

CRECIMIENTO DE UN CRISTAL DE CLORURO SODICO

DOPADO CON COBALTO

J. Peraza, J. Stockel, M. E. Torres, T. López, V. D. Rodriguez, I. R. Martín.

Departamento de Física Fundamental y Experimental

Facultad de Física . Universidad de La Laguna.

ABSTRACT

The basis of the crystals growth technique of Czocheralski are presented in this paper and its most characteristic details are commented.

The obtaining of a single crystal of NaCl doped with Co is described. Beginning with a melt of NaCl with 0.7 % of CoCl_2 , a beautiful crystal of approximately $2.5 * 2.5 * 4 \text{ cm}^3$ was achieved. The presence of Co^{2+} ions in the lattice is detected using spectroscopic techniques.

KEY WORDS: Czochralski, melt-growth, melting, crystal, alkali halide, doped, cluster, pulling, crucible, furnace, seed, semiconductor, piezoelectric.

INTRODUCCION

Se denomina crecimiento de cristales, a un conjunto de técnicas que permiten obtener cristales de composiciones químicas perfectamente definidas y de una gran calidad .

El interés de estos cristales es muy variado, pudiéndose citar entre otros, sus aplicaciones dieléctricas, magnéticas, mecánicas u ópticas .

Los primeros cristales sintéticos (rubíes), fueron obtenidos a principios de siglo para su utilización en la fabricación de relojes. Posteriormente, se obtuvieron otros cristales para joyería, así como diamantes para mecanismos resistentes al desgaste, YAG para dispositivos LASER o cristales piezoeléctricos con aplicaciones como filtros resonantes o el SONAR. Más recientemente se han aplicado las técnicas de crecimiento en la producción de semiconductores.

Existen diversos métodos, para crecer cristales, como son los de fundido (Melt growth), hidrotermal, de flujo, en solución, etc. Cada uno de ellos es especialmente adecuado para el crecimiento de determinados cristales.

De estos, el de fundido presenta las siguientes ventajas:

- La velocidad de crecimiento es unas 100 veces mayor que en cualquier otro método.
- Ningún segundo componente se introduce en el sistema (ni disolvente ni transportador).
- Produce cristales grandes, del orden de centímetros, (del mismo tamaño que el crisol).

Los inconvenientes que pueden presentarse, son:

- Las altas temperaturas a las que hay que trabajar, (aumento de contaminación, control de gradiente de temperatura, etc.).
- Sólo se puede aplicar a los materiales que tienen una fusión coherente y baja presión de vapor.
- No se puede utilizar para materiales que por el calor se descompongan o cambien de fase.

Por razones de sencillez, rapidez y eficiencia, hemos elegido el método de fundido de Czochralski, también llamado de Crystal Pulling. Este es especialmente adecuado para el crecimiento de haluros alcalinos y semiconductores.

El sistema básico consta de: Un horno cilíndrico, un recipiente o crisol para poner la sustancia a cristalizar, un cristal semilla, un sistema de medición y control de la temperatura del horno, y un dispositivo que permita girar y tirar del cristal en formación, con velocidades uniformes prefijadas, Fig. 1.

El método admite las siguientes mejoras:

- Trabajar en atmósfera inerte, para así evitar la corrosión del crisol, lo que introduce elementos extraños en el fundido o simplemente altera las concentraciones de sus componentes.

- Refrigerar la varilla que sujeta al cristal, con un circuito interior de agua. Así se mejora y se acelera el proceso de crecimiento.

- Utilizar un controlador automático de temperatura, por ejemplo un PID, para así regular con la máxima eficiencia un parámetro que es crítico en la formación del cristal.

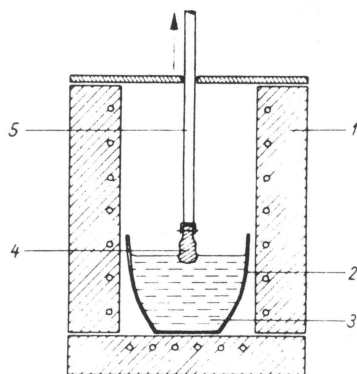


Fig. 1. Pulling method ⁽¹⁾.

1 horno, 2 crisol, 3 fundido, 4 semilla, 5 varilla.

Método de trabajo

El método de trabajo es el siguiente: se calienta el horno hasta alcanzar la temperatura de fusión de la sustancia a cristalizar. A continuación, se introduce el crisol lleno de la sustancia pulverizada y se espera a que ésta funda. Luego se siembra, poniendo la semilla, en contacto con el fundido y acoplada por medio de una varilla al dispositivo de giro y tiro. Primero se conecta el giro. A los pocos minutos, comienza a formarse el cristal en torno a la semilla, y cuando se observa un contorno bien marcado, (lo que indica el crecimiento de un único cristal), se conecta el tiro. Como consecuencia de esto, el cristal crece en longitud.

El crisol mas adecuado es el de cuarzo. También puede utilizarse la porcelana, aunque presenta el inconveniente de ser atacada por los haluros alcalinos si el proceso se realiza en atmósfera abierta. Asimismo, se debe tener la precaución de no derramar fundido en el interior del horno, ya que

puede atacar la resistencia de calentamiento.

En cuanto a la semilla, es simplemente un pequeño cristal de unos pocos centímetros de longitud y de aproximadamente 1 centímetro de anchura. No tiene por qué ser de la misma sustancia a crecer, pero sí debe tener una constante de red similar, así como análogas propiedades físico-químicas.

La semilla se fija a una varilla de un material de baja conductividad térmica, por medio de un alambre de níquel, en una hendidura que aquella posee. El extremo superior de la varilla, está acoplado a un pequeño motor que imprime a aquella una velocidad de giro de entre 1 y 20 revoluciones por minuto. Finalmente, todo el sistema es desplazado hacia arriba (tiro) por otro motor, a una velocidad de unos 5 milímetros por hora.

Es muy importante que el acople de la varilla con el motor de giro sea tal, que provoque un perfecto giro de la semilla sobre sí misma, sin desplazamientos laterales, ya que ello impediría un crecimiento homogéneo. Es asimismo indispensable, tener bien iluminado el interior del horno para observar periódicamente la correcta realización del proceso, ya que el constante desprendimiento de vapores, dificulta mucho la visibilidad.

Entre los aspectos a vigilar, se hallan los debidos a fluctuaciones de la temperatura. Un pequeño descenso de ésta puede llevar a la formación de pequeños cristales parásitos del que se halla en crecimiento, o simplemente a que se formen en la superficie del fundido o en las paredes del crisol. En estos casos se debe suprimir el tiro pero no el giro y elevar ligeramente la temperatura del horno hasta fundir los pequeños cristales. Una vez conseguido ésto, se desciende de nuevo la temperatura y se conecta el tiro. Por el contrario, un aumento en la temperatura puede provocar la fusión de la base del cristal. En este caso, se debe descender la temperatura y suprimir el tiro hasta observar una nueva estabilización.

Otro aspecto a vigilar, sobre todo cuando el cristal se halla en avanzado estado de formación, es que el descenso de nivel del fundido no provoque una separación entre éste y el cristal.

El volumen del cristal crecido depende tanto de las dimensiones del horno y del crisol, como del espesor de la semilla. Asimismo, un pequeño descenso de temperatura, origina un aumento en el grosor del cristal.

Cuando se ha obtenido un cristal del tamaño deseado, se extrae del horno y se introduce en otro, calentado previamente a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión de la sustancia cristalizada. Se deja enfriar aquí lentamente, con lo que termina el proceso de crecimiento del cristal.

PARTE TEORICA

Puesto que el método de crecimiento de cristales de Czochralski se realiza en recipiente abierto, que tiene como fuente de calor, un horno y como fuente de trabajo, la atmósfera, el potencial termodinámico que mejor describe el proceso es la función de Gibbs (G)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

De acuerdo con el principio de la función de Gibbs mínima y sustituyendo las variaciones de entalpía y de entropía correspondientes a este tipo de proceso se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T \delta Q / T_0 = \Delta H \Delta T / T_0 \quad (2)$$

siendo T_0 la temperatura de equilibrio a la cual está creciendo el cristal. Donde ahora sólo se tienen en cuenta los cambios de entalpía (calor latente de cristalización) y la temperatura.

Otro importante aspecto termodinámico en el crecimiento de cristales es la relativa concentración de solutos en el cristal y la fase para la cual el cristal es crecido⁽²⁾.

Se ha demostrado que la razón entre la concentración en el cristal C_s y la fase fundida C_l es aproximadamente constante, esto es

$$C_s / C_l = K = \exp (-G / RT) \quad (3)$$

donde K es el coeficiente de separación y G la diferencia de energía libre del soluto en las dos fases.

Se puede describir adecuadamente el proceso de crecimiento de cristales,

haciendo dos suposiciones:

- El proceso de cristalización ocurre muy rápidamente (fluido a cristal).
- En este proceso hay dos tipos de interfases a considerar: atómicamente áspera y la atómicamente lisa o singular. A su vez la interfase singular puede ser perfecta o imperfecta.

Las caras naturales de un cristal son caras singulares y las otras son ásperas.

Una cara singular es aquella a la que le corresponde un mínimo cuando se representa la energía libre de superficie frente a la orientación. Sobre una cara singular, un átomo simple o molécula no puede tener la mitad de sus enlaces habituales. Esto da un criterio para todos los puntos en una misma dirección: sobre una cara singular perfecta, debe depositarse para el crecimiento del cristal un cluster de átomos.

Para conocer el grado de crecimiento de un cristal, se necesita conocer la diferencia entre las velocidades de llegada y salida de las moléculas.

Para una cara rugosa sólo intervienen moléculas simples, y entonces la razón de llegadas y salidas es proporcional a:

$$\exp(-E_{ll} / RT) \text{ y } \exp(-E_s / RT) \quad (4)$$

El incremento de la energía libre de Gibbs, se puede expresar en función de las energías de llegada (E_{ll}) y las de salida (E_s), esto es

$$\Delta G = E_{ll} - E_s \quad (5)$$

Por tanto el grado de crecimiento, f , se puede escribir como:

$$f = k_0 \exp(-E_{ll} / RT) \left[1 - \exp(-\Delta G / RT) \right] \quad (6)$$

Para ΔG pequeños, desarrollando en serie $\exp(-\Delta G / RT)$, la expresión (6) se reduce a

$$f = k_0 \exp(-E_{ll} / RT) \Delta G / RT \quad (7)$$

donde k_0 se supone proporcional a T .

El grado de crecimiento, f , también se puede poner en función del exceso

de concentración ΔC , del superenfriamiento ΔT , la supersaturación σ .

El crecimiento sobre una interfase singular perfecta es más compleja. En ésta se usa el tratamiento de Brice. Primero se necesita depositar un núcleo que requiere más superenfriamiento que adición de moléculas al azar y entonces debe considerarse como se extienden éstas. Si el núcleo es grande, se puede utilizar la teoría clásica de nucleación, la cual muestra que la energía libre de formación de los núcleos estables es

$$\Delta G^* = \pi h \gamma^2 / \Delta G \quad (8)$$

con h dimensión máxima de los núcleos y γ energía de la superficie neta del sólido. Estos núcleos tienen un radio dado por

$$r^* = \gamma / \Delta G \quad (9)$$

El grado de nucleación por unidad de área es

$$dN / dt = N_s 2 \pi r^* Q h \exp (- \Delta G^* / RT) / \lambda^2 \quad (10)$$

donde N_s es el número de sitios, λ espaciado nuclear, Q tasa por unidad de área a la cual los átomos son añadidos a los núcleos.

Si el núcleo es pequeño y contiene sólo n^* moléculas, el grado de nucleación es

$$dN/dt = \frac{Q 2 \pi r^* N_s^{1/3}}{\lambda} \left[\frac{Q}{\lambda^2 \nu} \right]^{n^*} \exp \left[- \left[(n^* + 1) \Delta G_{ad} + \Delta G_n^* - \Delta G_d \right] / RT \right] \quad (11)$$

donde ν es la frecuencia de vibración atómica, ΔG_{ad} la energía de adsorción, ΔG_d la energía de difusión superficial, ΔG_n^* la energía de formación de un núcleo.

Una vez formado el núcleo, es frecuente considerar que las aristas son rugosas y que crecen con una tasa, f^* , por ejemplo dada por (7).

Ahora se debe considerar si el núcleo puede expandirse cubriendo la superficie completa antes de que se forme un nuevo núcleo. Si éste es el caso, el grado de crecimiento es

$$f = h dN / dt \quad (12)$$

Si no es así

$$f = \left(h \pi f^{*2} \frac{dN}{dt} \right)^{1/3} \quad (13)$$

Las interfases singulares imperfectas pueden ser de dos tipos:

- Con dislocación en arista.
- Con dislocación en espiral.

B. Mutaftschiev ⁽⁴⁾ y colaboradores han demostrado que en algunos casos la presencia de dislocaciones puede ser el factor que controla el crecimiento cristalino.

Las interfases con dislocación en arista, tienen sitios de fácil nucleación en el rellano del escalón y la razón de crecimiento es, entonces, la razón esperada sobre una superficie rugosa multiplicada por la razón entre lugares fáciles y totales.

Si hay una dislocación helicoidal nunca es necesario nuclear una nueva capa: el cristal crecerá en espiral en el borde de la discontinuidad. Un átomo se puede ligar más fuertemente a un escalón que a un plano (Fig.2).

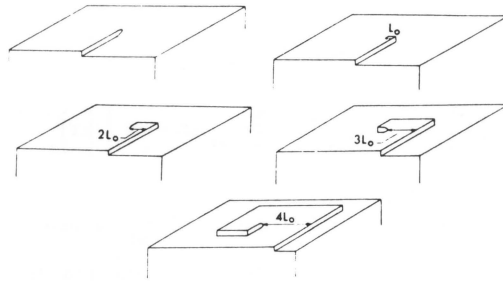


Fig.2

Si la velocidad de crecimiento es independiente de la dirección del borde en el plano de superficie, la espiral de crecimiento es una espiral de Arquímedes.

La supersaturación determina el radio de curvatura cerca de la dislocación.

Usualmente los fluidos son agitados deliberadamente, pues esto mejora el proceso, en el sentido que hace el producto más limpio y homogéneo. Incluso cuando la agitación no se realiza desde el exterior, la convección se encarga de que ésta exista.

Para describir los efectos de la agitación generalmente se usa la teoría de capas confinadas. Esta teoría no explica bien el método de Czochralski.

Este se explica a través de modelos idealizados, donde se supone que el disco que rota es infinito y lo hace sobre un líquido semiinfinito y, que la lámina es infinitamente fina.

El transporte de calor y momentos está caracterizado por parámetros diferentes: difusividad térmica y viscosidad cinética.

Se ha demostrado que el crecimiento en solución puede describirse en términos de la diferencia entre la concentración actual, C_I , y la de equilibrio en la superficie de crecimiento, C_E . Esta función es

$$f = k \left(C_I - C_E \right)^n \quad (14)$$

La presencia de una capa límite implica que C_I es menor que la concentración en la mayor parte de la solución C_B , luego la razón de crecimiento es

$$f = V_m D \, dC / dx \quad (15)$$

donde V_m es el volumen molar y D el coeficiente de difusión del soluto.

Aplicando la idea de una capa limitante de espesor δ

$$dC / dx = \left(C_B - C_I \right) / \delta \quad (16)$$

y combinado (14), (15) y (16) y eliminando C_I , que no puede ser medida, resulta que

$$\left(f \, \delta / V_m D \right) + \left(f / k \right)^{1/n} = C_B - C_E \quad (17)$$

relación satisfactoria para soluciones a bajas y altas temperaturas.

Se ha podido comprobar que, usando estos argumentos se puede explicar en buena medida el método de Czochralski. Se ha visto que el crecimiento modifica la concentración de soluto en la interfase en una cuantía que depende de la razón de crecimiento, y que esto modifica el coeficiente de separación desde el valor esperado, k , hasta el valor efectivo dado por

$$k_{\text{eff}} = \left[C_c / C_b \right] = k / \left[k + (1-k) \exp (- f \delta / D) \right] \quad (18)$$

donde C_c es la concentración en el cristal.

Las impurezas con $k < 1$ disminuyen el punto de fusión y con $k > 1$ lo incrementan. La acumulación o agotamiento de soluto tiene el efecto de disminuir el punto de fusión y, como resultado del gradiente de soluto, la temperatura a la que el líquido puede estar en equilibrio con el sólido se incrementa. En ausencia de un gradiente de temperatura, una proyección de la cara de crecimiento se encuentra en líquido más superenfriado que el resto de la cara y, por tanto, crece más rápidamente. Así, la interfase es inestable, y esto puede dar lugar a la incorporación de gotas ricas en soluto en el cristal, y a distribuciones de soluto no homogéneas.

PARTE EXPERIMENTAL

Material e instrumentación

Se utilizó un sistema de crecimiento CZ-UAM, dotado de un horno de Kanthal-A de 2.2 kw y motores asíncronos Crouzet para movimiento de tiro y giro, un horno-mufla de similares características para enfriamiento del cristal, un crisol con las siguientes características: capacidad de 140 ml., diámetro exterior de 70 mm., diámetro interior de 63 mm. y con una altura de 60 mm., termopar cromel-alumel, fuente de alimentación, lámparas halógena para la iluminación del fundido y una balanza de precisión METTLER AE 260 Delta Range.

La estabilidad de temperatura que se consigue con este sistema es de

aproximadamente $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Este sistema permite crecimiento de cristales con puntos de fusión de hasta 1000°C .

Antes de proceder a crecer el cristal, se limpia el horno de posibles microcristales de anteriores crecimientos. También se procede a la limpieza del crisol, para evitar el paso de impurezas al fundido.

Cálculos previos

Se pretende crecer un cristal de cloruro sódico dopado con cobalto. El dopaje es aproximadamente un 0.7 % de Cobalto con respecto al sodio. Previamente se hace una mezcla de cloruro sódico en polvo con cobalto y luego se funde. Las cantidades de los componentes que intervienen en la mezcla se calculan de la siguiente forma:

Peso molecular de NaCl: 58.454

Peso molecular de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 237.950

Peso atómico del Na: 22.997

Peso atómico del Co: 58.94

$$z = \frac{237.950 * 0.007 * 22.997 * x}{58.94 * 58.454}$$

donde z son los grs. de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y x los grs. de NaCl .

Se pesó 119.601 grs. de NaCl, lo que llenaba el crisol hasta 1 cm. del borde, luego por sustitución en la anterior expresión se tiene

$$z = 1.3297 \text{ grs } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se utilizó una masa de dopante de 1.326 grs., lo que supuso un porcentaje real de 0.698 % .

A continuación se metió el material a fundir en el crisol, y se introdujo en el horno mediante una pinza.

Búsqueda del punto de fusión

Se ata la semilla a la varilla con hilo de Kanthal, y se coloca en el soporte del montaje. A continuación se procede a la operación de centrado,

haciendo uso del giro.

Se dejó el horno a 150°C durante 24 horas. Al día siguiente se incrementó la temperatura del horno gradualmente a intervalos de 50°C , observándose que a 620°C se fundió totalmente el material, se bajó la temperatura a 600°C apareciendo cristalitas flotando sobre la masa fundida, optándose por incrementar la temperatura y así se continuó hasta que a 590°C se tuvo el material totalmente fundido y sin cristalitas en la superficie, tomándose ésta como la temperatura del punto de fusión.

RESULTADOS

Se fijó la temperatura del horno en 200°C durante 24 horas con el fundido en su interior. A continuación se comenzó a subir de nuevo la temperatura a intervalos de 50°C cada 15 minutos hasta aproximadamente 590°C .

En este momento se hace el contacto de la semilla con el fundido. Obteniéndose así la Tabla I.

Se soltó la varilla con el cristal y se metió en la mufla, a temperatura ligeramente inferior a 578°C , donde se dejó enfriar hasta el día siguiente; sacándose entonces el cristal de la mufla y separándose de la varilla, Fig.3.

A continuación se procedió a cortar el cristal en láminas para hacerle un estudio espectroscópico^(5,6), Fig.4.

Se han obtenido los espectros de absorción del cristal $\text{NaCl}:\text{Co}$ y de una disolución de CoCl_2 en agua. En la Fig.4 se representa la absorción de ambas muestras en la región de 400 a 600 nm. En la curva correspondiente al cristal se observan picos en 465, 478 y 505 nm. y la correspondiente a la disolución presenta picos en posiciones semejantes.

Basándose en estos resultados se identifica tentativamente estos picos como debidos al cobalto, si bien sería necesario un estudio posterior más detallado para confirmar este punto.

TABLA I.

Hora	Temperatura (⁰ c)	Altura (mm.)	Comentario
17.00	586	1	Se conecta giro.
17.03	582	1	
17.08	578	1	
17.13	578	1	Aparece nata. Se conecta tiro
17.15	582		Se desconecta tiro y giro.
17.20	586		Sigue nata. Se conecta giro.
17.30	580		Se conecta tiro.
17.34	578	2	Temperatura estabilizada.
17.43	"	4	"
18.10	"	7	"
18.25	"	10	"
18.35	"	12	"
18.50	"	15	"
19.20	"	21	"
19.30	"	23	"
19.40	"	25	"
19.55	"	28	"
20.10	"	31	"
20.22	"	34	"
20.35	"	36	Se desconecta tiro y giro.

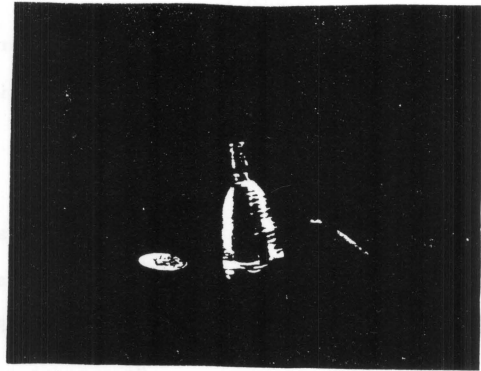


Fig.3

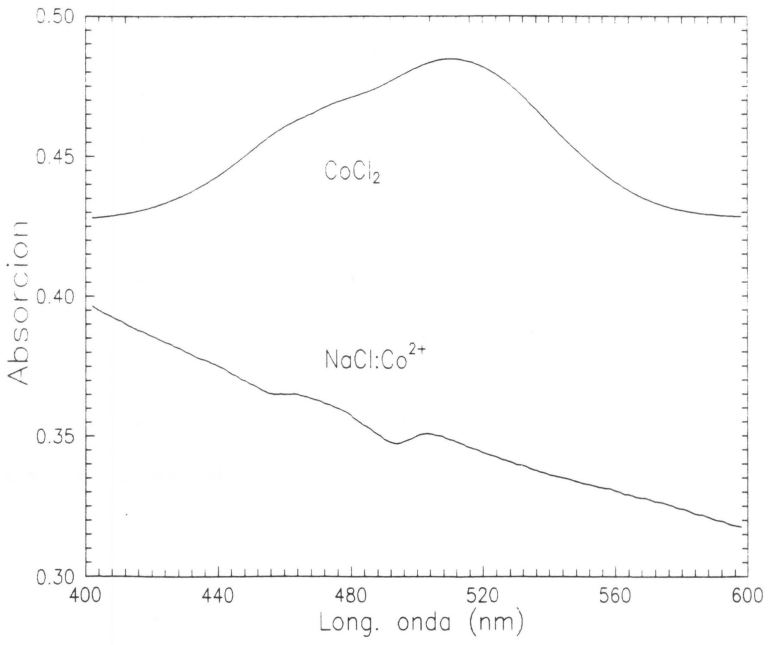


Fig.4

REFERENCIAS

- (1) I. Tarján y M. Mátrai: "Laboratory Manual on Crystal Growth", Akadémiai Kiadó, 3^a Ed., Budapest, 1972, pp. 200.
- (2) J. C. Brice: A. Europhysics Journal, 40, 569-577 (1977).
- (3) M. E. Torres, J. A. Rguez., P. Arenaz: Prácticas de Técnicas Instrumentales. Física Aplicada. Universidad de La Laguna. 1990.
- (4) B. Mutaftschiev: "Composés minéraux monocristallins", Masson and C^{ie}, cap. I, 1969, pp. 11.
- (5) S. C. Jain, A. V. R. Warriar, S. K. Agarwal: "Electronic absorption and internal and external vibrational data of atomic and molecular ions doped in alkali halide crystals", U. S. Department of Commerce, 1974, pp. 16-17.
- (6) A. D. Liehr: The three electron (or hole) cubic ligand field spectrum. J. Phys. Chem., 67, 1314 (1963).

Recibido: 7 de Agosto de 1991