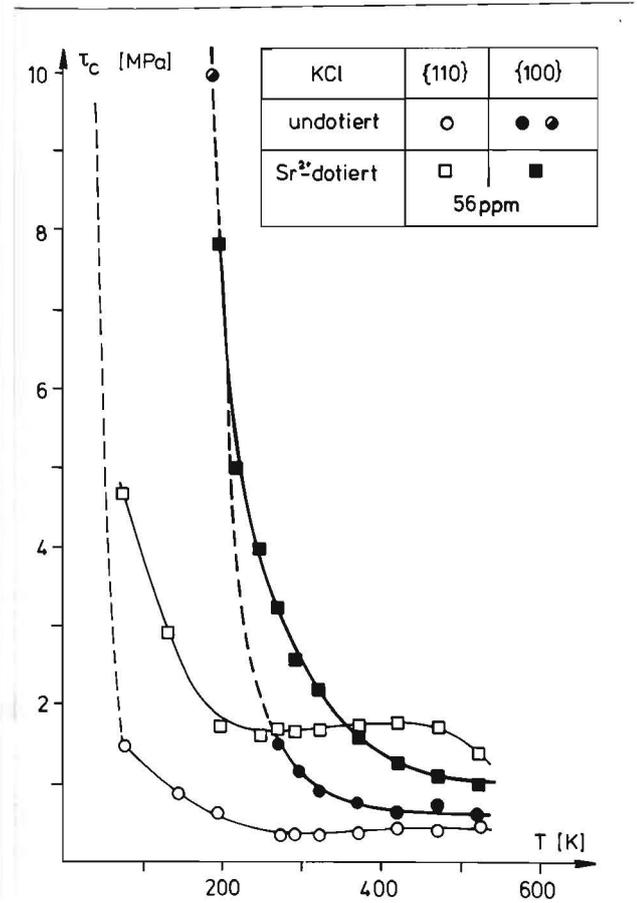


Fig. 19 b

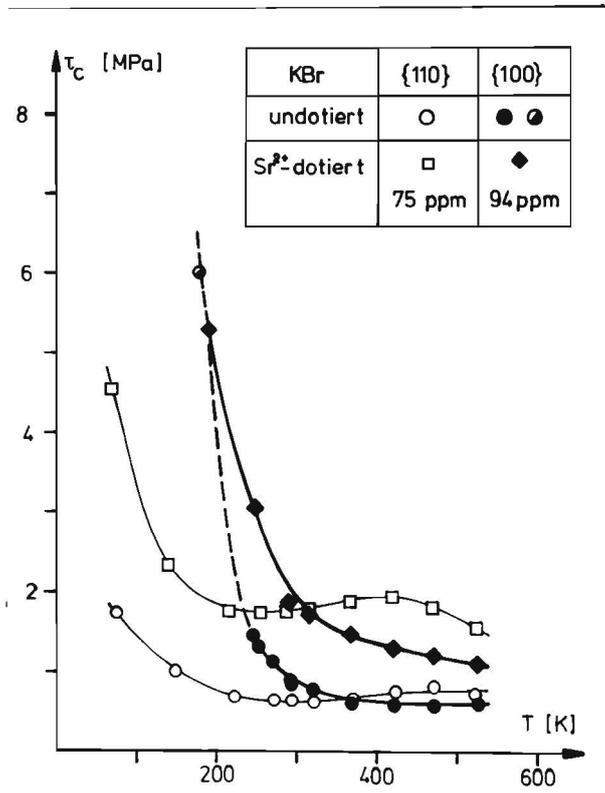


Fig. 19 c

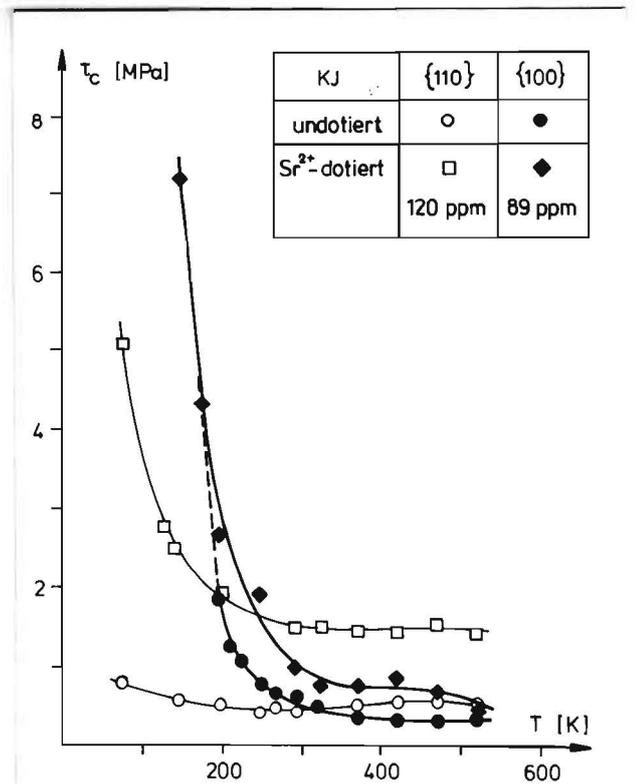


Fig. 19 d

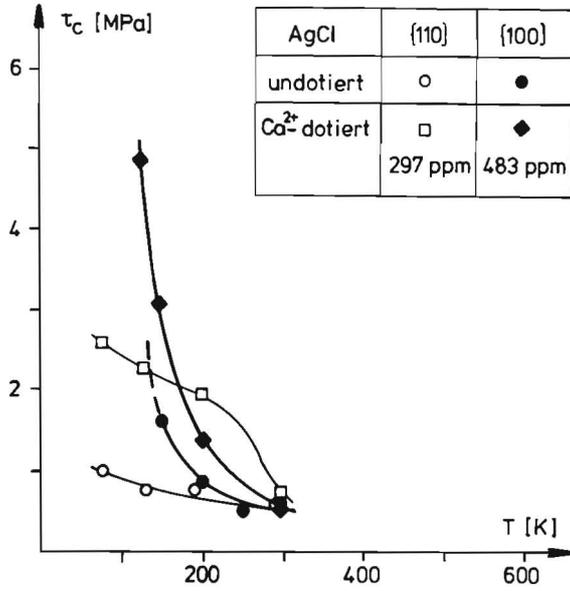


Fig. 19 a - e: Temperaturabhängigkeit der KSS von undotierten und zweiwertig dotierten Ionenkristallen für Gleitung auf {110}- und {100}-Ebenen.

Fig. 19 e

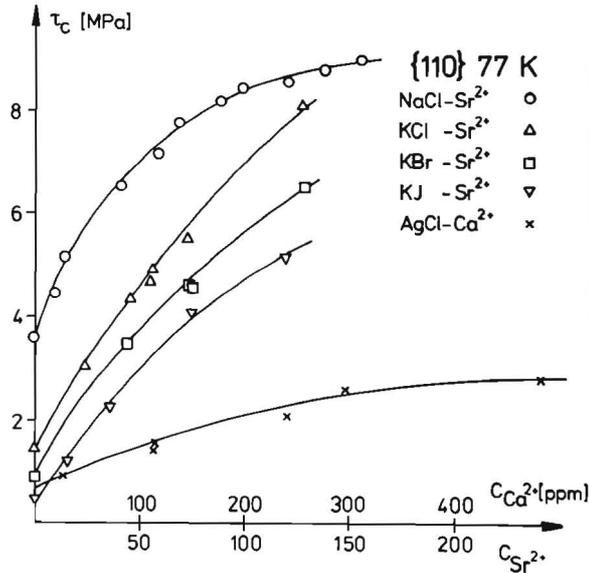


Fig. 20 a

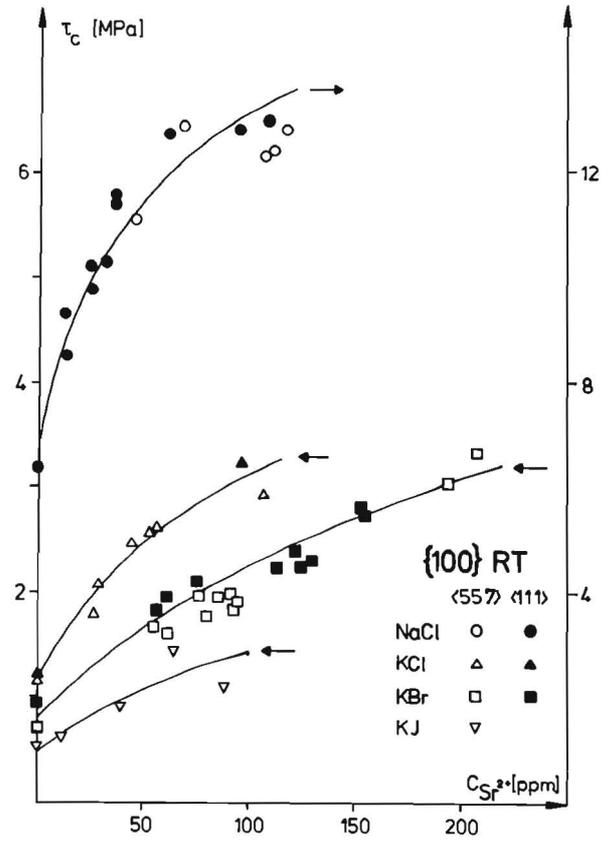


Fig. 20 b

Fig. 20: Konzentrationsabhängigkeit der KSS für {110}-Gleitung (a) und {100}-Gleitung (b) in Stufe II.

(Alkalihalogenide $C_{Sr^{2+}} \lesssim 150$ ppm, AgCl $C_{Ca^{2+}} \lesssim 500$ ppm) linear (Fig. 21 a und b). Eine Ausnahme bildet das System NaCl - Sr^{2+} . Hier zeigte sich auch in Stufe III ein parabolischer Verlauf (Fig. 21 a).

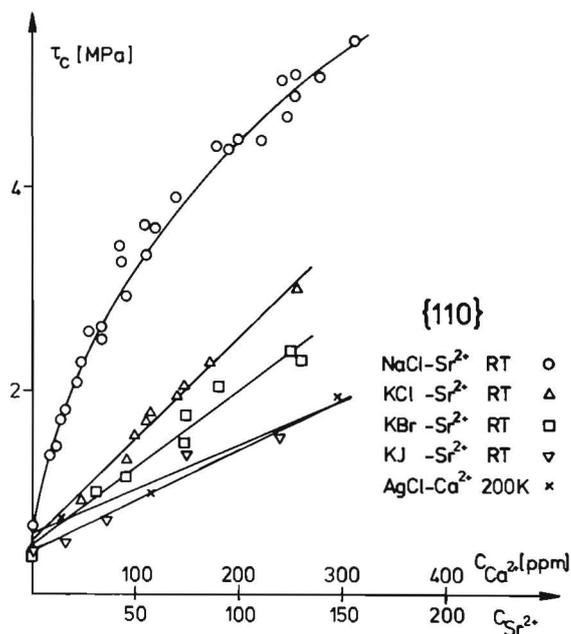


Fig. 21 a

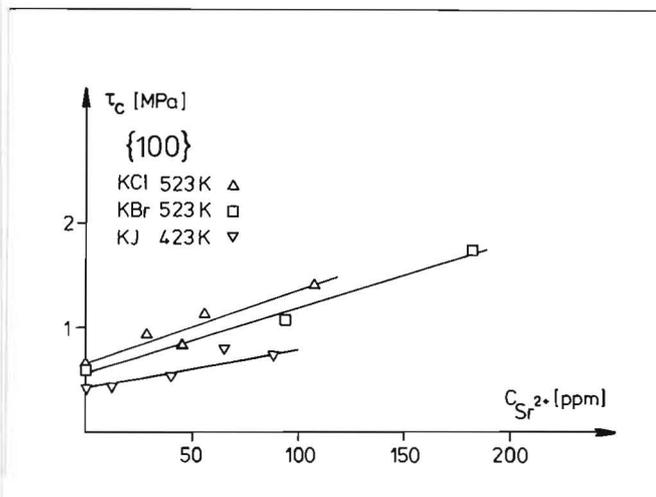


Fig. 21 b

Fig. 21: Konzentrationsabhängigkeit der KSS für {110}-Gleitung (a) und {100}-Gleitung (b) in Stufe III.

Abschreckexperimente machten klar, daß τ_c in diesem System im Gegensatz zu KCl - Sr^{2+} und KBr - Sr^{2+} sehr stark von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt (Fig. 22). Abgeschrecktes NaCl - Sr^{2+} zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der KSS vom Fremdionengehalt. Der Abschreckeffekt auf die Steigung des linearen Verlaufs von $\tau_c(C_{Sr^{2+}})$ von KCl und KBr beträgt nur 14 % bzw. 4 %.

Abschreckexperimente sind allerdings nicht so unproblematisch wie sie oft dargestellt werden. Dies zeigt die Erhöhung der KSS der reinen KCl- und KBr-Kristalle um einen Faktor Zwei. Parallel hierzu wurde ein Anstieg der Verset-

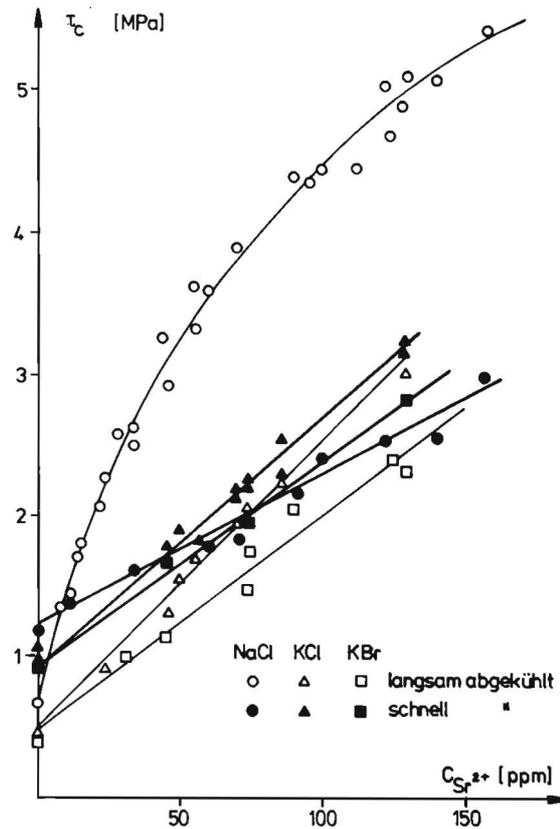


Fig. 22: Konzentrationsabhängigkeit der KSS für {110}-Gleitung bei RT nach Standardabkühlung und Luftabschreckung.

zungsdichte von $2 \cdot 10^4$ auf $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ beobachtet, d.h. durch Abschrecken der Proben wird nicht nur der Fremdionenzustand, sondern auch die Versetzungswechselwirkung geändert. Qualitativ die gleichen Ergebnisse wurden von Suszynska⁵⁾ an NaCl - Sr^{2+} unter vergleichbaren Bedingungen erhalten, hingegen differieren unsere Ergebnisse bei KCl - Sr^{2+} sehr stark von ihren.

Der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Temperaturabhängigkeit der KSS von NaCl - Sr^{2+} ist in Fig. 23 dargestellt. Es läßt sich folgendes erkennen:

- 1) Der Abfall der KSS mit der Temperatur in Stufe II ist für abgeschreckte Proben steiler als für langsam abgekühlte.

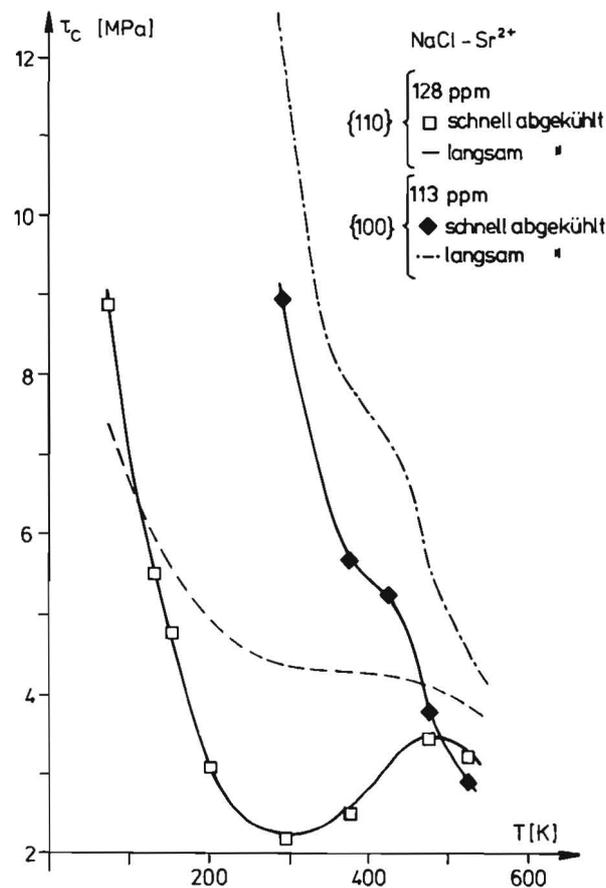


Fig. 23: Temperaturabhängigkeit der KSS von langsam und schnell abgekühlten Sr^{2+} -dotierten NaCl-Kristallen für Gleitung auf {110}- und {100}-Ebenen.

- 2) Es existiert eine Temperatur, unterhalb derer Abschreckverfestigung auftritt, oberhalb Entfestigung.
- 3) Oberhalb RT steigt die KSS für {110}-Gleitung wieder drastisch an. Im gleichen Temperaturbereich ist auch eine Änderung des Kurvenverlaufs von $\tau_c^{\{100\}}$ in Stufe II festzustellen.

Für {110}-Gleitung wurde das gleiche Verhalten am System $\text{LiF} - \text{Mg}^{2+}$ beschrieben²³⁾.

Stufe IV:

Stufe IV ist der Hochtemperaturabfall der KSS auf einen konzentrationsunabhängigen Wert. Bezüglich Stufe IV entnimmt man Fig. 19 a-e folgendes:

- 1) Bei den untersuchten Alkalihalogeniden setzt der Abfall bei etwa 500 K, bei AgCl bei etwa 250 K ein. Diese charakteristischen Temperaturen spiegeln den Unterschied der Schmelztemperaturen dieser Substanzen wider ($T_S(\text{Alkalihalogenide}) = (1074 - 954)\text{K}$
 $T_S(\text{AgCl}) = 728 \text{ K}$).
- 2) Ein frühes Einsetzen von Stufe IV geht auf Kosten von Stufe III ($\{100\}$ -Gleitung in Fig. 19a, $\{110\}$ -Gleitung in Fig. 19e).

4. Analyse und Diskussion der Ergebnisse

4.1. Peierls-Mechanismus (Stufe I)

Sowohl die Temperaturabhängigkeit der KSS als auch des Aktivierungsvolumens sprechen für die dominierende Wirkung des Peierls-Mechanismus in Stufe I. Durch systematische Untersuchungen der Tieftemperaturverformung einiger Alkali-halogenide wurde diese Vorstellung von Suzuki und M.^{1,2)} für das {110} <110>-Gleitsystem erhärtet. In diesem Abschnitt geht es darum, die bei Würfelgleitung bereits bei höheren Temperaturen beobachteten charakteristischen Eigenschaften nach Theorien des Peierls-Mechanismus zu analysieren.

Die Bildungsenergie einer Doppelkinke $u(\tau)$ unter der Wirkung einer Spannung τ läßt sich insbesondere bei großen Spannungen, wo eine Trennung in Einzelkinken nicht mehr möglich ist, mit einem 'Linienspannungs-Modell' von Celli und M.²⁶⁾ und Guyot und Dorn²⁷⁾ abschätzen. Danach ist $u(\tau)$ für ein 'quasi-parabolisches' Peierlspotential gegeben durch

$$u(\tau) = u_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_P}\right)^2 \quad (4)$$

mit
$$u_0 \approx a (ab \tau_P E_L)^{1/2} \quad (5)$$

(τ_P : Peierlsspannung, E_L : Linienspannung, a : Abstand benachbarter Peierlstäler, b : Betrag des Burgersvektors).

Die Form von $u(\tau)$ hängt von der Gestalt des Peierlspotentials ab, aber in der Praxis kann man Gl. (4) ohne große Fehler zur Bestimmung von τ_P und u_0 verwenden^{1,2)}.

Macht man für die Abgleitgeschwindigkeit den gewöhnlich für

thermisch aktivierte Prozesse benutzten Ansatz

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-u(\tau)/kT) \quad , \quad (6)$$

so ergibt sich bei konstantem $\dot{\epsilon}$ zwischen Spannung und Temperatur folgender Zusammenhang

$$\frac{\tau}{\tau_P} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \quad (7)$$

T_0 , definiert durch

$$T_0 = u_0/k \ln \dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon} \quad , \quad (8)$$

ist die kritische Temperatur, die zu $\tau = 0$ gehört.

Die gemessene KSS τ_C enthält neben τ noch einen athermischen Beitrag τ_μ , der von langreichweitigen Spannungen anderer Versetzungen herrührt. Dieser Beitrag, der experimentell nicht leicht zu fassen ist, liegt jedoch höchstens in der Größenordnung der Plateauspannungen bei hohen Temperaturen, sodaß man in Stufe I wegen $\tau_\mu \ll \tau_C$ ohne große Fehler $\tau_C = \tau$ setzen darf. In Fig. 24 ist entsprechend Gl. (7) für KCl τ_C gegen $T^{1/2}$ aufgetragen. Die geforderte Linearität ist für diese Substanz ebenso wie für LiF¹⁾ und NaCl²⁾ bei {110}-Gleitung hinreichend gut erfüllt. Nimmt man dies auch für {100}-Gleitung an, so kann man durch Extrapolation auf $T = 0$ die Peierlsspannung bestimmen. Letztere Annahme wird gestützt durch die gemessene Bruchspannung bei 4.2 K. Sie kann man als untere Grenze für τ_C interpretieren. In Fig. 25 wurde die gleiche Auftragung für die restlichen Substanzen gewählt. Insbesondere bei KJ und AgCl war die Mitnahme der Werte von zweiwertig dotierten Kristallen erforderlich, um den Verlauf von $\tau_C^{\{100\}}$ in Stufe I festzulegen. Dies erscheint durch die Tatsache gerechtfertigt, daß bei {100}-Gleitung in Stufe I dotierte und 'reine' Kristalle praktisch den glei-

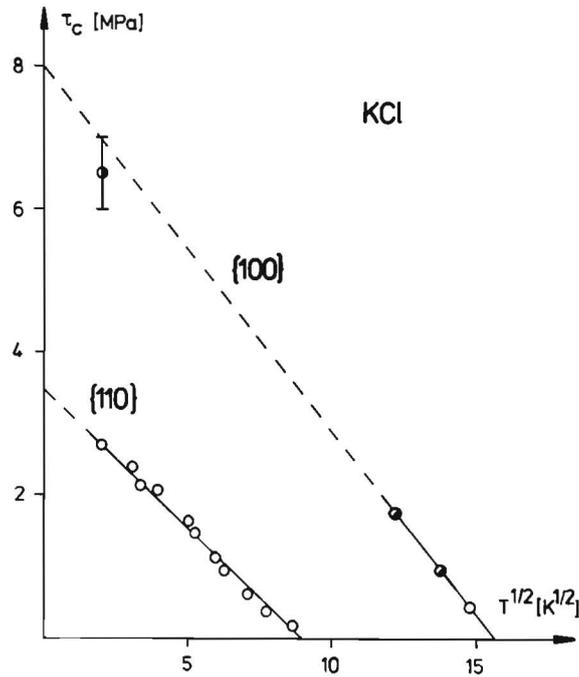


Fig. 24: Temperaturabhängigkeit der KSS von undotiertem KCl, dargestellt in einem $\tau_c - T^{1/2}$ Diagramm. ● Bruchspannung bei 4.2 K.

chen Verlauf zeigen (vgl. Fig. 19 b und c). Die aus der $\tau_c - T^{1/2}$ -Auftragung für Würfelgleitung extrapolierten Peierlsspannungen und kritischen Temperaturen sind zusammen mit entsprechenden Werten für {110}-Gleitung in Tab. 5 aufgelistet. u_o wurde mit T_o aus Gl. (8) unter der Annahme $u(\tau)/kT = u_o/kT_o \cong \Delta H^*/kT$ abgeschätzt. Für $\Delta H^*/kT$ wurde bei Würfelgleitung der experimentell ermittelte Wert 20, bei {110}-Gleitung der Wert 25^{1,2)} gewählt. Mit u_o und τ_p läßt sich aus Gl. (5) die Linienspannung abschätzen. Sie liegt in der Größenordnung von $1/2 \mu b^2$, wobei die Werte für Würfelgleitung tendenziell darüber, die Werte für {110}-Gleitung darunter liegen. Dieses Ergebnis bestätigt, daß auch die für Würfelgleitung grob abgeschätzten Peierlsspannungen in der richtigen Größenordnung liegen. Eine weitere Bestätigung des Peierls-Mechanismus auf {100} gibt der Vergleich der Aktivierungsvolumina mit der Theorie. Nach Gl. (4) erwartet man Aktivierungsvolumina $V^* = - \left. \frac{\partial u}{\partial \tau} \right|_T$ in Stufe I

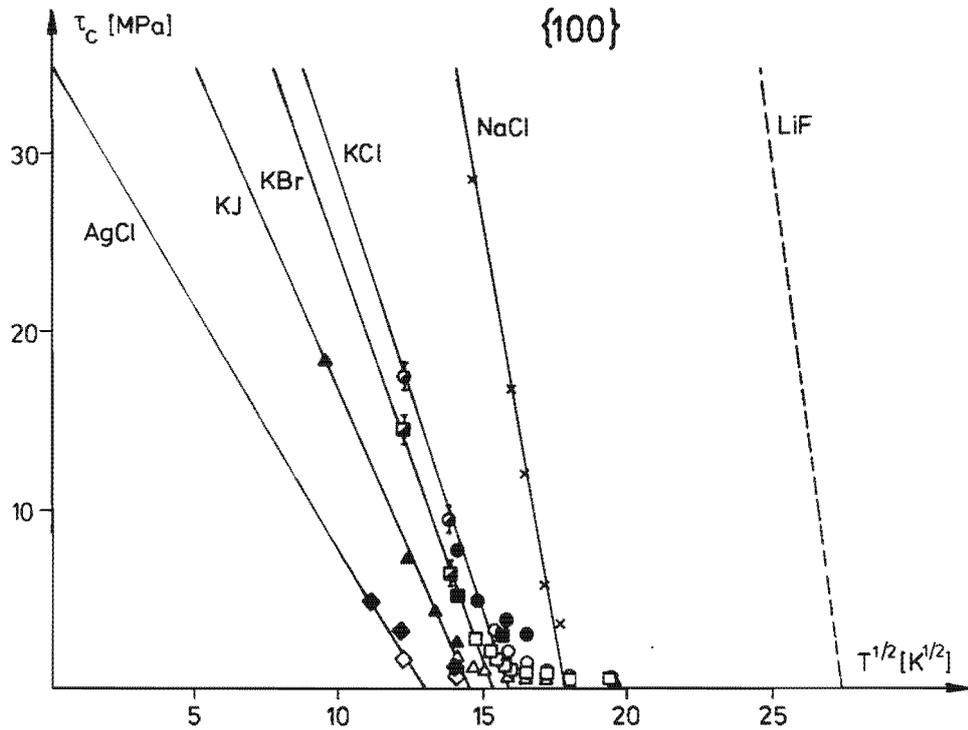


Fig. 25: Wie Fig. 24 für die anderen Substanzen. Offene Symbole stellen undotierte, volle dotierte Kristalle dar (● 56, ■ 94, ▲ 89 ppm Sr^{2+} , ◆ 483 ppm Ca^{2+}). Der gestrichelte Verlauf für LiF stammt aus Torsionsexperimenten von Gilman²⁸⁾.

kleiner als $50 b^3$. Die experimentell ermittelten Werte zu Beginn von Stufe I liegen in dieser Größenordnung (vgl. Fig. 16).

Die wesentlichen Ergebnisse von Tab. 5 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) $\tau_P^{\{100\}} > \tau_P^{\{110\}}$, d.h. Würfelgleitung ist intrinsisch schwerer als $\{110\}$ -Gleitung
- 2) $(\tau_P/\mu)^{\{100\}} \approx (5 - 14) \cdot 10^{-3}$
 $(\tau_P/\mu)^{\{110\}} \approx (0,5 - 1,9) \cdot 10^{-3}$

d.h. τ_P/μ ist für Würfelgleitung etwa eine Größenordnung größer als für $\{110\}$ -Gleitung. Die Korrelation allein

Tabelle 5: Ergebnis der Analyse von Stufe I und Summe der elektronischen Polarisierbarkeiten der Matrixionen $\Sigma\alpha$, statische Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} , Cauchy-Relation C_{12}/C_{44} . Peierlsspannungen $\tau_P^{\{110\}}$ in Klammern wurden unter der Annahme eines sinusförmigen Peierlspotentials von Suzuki und M.^{1,2,25)} abgeschätzt.

		LiF	NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl
τ_P [MPa]	{100}	~ 320	140	80	70	50	~ 35
	{110}	20 (17)	11 (10)	35 (31)	35 (30)	28 (23)	
$10^3 \tau_P^{\{hkl\}}/\mu^{\{hkl\}}$	{100}	~ 5	10	12	14	12	~ 5
	{110}	0,5	0,5	1,6	1,9	1,8	
T_o [K]	{100}	755	320	250	230	215	165
	{110}	40	50	80	60	60	
u_o [eV]	{100}	~ 1,3	0,55	0,43	0,39	0,37	~ 0,28
	{110}	0,09	0,11	0,18	0,13	0,13	
$E_L/\mu^{\{hkl\}} b^2$	{100}	~ 0,5	1,1	1,2	1,1	1,3	~ 2,2
	{110}	0,5	0,4	0,15	0,07	0,07	
$\Sigma\alpha$ [$10^{-30} m^3$]		0,90	3,21	4,13	5,25	7,28	4,97
ϵ_{stat}		8,5	5,45	4,49	4,52	4,68	9,55
C_{12}/C_{44}		0,65	0,84	0,81	1,06	0,6	5,67

mit dem Schubmodul ist in beiden Fällen schlecht (Faktor 3 - 4).

3) $\tau_P^{\{100\}}$ fällt in der angegebenen Reihenfolge vom LiF zum AgCl.

$\tau_P^{\{110\}}$ zeigt keinen Gang in dieser Reihe.

Seit Buerger³⁰⁾ wird der Widerstand gegen {100}-Gleitung in Zusammenhang gebracht mit der Summe der elektronischen

Polarisierbarkeiten der Ionen $\Sigma\alpha$, die den Kristall aufbauen. Mit zunehmender $\Sigma\alpha$ sollte $\tau_P^{\{100\}}$ geringer werden. Die Ergebnisse an AgCl zeigen jedoch, daß die Polarisierbarkeit, die auch in die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} eingeht, nicht der alleinige Parameter ist, der die Gleitung auf $\{100\}$ -Ebenen bestimmt.

Nach der elastischen Modellvorstellung von Peierls und Nabarro³¹⁾ ergibt sich τ_P zu

$$\tau_P = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp(-4\pi \zeta/b) \quad (9)$$

mit

$$\zeta = \frac{s}{2(1-\nu)} \quad (10)$$

(ζ : Versetzungsweite, s : Gleitebenenabstand, ν : Poisson'sche Zahl: $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$).

Tabelle 6 zeigt, daß τ_P/μ für Würfelgleitung gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt. Die Schubmodulabhängigkeit wird auch richtig wiedergegeben. Allerdings versagt die elastische Theorie in der Beschreibung der plastischen Anisotropie. Wegen $s^{\{100\}} = b\sqrt{2}/2 > s^{\{110\}} = b/2$ ist $(\tau_P/\mu)^{\{110\}} \approx 5(\tau_P/\mu)^{\{100\}}$, im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung.

Eine einfache atomistische Modellvorstellung zur Erklärung der intrinsisch bedingten Gleitanisotropie wurde von Gilman entwickelt³²⁾. Gilman sieht die Ursache für die erschwerte Gleitung auf $\{100\}$ -Ebenen darin, daß sich Ionen gleichen Vorzeichens nach einem halben Gleitschritt nahe gegenüberstehen, also eine Anordnung hoher Energie geschaffen wird. Aus der Energie, die aufgebracht werden muß, um die Versetzung über diese Lage zu bringen, ergibt sich die KSS zu

Tabelle 6: Vergleich zwischen experimentell ermittelten und elastisch (* nach Gl. (9)) und atomistisch (** nach Gl. (11)) berechneten Peierlsspannungen

		LiF	NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl
$10^3 (\tau_P/\mu)^{\{100\}}$	Exp	~ 5	10	12	14	12	~ 5
	Theor (elast)	7*	12*	16*	14*	19*	4*
$10^3 (\tau_P/\mu)^{\{110\}}$	Exp	0,5	0,5	1,6	1,9	1,8	
	Theor (elast)	40*	60*	70*	60*	80*	25*
$\tau_P^{\{100\}}$ [MPa]	Exp	~320	140	80	70	50	~35
	Theor (atom)	150**	62** 220 ³³⁾	48**	40**	29**	36**
$\tau_P^{\{110\}}$ [MPa]	Exp	20	11 14-22 ³⁾	35 13-32 ³⁴⁾	35	28	
	Theor (atom)		17 ³⁵⁾				

$$\tau_C^{\{100\}} = 0,035 \frac{e^2}{\epsilon_{\text{stat}} b^4} \quad (11)$$

(e: Elementarladung)

Der Unterschied der Substanzen wird neben ϵ_{stat} i.w. durch die Gitterkonstante bestimmt. Die nach Gl. (11) berechneten Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt. Sie stimmen bis auf einen Faktor Zwei mit den experimentell ermittelten Werten überein. Der beobachtete Gang mit der Ionizität der Substanz wird nur unvollständig wiedergegeben, was sich beim Übergang vom KJ zum AgCl zeigt. Atomistisch berechnete Peierlsspannungen, die auf realistischeren Core-Konfigurationen und genaueren WW-Potentialen basieren, stimmen ebenfalls

nur bis auf einen Faktor Zwei mit dem Experiment überein.

Nach Bücher²⁹⁾ erweisen sich für die Silberhalogenide die bisher stark unterschätzten Van-der-Waals-WWen, deren bindender Zweikörper-Anteil in der kurzreichenden WW dominiert und deren Dreikörper-Anteil den größten Beitrag zur Verletzung der Cauchy-Relation C_{12}/C_{44} verursacht, als sehr bedeutend (siehe Tab. 5). Es bleibt abzuwarten, ob Rechnungen mit den von Bücher erstellten gittertheoretischen WW-Potentialen zu genaueren Ergebnissen führen, d.h. insbesondere den beobachteten Gang vom KJ zum AgCl richtig wiedergeben. Bei der atomistischen Berechnung der Aktivierungsenergie für die Wanderung von Zwischengitterionen und Bildungsenergie für Leerstellen in Alkali- und Silberhalogeniden haben sich diese Potentiale bereits gut bewährt³⁶⁾.

Erste Untersuchungen des Dotierungseinflusses auf die KSS in Stufe I zeigen, daß der Anstieg durch zweiwertige Dotierung additiv zum Steilanstieg der 'reinen' Kristalle zu sein scheint (Fig. 17). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von Ergebnissen an Alkalihalogenid-Mischkristallen³⁷⁾ und legierten kubisch-raumzentrierten Metallen, bei denen in einem gewissen Temperaturbereich Legierungsentfestigung beobachtet wird. Weiterführende Untersuchungen des Dotierungseinflusses auf den Peierls-Mechanismus in Ionenkristallen sind in Zusammenarbeit mit T. Suzuki geplant. Ziel dieser Arbeit war es zunächst nur zu sehen, wie empfindlich die Bestimmung der Peierlsspannung von zweiwertiger Dotierung abhängt.

4.2. Wechselwirkung mit Fremdion-Leerstellen-Paaren

Aus Dämpfungsmessungen³⁸⁾ weiß man, daß bei kleinen Konzentrationen und geeigneter Wärmebehandlung der Kristalle die Me^{2+} gepaart mit den zur Ladungskompensation erforderlichen Leerstellen in sog. 'Dipolen' vorliegen. Dieser Zustand scheint, unter den gewählten Standardabkühlbedingungen bei allen untersuchten Substanzen außer bei $\text{NaCl} - \text{Sr}^{2+}$ vorzuliegen. Bei diesem System zeigten Abschreckexperimente, daß nur bei einer etwa hundertmal höheren Abkühlgeschwindigkeit qualitativ die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie bei den anderen Systemen. Die unter Standardbedingungen abgekühlten Sr^{2+} -dotierten NaCl -Kristalle werden in Abschnitt 4.3. getrennt betrachtet.

4.2.1. Kurzreichweitige Wechselwirkung mit Fremdion-Leerstellen-Paaren (Stufe II)

Sowohl die Temperatur- als auch die parabolische Konzentrationsabhängigkeit der KSS deuten darauf hin, daß in Stufe II der Verformungsbeginn durch kurzreichweitige WWen mit Dipolen bestimmt wird. Der Beitrag der Zusatzverunreinigungen zur KSS ist nach Theorien der Mischkristallhärtung für verdünnte Legierungen gegeben durch die Beziehung³⁹⁾

$$\Delta\tau_C = \frac{f^{3/2}}{(2E_L)^{1/2} b} C_P^{1/2} (1 - \phi(T)) \quad (12)$$

(C_P : Flächenkonzentration der Dipole, $C_P \sim C$, f : maximale Hinderniskraft, $\phi(T) = 0$ für $T = 0$ K).

Wie in Abschnitt 4.2.4. ausführlich gezeigt werden wird, kann man aus dem Vergleich der Plateauspannungen der undotierten Materialien für {100}- und {110}-Gleitung schließen, daß die KSS der reinsten Kristalle bei höheren Temperaturen

i.w. noch von unbekanntem Restverunreinigungen bestimmt wird. In Übereinstimmung mit Computersimulationen der Versetzungsbewegung über ein Spektrum von etwa gleich starken Hindernissen⁴⁰⁾ wurde der Beitrag der 'reinen' Komponente in Stufe II pythagoreisch eliminiert ($\Delta\tau_C = (\tau_C^2 - \tau_{Cu}^2)^{1/2}$, τ_{Cu} : KSS der undotierten Kristalle). Auf diese Weise wird gleichzeitig der Beitrag τ_μ , der in τ_{Cu} enthalten ist, berücksichtigt. Dabei wird vorausgesetzt, daß τ_μ sich nicht mit der Zusatzkonzentration ändert. Diese Annahme wird gestützt durch eine Vorstellung Frank's⁴¹⁾, wonach dotierte Kristalle im Mikrodehnungsbereich mit Versetzungen volllaufen, bis deren WW die anderweitig bestimmte KSS beträgt. Fig. 26 zeigt, daß eine $C^{1/2}$ -Abhängigkeit von $\Delta\tau_C$ sowohl für {100}- als auch für {110}-Gleitung in Stufe II recht gut erfüllt ist.

Nach Ono⁴²⁾ läßt sich die Aktivierungsenergie für nahezu jedes Fremdatom-Versetzungs-WW-Profil hinreichend genau durch

$$u'(\tau_C) = u_0' \left(1 - \left(\frac{\tau_C}{\tau_0}\right)^{1/2}\right)^{3/2} \quad (13)$$

darstellen. Macht man für die Abgleitgeschwindigkeit einen Arrheniusansatz

$$\dot{a} = \dot{a}_0' e^{-u'(\tau_C)/kT} \quad , \quad (14)$$

so ergibt sich durch Kombination von Gl. (13) und (14) als Beziehung zwischen Spannung und Temperatur

$$\left(\frac{\tau_C}{\tau_0}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{T}{T_0'}\right)^{2/3} \quad (15)$$

mit $T_0' = u_0'/k \ln \dot{a}_0'/\dot{a}$ (16)

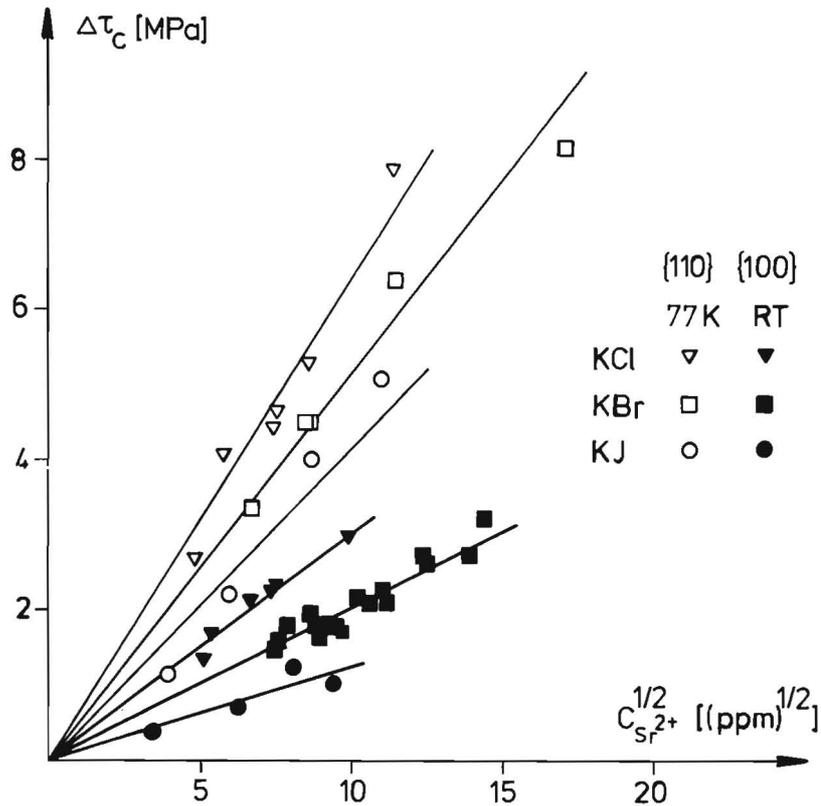


Fig. 26: Konzentrationsabhängigkeit des durch Dotierung bedingten KSS-Beitrages in Stufe II.

Trägt man also $\Delta\tau_C$ gegen $T^{2/3}$ auf, so sollten sich in Stufe II die Meßpunkte durch Geraden darstellen lassen. Fig. 27 zeigt, daß dies möglich ist. Die 'reine' Komponente wurde hier nicht abgezogen. Sie verändert oberhalb einer bestimmten Konzentration bzw. Spannung den Verlauf in Stufe II nur geringfügig. Dieses Diagramm bringt noch einmal deutlich den mehrstufigen Abfall der KSS mit der Temperatur zum Ausdruck. In Fig. 28 sind die reduzierten KSSen der Stufe II von KCl und den übrigen Substanzen in der gleichen Weise aufgetragen. Die aus dieser Auftragung extrapolierten Werte für $T = 0$ K sind in Tab. 7 zusammengestellt. Wegen der Kürze von Bereich II sind diese Werte mit einem Fehler von ungefähr 20 % behaftet.

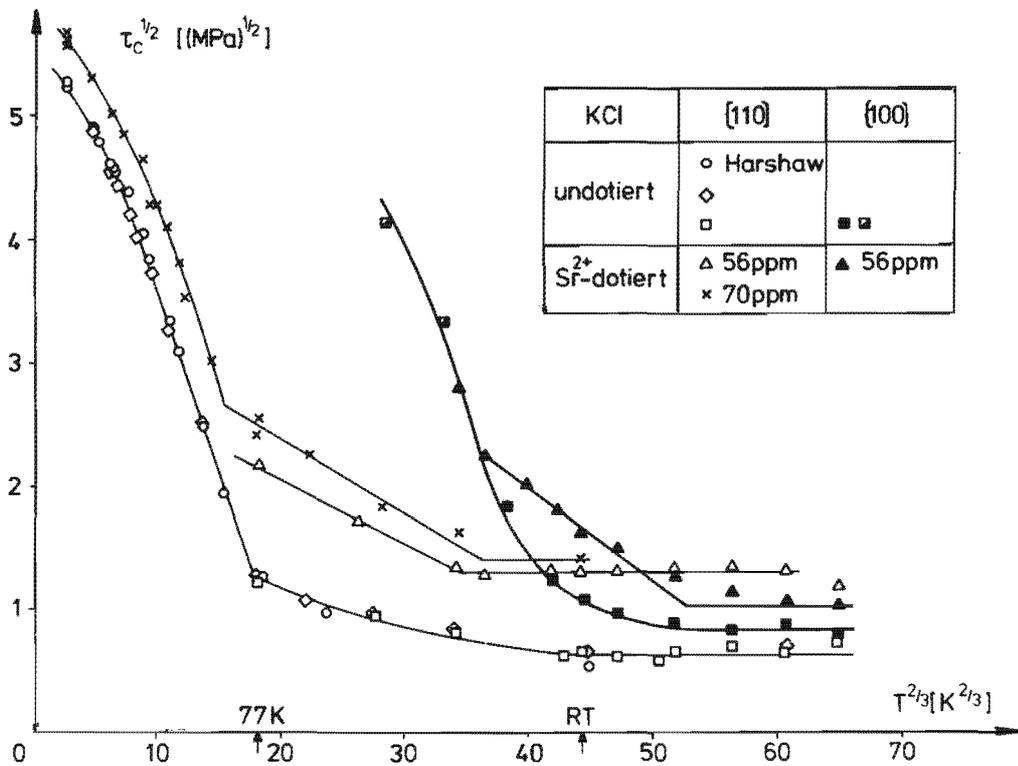


Fig. 27: Temperaturabhängigkeit der KSS von KCl in einer $\tau_C^{1/2} - T^{2/3}$ -Auftragung.

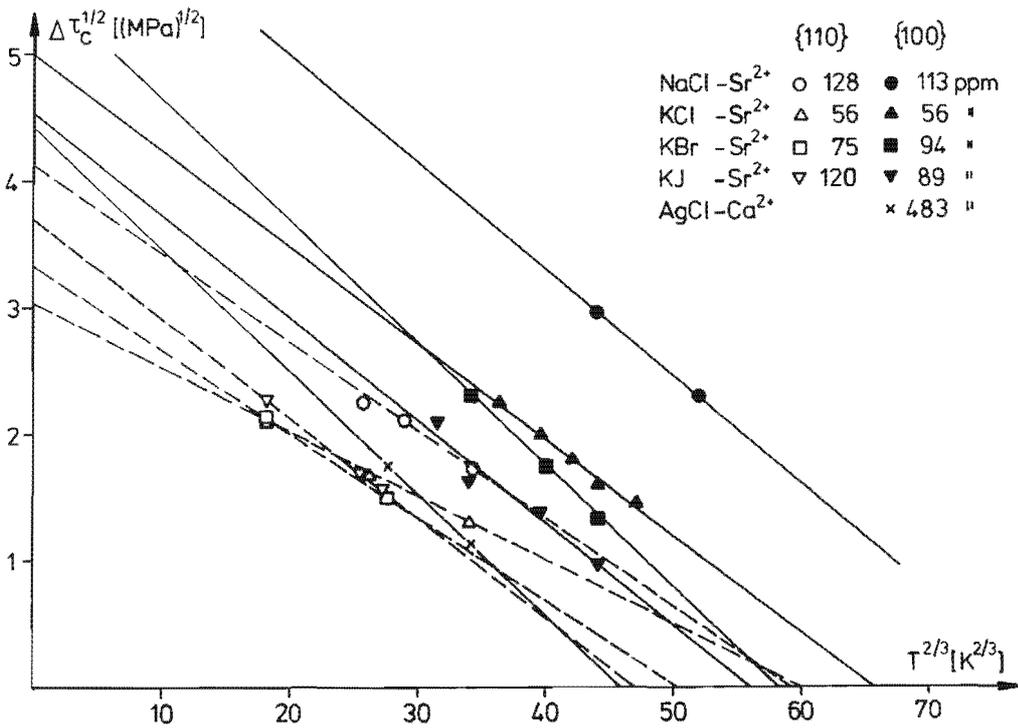


Fig. 28: Wie Fig. 27, nur für den KSS-Beitrag der Zusatzkonzentration in Stufe II.

Tabelle 7: Härtingsbeitrag von Fremdion-Leerstellen-Paaren in Stufe II aufgrund kurzreichweitiger WW.

Werte mit Stern stammen von abgeschreckten Proben.

		LiF	NaCl		KCl	KBr	KJ	AgCl
		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
$\Delta\tau_{CO}/C^{1/2}$ [10 ³ MPa]	{100}			$\geq 4,2^*$	3,3	3,2	2,2	$\leq 0,9$
	{110}	6,8* ^{23,43}	1,6 ⁷⁾ 1,6* ²⁵⁾	1,5*	1,3	1,2	1,2	
$\Delta\tau_{CO}^{\{hkl\}}/C^{1/2} \mu^{\{hkl\}}$	{100}			$\geq 0,32^*$	0,50	0,62	0,60	$\leq 0,13$
	{110}	0,17*	0,07 0,07*	0,07*	0,06	0,07	0,08	

Die wesentlichen Ergebnisse von Tab. 7 sind:

- 1) $(\Delta\tau_{CO}/C^{1/2})^{\{100\}} > (\Delta\tau_{CO}/C^{1/2})^{\{110\}}$
d.h. die spezifische Härtingung ist auf der Würfelebene stärker als auf {110}.
- 2) $(\Delta\tau_{CO}/C^{1/2})^{\{100\},\{110\}}$ fällt in der angegebenen Reihenfolge von LiF zum AgCl. Der Abfall ist bei Würfelgleitung stärker als bei {110}-Gleitung. Der Gang mit der Ionizität der Substanz ist der gleiche wie bei den Peierlsspannungen auf {100}.
- 3) $(\Delta\tau_{CO}/C^{1/2} \mu)^{\{100\}} \approx 0,50 - 0,62$ (AgCl $\leq 0,13$)
 $(\Delta\tau_{CO}/C^{1/2} \mu)^{\{110\}} \approx 0,06 - 0,08$ (LiF 0,17),
d.h. $\Delta\tau_{CO}/C^{1/2} \mu$ ist etwa eine Größenordnung größer auf {100} als auf {110}. Die Korrelation der spezifischen Härtingung allein mit dem Schubmodul ist wie bei den Peierlsspannungen schlecht (Faktor 3 - 4).

Setzt man in Gl. (12) $C_P = \frac{\beta d}{\Omega} C$ (β : Bruchteil der Dipole aller möglichen Orientierungen, der von einer Versetzung geschnitten werden kann, $\beta = 2/3$ für $\langle 110 \rangle$ -Dipole⁴⁴⁾; d : Abstand zwischen Me^{2+} und Leerstelle, $d = b$; Ω : Dipolvolumen, $\Omega = b^3/\sqrt{2}$ ⁴⁵⁾) und $E_L \approx 1/2 \mu b^2$, so läßt sich f aus den experimentell ermittelten $\Delta\tau_{CO}/C^{1/2}$ -Werten abschätzen

$$f \approx (\Delta\tau_{CO}/C^{1/2} \mu)^{2/3} \mu b^2 \quad (17)$$

Im folgenden soll überprüft werden, inwieweit die bislang entwickelten Modellvorstellungen diese Werte (Tab. 8) sowohl in der Größenordnung als auch im Gang mit der Ionizität erklären können.

Ein Modell, welches bei Ionenkristallen viel Beachtung fand, geht auf Fleischer⁴⁴⁾ zurück und basiert auf der elastischen WW zwischen der von den Dipolen erzeugten tetragonalen Verzerrung des Gitters und dem Spannungsfeld der Versetzung. Nach diesem Modell ergibt sich die maximale WW-Kraft zu

$$f \approx \mu b^2 \Delta\epsilon \quad (18)$$

($\Delta\epsilon$: Parameter der tetragonalen Verzerrung).

Wählt man $\Delta\epsilon \approx 0,15$ (siehe Abschnitt 4.2.2.), so erhält man zwar Werte, die in der richtigen Größenordnung liegen (Tab. 8), jedoch sollte außer für LiF gelten $f_{\{100\}}/f_{\{110\}} \approx \mu_{\{100\}}/\mu_{\{110\}} < 1$. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung.

Gilman⁴⁶⁾ hat eine kurzreichweitige WW vorgeschlagen, die auf der elektrostatischen Energie zur Scherung eines Dipols basiert. Danach ist

$$f \approx \frac{\Delta\tilde{u}}{b} = 0,3 \frac{e^2}{\epsilon_{\text{stat}} b^2} \quad (19)$$

Tabelle 8: Vergleich von experimentell und theoretisch ermittelten maximalen WW-Kräften zwischen Versetzung und Fremdion-Leerstellen-Paaren.

In Klammern steht die Summe der nach Haasen bzw. Potstada rein elektrostatisch und nach Fleischer rein elastisch abgeschätzten Werte.

	$f \quad [10^{-10} \text{ N}]$										
	Experiment		Theorie								
			Fleischer		Gilman	Haasen		Potstada		S S H	
	{110}	{100}	{110}	{100}	{110},{100}	{110}	{100}	{110}	{100}	{110}	{100}
LiF - Mg ²⁺	10		5	8	1	1 (6)	5,8 (13,8)				
NaCl - Sr ²⁺	6	≥ 10	5	3	0,8	0,8 (5,8)	4,6 (7,6)				
NaCl - Ca ²⁺	6		5	3	0,8	0,8 (5,8)	4,6 (7,6)	2 (7)	6,5 (9,5)	3,3	4,7
KCl - Sr ²⁺	6	8	6	2	0,8	0,8 (6,8)	4,5 (6,5)				
KBr - Sr ²⁺	6	8	6	2	0,7	0,7 (6,7)	4,1 (6,1)				
KJ - Sr ²⁺	7	6	6	1	0,6	0,6 (6,6)	3,5 (4,5)				
AgCl - Ca ²⁺		≤ 3	4	2	0,5	0,5 (4,5)	2,7 (4,7)				

Erweiterte Modellvorstellungen, bei denen f mit Hilfe des Verschiebungsfeldes der Versetzung berechnet wird, führen zum gleichen Resultat^{45,25)}. Durch Gilman's Modell wird zwar mit ϵ_{stat} und b der Gang von f mit der Ionizität richtig wiedergegeben, jedoch nicht die Größenordnung und die Tatsache, daß empirisch $f^{\{100\}} \geq f^{\{110\}}$ ist (Tab. 8).

Haasen⁴⁷⁾ glaubt, daß die extrinsisch bedingte Gleitanisotropie i.w. durch die elektrostatische WW von $\{100\}$ -Stufenversetzungen mit Me^{2+} bzw. Dipolen hervorgerufen wird. Eine größere elektrostatische WW mit einer $\{100\}$ -Stufenversetzung wird deshalb erwartet, weil deren Extrahalbebene mit einer Ionenreihe gleichen Vorzeichens endet, während auf einer $\{110\}$ -Ebene die Ionen am Ende der Extrahalbebene im Vorzeichen wechseln. Die Berechnung der maximalen WW-Energie erfolgt bei Haasen nach einer Methode von Madelung. Zunächst wird die Extrahalbebene durch Ionenreihen entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert und deren WW mit dem Fremdion aufsummiert. Dann läßt man das Gitter in eine linear elastisch berechnete Versetzungskonfiguration relaxieren und schätzt die zusätzliche WW mit den dafür notwendigen Verschiebungsdipolen ab. Nach dieser Methode erhält man für die maximale WW-Energie bzw. WW-Kraft zwischen Versetzung und Dipol

$$f \approx \frac{\Delta \tilde{u}}{b} = K e^2 / \epsilon_{\text{stat}} b^2 \quad , \quad \text{wobei}$$

$$K^{\{110\}} \approx 0,3 \quad (20)$$

$$K^{\{100\}} \approx 1,7 \quad *)$$

*) Anmerkung:

$\Delta \tilde{u}$ ist nur die zusätzliche WW-Energie gegenüber einem einwertigen Ion. Außerdem wurde Haasen's Abschätzung von $K^{\{110\}}$ um einen Faktor Zwei korrigiert.

Überlagert man Haasen's Abschätzung noch die elastische WW, etwa durch die Fleischer'schen Werte, so läßt sich die experimentelle Situation beschreiben, d.h. die plastische Anisotropie verschwindet mit abnehmender Ionizität. Allerdings läßt sich mit dieser Theorie auch nicht der drastische Abfall beim Übergang vom KJ zum AgCl erfassen.

Eine gegenüber Haasen in zweierlei Weise verbesserte Berechnung der elektrostatischen WW-Energie wurde von Potstada⁴⁸⁾ durchgeführt. Erstens wurde nach einem atomistischen Verfahren von Granzer und M.³⁾ eine realistischere Core-Konfiguration berechnet und zweitens wurden neben der Coulomb-WW noch Repulsions- und Van-der-Waals-Terme sowie die Verschiebungspolarisation um geladene Punktdefekte berücksichtigt. Fig. 29 zeigt die atomistisch berechneten Core-Strukturen von $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ - und $\{100\}$ $\langle 110 \rangle$ -Stufenversetzungen. Die Symmetrielagen sind die Konfigurationen minimaler Selbstenergie, die die Versetzung bei ihrer Bewegung alternierend im Abstand $b/2$ einnimmt. Mit den Assoziationsenergien für Position 1 und 2 kann man durch Kombination - Me^{2+} in 1, Leerstelle in 2 oder umgekehrt - Assoziationsenergien für einige Dipole berechnen. Allerdings wird ebenso wie bei Haasen bei einfacher Addition vernachlässigt, daß bei Annäherung von Leerstelle und Me^{2+} diese sich anziehen und es dadurch zu einer Verzerrung der Umgebung kommt.

Bei der Bewegung der Versetzung nimmt ein Dipol der Reihe nach die Positionen a (S II), b (S I), c (S II) usw. ein (Fig. 29). Mit den Werten von Potstada erhält man leider nur drei Werte des WW-Potentials, aus denen die in Tab. 8 aufgeführten Werte für f abgeschätzt wurden. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist unter Berücksichtigung der tetragonalen Verzerrung gut.

In einer früheren Arbeit (Skrotzki, Steinbrech, Haasen (SSH)⁷⁾) wurde durch Kombination der von Potstada errech-

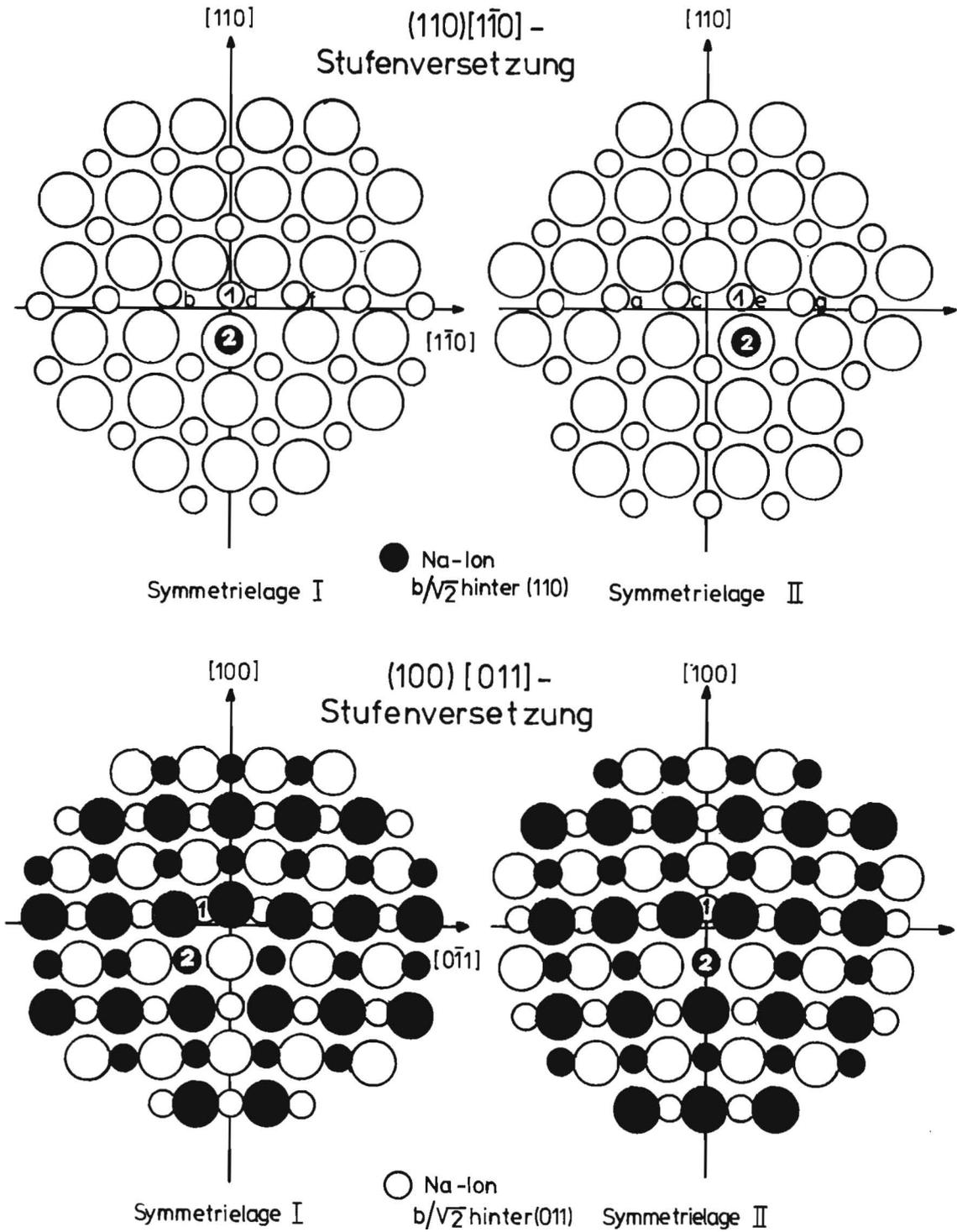


Fig. 29: Ionenkonfiguration im Kern von $\{110\} \langle 110 \rangle$ - und $\{100\} \langle 110 \rangle$ -
Stufenversetzungen (nach Potstada).

neten elektrostatischen WW-Energien und linear elastisch abgeschätzten Anteilen durch Überlagerung der WW von zwei Dipolorientierungen (1 und 2) eine effektive maximale WW-Kraft

$$f_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \frac{f_1^2 + f_2^2}{(f_1 + f_2)^{1/2}} \right)^{2/3} \quad (21)$$

erhalten. Auch hier besteht eine Übereinstimmung bis auf einen Faktor Zwei.

Für eine genauere Analyse müssen vollständige Kraft-Abstands-Profile nicht nur mit Werten in den Symmetrielagen, sondern auch in Zwischenpositionen erstellt werden. Außerdem scheint es sinnvoll, alle Dipolorientierungen zu berücksichtigen und deren WW nach dem von Friedrichs und Haasen⁴⁹⁾ angegebenen Überlagerungsgesetz zu addieren. Den Unterschied zwischen AgCl und Alkalihalogeniden wird man wahrscheinlich erst durch die Mitnahme des bei AgCl zu einer starken Verletzung der Cauchy-Relation führenden Mehrkörperanteils der Van-der-Waals-WW²⁹⁾ erklären können.

4.2.2. Snoek-Wechselwirkung (Stufe III)

Die lineare Konzentrationsabhängigkeit und die Temperaturunabhängigkeit der KSS in Stufe III sind charakteristisch für den induzierten Snoekeffekt^{50,51)}. Tab. 9 zeigt, daß der durch den Snoekeffekt bedingte KSS-Beitrag für Würfelgleitung kleiner ist als für {110}-Gleitung. Jedoch ist $\Delta\tau_c/C\mu$ ungefähr konstant und für beide Ebenen gleich. Dies bedeutet, wie bereits in ⁷⁾ angenommen wurde, daß der Snoekeffekt i.w. auf elastischer WW beruht. Die kurzreichweitige elektrostatische WW ist unbedeutend für die Verminderung der freien Enthalpie der Dipole in der Umgebung einer Versetzung ('Snoek-Wolke').

Tabelle 9: Härtungsbeitrag von Fremdion-Leerstellen-Paaren in Stufe III aufgrund des induzierten Snoek-Effektes.

Werte mit Stern stammen von abgeschreckten Kristallen.

		LiF	NaCl		KCl	KBr	KJ	AgCl
		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
$\Delta\tau_C/C$ [10 ⁴ MPa]	{100}				0,7	0,6	0,3	
	{110}		1,9 ⁷⁾ 2,8* ²³⁾		2,0 1,8*	1,5 1,5*	1,0	≥ 0,4
$\Delta\tau_C^{\{hkl\}}/C\mu^{\{hkl\}}$	{100}				1,2	1,2	0,8	
	{110}		1,1 1,2*		1,2 0,6*	1,0	0,9	≥ 0,4

Der elastische Beitrag des Snoeoeffektes zur KSS wurde von Frank⁵¹⁾ für Ionenkristalle abgeschätzt. Danach ist $\Delta\tau_C$ gegeben durch

$$\Delta\tau_C = \alpha \mu \Delta\varepsilon C_D, \quad \text{falls } v_u r_o/v \ll 1 \quad (22)$$

d.h., falls die Zeit r_o/v , welche eine Versetzung braucht, um mit der Geschwindigkeit v ein Wegstück von der Länge des Snoek-Wolken-Radius r_o zu durchteilen, klein ist im Vergleich zur Umorientierungsdauer des Dipols $1/v_u$ (C_D : Dipolkonzentration). Mit $\alpha \approx 7$ für die stärker wechselwirkende Stufenversetzungs-komponente ergeben sich für den Verzerungsparameter $\Delta\varepsilon$ Werte zwischen 0,1 und 0,2. Diese Werte erscheinen vernünftig. Theoretische Abschätzungen von $\Delta\varepsilon$ für Ionenkristalle sind nicht bekannt.

4.2.3. Auflösung und Mitbewegung von Fremdion-Leerstellen-Paaren

Für das Einsetzen eines Hochtemperaturabfalls der KSS bei T_A kommen nach der Analyse von 4.2.2. im Prinzip nur zwei Ursachen in Frage:

- 1) Die Auflösung der Dipole
- 2) Die Mitbewegung der Snoek-Wolken.

Der Dipolzerfall mit der Temperatur wird quantitativ durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben

$$\frac{(C - C_D)^2}{C_D} = \frac{1}{12} e^{-\Delta g_B/kT} \quad (23)$$

(Δg_B : Änderung der freien Enthalpie beim Zerfall eines Dipols).

Nach Gl. (22) ist der Snoek-Beitrag um 20 % kleiner, wenn $C_D = 0,8 C$ ist. Diese Konzentration liegt bei Alkalihalogeniden mit $C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ und $\Delta g_B \approx 0,5 \text{ eV}^{53)}$ bei $T/T_S \approx 0,5$ vor, d.h. in der Nähe der beobachteten Werte. Da aber bei AgCl die Bindungsenergie zwischen zweiwertigem Fremdion und Leerstelle auch bei etwa $0,5 \text{ eV}$ liegt⁵⁴⁾, kann dieser Prozeß das Einsetzen des Hochtemperaturabfalls in AgCl nicht bestimmen.

Bei sehr hohen Temperaturen oder sehr niedrigen Abgleitgeschwindigkeiten haben die Snoek-Wolken die Tendenz, den startenden Versetzungen zu folgen. Dieser Effekt ist in Gl. (22) nicht enthalten. Für diesen Fall ist nach Frank⁵¹⁾ $\Delta\tau_C$ durch folgenden Ausdruck gegeben .

$$\Delta\tau_C = \Delta\tau_C^0 f(h) \quad (24)$$

($\Delta\tau_C^\circ$: Snoek-Beitrag nach Gl. (22),

$$f(h) = 2/h [1 - e^{-h}] + e^{-h} [(\ln 2 - 1) h - 1] \quad ,$$

$$h = v_u r_o / v).$$

Für $h = 1$ ist $f(h) \approx 0,8$.

Die Bedingung $h = 1$ ergibt mit

$$v_u = v_{uo} e^{-\Delta g_w / kT} \quad (25)$$

$$r_o \approx \beta \frac{\Delta \epsilon b}{T/T_S} \quad (26)$$

$$v = \frac{\dot{a}}{Nb} \quad (27)$$

(Δg_w : Änderung der freien Enthalpie beim Umklappen der Dipole von einer Orientierung in eine andere, N : bewegliche Versetzungsdichte, $v_{uo} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $\beta \approx 50$), für T_A den Ausdruck

$$T_A = \frac{\Delta g_w}{k} / \ln \frac{v_{uo} b^2 \Delta \epsilon N T_S \beta}{\dot{a} T_A} \quad (28)$$

Mit $\Delta \epsilon \approx 0,15$, $\dot{a} \approx 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta g_w \approx 0,7 \text{ eV}^{53)}$ erhält man bei Alkalihalogeniden für die bewegliche Versetzungsdichte $N(T/T_S \approx 0,5) = 10^5 / \text{cm}^2$. Dieser Wert erscheint recht vernünftig, sodaß man annehmen kann, daß bei Alkalihalogeniden die Mitbewegung der Snoek-Wolken ebenfalls zum Hochtemperaturabfall beiträgt.

Geht man davon aus, daß $N(T/T_S \approx 0,5)$ bei AgCl in der gleichen Größenordnung liegt, so ist mit $\Delta g_w(\text{AgCl}) \approx 0,3 \text{ eV}^{53)}$

$$\frac{T_A^{\text{Ah}}}{T_A^{\text{AgCl}}} \approx \frac{\Delta g_w^{\text{Ah}}}{\Delta g_w^{\text{AgCl}}} = \frac{0,7}{0,3} = 2,3 \quad (29)$$

Diese Relation stimmt mit der beobachteten überein. Es wird daher angenommen, daß bei AgCl die Mitbewegung der Snoek-Wolken das Einsetzen des Hochtemperaturabfalls bestimmt.

4.2.4. Hindernisse in den undotierten Kristallen

Die Analyse des durch Zusatzverunreinigungen bedingten KSS-Zuwachses hängt davon ab, wie man den Beitrag der 'reinen' Komponente von der gemessenen KSS abzieht. Deshalb ist es wichtig herauszufinden, durch welche Hindernisse die KSS der undotierten Kristalle bestimmt wird. Im folgenden wird versucht, anhand der gemessenen plastischen Anisotropie die wesentlichen Hindernisse für die Versetzungsbewegung herauszufiltern.

In Tab. 10 sind die Plateauspannungen der undotierten Kristalle aufgelistet. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Tabelle sind:

- 1) $\tau_C^{\{100\}} \geq \tau_C^{\{110\}}$, d.h. Gleitung auf Würfebenen ist im Plateaugebiet schwerer als auf $\{110\}$ -Ebenen.
- 2) $\tau_C^{\{100\}}$ fällt mit abnehmender Ionizität der Substanz, $\tau_C^{\{110\}}$ ist nahezu konstant.
- 3) $(\tau_C/\mu)^{\{100\}} \approx (0,8 - 2) \cdot 10^{-4}$
 $(\tau_C/\mu)^{\{110\}} \approx 0,35 \cdot 10^{-4}$
d.h. τ_C/μ ist für Würfelgleitung ungefähr 2 - 5 mal größer als für $\{110\}$ -Gleitung.

Aus Punkt 3) folgt, daß die KSS der undotierten Kristalle nicht durch reine Versetzungs-WW bestimmt sein kann, da sowohl für die Durchdringung von Versetzungen unterschiedlicher Gleitsysteme mittels eines Frank-Read-ähnlichen Ausbauchmechanismus⁵⁵⁾ als auch für das Passieren paralleler Versetzungen $\tau_C \sim \mu b \sqrt{\rho}$ gilt (ρ : Versetzungsdichte). Ebenfalls scheiden Dipole unbekannter Fremdionen oder

Tabelle 10: Plateauspannungen der undotierten Kristalle

		NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl
τ_C [MPa]	{100}	2,3	0,7	0,6	0,4	0,5
	{110}	0,65	0,45	0,5	0,45	0,5
$10^4 \tau_C^{\{hkl\}} / \mu^{\{hkl\}}$	{100}	2,0	1,2	1,2	1,1	0,8
	{110}	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4

'Eigen'-Dipole aus Zwischengitterionen⁵⁶⁾ aus. Bei Dipolen wird τ_C im Plateau durch den Snoekeffekt bestimmt. Danach hätte man aber wie für die Versetzungs-WW bei τ_C/μ keinen Unterschied auf {100}- und {110}-Ebenen zu erwarten, im Gegensatz zur Erfahrung.

Punkt 1) und 2) legen den Schluß nahe, daß bei den untersuchten Kristallen die 'reine' Komponente der KSS i.w. durch Fremdionenkomplexe bestimmt wird. Solche Komplexe, wie Zusammenlagerungen von Dipolen oder auch Anionenkomplexe, wie OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , O^{2-} sind schon im Ausgangsmaterial enthalten; sie können aber auch bei der Kristallzucht aus der Tiegelwandung oder der Atmosphäre in den Kristall gelangen. Fremdionenkomplexe geben Anlaß zu kurzreichweitiger elektrostatischer WW, die bei {100}-Gleitung eine größere Rolle spielt. Nimmt man an, daß alle Kristalle etwa den gleichen Gehalt an Komplexen besitzen, so wird auch der Gang mit der Ionizität verständlich. Außerdem sind Komplexe schwerer thermisch aktiviert überwindbar als Dipole, sodaß durch sie ein schwach temperaturabhängiger KSS-Beitrag resultiert.

4.3. Wechselwirkung mit Dipol-Aggregaten

Das System NaCl - Sr²⁺ neigt stärker als die anderen untersuchten Substanzen zur Ausscheidung der Fremdionen. Dies wird aus der extrem starken Abhängigkeit der KSS von der Abkühlgeschwindigkeit geschlossen. Aus der Abnahme der Dipol-Konzentration beim Anlassen von zweiwertig dotierten abgeschreckten Alkalihalogeniden schließen Dryden und M.³⁸⁾, daß sich als Ausscheidungen Dimere, Trimere und höhere Aggregate von Dipolen bilden. Bei Kristallen, welche solche Fremdionenkomplexe enthalten, wird die KSS durch die Kräfte bestimmt, welche notwendig sind, damit Gleitversetzungen diese Komplexe durchschneiden oder an ihnen vorbeigleiten können. Für eine quantitative Behandlung der Ausscheidungshärtung ist die Kenntnis der Teilchenkonzentration als auch der Größenverteilung erforderlich. Solche Informationen liegen jedoch nicht vor.

Frank⁵⁷⁾ schließt aus den Untersuchungen von Dryden und M., daß nach einer bestimmten thermischen Vorbehandlung der Proben die Dipole vorwiegend in Komplexen einheitlicher Größe vorliegen, die n Dipole enthalten. Unter der Annahme, daß sich zwischen C_n und der Konzentration C_D an nicht-agglomerierten Dipolen ein Gleichgewicht einstellt, erhält er für hohe Me²⁺-Konzentrationen C und n ≥ 3

$$\Delta\tau_C \sim C^{1/2} \quad (30)$$

In Fig. 30 ist $\Delta\tau_C$ gegen $C^{1/2}$ aufgetragen. Dabei wurde angenommen, daß die Komplexe im Vergleich zu den anderen im NaCl enthaltenen Verunreinigungen die dominierenden Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen. In Anlehnung an Foreman und M.⁴⁰⁾ wurde deshalb der Beitrag der Restverunreinigungen linear abgezogen. Fig. 30 zeigt, daß für Konzentrationen C_{Sr²⁺} ≥ 30 ppm $\Delta\tau_C$ linear mit C_{Sr²⁺}

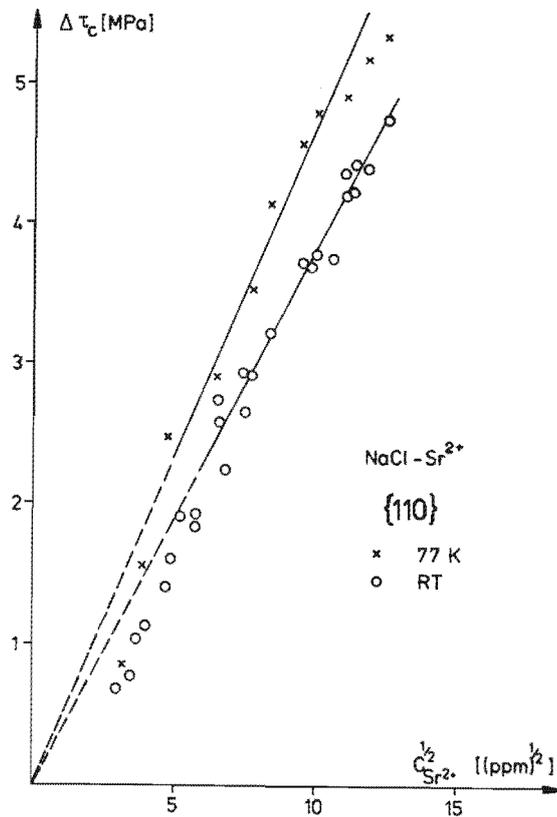


Fig. 30: Konzentrationsabhängigkeit des durch Fremdionenzusatz bedingten KSS-Beitrages von langsam abgekühltem NaCl - Sr^{2+} .

ansteigt. Außerdem ist $\Delta\tau_c$ nur schwach temperaturabhängig. Dies bedeutet, daß offenbar Aggregate mit mindestens drei Dipolen vorliegen, und daß solche Komplexe kaum thermisch aktiviert überwunden werden.

Bei {100}-Gleitung liegt $\Delta\tau_c/C^{1/2}$ bei ≈ 400 K in der gleichen Größenordnung (Fig. 19a). Es ist jedoch fraglich, ob dieser Wert direkt mit dem für {110}-Gleitung verglichen werden kann, da man sich bei {100}-Gleitung von NaCl bereits bei RT im Übergangsgebiet zwischen intrinsischer und extrinsischer WW befindet. Ferner setzt bei etwa 450 K schon das Auflösen der Komplexe ein, was zu einem Abfall der KSS führt.

Abgeschreckte Kristalle zeigen oberhalb RT wieder einen Anstieg der KSS. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf die Bildung von Dipolaggregaten während der Einstellung der Verformungstemperatur zurückzuführen.

Für die Löslichkeit von Fremdatomen in Metallen ist der Atomgrößenunterschied ein entscheidender Parameter. Bei Ionenkristallen ist dieser Misfit gegeben durch

$$\delta = \left[\frac{r_{\text{Me}^{2+}} - r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Kation}}} \right]$$

(r: Ionenradius), wobei für

$$\begin{aligned} \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}: \quad \delta &= 2 \% \\ \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}: \quad \delta &= 14 \% \\ \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}: \quad \delta &= 16 \% \quad \text{ist}^{58)}. \end{aligned}$$

Diese Werte zeigen, daß innerhalb einer Mutter-Substanz die Ausscheidungstendenz durch δ richtig wiedergegeben wird, jedoch nicht beim Vergleich mit einer anderen Substanz. Offenbar spielen auch hier elektrostatische WWen eine entscheidende Rolle.

4.4. Welligkeit von Schraubenversetzungsgleitbändern

Es wird angenommen, daß die Entstehung welliger Schraubenversetzungsgleitbänder in zwei Schritten erfolgt:

- 1) Quergleitung der Schraubenversetzungen
- 2) Bewegung der auf der Quergleitebene (QGE) erzeugten Stufenversetzungen.

Dabei ist derjenige Prozeß bestimmend, der am schwersten abläuft.

Maßgebend für den Quergleitschritt ist die Versetzungsauf-

spaltung, während für die Bewegung der Stufenversetzungen auf der QGE die in Abschnitt 4.1 und 4.2 geschilderten Mechanismen verantwortlich sind.

Bei $\{100\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung wird als bevorzugte QGE die $\{110\}$ -Ebene beobachtet. Gleitung auf dieser Ebene ist aber praktisch immer leichter als auf der Würfelebene. Außerdem können nach Rechnungen von Fontaine und Haasen^{59,60} die Versetzungen auf $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen aufspalten, während eine Aufspaltung auf $\{100\}$ aus elektrostatischen Gründen nicht möglich ist. Es ist daher verständlich, daß die Gleitlinien der Schraubenversetzungen, die primär auf $\{100\}$ laufen, bei allen Temperaturen wellig sind.

Bei $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Gleitung werden zu Beginn von Bereich III der VK Quergleitschritte von $\{110\}$ über $\{111\}$ nach $\{100\}$ beobachtet²²). Gleitung von Stufenversetzungen auf Würfel-ebenen ist aber sowohl durch den Peierls-Mechanismus als auch durch die kurzreichweitige WW mit Fremdionen gegenüber Gleitung auf $\{110\}$ erschwert. Zum anderen werden $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Versetzungen auch durch Aufspaltung auf $\{110\}$ am Quergleiten gehindert. Dies erklärt, warum die Gleitbänder der Schraubenversetzungen auf $\{110\}$ bei Verformungsbeginn erst oberhalb einer gewissen Temperatur T_w wellig werden. Im folgenden soll überprüft werden, welcher der beiden oben genannten Prozesse T_w bestimmt.

Geht man davon aus, daß Würfel-Gleitung i.w. erst unterhalb $T_o^{\{100\}}$ drastisch gegenüber $\{110\}$ -Gleitung erschwert wird, so sollte, falls die Bewegung der Stufenversetzungen der bestimmende Prozeß ist, die Welligkeit etwa bei $T_o^{\{100\}}$ zu beobachten sein. Wie aus Tab. 11 ersichtlich wird, stimmen $T_o^{\{100\}}$ und T_w nur bei LiF und evt. AgCl ungefähr überein, dagegen liegt T_w bei den anderen Materialien deutlich höher. In diesen Fällen ist also der betrachtete Prozeß offenbar nicht welligkeitsbestimmend. Bei einer genaueren Betrachtung müßte man T_w mit der durch Verunreinigungen

Tabelle 11: Vergleich von T_w mit $T_o^{\{100\}}$ und Duktilitätstemperaturen T^{Dukt} , Gegenüberstellung von experimentell und theoretisch abgeschätzten Stapelfehlerenergien und Aufspaltungsweiten

	LiF	NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl
T_w [K]	630 ¹⁷⁾	570 ¹⁸⁾	470	420	370	100
$T_o^{\{100\}}$ [K]	755 ²⁸⁾	320	250	230	215	165
T^{Dukt} [K] Def. I Einkristall Polykristall	670 ⁶⁸⁾	640 ⁶⁸⁾				110 ⁶⁸⁾
		480 ⁶⁹⁾	520 ⁷⁰⁾			
T^{Dukt} [K] Def. II	670 ⁷¹⁾					200 ⁷²⁾
γ_o^{Exp} [J/m ²]	0,440	0,410	0,470	0,420	0,400	0,390
γ_o^{Theor} [J/m ²]	0,330	0,195	0,161	0,149	0,128	
ξ/b^{Exp}	5,5	4,5	3,5	3,5	3,5	4,5
ξ/b^{Theor}	7,5	9	10,5	10,5	10,5	

bestimmten Temperatur $T_w^{\{100\}}$, bei der $\tau_w^{\{100\}} = \tau_c^{\{110\}}$ ist, vergleichen. $T_w^{\{100\}}$ ist zwar größer als $T_o^{\{100\}}$, allerdings fällt $T_w^{\{100\}}$ mit der Zusatzkonzentration (Fig. 19). Dieser Effekt wurde bei T_w nicht beobachtet.

Bei $\{110\}$ -Gleitung bestimmt Quergleitung bekanntlich die Einsatzspannung von Bereich III der VK. Diese Annahme wird gestützt durch die Abhängigkeit von τ_{III} von Temperatur und hydrostatischem Druck als auch durch die Quergleitsequenz $\{110\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{100\}$ ⁶⁰⁾. Wenn also T_w durch den Quergleitschritt bestimmt wird, dann muß diese Temperatur mit derjenigen zusammenfallen, bei der τ_{III} auf τ_c abge-

fallen ist. Nach Hesse⁶¹⁾ fällt bei NaCl $\ln \tau_{\text{III}}$ linear mit steigender Temperatur. Extrapoliert man den um RT gemessenen Verlauf auf hohe Temperaturen weiter, so ist $\tau_{\text{III}} = \tau_{\text{C}}$ bei $T_{\text{w}}^{\text{Q}} = 620$ K. Dieser Wert stimmt auf 10 % mit T_{w} überein (vgl. Tab. 11). Für die anderen Substanzen sind keine $\tau_{\text{III}}(T)$ -Kurven bekannt.

Die von Hesse an NaCl gefundene Temperatur- und Abgleichgeschwindigkeitsabhängigkeit von τ_{III} stehen in Einklang mit einem Quergleitmodell von Haasen sowie Seeger und M.⁶²⁾. Danach ist

$$\ln (\tau_{\text{III}}/\tau_{\text{IIIo}}) = \frac{kT}{u_{\text{Q}}} \ln (\dot{a}/\dot{a}_o) \quad (31)$$

Für Stapelfehlerenergien γ_o mit $0,035 < \gamma_o/\mu b < 0,056$ ist die Aktivierungsenergie u_{Q} nach Schöck (siehe⁶²⁾) annähernd durch

$$u_{\text{Q}} \approx \mu b^3 (\alpha' - \beta' \frac{\gamma_o}{\mu b}) \quad (32)$$

gegeben ($\alpha' = 0,07$, $\beta' = 1,25$)^{*}).

^{*}) Anmerkung:

Haasen hat zur Berechnung von γ_o in Anlehnung an kubisch-flächenzentrierte Metalle die Aktivierungsenergie durch $u_{\text{Q}} \approx \mu^2 b^4 / \gamma_o$ 820 approximiert⁶⁰⁾. Diese Approximation ist jedoch nach Seeger und M. wegen des kleinen $u_{\text{Q}}/\mu b^3$ Verhältnisses bei Ionenkristallen nicht statthaft. Außerdem liegt bei Haasen's Abschätzung von γ_o ein Fehler vor. Mit $\mu = 2,31 \cdot 10^4$ MPa und $b = 3,94 \cdot 10^{-10}$ m ergibt sich aus der unzulässigen Approximation für kubisch-flächenzentrierte Metalle ein γ_o von $0,743$ J/m² statt $0,101$ J/m².

Aus Hesse's Experimenten erhält man $u_Q = 0,13$ eV und $\dot{a}_0 = 33 \text{ sec}^{-1}$. Mit Gl. (32) ergibt sich daraus ein γ_0^{Exp} von ungefähr $0,400 \text{ J/m}^2$.

Setzt man $\tau_{\text{III}} = \tau_C$ in Gl. (31), so ist die Quergleittemperatur bei Verformungsbeginn

$$T_w^Q \cong \frac{\ln(\tau_C/\tau_{\text{III}0}) \mu b^3}{\ln(\dot{a}/\dot{a}_0) k} (\alpha' - \beta' \frac{\gamma_0}{\mu b}) \quad (33)$$

Geht man davon aus, daß sich $\ln(\tau_{\text{III}0}/\tau_C)$ und $\ln(\dot{a}_0/\dot{a})$ nicht drastisch mit der Substanz ändern ($\tau_{\text{III}0} \sim \mu$, $\dot{a}_0 \sim \nu_D$, ν_D : Debyefrequenz), so lassen sich mit $\ln(\tau_{\text{III}0}/\tau_C) \approx 5$ und $\ln(\dot{a}_0/\dot{a}) \approx 12$ aus den experimentell ermittelten T_w -Werten die Stapelfehlerenergien der anderen Ionenkristalle abschätzen. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind in Tab. 11 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den von Fontaine⁶³⁾ berechneten Werten γ_0^{Theor} zeigt, daß $\gamma_0^{\text{Exp}} \approx (1,5 - 3) \gamma_0^{\text{Theor}}$ ist. Außerdem zeigt sich praktisch bei γ_0^{Exp} kein Gang mit der Ionizität, der Mittelwert beträgt $\gamma_0^{\text{Exp}} = (0,420 \pm 0,030) \text{ J/m}^2$. Da die Aufspaltungswerte ξ/b umgekehrt proportional zu γ_0 ist⁶⁰⁾,

$$\frac{\xi}{b} = \frac{\mu b (1 + \epsilon_0^2/4)}{2\pi (1 - \nu) \gamma_0} \approx \frac{\mu b}{2\pi (1 - \nu) \gamma_0} \quad (34)$$

($\epsilon_0 \approx 0,3$ Dilatation des Gitters senkrecht zum {110}-Stapelfehler), ergeben sich nun auch (1,5 - 3) mal kleinere Werte für ξ/b (Tab. 11). Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels 'weak beam'-Technik an KJ⁶⁴⁾ ergaben, daß eine mögliche Aufspaltung unterhalb von $7b$ liegen muß. Der aus der experimentell ermittelten Stapelfehlerenergie für KJ abgeschätzte Wert von $3,5b$ erfüllt diese Bedingung. Außerdem stimmt der für NaCl erhaltene Wert mit dem von Belzner und M.⁶⁵⁾ atomistisch berechnetem $\xi/b \approx 3,5$ gut überein.

Eine Abschätzung der Stapelfehlerenergien nach einem Quergleitmodell von Escaig⁶⁶⁾, das im Unterschied zum Modell von Seeger und M. keine Rekombination der aufgespaltenen Versetzung über eine bestimmte Länge erfordert, sondern ausgehend von existierenden Einschnürungen die sofortige Aufspaltung in der QGE während des thermisch aktivierten Übergangs erlaubt (in unserem Falle nur auf {111}, nicht aber auf {100} möglich), wurde nicht vorgenommen, da sich nach diesem Modell durch eine ungünstigere Darstellung von Hesse's Ergebnissen für NaCl ein T_w^Q von nur 410 K ergibt.

Extrapoliert man den von Hesse ermittelten $\tau_{III}(T)$ -Verlauf auf $T = 0$ K, so erhält man $\tau_{III0}/\mu \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert ist kleiner als $\tau_P^{\{100\}}/\mu \approx 10^{-2}$. Es besteht also die Möglichkeit, daß unterhalb einer gewissen Temperatur τ_{III} durch den eingangs genannten zweiten Prozeß, nämlich die konservative Bewegung von Stufenjogs auf {100} bestimmt wird. Dieser Verlauf ist schematisch in Fig. 31 dargestellt. Eine Vorhersage einer Übergangstemperatur ist allerdings nicht möglich, da τ_{III} über einen unbekanntem sekundären Schmidfaktor mit $\tau_C^{\{100\}}$ gekoppelt ist. Da $\tau_C^{\{100\}}$ fast nicht vom hydrostatischen Druck P abhängt⁶⁷⁾, während τ_{III} aufgrund von Quergleitung mit wachsendem P abnimmt, läßt sich mit dem geschilderten Modell auch qualitativ verstehen, warum τ_{III} bei RT oberhalb eines bestimmten Drucks konstant bleiben kann.

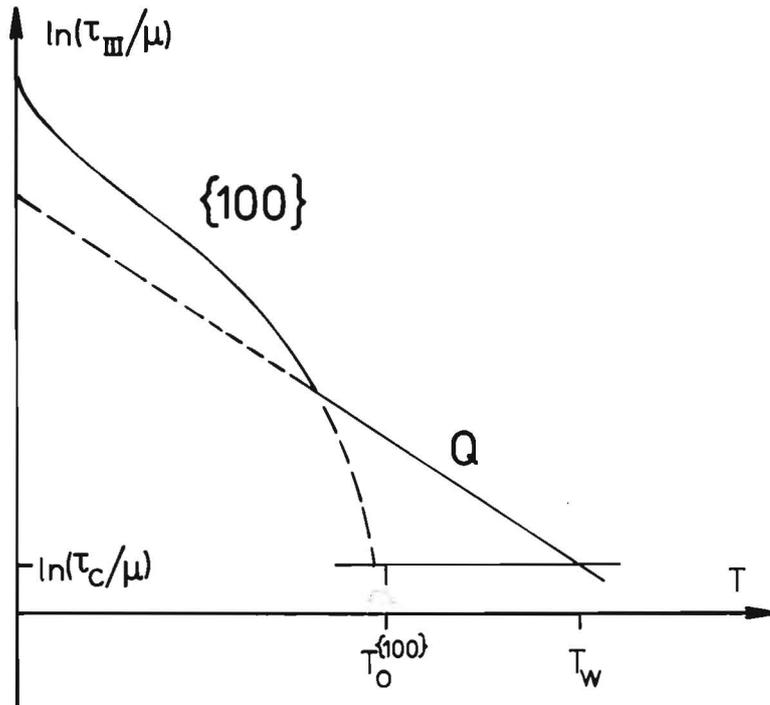


Fig. 31: Schematische Darstellung des erwarteten Verlaufs der Temperaturabhängigkeit von τ_{III}/μ , falls die Quergleitung von Schraubenversetzungen Q oder die Bewegung von Stufenjogs auf $\{100\}$ dominiert.

4.5. Zusammenhang zwischen Duktilität und plastischer Anisotropie

Zur Verformung von Polykristallen sind nach einem Kriterium von v. Mises fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme erforderlich. Bei Ionenkristallen mit NaCl-Struktur existieren jedoch nur zwei unabhängige $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ -Systeme, sodaß die Mitwirkung anderer Systeme, wie etwa der drei Würfelsysteme, zur Erfüllung der genannten Bedingung notwendig ist.

In Tab. 11 sind Duktilitätstemperaturen aus der Literatur zusammengestellt. Allerdings sind die Kriterien, nach denen diese Temperaturen festgelegt wurden, nicht einheitlich. Nach einer sehr häufig angewendeten Regel gilt eine zugverformte Probe dann als duktil, wenn sie vor dem Bruch eine merkliche Querschnittsabnahme zeigt. Man spricht in diesem Fall von 'Null-Duktilität' (Def. I). Eine andere Definition (Def. II) beruht auf der Temperatur, unterhalb derer die kritische Fließspannung der Polykristalle (Proportionalitätsgrenze) praktisch temperaturunempfindlich wird.

Tab. 11 macht deutlich, daß die Duktilität durch den gleichen Prozeß bestimmt wird, der auch für die Welligkeit der Gleitlinien auf $\{110\}$ verantwortlich ist. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die Beobachtung, daß Duktilität erst dann eintritt, wenn die Gleitung nicht mehr planar ist^{69,70}). Dies bedeutet, daß das v. Mises-Kriterium, d.h. das Verschwinden der plastischen Anisotropie nur eine notwendige Bedingung für die Duktilität von Ionenkristallen ist ($T_o^{\{100\}} \lesssim T^{\text{Dukt}}$). Als hinreichende Bedingung muß noch die Welligkeit der Gleitlinien auf $\{110\}$ erfüllt sein ($T_w \approx T^{\text{Dukt}}$).

4.6. Aufgaben weiterer Untersuchungen

Das Ziel weiterer Untersuchungen sollte sein, das in dieser Arbeit dargestellte Bild der Verformungsmechanismen von Ionenkristallen abzurunden und auf einige interessante Effekte näher einzugehen. Diese Aufgaben lassen sich wie folgt kurz skizzieren:

- Verformung von 'reinem' und zweiwertig dotiertem LiF auf {100}.
- Bestimmung von $\tau_P^{\{110\}}$ und $\Delta\tau_{CO}^{\{110\}}/C_{Me}^{2+}$ für AgCl durch Verformung bei Temperaturen unterhalb 77 K.
- Untersuchung des Dotierungseinflusses auf den Peierlsmechanismus.
- Abschätzung der dielastischen WW durch Messung des Moduldefektes mit Dotierung $\eta = \frac{d \ln \mu}{d c}$ und Vergleich mit der parelastischen WW.
- Untersuchung des Einflusses der Abschreckbehandlung auf Systeme mit starker Ausscheidungstendenz.
- Beschreibung der kurzreichweitigen WW in AgCl.
- Erstellung von 'Verformungsmechanismus-Diagrammen' nach Ashby⁷³⁾ für Ionenkristalle. Solche Diagramme haben sich bei Metallen als sehr aufschlußreich erwiesen.

5. Zusammenfassung

Es wurden Sr^{2+} -dotierte NaCl-, KCl-, KBr-, KJ- und erstmalig auch Ca^{2+} -dotierte AgCl-Einkristalle mit Konzentrationen bis ≈ 150 bzw. ≈ 500 ppm bei Temperaturen unterhalb 500 K auf {110}- und {100}-Ebenen verformt. Gleitung auf Würfebenen wurde durch Druckverformung von geeignet orientierten Proben erreicht. Der Nachweis der Betätigung der gewünschten Gleitsysteme erfolgte durch Anätzen der erzeugten Gleitbänder bzw. durch Gleitlinienbeobachtungen.

Messungen der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der KSS zeigen, daß man zwischen einem intrinsischen und mehreren extrinsischen WW-Mechanismen für die Versetzungen unterscheiden muß.

Bei tiefen Temperaturen erfolgt ein Steilanstieg der KSS, der für {100}-Gleitung bereits bei höheren Temperaturen einsetzt. Sowohl Temperaturabhängigkeit der KSS als auch Werte für das Aktivierungsvolumen sind mit dem Peierlsmodell verträglich. Die für $T = 0$ K extrapolierten Peierlsspannungen sind auf {100}-Ebenen deutlich höher als auf {110}. Der Unterschied wird mit abnehmender Ionizität der Bindung geringer. Die intrinsisch bedingte plastische Anisotropie wird durch atomistische Modellvorstellungen qualitativ richtig wiedergegeben, dagegen versagt die elastische Peierls-Nabarro-Theorie.

Im Bereich mittlerer Temperaturen wird die KSS durch Fremdionen bestimmt. Hier beobachtet man im Anschluß an den durch das Peierlspotential bedingten Steilanstieg einen Bereich schwächerer Temperaturabhängigkeit und eine parabolische Abhängigkeit der KSS von der Fremdionenkonzentration. Die spezifische Härtung ist auf der Würfebene stärker als auf {110} und wird mit abnehmender Ionizität der Substanz geringer. Diesem Bereich schließt sich ein temperaturunabhängiger an, in dem eine lineare Abhängigkeit

der KSS von der Konzentration gemessen wird. Der Härungsbeitrag der Fremdionen ist auf $\{100\}$ schwächer als auf $\{110\}$ und skaliert mit dem Schubmodul. Die Abhängigkeiten der KSS für $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Gleitung von Temperatur, Konzentration und Ionizität lassen sich qualitativ durch eine Kombination von kurzreichweitiger elektrostatischer und elastischer WW bzw. durch weitreichende elastische Snoek-WW von Stufenversetzungen mit Fremdion-Leerstellen-Dipolen erklären.

Bei hohen Temperaturen erfolgt ein Abfall der KSS auf einen konzentrationsunabhängigen Wert. Dieser Abfall wird bei Alkalihalogeniden durch die Dissoziation der Dipole und durch die Mitbewegung der Snoek-Wolke verursacht, während bei AgCl wahrscheinlich nur der letztere der beiden Prozesse in Frage kommt.

Die Untersuchungen an AgCl zeigen, daß diese Substanz qualitativ das gleiche Verhalten zeigt, wie die untersuchten Alkalihalogenide. Allerdings wird der Übergang vom KJ zum AgCl durch derzeitige Modellvorstellungen nicht vollständig erfaßt. Hierfür ist wahrscheinlich der starke Van-der-Waals'sche Bindungsanteil im AgCl verantwortlich.

Beim Nachweis der betätigten Gleitsysteme zeigte sich, daß eine Welligkeit der Gleitlinien von Schraubenversetzungen auf $\{100\}$ stets, auf $\{110\}$ nur oberhalb einer bestimmten Temperatur T_w bereits bei Verformungsbeginn auftritt. Für die Entstehung welliger Schraubenversetzungsgleitbänder wurde die Quergleitung der Schraubenversetzungen und die Bewegung der auf der Quergleitebene erzeugten Stufenversetzungen in Betracht gezogen. Ein Vergleich von T_w mit den Temperaturen $T_o^{\{100\}}$ und T_w^Q , bei denen die plastische Anisotropie stark abgefallen ist bzw. die durch Quergleitung bestimmte Einsatzspannung von Bereich III der VK mit der KSS übereinstimmt, zeigte, daß offenbar der erstgenannte Prozeß welligkeitsbestimmend ist. Nach einem Quer-

gleitmodell von Seeger und M. wurden aus den experimentell ermittelten T_w Stapelfehlerenergien abgeschätzt. Die Werte liegen deutlich höher als die theoretisch abgeschätzten von Fontaine. Hieraus resultieren auch kleinere Aufspaltungsweiten.

Aus einem Vergleich von Duktilitätstemperaturen mit $T_o^{\{100\}}$ und T_w wurde geschlossen, daß das v. Mises-Kriterium, d.h. das Verschwinden der plastischen Anisotropie, nur eine notwendige Bedingung für die Duktilität von Ionenkristallen ist. Als hinreichende Bedingung muß noch die Welligkeit der Gleitlinien auf $\{110\}$ erfüllt sein.

Tabelle 12: Häufig verwendete Parameter

	C_{ik} [10^4 MPa]					a_o [10^{-10} m]		T_S [K]		ϵ_{stat}		$\Sigma\alpha$ [10^{-30} m ³]	
	$T = 4,2$ K			$T \leq RT$	$T \geq RT$	$T = RT$				$T = 1,5$ K			
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Ref.	Ref.		Ref.		Ref.		Ref.		Ref.
LiF	12,46	4,24	6,49	77	82	3,992	74	1118	76	8,50	83	0,90	29
NaCl	5,733	1,123	1,331	78		5,578		1074		5,45		3,21	
KCl	4,832	0,54	0,663	79		6,232		1043		4,49		4,13	
KBr	4,18	0,56	0,525	80		6,524		1016		4,52		5,25	
KJ	3,38	0,22	0,368	79		6,978		954		4,68		7,28	
AgCl	7,590	3,908	0,6894	81		5,510		75		728		9,55	

C_{ik} : Elastische Konstanten

a_o : Gitterkonstante (Burgersvektor $b = a_o/\sqrt{2}$)

T_S : Schmelztemperatur

ϵ_{stat} : Statische Dielektrizitätskonstante

$\Sigma\alpha$: Summe der elektronischen Polarisierbarkeiten der Matrix-Ionen

Literaturverzeichnis

- 1) T. Suzuki, H. Kim, J. Phys. Soc. Jap. 39, 1566 (1975)
- 2) T. Suzuki, H. Kim, J. Phys. Soc. Jap. 40, 1703 (1976)
- 3) F. Granzer, G. Wagner, J. Eisenblätter, Phys. Stat. Sol. 30, 587 (1968)
- 4) W. Frank, Phys. Stat. Sol. 29, 391 (1968)
- 5) M. Suszynska, Bull Acad. Pol. sci. ser. sci. tech. 25, 315 (1977)
- 6) P. Grau, F. Fröhlich, Phys. Stat. Sol. (a) 55, 479 (1979)
- 7) W. Skrotzki, R. Steinbrech, P. Haasen, Mat. Sci. Eng. 32, 551 (1978)
- 8) R. von Mises, Z. angew. Math. Mech. 8, 161 (1928)
- 9) G.W. Groves, A. Kelly, Phil. Mag. 8, 877 (1963)
- 10) W. Assmus, G. Pappert, F. Granzer, J. Cryst. Growth 41, 172 (1977)
- 11) K. Goetsch, Staatsexamensarbeit, Göttingen (1979)
- 12) E.M. Nadgornyi, A.V. Stepanov, Sov. Phys. - Solid State 5, 726 (1963)
- 13) M.P. Shaskol'skaya, L.G. Tsinkerling, R.I. Kulabukahova, Sov. Phys. - Cryst. 10, 98 (1965)
- 14) N. Krug, Diplomarbeit, Frankfurt (1976)
- 15) M. Martin, Dissertation, Göttingen (1979)
- 16) J.J. Gilman, W.G. Johnston, in 'Dislocations and Mechanical Properties of Crystals', Hrsg.: Fisher et al., J. Wiley & Sons, New York (1957)
- 17) H.L. Fotedar, T.G. Stoebe, Phil. Mag. 23, 859 (1971)
- 18) B.H. Kear, C.E. Silverstone, P.L. Pratt, Proc. Brit. Ceram. Soc. 6, 269 (1966)
- 19) E.Yu. Gutmanas, E.M. Nadgornyi, Phys. Stat. Sol. 38, 777 (1970)
- 20) O.V. Klyavin, S.G. Simashko, A.V. Stepanov, Sov. Phys. - Sol. State 15, 274 (1973)

- 21) I.V.K. Bhagavan Raju, H. Strunk, Phys. Stat. Sol. (a) 53, 211 (1979)
- 22) K.-H. Matucha, Phys. Stat. Sol. 9, 209 (1965)
- 23) W.G. Johnston, J. Appl. Phys. 33, 2050 (1962)
- 24) W. Franzbecker, Diplomarbeit, Göttingen (1969)
- 25) T. Suzuki, unveröffentlicht
- 26) V. Celli, M. Kabler, T. Ninomiya, R. Thomson, Phys. Rev. 131, 58 (1963)
- 27) P. Guyot, J.E. Dorn, Canad. J. Phys. 45, 983 (1967)
- 28) J.J. Gilman, Acta Met. 7, 608 (1959)
- 29) M. Bücher, Dissertation, Frankfurt (1977)
- 30) M.J. Buerger, Amer. Min. 15, 226 (1930)
16, 237 (1931)
- 31) J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of Crystal Dislocations, New York, McGraw Hill, 1968
- 32) J.J. Gilman, J. Appl. Phys. 44, 982 (1973)
- 33) H.B. Huntington, J.E. Dickey, R. Thomson, Phys. Rev. 100, 1117 (1955)
- 34) R.G. Hoagland, J.P. Hirth, P.C. Gehlen, Phil. Mag. 34, 413 (1976)
- 35) M.P. Puls, C.B. So, Phys. Stat. Sol. (b) 98, 87 (1980)
- 36) R.K. Leutz, Dissertation, Stuttgart (1977)
- 37) T. Kataoka, T. Uematsu, T. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. 17, 217 (1978)
- 38) J.S. Dryden, S. Morimoto, J.S. Cook, Phil. Mag. 12, 379 (1965)
- 39) R. Labusch, Acta Met. 20, 917 (1972)
- 40) A.J.E. Foreman, M.J. Makin, Phil. Mag. 14, 911 (1966)
- 41) W. Frank, Mater. Sci. Eng. 6, 132 (1970)
- 42) K. Ono, J. Appl. Phys. 39, 1803 (1968)
- 43) F. Guiu, T.G. Langdon, Phil. Mag. 30, 145 (1974)
- 44) R. Fleischer, Acta Met. 10, 835 (1962)
- 45) T.E. Mitchell, A.H. Heuer, Mater. Sci. Eng. 28, 81 (1977)
- 46) J.J. Gilman, J. Appl. Phys. 45, 508 (1974)

- 47) P. Haasen, in: Dislocations et Processes de Transport
J. d. Physique, C 9 - 205 (1973)
- 48) H.H. Potstada, Diplomarbeit, Frankfurt (1975)
- 49) J. Friedrichs, P. Haasen, Phil. Mag. 31, 863 (1975)
- 50) G. Schoeck, A. Seeger, Acta Met. 7, 469 (1959)
- 51) W. Frank, Z. Naturforschg. 22a, 377 (1967)
- 52) J. Hesse, Phys. Stat. Sol. (a) 21, 495 (1967)
- 53) L.W. Barr, A.B. Lidiard, in Physical Chemistry
Vol. X, Acad. Press N.Y./London, 1970
- 54) H.C. Abbink, D.S. Martin, J. Phys. Chem. Solids
27, 205 (1966)
- 55) W. Frank, Mater. Sci. Eng. 6, 121 (1970)
- 56) W. Frank, Phys. Stat. Sol. 29, 391 (1968)
- 57) W. Frank, Phys. Stat. Sol. 29, 767 (1968)
- 58) R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. Sect. B 25,
925 (1969)
- 59) G. Fontaine, P. Haasen, Phys. Stat. Sol. 31, K 67
(1969)
- 60) P. Haasen, J. d. Physique C 7 - 167 (1974)
- 61) J. Hesse, Phys. Stat. Sol. 9, 209 (1965)
- 62) A. Seeger, R. Berner, H. Wolf, Z. Phys. 155, 247
(1959)
- 63) G. Fontaine, Thèse Orsay.; J. Phys. Chem. Sol. 29,
209 (1968)
- 64) H. Strunk, Quatrième Congrès Int., Microscopie
électronique à haute tension, Toulouse,
229 (1975)
- 65) V. Belzner, F. Granzer, Phys. Stat. Sol. (a) 39,
183 (1977)
- 66) B. Escaig, in Dislocation Dynamics, A. Rosenfield et
al., edit. McGraw Hill, New York,
655 (1968)
- 67) E. Aladag, L.A. Davis, R.B. Gordon, Phil. Mag. 21,
469 (1970)
- 68) T.L. Johnston, R.J. Stokes, C.H. Li, Phil. Mag. 4,
1316 (1959)

- 69) R.J. Stokes, Proc. Br. Ceram. Soc. 6, 189 (1966)
- 70) N.S. Stoloff, D.K. Lezius, T.L. Johnston, J. Appl. Phys. 34, 3315 (1963)
- 71) D.W. Budworth, J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 46, 560 (1963)
- 72) D.J. Lloyd, K. Tangri, Phil. Mag. 26, 665 (1972)
- 73) M.F. Ashby, Acta Met. 20, 887 (1972)
- 74) P.B. Ghatge, Phys. Rev. A 139, 1666 (1965)
- 75) J. Vallin, Arkiv för Pysik 34, 367 (1967)
- 76) Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed. (1977 - 1978), CRC Press
- 77) C.V. Briscoe, C.F. Squire, Phys. Rev. 106, 1175 (1957)
- 78) J.T. Lewis, A. Lehoczky, C.V. Briscoe, Phys. Rev. 161, 877 (1967)
- 79) M.H. Norwood, C.V. Briscoe, Phys. Rev. 112, 45 (1958)
- 80) J.K. Galt, Phys. Rev. 73, 1460 (1948)
- 81) W. Hidshaw, J.T. Lewis, C.V. Briscoe, Phys. Rev. 163, 876 (1967)
- 82) S. Hart, Brit. J. Appl. Phys. 2, Ser. 2. 621 (1969)
- 83) R.P. Lowndes, D.H. Martin, Proc. Roy. Soc. A 316, 351 (1970)
- 84) R.P. Lowndes, Phys. Rev. B 6, 4667 (1972)

Herrn Prof. Dr. P. Haasen danke ich für die Anleitung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. T. Suzuki für die gute Zusammenarbeit während seines Gastaufenthaltes am hiesigen Institut und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. W. Abmus, Universität Frankfurt, danke ich für die Herstellung der AgCl-Einkristalle. Für die Dotierungsanalyse dieser Kristalle bin ich Herrn Dr. H. Heinrichs, Institut für Geochemie der Universität Göttingen, zu Dank verpflichtet.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn V. Hollmann für die Hilfe bei der Kristallherstellung, Probenpräparation und Dotierungsanalyse.