

# Zur Verteilung von Mn und Co in $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Einkristallen

G. Dickten und K. Recker

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn

und C. Triché

Centre de Spectrographie, Univ. P. Sabatier, Toulouse

(Z. Naturforsch. 32a, 1281–1286 [1977]; eingegangen am 15. August 1977)

*The Distribution of Mn and Co in  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Single Crystals*

For the investigation of perfection, homogeneity, absorption and luminescence a large number of  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -single crystals with variable Mn and Co contents were grown by the Stockbarger-Bridgman method under vacuum and argon protection gas. From these crystals the Mn- and Co-contents were determined quantitatively as a function of the crystal region by means of the electron-microprobe- and absorption-techniques. The distribution curves [ $c_s/c_0=f(x)$ ] are discussed as a function of the crystal growth parameters. The distribution-coefficients have been determined with the help of Pfann's formula and a proposed formula which permits the computation of the distribution-coefficient for every crystal region. Both methods lead to the same results:

for Mn in  $KZnF_3$ :  $k_e=1.73$ , for Co in  $KZnF_3$ :  $k_e=1.64$  (at growth-begin).

## 1. Einführung

Für die wissenschaftliche und technische Anwendung dotierter Einkristalle werden im allgemeinen an diese große Anforderungen hinsichtlich Perfektion und Homogenität in der Verteilung der Gasionen gestellt. Trotzdem mangelt es an Untersuchungen zum Verteilungsverhalten der Gasionen, und viele physikalische Messungen werden ohne Kenntnis der Vorgeschichte und kristall-chemischen Eigenschaften der Kristalle durchgeführt und gedeutet. Praktisch sollte aber bei jedem System Wirkkristall-Gastphase die Makro- und Mikroverteilung genau bekannt sein, wenn exakte physikalische Untersuchungen durchgeführt werden sollen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Mischkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung (Perowskitstruktur, Raumgruppe  $O_h^1-Pm\bar{3}m$ ), die für Absorptions- und Lumineszenzuntersuchungen, insbesondere zum Studium der Lumineszenzlösung, gezüchtet wurden. Es werden die Mn- und Co-Verteilungen in diesen Kristallen untersucht, um a) die Kristalle hinsichtlich dieser Verteilungen zu charakterisieren, b) die Verteilungen mit den Wachstumsparametern korrelieren zu können, c) für die Züchtung homogener Einkristalle optimale Parameter zu finden und d) quantitative Unterlagen für die Deutung der

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Recker, Mineralog.-Petrolog. Institut der Universität, Poppelsdorfer Schloß, D-5300 Bonn.

Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften der Kristalle als Funktion vom Kristallort, d.h. des örtlichen Mn- und Co-Gehaltes, zu erhalten. Die Untersuchungen der Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften selbst werden an anderer Stelle veröffentlicht.

## 2. Einkristallzüchtung

### a) Ausgangssubstanzen

Ausgangsmaterialien waren  $MnF_2$  (optipur, Merck),  $CoF_2$  (hochrein, Koch-Light),  $ZnF_2$  (hochrein, BDH) und  $KF$  (ultrarein, Merck). Die Reinheit dieser Substanzen reichte nicht aus, um klar durchsichtige fluoridische Perowskite züchten zu können. Die Substanzen wurden deshalb besonderen Reinigungsprozessen unterworfen.  $MnF_2$  wurde durch einfache,  $ZnF_2$  durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum in Graphitrohren in brauchbarer Qualität gewonnen. Die Wirkung der Hochvakuumsublimation zeigt Abb. 1 am Beispiel der UV-Absorption von  $ZnF_2$ -Einkristallen, die aus unterschiedlich reinem  $ZnF_2$  gezüchtet wurden.

$CoF_2$  wurde durch Einkristallzüchtung nach dem Stockbarger-Bridgman-Verfahren gereinigt. Hierzu wurde ein selbstdichtender mehrteiliger Graphitiegel benutzt, der unter Vakuum aufgeheizt wurde. Während des Aufheizens wurde der Tiegel evakuiert. Nach dem Aufschmelzen der Substanz wurde der Innenraum des Tiegels dann durch die Schmelze hermetisch abgedichtet. Dem  $CoF_2$ -Ausgangsmate-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

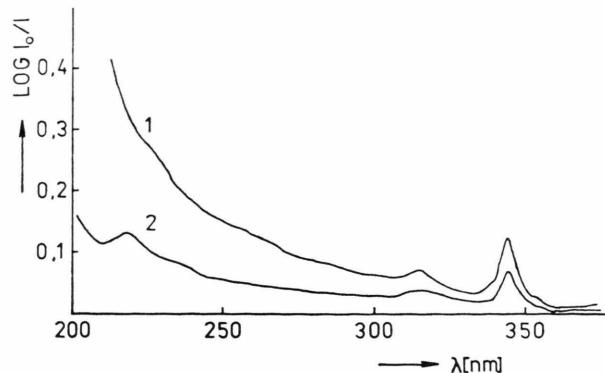


Abb. 1. UV-Spektren von ZnF<sub>2</sub>-Einkristallen.  
Kurve 1: Kristall, hergestellt aus ZnF<sub>2</sub>, Fa. BDH.  
Kurve 2: Kristall, hergestellt aus ZnF<sub>2</sub>, Fa. BDH, gereinigt durch zweimalige Hochvakuumsublimation.

rial wurde ca. 3 Mol-% CoF<sub>3</sub> als Fluorierungsmittel zugegeben. Durch diese Verfahrensweise wurde erreicht, daß der Sauerstoff zum größten Teil aus dem System abgepumpt wurde, die Schmelze unter erhöhtem Fluorpartialdruck kristallisierte und die zweiwertige Valenzstufe des Co erhalten blieb. KF wurde zur Reinigung zunächst 12 Stunden bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet und danach einer mehrmaligen Züchtung im Hochvakuum nach dem Stockbarger-Bridgman-Verfahren unterworfen, wobei jeweils die verunreinigten Kristallpartien verworfen wurden. Mit Hilfe der gereinigten Ausgangsmaterialien ließen sich klar durchsichtige Einkristalle von KZnF<sub>3</sub> und K(Zn, Mn, Co)F<sub>3</sub> züchten.

### b) Züchtung

Die Züchtung der Perowskit-Einkristalle erfolgte nach dem Stockbarger-Bridgman-Verfahren in einer vakuumdichten Zuchttapparatur eigener Konstruktion (Abb. 2), die es gestattete, durch Austausch der Graphit-Heizwendel und Strahlungsbleche sowie durch Verwendung zusätzlicher Kühlmanschetten die Temperaturverhältnisse im Ofenraum zu variieren. Zur Züchtung wurde das nachgereinigte Ausgangsmaterial in stöchiometrischen Mengen in einen zylindrischen Graphittiegel mit konischer Spitze und Kapillare zur Keimauslese gefüllt, der Tiegel zur Entgasung ca. 12 h im Hochvakuum (10<sup>-5</sup> Torr) bei Temperaturen von 60–80 °C getempert, Argon-Spezial (nachgereinigt durch Oxyssorb, Fa. Messer Griesheim, OH-Gehalt ≤ 1 Vpm) in den Rezipienten eingelassen und das Material unter geringem Argon-

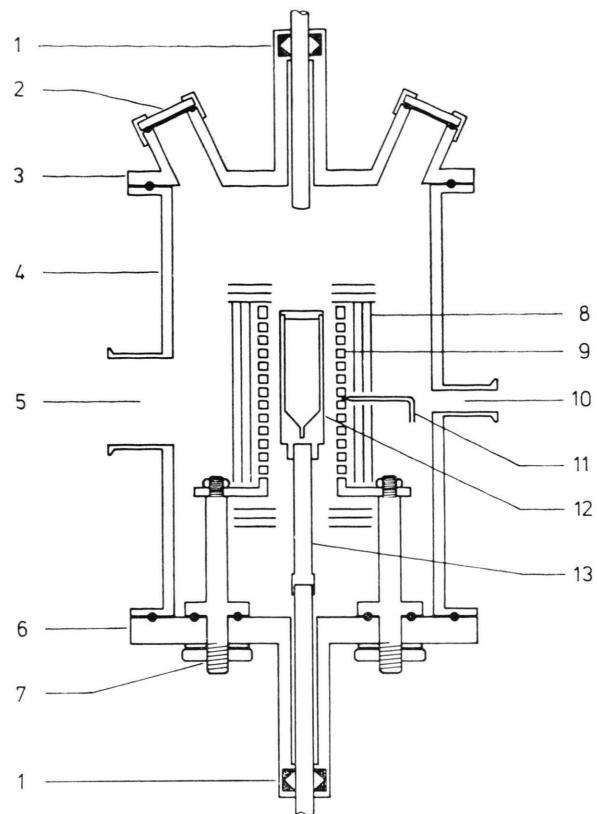


Abb. 2. Kristallzüchtungsapparatur zur Züchtung nach dem Stockbarger-Bridgman-Verfahren unter Vakuum oder Schutzgas (1 Vakuum-Drehdurchführung, 2 Sichtfenster, 3 u. 6 Abschlußplatten, 4 doppelwandiger, wassergekühlter Rezipient, 5 u. 10 HV-Anschlüsse, 7 Stromzuführung, 8 Strahlungsbleche, 9 Heizelement, 11 Thermoelement, 12 Züchtungstiegel, 13 Standrohr).

Überdruck (zur Verringerung der Verdampfung) aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von ca. 50 °C über dem Schmelzpunkt gebracht (Smp.: KZnF<sub>3</sub> = 860 °C, KMnF<sub>3</sub> = 1032 °C, KCoF<sub>3</sub> = 975 °C). Danach wurde der Tiegel mit Geschwindigkeiten zwischen 1,0 und 10 mm/h gesenkt. Während des Senkens wurde der Tiegel zur Homogenisierung der Schmelze mit 20 Upm gedreht. Die Abkühlgeschwindigkeit der Kristalle lag bei 50 °C/h. Bei den Züchtungen traten durch unterschiedliche Verdampfung der einzelnen Komponenten Entmischungen auf. Diese konnten verringert bzw. verhindert werden durch Zugabe eines jeweils experimentell ermittelten geringen Überschusses von ZnF<sub>2</sub> (ca. 2 Mol-%).

Es gelang, durch geschickte Kombination der Zuchtparameter zahlreiche große klar durchsichtige

Tab. 1. Gezüchtete K(Zn, Mn, Co)F<sub>3</sub>-Einkristalle mit Angabe von Eigenschaften und Zuchtparametern.

Nr.	Ausgangszusammensetzung	Farbe	Länge [mm]	Gesamt- ausg. Menge [g]	<i>v</i> [mm/h]
1	KZnF <sub>3</sub>	farblos	22	10,000	1,2
2	KMnF <sub>3</sub>	rosa-rot	28	14,200	2,4
3	KCoF <sub>3</sub>	dunkel-violett	25	12,170	5,0
4	KZn <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> F <sub>3</sub>	farblos	23	11,010	2,4
5	KZn <sub>0,98</sub> Mn <sub>0,02</sub> F <sub>3</sub>	farblos	23,5	11,020	2,4
6	KZn <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub> F <sub>3</sub>	farblos	24	11,050	2,4
7	KZn <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,10</sub> F <sub>3</sub>	schwarz-rosa	27	14,723	2,4
8	KZn <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,90</sub> F <sub>3</sub>	rosa	24	10,988	2,4
9	KZn <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> F <sub>3</sub>	rot-violett	53	32,732	2,4
10	KZn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> F <sub>3</sub>	rot-violett	51	32,940	5,0
11	KZn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> F <sub>3</sub>	rot-violett	55	34,905	5,0
12	KZn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> F <sub>3</sub>	rot-violett	61	35,783	2,4
13	KZn <sub>0,988</sub> Mn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,002</sub> F <sub>3</sub>	farblos	23,5	11,020	<i>x</i>
14	KZn <sub>0,985</sub> Mn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,005</sub> F <sub>3</sub>	schwarz rot-violett	23	10,153	<i>x</i>
15	KZn <sub>0,98</sub> Mn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> F <sub>3</sub>	rötlich-violett	21,5	10,111	<i>x</i>
16	KZn <sub>0,94</sub> Mn <sub>0,05</sub> Co <sub>0,01</sub> F <sub>3</sub>	rosa-violett	51,8	32,177	<i>x</i>
17	KZn <sub>0,93</sub> Mn <sub>0,05</sub> Co <sub>0,02</sub> F <sub>3</sub>	rosa-violett	52	31,983	<i>x</i>
18	KZn <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,05</sub> Co <sub>0,05</sub> F <sub>3</sub>	violett	61	35,322	<i>x</i>
19	KZn <sub>0,87</sub> Mn <sub>0,1</sub> Co <sub>0,03</sub> F <sub>3</sub>	rosa-violett	60	36,353	<i>x</i>
20	KZn <sub>0,85</sub> Mn <sub>0,1</sub> Co <sub>0,05</sub> F <sub>3</sub>	rosa-violett	51	33,205	<i>x</i>
21	KZn <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,1</sub> Co <sub>0,1</sub> F <sub>3</sub>	violett	51	33,171	<i>x</i>

Bemerkungen: *v* Senkgeschwindigkeit = Wachstumsgeschwindigkeit, *x* von der gleichen Zusammensetzung wurden Kristalle mit unterschiedlichen Wachstumsgeschw. hergestellt.

K(Zn, Mn, Co)F<sub>3</sub>-Einkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung zu züchten. Die Kristalle besaßen die Form des Tiegels ( $\varnothing = 15$  mm) und waren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mehr oder minder stark rosa bis violett gefärbt. Tabelle 1 enthält eine Auswahl der gezüchteten Einkristalle mit Angabe von Farbe, Länge, Gesamtausgangsmenge und Senkgeschwindigkeit (d. i. ungefähr Wachstumsgeschwindigkeit).

### 3. Meßmethodik

Aus den gezüchteten Einkristallen wurden parallel zur Wachstumsrichtung (z. T. auch senkrecht dazu) 2 mm dicke Platten herausgeschnitten und mit Hilfe einer Mikrosonde (Cameca MS 46) sowie optischer Absorptionsmessungen (Kolorimetrie) ihr Mn- und Co-Gehalt als Funktion vom Kristallort quantitativ bestimmt (Verteilungskurven). In beiden Fällen wurden Analysen sowohl durch Scanning als auch durch Punktmessungen in Abständen von  $\leq 1$  mm in Wachstumsrichtung nahe der Zylinderachse (z. Tl. auch senkrecht zur Wachstumsrichtung) durchgeführt. Als Standards für die Mikrosondenanalysen dienten sehr reine homogene natürliche oder synthetische Kristalle von Kobaltdifluo-

rid, Rhodochrosit, Orthose und Zinkblende, als Analysenlinien die K<sub>α</sub>-Linien des Co, Mn, K und Zn. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug 15 kV. Die Analysenwerte wurden durch Atomzahl-, Absorptions- und Fluoreszenz-Korrekturen (ZAF) nach einem Programm des Bureau des Recherches Géologiques et des Mines, Orléans, berichtet.

Zur Messung der Verteilung mit Hilfe der optischen Absorption (Kolorimetrie) diente ein Spektralphotometer Cary 14 R mit einer Zusatzeinrichtung eigener Konstruktion zur manuellen oder motorischen Bewegung einer Kristallplatte senkrecht zur Strahlenrichtung. Die Einrichtung gestattete es, bei fester Wellenlänge, fester Spalthöhe und -breite ein Scanning oder eine Punktmeßung parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung der Kristalle durchzuführen. Für die Auswertung der Intensitäten erwies sich die Punktmeßung als genauer. Bei dieser wurde jeweils die ganze Breite des zur Analyse benutzten Absorptionsmaximums aufgenommen und als Intensität die Fläche unter diesem Maximum verwertet. Als Analysenmaxima dienten das Maximum des Mn<sup>2+</sup> bei 398 nm und das des Co<sup>2+</sup> bei 521 nm. Die Spalthöhe betrug 1,5 mm, die Spaltbreite 0,5 mm. Als Eichstandards zur Be-

stimmung der Extinktionskoeffizienten und zur quantitativen Auswertung dienten ausgewählte homogene Mn- und Co-haltige  $KZnF_3$ -Einkristallplatten, deren Gastionenkonzentration durch verschiedene Analysenmethoden (Mikrosonde, Atomabsorption) bestimmt und gesichert worden waren.

#### 4. Meßergebnisse

##### a) Verteilungskurven

Durch die aufgenommenen Verteilungskurven sind die Co- und Mn-Gehalte in den Einkristallen als Funktion vom Ort quantitativ festgelegt und eine Charakterisierung der Kristalle im Hinblick auf die beabsichtigten physikalischen Untersuchungen durchgeführt worden. Die Abb. 3–5 zeigen als Beispiel die Mn- und Co-Verteilungskurven einiger unterschiedlich dotierter und mit verschiedenen Wachstumsparametern gezüchteter  $K(Zn, MnCo)F_3$ -Einkristalle. Der Vergleich aller aufgenommenen Verteilungskurven zeigt, daß beide Analysenmethoden zu gleichen Ergebnissen führten und die meisten der gezüchteten Einkristalle in der Mn- und Co-Verteilung mehr oder minder inhomogen sind. Die Verteilungsinhomogenitäten sind weniger von der Dotierungsmenge als von der Wachstums geschwindigkeit der Kristalle abhängig. Die mit kleinen Geschwindigkeiten (ca. 1 mm/h) gewachsenen Kristalle (Abb. 3) zeigen z. B. Schwankungen der Mn-Konzentration von ca. 150% und der Co-Konzentration von ca. 50%. Die mit mittleren Geschwindigkeiten (ca. 2–3 mm/h) gewachsenen Kristalle (Abb. 4) zeigen einen Abfall von entspre-

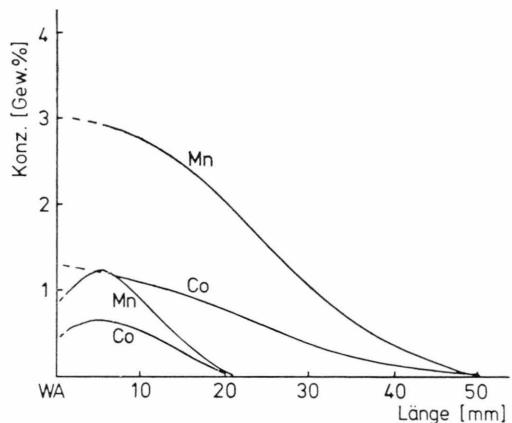


Abb. 4. Konzentrationsverlauf von Mn und Co in  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Einkristallen unterschiedlicher Länge als Funktion vom Kristallort.  
Oberes Kurvenpaar:  $KZn_{0,985}Mn_{0,01}Co_{0,005}F_3$ -Kristall Nr. 14;  
Unteres Kurvenpaar:  $KZn_{0,93}Mn_{0,05}Co_{0,02}F_3$ -Kristall Nr. 17 (WA Wachstumsanfang).

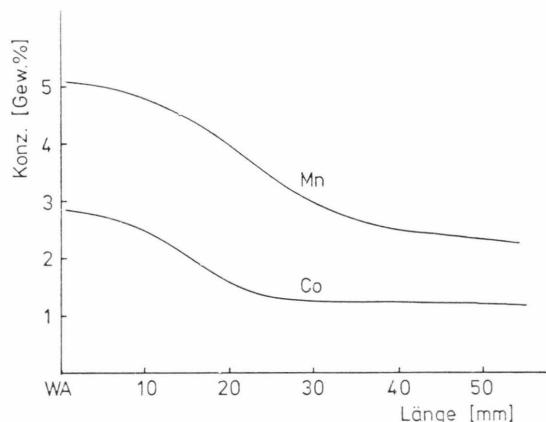


Abb. 5. Konzentrationsverlauf von Mn und Co im  $KZn_{0,85}Mn_{0,1}Co_{0,05}F_3$ -Kristall Nr. 20 als Funktion vom Kristallort (WA Wachstumsanfang).

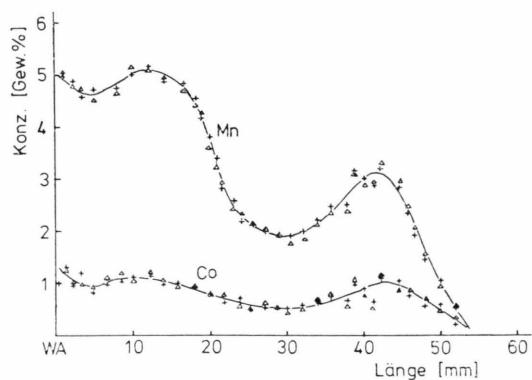


Abb. 3. Konzentrationsverlauf von Mn und Co im  $KZn_{0,87}Mn_{0,1}Co_{0,03}F_3$ -Kristall Nr. 19 als Funktion vom Kristallort. (Δ Mikrosondenmessungen, + Absorptionsmessungen, WA Wachstumsanfang, konische Spitze des Zuchtkörpers).

chend 50 bzw. 25%. Die mit Geschwindigkeiten von ca. 5 mm/h gewachsenen Kristalle (Abb. 5) besitzen im ersten Wachstumsteil eine relativ hohe Mn- und Co-Konzentration, die zur Wachstumsmitte hin abfällt und dann bis zum Wachstumsende hin etwa gleich bleibt, so daß relativ homogene Kristallpartien vorliegen. Veränderungen der Ausgangsmengen und dadurch der Kristalldimensionen (Länge) führen zu keinen abweichenden Ergebnissen (Abbildung 4).

Die Mn- und Co-Verteilungen senkrecht zur Wachstumsrichtung der Kristalle sind, abgesehen von den konischen Spitzen, über den größten Teil

des Kristallquerschnitts sehr homogen. Lediglich in 0,3–0,5 mm breiten Randbereichen liegt eine starke Abnahme der Co- und Mn-Konzentration vor (Abbildung 6). Der radiale Konzentrationsverlauf zeigt, daß im Ofen ein starker Temperaturgradient vorlag, der eine ebene Wachstumsfront senkrecht zur Wachstumsrichtung erzeugte. Aus den Verteilungskurven ergibt sich, daß in allen dotierten Kristallen ein effektiver Verteilungskoeffizient  $k_e > 1$  vorliegt.

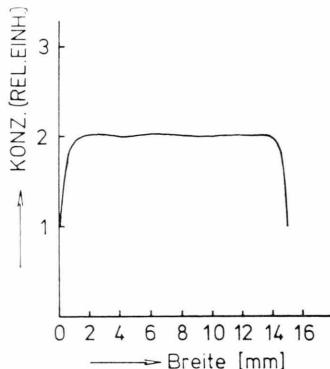


Abb. 6. Radiale Mn-Verteilung im KZn<sub>0,93</sub>Mn<sub>0,05</sub>Co<sub>0,02</sub>F<sub>3</sub>-Kristall Nr. 17 (20 mm Abstand vom Wachstumsanfang).

### b) Verteilungskoeffizient

Bei bekanntem Konzentrationsverlauf einer Gastphase im Wirtskristall läßt sich (bei gerichteter Kristallisation) der effektive Verteilungskoeffizient  $k_e = c_s/c_L$  mit Hilfe folgender Gleichung nach Pfann<sup>1</sup> bestimmen:

$$c_x = c_0 k_e (1 - g)^{k_e - 1} \quad (1)$$

( $c_x$  = Konzentration der Gastphase im Kristall an der Stelle  $x$ ,  $c_0$  = Ausgangskonzentration der Gastphase in der Schmelze,  $g = G_x/G_0$ ,  $G_x$  = Gewicht des Einkristalles bis zur Stelle  $x$ ,  $G_0$  = Gewicht der Ausgangsschmelze,  $k_e$  = effektiver Verteilungskoeffizient ( $v \neq 0$ ),  $c_s$  = Konzentration der Gastphase im Kristall,  $c_L$  = Konzentration der Gastphase in der Schmelze,  $v$  = Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalles).

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten  $k_e$  von Mn und Co in KZnF<sub>3</sub> wurden die Logarithmen der Co- und Mn-Konzentrationen  $c_x$  gegen  $-\log(1 - g)$  aufgetragen und die Diagramme ausgewertet. Die  $g$ -Werte wurden aus den bekannten Dimensionen der Zuchtkörper unter Berücksichtigung der bekannten Mn- und Co-Gehalte berechnet. Abbildung 7 zeigt als Beispiel die Darstellung von  $\log c_x$

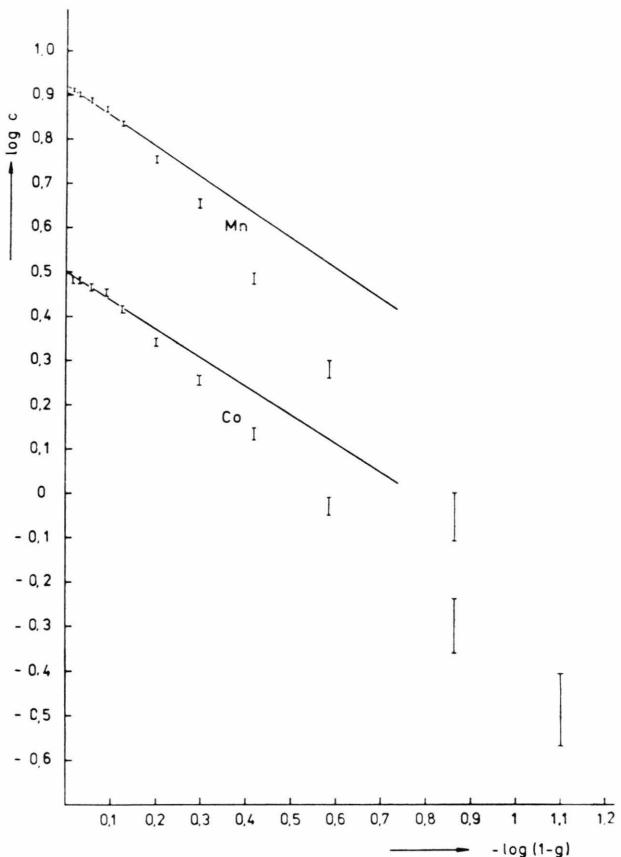


Abb. 7. Mn- und Co-Konzentrationen im KZn<sub>0,93</sub>Mn<sub>0,05</sub>-Co<sub>0,02</sub>F<sub>3</sub>-Kristall Nr. 17 (Wachstumsgeschwindigkeit  $v = 5$  mm/h, logarithmische Darstellung nach Pfann,  $g = G_x/G_0$ ,  $G_x$  Gewicht des Einkristalles bis zur Stelle  $x$ ,  $G_0$  Gewicht der Ausgangsschmelze,  $c = c_x$  Konzentration der Gastphase im Kristall an der Stelle  $x$ ).

in Abhängigkeit von  $-\log(1 - g)$  für Mn und Co des K(Zn, Mn, Co)F<sub>3</sub>-Kristalles Nr. 17 (Abbildung 5). Die Diagramme der übrigen Kristalle gleichen Abb. 7 weitgehend.

Die Meßpunkte liegen nicht auf Geraden, wie die Pfann'sche Gleichung zunächst erwarten läßt. Daraus folgt in Übereinstimmung mit Abb. 3–5, daß der effektive Verteilungskoeffizient nicht konstant ist und sich in Abhängigkeit vom Ort im Kristall ändert. Zur Bestimmung von  $k_e$  für den Wachstumsanfang des Kristalles wurden die Punkte im Abszissenabschnitt 0–0,2 verwendet. Diese Punkte erfassen etwa die erste Wachstumshälfte des Kristalles (logarithmische Darstellung!). Aus der Steigung einer durch diese Punkte gelegten Geraden und ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate ergeben sich folgende Verteilungskoeffizienten (Mittelwerte

aus den Diagrammen mehrerer Kristalle) für den Wachstumsanfang

Mn in  $KZnF_3$ :  $k_e = 1,73 \pm 0,12$ ,

Co in  $KZnF_3$ :  $k_e = 1,64 \pm 0,12$ .

Der gefundene Verteilungskoeffizient für Mn ist identisch für die  $K(Zn, Mn)F_3$ -Kristalle Nr. 4–8, die als einzige Dotierung Mn enthalten, als auch für die  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Kristalle Nr. 13–21, die neben wechselnden Mn-Dotierungen auch wechselnde Co-Dotierungen enthalten. Das gleiche gilt für den Verteilungskoeffizienten von Co. Auch für diesen wurden bei den  $K(Zn, Co)F_3$ -Einkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung keine wesentlichen Unterschiede festgestellt.

Um die o. a. Verteilungskoeffizienten zu sichern und die Änderung von  $k_e$  im Kristall festzulegen, wurde eine neue Funktion für  $k_e$  abgeleitet und mit Hilfe dieser Funktion der Verteilungskoeffizient und seine Änderung im Kristall berechnet. Ansatz:

$$\int_0^x c_S dx + c_L (L_0 - x) = c_0 L_0, \quad (2)$$

(d. h. Menge der Gastphase im kristallinen Teil und Menge der Gastphase im flüssigen Teil = Gesamtmenge der Gastphase;  $x$  = Ortskoordinate in Wachstumsrichtung  $L_0$  = Gesamtlänge des Kristalles).

Daraus folgt:

$$\int_0^x \frac{c_S}{c_0} dx + \frac{c_L}{c_0} (L_0 - x) - L_0 = 0. \quad (3)$$

Mit  $c_S/c_0 = y$  und  $c_S/c_L = k_e$  ergibt sich dann für den Verteilungskoeffizienten

$$k_e = \frac{y}{1 + \frac{x - \int_0^x c_S/c_0 dx}{L_0 - x}}. \quad (4)$$

(Zur Berechnung von  $\int_0^x c_S/c_0 dx$ : ausgehend von der Verteilungskurve  $c_x = f(x)$  (an der Phasengrenze

gilt  $c_S = c_y$ ) wird durch Normierung die Kurve  $c_S/c_0 = f(x)$  konstruiert.  $\int_0^x c_S/c_0 dx$  ist die Fläche unter dieser Kurve,  $x - \int_0^x c_S/c_0 dx$  ist die Fläche über der Kurve bis zur Parallelen der Abszisse durch den Ordinatenpunkt  $c_S/c_0 = 1$ . Da  $y$  bekannt ist und die Fläche ausgemessen werden kann, lässt sich  $k_e$  nach der Formel (4) berechnen.)

In Abb. 8 ist als Beispiel der Verlauf von  $k_e$  für Mn und Co im  $K(Zn, Mn, Co)F_3$ -Kristall Nr. 17 (Abb. 4), berechnet nach Gl. 4, als Funktion vom Kristallort dargestellt. Abbildung 8 zeigt, daß Mn und Co sich ähnlich verhalten und  $k_e$  sich in der ersten Kristallhälfte nur wenig ändert, dann aber schnell größer wird, um in der zweiten Kristallhälfte sehr hohe Werte zu erreichen. Die effektiven Verteilungskoeffizienten von Mn und Co am Wachstumsanfang betragen  $k_e = 1,73$  bzw.  $k_e = 1,64$  und entsprechen damit genau den aus Diagramm (Abb. 7) bestimmten Werten. Diese Tatsache kann als Nachweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel und ihrer Verwendbarkeit zur Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten dienen.

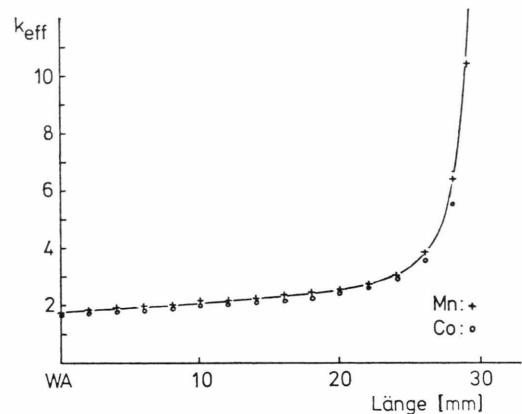


Abb. 8. Verlauf des Verteilungskoeffizienten  $k_e$  für Mn und Co im  $KZn_{0,93}Mn_{0,05}Co_{0,02}F_3$ -Kristall Nr. 17 als Funktion vom Kristallort, berechnet nach Gl. (4). (+ Meßwerte für Mn, o Meßwerte für Co, WA Wachstumsanfang,  $k_{eff} = k_e$ ).

<sup>1</sup> W. G. Pfann, Zone Melting. John Wiley, New York 1958.