

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE HIELO DE ALTA CALIDAD

L. E. Arena¹ y O. B. Nasello²

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, (5000), Argentina.

Se describen metodologías experimentales que permiten obtener y caracterizar monocristales de hielo de alta pureza (concentración de impurezas del orden o menor que 0.04 ppm) y baja densidad de dislocaciones (del orden de 10^5 dislocaciones/cm²). Los monocristales son crecidos a partir de la fase líquida según los métodos de Bridgman y de Czochralski modificados. La caracterización de la pureza de la muestra se realiza por métodos electroquímicos y la densidad de dislocaciones se determina mediante el estudio de réplicas plásticas de la superficie de la muestra.

I. INTRODUCCIÓN

Diversos métodos han sido desarrollados para obtener monocristales de hielo de buena calidad. En general, estos métodos están basados en los Bridgman y de Czochralski¹. La mayoría de los autores²⁻⁶ controla la distribución y concentración de dislocaciones mediante topografía de rayos X. La densidad media superficial de dislocaciones medida por los diversos autores es del orden o mayor que 10^6 cm⁻². Higashi⁵ encuentra que monocristales crecidos con el método de Bridgman tiene una densidad de dislocaciones dos órdenes de magnitud menor en la zona alejada del eje de crecimiento ya que todas las dislocaciones se concentran a lo largo de dicho eje. En algunos casos³⁻⁵, los investigadores toma precauciones para no contaminar la carga líquida durante el crecimiento pero no controlan los tipos y concentraciones de impurezas.

En el presente trabajo se describen dos métodos de obtención de monocristales de hielo de alta pureza ($\leq 10^{-6}$ M o 0,04 ppm) y baja densidad de dislocaciones ($\leq 10^6$ cm⁻²). Además se describen de control de calidad que fueron utilizadas para caracterizar las muestras.

II. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE MONOCRISTALES

Los monocristales de hielo se obtienen por solidificación de una carga líquida utilizando los métodos desarrollados por Jaccard² y Czochralski¹.

II.1. MÉTODO DE JACCARD

Este método se deriva del desarrollado por Bridgman, en el que la carga líquida se sumerge en un

baño refrigerante manteniendo en "estado de equilibrio" la interfase sólido-líquido. La solidificación se comienza sobre una semilla, la que se obtiene por congelación brusca del líquido en el capilar del molde de crecimiento (ver Fig. 1a). Esta semilla, inicialmente policristalina, se monocristaliza por selección natural y resulta con eje cristalográfico "c" perpendicular al eje del cilindro.

La velocidad de crecimiento del cristal es de 0.6 $\mu\text{m/s}$ y es establecida por un motor por pasos controlado electrónicamente.

El molde, realizado en un material no contaminante, el tetrafluorometano (teflón), es hermético y consta de un sistema de válvulas que permite desgasificar la carga de agua inicial y eliminar el aire que naturalmente incorpora el agua, ($\sim 0,1$ ppm).

II.2. MÉTODO DE CZOCHRALSKI

El cristal es crecido a partir de una semilla monocristalina colocada, en el seno de la carga líquida, sobre una punta fría desde donde se extrae el calor. El sistema de crecimiento utilizado se muestra esquemáticamente en la Fig. 1b. La carga líquida es termostata a 0°C. La forma del monocristal puede ser controlada mediante la utilización de un molde adecuado. La velocidad de crecimiento del cristal es controlada por medio de resistencias calefactoras que rodean el recipiente y de la temperatura de la punta fría. El valor de velocidad fue fijada en 0.6 $\mu\text{m/s}$.

III. CONTROL DE CALIDAD DE LOS CRISTALES

Para determinar la calidad de los monocristales se controló la pureza y la perfección de los cristales

¹ Becario del CONICET

² Investigador del CONICET

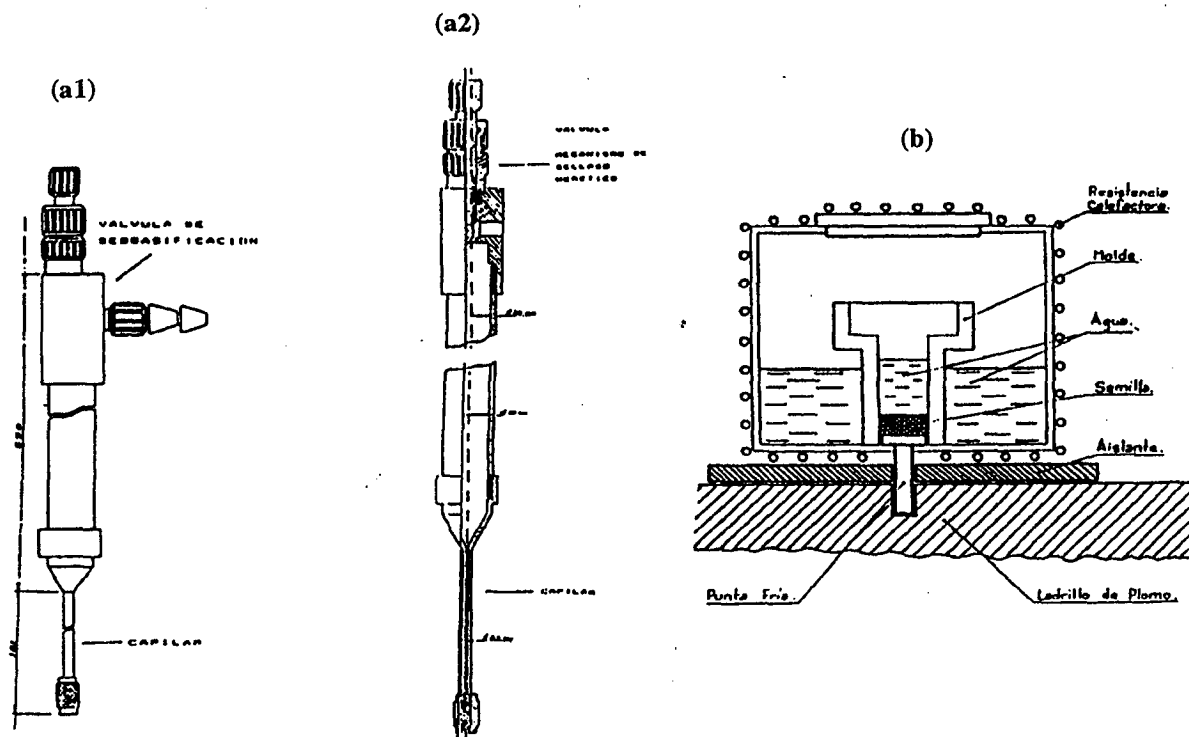


Fig. 1: a) Molde de crecimiento de monocristales para el método de Jaccard. a1) Aspecto general, a2) Corte longitudinal. b) Sistema de crecimiento de monocristales para el método de Czochralski modificado.

midiendo:

- Las concentraciones medias de impurezas disueltas en la carga líquida a partir de la cual se crece el monocristal y en el monocristal fundido.
- La densidad de dislocaciones de los monocristales.

III.1. CONTROL DE PUREZA

El agua utilizada para crecer los cristales se obtuvo a partir de un sistema de multifiltros Milli Q.

Las impurezas presentes en el agua utilizada para crecer los cristales se estudió con diferentes técnicas. Mediante Inductivity Coupled Plasma y Absorción Atómica se encontró que la concentración de los siguientes átomos es del orden o menor que 0.009 ppm.

Pb, Zn, Fe, Li, Cu, Cd, Si, Na, Ca, K, y Mg

Los resultados encontrados para *Na, Ca y K* son corroborados mediante un fotómetro de llamas.

Se utilizaron electrodos de ión selectivo para determinar la presencia de iones fluoruros, amonios y cloruros, las concentraciones resultaron del orden o menores que 0.02 ppm.

En la Tabla 1 se indica un resumen de los tipos de impurezas halladas y sus concentraciones para el agua usada para crecer los cristales. En todos los casos la concentración de impurezas resulta del orden o menor que 3×10^{-2} ppm. En esta tabla se indican además los valores de concentración de impurezas estimados a partir de mediciones de conductividad eléctrica, pH y voltametría cíclica.

La voltametría cíclica⁷, es una técnica electroquímica que permite detectar materia orgánica disuelta en agua de alta pureza con un límite de detección de 0.0002 ppm. Con conductividad eléctrica y el pH se detecta la presencia de iones disueltos. Para cada una de estas técnicas de medición se eligió un compuesto como patrón de referencia para estimar la concentración de impurezas. Para mediciones de conductividad eléctrica, el patrón elegido fue ClNa disuelto en agua saturada en aire. La relación entre conductividad eléctrica y concentración, C, de ClNa resultó lineal con un factor de correlación de 9.9999 a partir de una concentración de 0.02 ppm. Para el pH se utilizó como patrón el HOK disuelto en agua saturada en aire y la relación entre el Log C y el valor correspondiente de pH resultó lineal, con un factor de correlación 9.99, a partir de una concentración de 0.02 ppm. En el caso

de voltametría cíclica el compuesto patrón elegido fue el etilenglicol disuelto en agua libre de CO₂.

Comparando los resultados obtenidos con las distintas técnicas (ver Tabla 1), se concluye que la pureza del agua podría ser caracterizada sólo con mediciones de pH, conductividad eléctrica y voltametría cíclica.

Con las mismas técnicas de detección antes descritas, se estudiaron las impurezas disueltas en los monocristales y se encontraron los valores indicados en la Tabla 2. Comparando estos valores con los mostrados en la Tabla 1 se observa que los monocristales crecidos por el método de Jaccard son más puros que el agua que los originó y los obtenidos a partir del método de Czochralski mantienen la misma concentración media de impurezas.

III.2. CONTROL DE LA PERFECCIÓN DEL CRISTAL

Para estimar la concentración de dislocaciones del cristal se utilizó la técnica de Bryan y Mason⁸. Esta técnica consiste en realizar réplicas plásticas de la superficie del hielo y analizar las figuras de ataque químico que se producen en el interior de una figura de ataque térmico.

En la microfotografía de una réplica plástica de la Fig. 2 pueden observarse los "pits" de ataque químico dentro de las figuras de corrosión hexagonales. Cada uno de estos "pits" corresponde al afloramiento de una dislocación de hélice.

Al analizar los monocristales de hielo se encontró que la concentración de dislocaciones en los monocristales obtenidos por el método de Jaccard es del orden o menor de 10⁵ cm⁻² y la de los obtenidos por el método de Czochralski es de 4x10⁵ cm⁻².

La concentración de dislocaciones para ambos métodos es menor que la informada por Levi *et al.*,⁴ para monocristales de hielo puro 2x10⁶ cm⁻² y del mismo orden de las informadas por Higashi⁵ para el método de Czochralski modificado. Debe destacarse que los monocristales crecidos por Higashi con el método de Bridgman alcanzan una concentración menor de dislocaciones, del orden de 10² cm⁻², solamente en zonas alejadas del eje de crecimiento.

REFERENCIAS

1. Chalmers. "Principles of solidification". John Wiley & Sons, Inc. (1964)
2. Jaccard, C. *Helv. Phys. Act.* **32**, pp 1243-52 (1959).
3. Othomo-Ahmad-withworth. "A technique for the growth of high quality single crystals of ice".

Impurezas	Concentración [ppm]
Pb, Zn, Fe, Li, Cu, Cd, Si, Mg	≥ 0.001
Na, Ca, K	≥ 0.001
Cloruro	< 0.001
Fluoruro	0.028
Amonio	0.02
iones (conductividad eléctrica)	0.04
acidez y alcalinidad (pH=5.4)	0.02
materia orgánica (voltametría cíclica)	0.0002

Tabla 1. Caracterización de la pureza del agua utilizada para crecer los monocristales.

Método	impurezas mat. org. [ppm]	impurezas iones [ppm]
a-Jaccard	≤ 0.0002	≪ 0.04
b-Czochralsky	≤ 0.001	~ 0.04

Tabla 2. Concentración de impurezas de los monocristales.

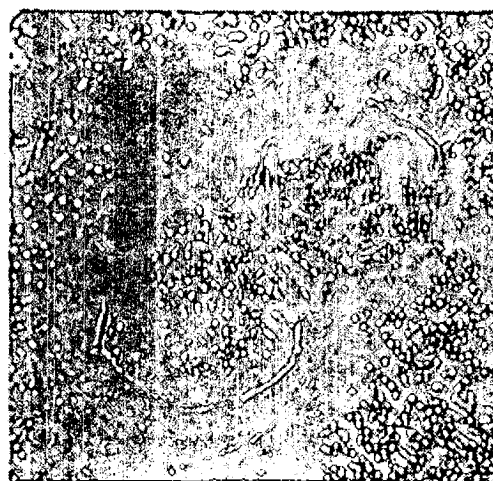


Fig. 2: Microfotografía de una réplica plástica de la superficie del hielo donde se observan los "pits" de ataque químico dentro de las figuras de corrosión hexagonal.

4. Levi-Achával-Suraski, J. *Glaciology* Vol. 5, 41 (1965).
5. Higashi, A. *J. Cryst. Growth* **102**, 107 (1974).
6. Oguro-Higashi. *Phil. Mag.* **24**, 713 (1971).
7. Gross-Wong-Humes. *J. Chem. Phys.* **67**, 1-11 (1977).
8. Arena-Pavesse-Solís. *An. Asoc. Quím. Arg.*, **77** (4), 313-321. (1989).
9. Bryan y Mason. *Phil. Mag.* **5**, 1221 (1960).