

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“DIFUSION Y SEGREGACION DE ALGUNAS IMPUREZAS
DIVALENTES EN MONOCRISTALES DE NaCl”

T E S I S

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

(F í s i c a)

p r e s e n t a

HECTOR ANGEL DOMINGUEZ ALVAREZ

México, D. F.

1970



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de mi Padre

A Imelda, Héctor y Mariana.

A mi Madre

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer sinceramente al M. en C. Eduardo Muñoz la dirección de esta tesis; al M. en C. Ariel Valladares por la revisión y sugerencias hechas a la misma; al Ing. Quím. Francisco Fernández y al Quím. Guillermo Cázares de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química por su ayuda en los análisis hechos por espectrofotometría de absorción atómica; al Dr. Liberto de Pablo y a la Quím. Ma. Teresa Alcántara por los análisis realizados por espectrografía de emisión; al Fís. Héctor Riveros por la caracterización de los cristales y de la sal de crecimiento empleadas en esta tesis; al Dr. José A. Nieto por su ayuda en la realización de este trabajo; al Dr. Alonso Fernández por las facilidades brindadas y en general a todos mis compañeros por sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradezco a la Comisión Nacional de
Energía Nuclear, la ayuda económica
brindada para la impresión de esta
Tesis.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
<u>SECCION I</u>	
ELEMENTOS BASICOS DE ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA	4
CARACTERIZACION	11
<u>SECCION II (DIFUSION)</u>	
DEFECTOS PUNTUALES EN CRISTALES IONICOS	13
ECUACIONES DE DIFUSION	20
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
<u>SECCION III (SEGREGACION)</u>	
EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION	29
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
<u>SECCION IV</u>	
CONCLUSIONES	39
REFERENCIAS	41

INTRODUCCION

Una de las técnicas analíticas más desarrolladas hasta ahora en la cuantificación de elementos metálicos, es la espectrofotometría por absorción atómica; su exactitud y sensibilidad son dos de las características más relevantes de esta vía de análisis.

En este trabajo se le utiliza para la determinación de coeficientes de difusión y distribución de impurezas divalentes en cristales de NaCl así como para la caracterización (en cuanto a impurezas de "fondo") de los cristales y de la sal para obtenerlos. Se eligieron Zn^{2+} y Cd^{2+} como las impurezas para los experimentos de difusión; al Mn^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} para las experiencias de segregación en las cuales se determina el coeficiente de distribución de cada una de estas impurezas.

Se han utilizado otros métodos en la determinación del coeficiente de difusión de Zn^{2+} y Cd^{2+} en NaCl; Rothman y colaboradores, mediante trazadores radioactivos obtuvieron el coeficiente de difusión de Zn^{2+} , mientras que el correspondiente para Cd^{2+} fue determinado por Ikeda mediante un método basado en la observación de diferencias en coloración coloidal entre regiones puras e impuras del cristal de NaCl.

Por lo que respecta a la segregación de impurezas en halogenuros alcalinos, se pueden citar entre los métodos analíticos usados para su estudio: el método químico, el método óptico y el de resonancia paramagnética electrónica.

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos para difusión y segregación utilizando espectrofotometría por absorción atómica con los determinados por otras vías analíticas.

Por considerarse de interés (por posible efecto sobre los parámetros medidos) se caracterizaron por el mismo método de análisis, los cristales utilizados en los experimentos de difusión, así como la sal empleada en el crecimiento de los cristales utilizados en los experimentos de segregación.

En la primera parte de este trabajo se presentan los fundamentos básicos de la espectrofotometría por absorción atómica y la caracterización de los cristales de NaCl utilizados en los experimentos de difusión y de la sal de crecimiento empleada en las experiencias de segregación; en la segunda parte se discuten los defectos puntuales en cristales iónicos, las ecuaciones de difusión y el procedimiento experimental utilizado para la determinación de los coeficientes de difusión de las impurezas antes mencionadas; la tercera parte trata sobre el coeficiente de distribución y su determinación experimental para cada una de las impurezas estudiadas. Finalmente, se presenta una parte correspondiente a conclusiones donde, de los resultados obtenidos, que se discuten al final de las secciones de difusión y segregación, se obtienen conclusiones y se hacen sugerencias acerca

de la aplicabilidad del método analítico utilizado en este trabajo, en comparación con otros métodos existentes.

ELEMENTOS BASICOS DE ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA

Sin duda alguna la espectrofotometría por absorción atómica es una de las técnicas de análisis más desarrollada en los últimos años debido a una serie de ventajas que presenta, entre ellas: su facilidad de manejo, su exactitud y su notable sensibilidad.

Por medio de esta técnica se puede cuantificar la concentración de elementos metálicos en cualquier material que pueda ser disuelto. En el análisis por absorción atómica, la muestra ya disuelta se calienta a una temperatura muy alta, comunmente con el auxilio de una flama, ésta rompe las ligas químicas entre las moléculas, logrando que los átomos "floten" libres en el área de muestreo, y puedan absorber radiación visible o ultravioleta. El ancho de banda en el cual cada elemento puede absorber es muy angosto, y es diferente para cada elemento.

Para tener una idea más intuitiva del proceso que tiene lugar en la absorción atómica consideremos la figura 1. En el inciso (a) aparece el espectro de emisión de una lámpara de cátodo hueco; en el inciso (b) se ve que la muestra absorbe una cantidad x , que corresponde a la concentración del elemento que interesa, de tal forma que la línea característica del ele-

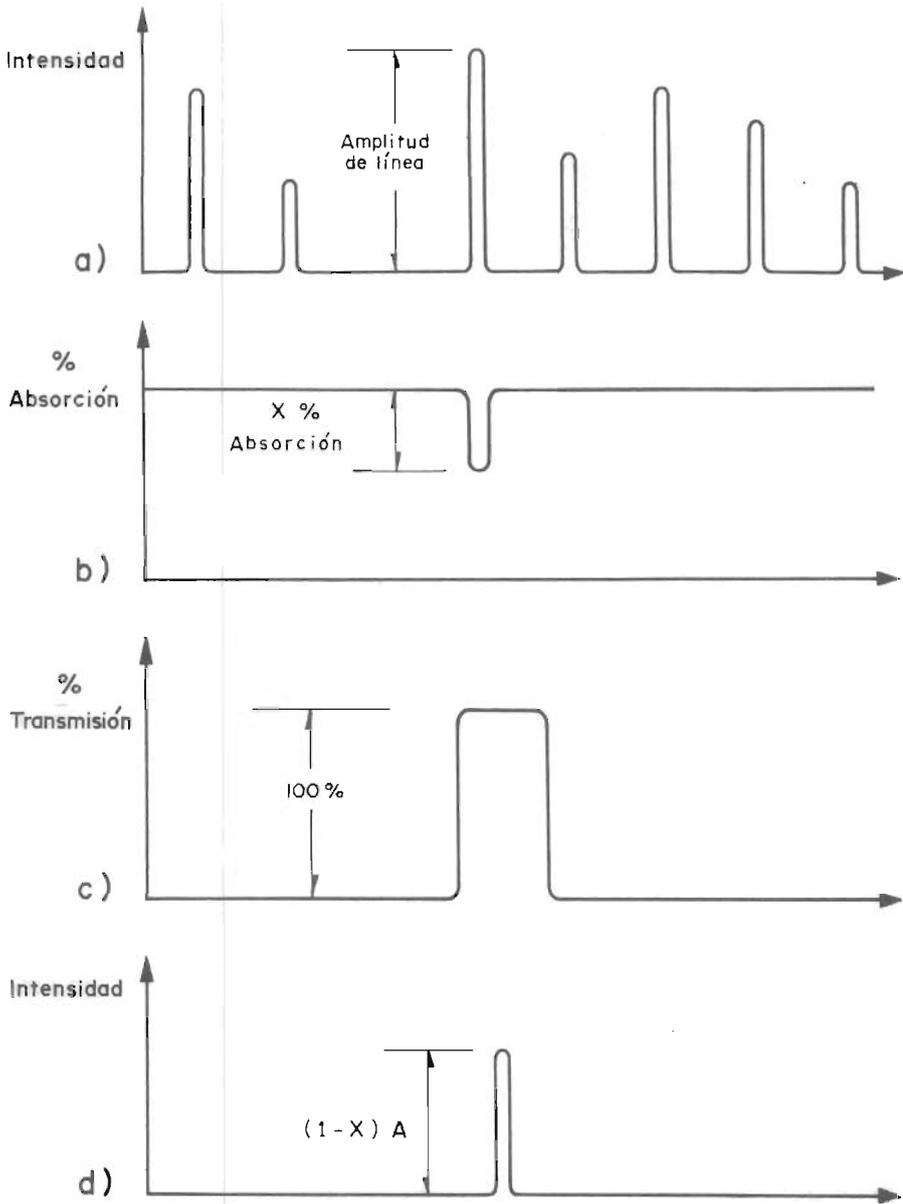


FIGURA 1

mento se reduce después de haber atravesado la flama, mientras que las otras líneas no se afectan. Con el objeto de eliminar la radiación que no se desee, se pasa el haz a través de un monocromador para que sólo pase la línea de interés y no las otras como se muestra en el inciso (c); finalmente, en el inciso (d) se muestra la línea característica disminuída cuya intensidad será medida con un fotodetector.

Las tres principales componentes de un equipo de **absorción atómica** son las siguientes: flama o dispositivo para producir **vapor atómico**, la lámpara espectral o fuente de radiación que emite el espectro del elemento y el equipo para aislar y detectar la línea característica elegida.

Para la producción de vapor atómico se han de utilizar mecheros y atomizadores que cumplan los siguientes requisitos:

- a) Estabilidad. Para una concentración dada, la absorción debe permanecer constante.
- b) Sensibilidad. Debe proporcionar una absorción considerable para una concentración dada.
- c) Silencioso. El mechero debe permanecer inmóvil y carecer de excesivo ruido para evitar variaciones de registro.
- d) Libre de memoria. El contenido de una muestra no debe afectar el resultado de la siguiente.

- e) Libre de fondo. Debe existir muy poca o ninguna absorción procedente de la propia flama o de las soluciones en blanco que estén exentas del elemento a analizar.
- f) Versatilidad. Con un mismo mechero deben poder manejarse gran número de elementos y tipos de muestra, y
- g) Rapidez de respuesta. Deberá obtenerse la absorción lo más rápido posible después de haber introducido la muestra.

Existen otras condiciones secundarias como son: facilidad de limpieza, de ajuste y resistencia a la corrosión.

Por lo que respecta a la lámpara espectral, ésta deberá emitir una radiación característica del elemento a analizar, estable y suficientemente intensa que haga posible la medida con gran precisión, así como una anchura de línea pequeña. En principio, se pueden eliminar varias de las fuentes de radiación comunes que nos satisfacen estos requisitos, como el arco, la chispa y la flama, normales en espectrografía.

Las fuentes más útiles, que se apegan a las condiciones mencionadas anteriormente, son las lámparas de cátodo hueco, que consisten en un cilindro hueco hecho del material del elemento a determinar, lleno de un gas noble a baja presión, que se excita a un potencial superior a los 400 volts con una intensidad de 5 a 100 miliamperes. El espectro de la descarga es característico del material del cátodo y del gas portador. Al paso de

la corriente los átomos del metal se evaporan del cátodo pasando al área de cilindro hueco, y al sufrir colisiones con los iones del gas noble (normalmente argón o neón) se excitan y emiten sus radiaciones características.

En la tercera componente principal de un equipo de absorción atómica, se deberá aislar y medir, la línea característica elegida del espectro del elemento que se está analizando. Para seleccionar las longitudes de onda requeridas es necesario disponer de un buen monocromador. La condición que se le exige es que sea capaz de separar la línea característica elegida de todas las demás que emite la fuente. Cuanto mayor sea la dispersión del monocromador, mayor será la anchura de rendija utilizada, pasando mas luz al monocromador, lo que se traduce en una mejoría de la precisión y del límite de detección.

Por último, se deberá medir la intensidad de la radiación absorbida; para este objeto lo más conveniente es utilizar tubos fotomultiplicadores; la gran sensibilidad de estos tubos permite trabajar con intensidades de corrientes bajas en los cátodos huecos, factor que mejora la sensibilidad de esta vía de análisis.

Para el análisis experimental, se deberán preparar soluciones patrón que contengan una concentración conocida del metal a determinar, en el mismo solvente utilizado para las muestras. Las soluciones patrón deberán comprender el intervalo donde se espera encontrar la concentración de las muestras. Ya introducidas las muestras al espectrofotómetro, las lecturas en porcentaje de absorción deberán promediarse y convertirse a - -

absorbancia usando las tablas correspondientes ⁽¹⁾. Con estos valores, se procederá a obtener la curva de absorbancia contra concentración (ppm), - de carácter lineal generalmente, por lo que bastará utilizar solo 3 muestras patrón para la obtención de dicha curva de trabajo; de no obtener tal linealidad, deberán utilizarse un número suficiente de muestras patrón.

De esta curva de trabajo, conociendo la absorbancia de las muestras, se podrán conocer las concentraciones de las mismas. En la figura 2 se muestra una curva típica de trabajo, de variación de la absorbancia con la concentración.

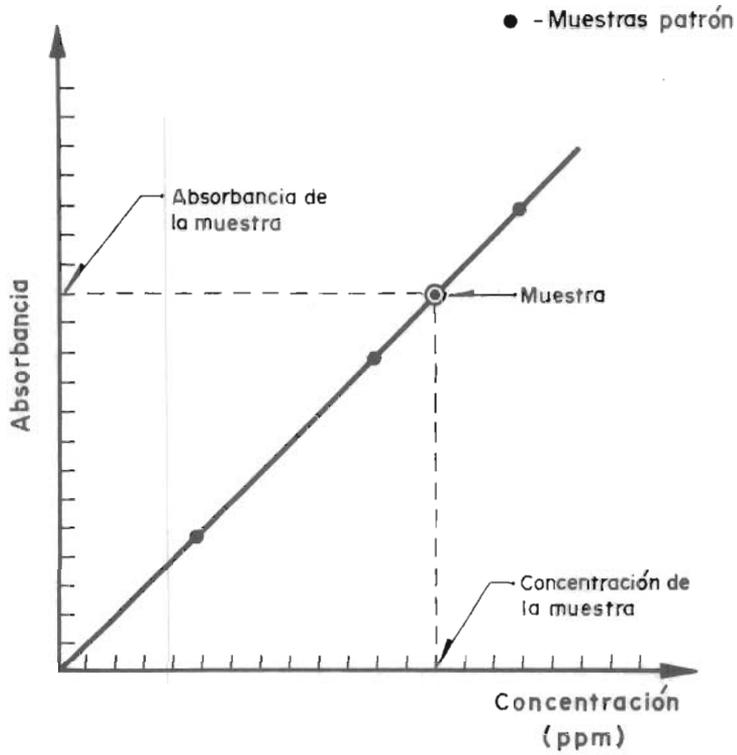


FIGURA 2

CARACTERIZACION

Los monocristales de NaCl utilizados en las experiencias de difusión se crecieron por el método de Kyropoulos⁽²⁾ en atmósfera libre con algunas modificaciones⁽³⁾, utilizando 250 grs. (aproximadamente) de NaCl de tipo químicamente puro (J. T. Baker Chemical Co.) para cada cristal.

La cristalización se lleva a cabo fundiendo en un crisol de platino el NaCl, a una temperatura ligeramente superior (20° a 30° C) de la correspondiente a su punto de fusión; ya fundida la sal se le pone en contacto con un cristal semilla, que está refrigerado por agua a través de un intercambiador de calor, logrando de esta manera establecer un gradiente de temperatura entre el fundente y la semilla necesario para la cristalización; una vez alcanzado el equilibrio térmico entre el fundente y semilla, se sobre-enfría aquél iniciándose la cristalización alrededor de la semilla la cual se gira con una velocidad de tal forma, que se mantenga uniforme el diámetro del cristal creciente.

Ya obtenido el cristal se apaga el horno y se deja que el cristal se enfríe dentro del crisol (en 20 horas aproximadamente).

Por considerarse de interés se caracterizó este cristal del cual se obtendrán las muestras utilizadas para difusión, para ello, se tomó una parte de él que se analizó por espectrografía de emisión, con el fin de identificar a los elementos presentes en dicha muestra. Los elementos detectados fueron Ca, Ba, Fe y Mg pudiendo considerarse como impurezas de fondo en el cristal estudiado. Posteriormente se cuantificaron por espectrofotometría por absorción atómica obteniendo las siguientes concentraciones ⁽⁴⁾ : 0.00041, 0.00022, 0.00129 y 0.00030 % en peso para Fe, Mg, Ca y Ba respectivamente. La sal empleada para el crecimiento de los cristales utilizados en el estudio de segregación fue también analizada encontrándose las siguientes concentraciones: 0.00040, 0.00178, 0.00213 y 0.00032 % en peso para Fe, Mg, Ca y Ba respectivamente.

DEFECTOS PUNTUALES EN CRISTALES IONICOS

Cualquier desviación de la periodicidad de una malla o estructura de un cristal perfecto es un defecto. Un defecto puntual es el que se localiza en un "punto" o átomo de la red cristalina.

Los más simples ejemplos de defectos puntuales en cristales iónicos son las vacancias o defectos Schottky y los intersticiales o defectos Frenkel⁽⁵⁾; los primeros se producen al transferir un ión de un lugar en la malla en el interior de un cristal a otro lugar en la malla en la superficie de éste perdiéndose así la neutralidad eléctrica local y favoreciendo energéticamente a la creación de una vacancia de signo contrario, de tal manera que la formación de tales pares de vacancias mantiene al cristal neutro electrostáticamente.

El intersticial o defecto Frenkel es producido al pasar un ión de un lugar en la malla a una posición intersticial, una posición que normalmente no está ocupada por átomo alguno de la red; este defecto perturba también la neutralidad local del cristal, ya que el ión intersticial, representa un exceso de carga positiva o negativa según el signo de éste; este exceso podrá ser neutralizado por una vacancia del mismo signo, por lo que el defecto resultante es un ión intersticial con una vacancia del mismo signo. (Ver

Fig. 3). Sin duda alguna, uno de los factores más importantes que determinan si un cierto mecanismo de defecto puntual, controla o no el proceso de difusión en un cristal, es la concentración de ese defecto en aquel medio. Esta concentración puede ser calculada utilizando la condición de equilibrio de un cristal que es el estado de la mínima energía libre $G = E - TS$. Considérese que de N_R sitios posibles en una malla de un cristal iónico hay n_v^+ vacancias positivas y n_v^- vacancias negativas con $n_v^+, n_v^- \ll N_R$, si E_S es la energía necesaria para crear un par de vacancias (una positiva y otra negativa) entonces $E = NE_S$ es el aumento de energía del cristal asociado a la producción de N pares de vacancias; por lo que respecta al aumento en la entropía del cristal, este aumento será la suma de dos términos $S = k \ln W + S_{\text{Térmica}}$; el primer término es la contribución configuracional donde W es el número de diferentes formas en que se puede distribuir n_v^+ vacancias positivas y n_v^- vacancias negativas en los N_R lugares posibles y es igual a $\left(\frac{N_R!}{(N_R - n_v)^! n_v!} \right)^2$ considerando que $n_v^+ = n_v^- = n_v$. El segundo término es la contribución térmica y proviene de la alteración de frecuencias de vibración de los átomos vecinos a una vacancia, llamando S_{TS} a la entropía térmica por par de vacancias, se tendrá que para N pares de vacancias esta segunda contribución será NS_{TS} , por lo que la entropía total será:

$$S = k \ln \left(\frac{N_R!}{(N_R - n_v)! n_v!} \right)^2 + NS_{TS}$$

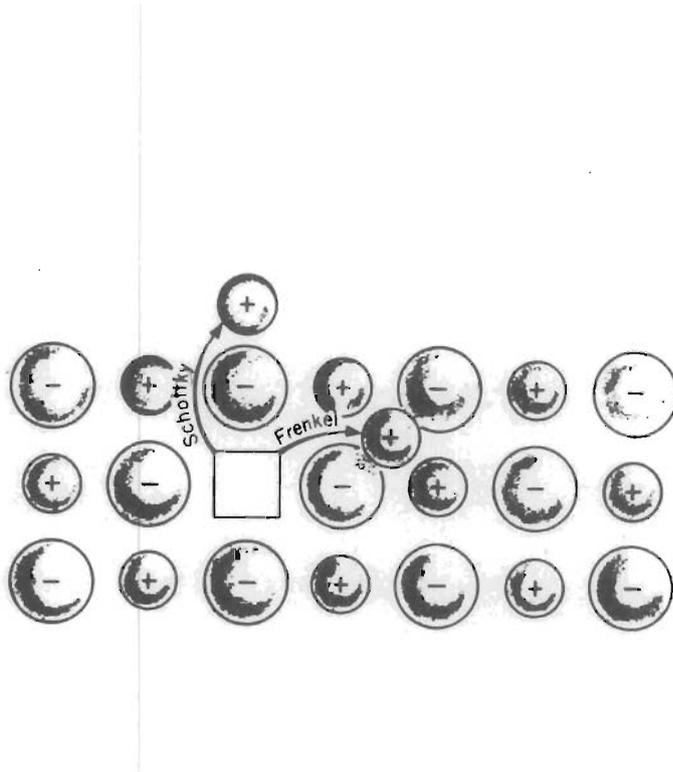


FIGURA 3

Sustituyendo las expresiones para la energía y la entropía totales, en la correspondiente para la energía libre, utilizando la aproximación de Stirling, y minimizando esta expresión con respecto a n_v se obtiene

$$N_v = \exp\left(-\frac{G_s}{2kT}\right)$$
 donde $N_v = \frac{n_v}{N_R}$ y G_s es la energía libre por defecto tipo Schottky, obteniendo así la expresión que relaciona la concentración de vacancias de cualquier signo, con la temperatura del cristal.

Para los defectos tipo Frenkel siguiendo un razonamiento análogo ⁽⁵⁻⁷⁾ se obtiene que el número de defectos Frenkel está dado por

$$(N_v^+)(N_i^+) = \exp\left(-\frac{G_F}{kT}\right)$$

y considerando $N_v^+ = N_i^+$ queda:

$$N_v^+ = N_i^+ = \exp\left(-\frac{G_F}{2kT}\right)$$

donde G_f es la energía libre por defecto tipo Frenkel.

De estudios sobre conductividad iónica y medidas de densidad se obtiene que los defectos tipo Schottky predominan en los halogenuros alcalinos, mientras que en los halogenuros de plata predominan los defectos tipo Frenkel ⁽⁵⁻⁷⁾.

La inclusión de impurezas en un cristal puede modificar la concentración de defectos puntuales ⁽⁵⁻⁸⁾; si un cristal de NaCl es crecido con una pequeña cantidad controlada de otra sal que tenga diferente valencia a la de los iones de NaCl, como por ejemplo $CdCl_2$, la concentración de vacancias aumenta, ya que cada ión Cd^{2+} tendrá que reemplazar a dos iones de Na^+ para mantener la neutralidad eléctrica del cristal, teniendo de esta forma

una vacancia extra por cada ión de Cd^{2+} que se tenga dentro de la red cristalina; este aumento puede ser conocido de la cantidad de impurezas agregadas, por lo que la concentración de vacancias es la suma de dos términos: uno que procede del desorden térmico y el otro de la impureza contenida, o sea que volviendo al caso del Cd^{2+} como impureza, se tendrá que la relación entre vacancias será:

$$N_v^+ = N_v^- + X$$

donde X es la fracción atómica de impurezas divalentes agregadas a la sal; obteniendo de esta forma, un aumento en la concentración de vacancias tanto positivas como negativas; sin embargo su dependencia con la temperatura será de la misma forma que la obtenida en el caso de un cristal "puro", utilizando desde luego, la expresión correspondiente para vacancias según este caso, quedando:

$$N_v^+(N_v^+ - X) = \exp\left(-\frac{G_s}{kT}\right) \quad \text{--- I}$$

Resolviendo esta ecuación, para N_v^+ se tendrá:

$$N_v^+ = \frac{X}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \exp\left(-\frac{G_s}{kT}\right)}{X^2}} \right]$$

Cuando X^2 es mucho más grande que $4 \exp\left(-\frac{G_s}{kT}\right)$ la cantidad dentro del radical tendrá un valor cercano al de la unidad y por lo tanto $N_v^+ = X$ mientras que si X^2 es mucho más pequeño que $4 \exp\left(-\frac{G_s}{kT}\right)$ se tendrá $N_v^+ = \exp\left(-\frac{G_s}{2kT}\right)$. Dado que el fenómeno de difusión depende fuertemente de la concentración de vacancias en un cristal dado, las propiedades

de difusión podrán ser afectadas por la concentración de impurezas, dependiendo de la temperatura del cristal, de tal forma que existe un rango de temperaturas suficientemente altas, tal que las propiedades de difusión del cristal son justamente las que obtendríamos si éste fuese "puro", llamando a este rango de temperaturas región intrínseca (debido a que las propiedades de difusión medidas en este rango son propiedades intrínsecas del cristal) este caso corresponde a $N_v^+ = \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$ según el tratamiento hecho para la ecuación I, anteriormente.

Por otro lado, dado que la concentración de vacancias inducidas térmicamente decrece rápidamente al disminuir la temperatura, existirá un rango de temperaturas suficientemente bajas, tal que predomine la concentración de vacancias inducidas por las impurezas presentes en el cristal. Esta concentración de vacancias es constante y no depende de la temperatura, correspondiendo al caso $N_v^+ = X$ en la ecuación I. A este rango de temperaturas se le conoce como región extrínseca, debido a que las propiedades obtenidas en esta región dependen de la presencia de las impurezas en el medio cristalino.

En la figura 4 se muestra una gráfica típica de $\log D$ vs. $1/T$ donde D es el coeficiente de difusión y T la temperatura. Se aprecian las regiones intrínseca y extrínseca y el corrimiento del "codo" que separa a estas regiones a medida que aumenta el contenido de impurezas en el cristal.

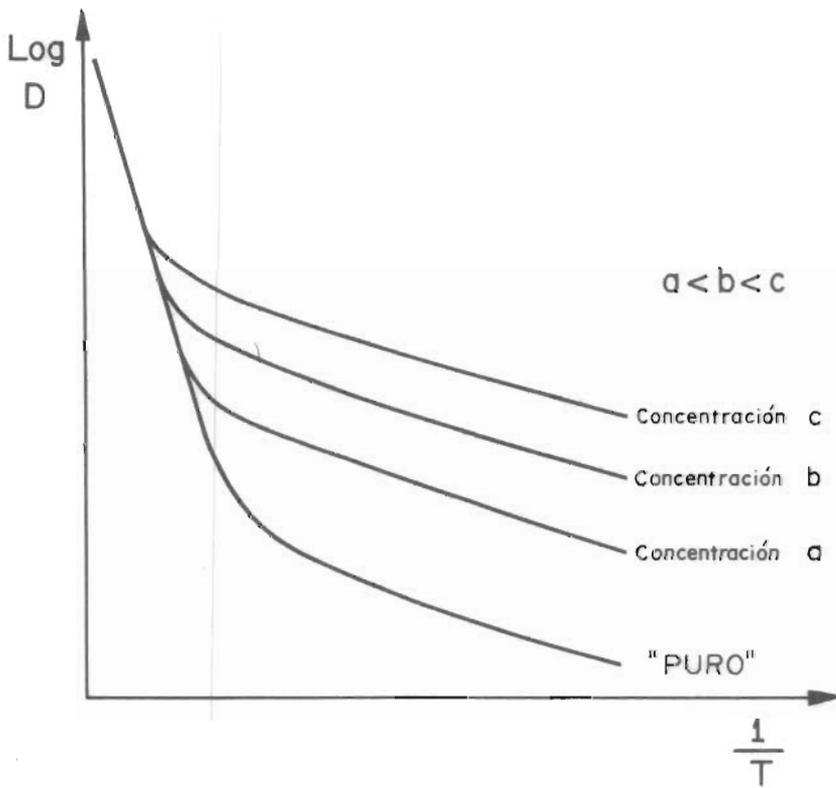


FIGURA 4

ECUACIONES DE DIFUSION

Si existe un gradiente de concentración de impurezas en un cristal existirá un flujo de éstas a través del sólido; el flujo neto J_N de impurezas está relacionado con el gradiente de concentración de dichas impurezas, por medio de la relación empírica llamada la 1a. ley de Fick^(6, 8):

$$J_N = -D \nabla C$$

Donde a D se le llama el coeficiente de difusión.

Cuando se desea obtener información acerca de la variación de la concentración de impurezas con el tiempo, se utiliza la 2a ley de Fick^(6, 8) dada por:

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C$$

Esta expresión tiene gran importancia, ya que si se tienen las condiciones iniciales y a la frontera adecuadas, que dependen específicamente del caso de difusión tratado, la ecuación diferencial puede ser resuelta, obteniendo así una expresión para la concentración en función de la distancia medida a partir del origen de referencia para difusión (X) y el tiempo (t). En el caso que nos interesa se considera una difusión unidimensional, por lo que la expresión para la 2a. ley de Fick es:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dX^2}$$

la solución a esta ecuación diferencial de acuerdo con el caso tratado es la llamada solución de películas delgadas o solución para una fuente plana⁽⁹⁾, aplicable en los casos en que a cada muestra cristalina se le aplica en una de sus caras una película delgada de impurezas, para calentarlas posteriormente durante un cierto tiempo t a una temperatura T en particular; esta solución está dada por:

$$C = \frac{M}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Donde M es la cantidad total de impurezas depositadas sobre el cristal, t el tiempo de calentamiento y D el coeficiente de difusión.

Para comprobar que esta expresión es la solución correcta, bastará verificar que satisface las condiciones iniciales y a la frontera del sistema en estudio:

a) para $x > 0$ $C \rightarrow 0$ si $t \rightarrow 0$

b) para $x = 0$ $C \rightarrow \infty$ si $t \rightarrow 0$

c) la cantidad de impurezas a difundir está fija, dado que

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = M$$

De la solución propuesta al graficar $\log C$ vs. x^2 se deberá obtener una línea recta de cuya pendiente se podrá conocer el coeficiente de difusión D correspondiente a una temperatura T .

El coeficiente de difusión se puede relacionar con la temperatura t mediante la ecuación de Arrhenius (6-8):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

donde D_0 recibe el nombre de factor preexponencial de difusión y E el de energía de activación de difusión.

Experimentalmente E y D_0 se pueden obtener si graficamos $\log D$ contra $\frac{1}{T}$, ya que de la pendiente de la recta obtenida se puede conocer E mientras que de la intersección de dicha recta con el eje de $\log D$, se tendrá D_0 .

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las **m**uestras para las mediciones de coeficientes de difusión fueron obtenidas cortando por clivaje un cristal de NaCl obtenido por el método descrito en la sección I, teniendo de esta forma muestras con dimensiones de $15 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$ a las cuales se les depositará en una de sus caras una película delgada de impurezas, **para** calentarlas posteriormente durante un tiempo t en un horno a temperatura constante.

Las impurezas divalentes a difundir se eligieron mediante el siguiente criterio: se podrán difundir aquellas impurezas divalentes que en su forma de cloruro tengan un punto de fusión menor al correspondiente del cristal base y tal que, entre los puntos de fusión correspondientes, se tenga un intervalo suficientemente amplio ($\geq 150^\circ\text{C}$) para poder efectuar varias difusiones dentro de este intervalo, obteniendo de esta forma los valores del coeficiente de difusión (D) correspondiente a diferentes temperaturas; valores necesarios para poder tener la gráfica $\log D$ vs. $1/T$, de donde, como se vió en la sección anterior, se podrá conocer el coeficiente preexponencial de difusión (D_0) y la energía de activación para el proceso de difusión (E).

Otra condición impuesta a la impureza a difundir es que su radio iónico deberá ser del orden o más chico del correspondiente para el $\text{Na}(0.98 \text{ \AA})$, debido a que cuando se utilizan impurezas con radios iónicos mayores, la energía de activación involucrada para que dicha impureza se desplace dentro del cristal, aumenta por lo que su difusión se hace más difícil. Del grupo de impurezas divalentes que satisfacen las condiciones mencionadas anteriormente, se eligieron Zn^{2+} y Cd^{2+} .

Posteriormente se preparó una solución disolviendo cada una de estas impurezas en alcohol etílico, misma que se aplicó a una de las caras de cada muestra, para calentarlas a una temperatura T durante un tiempo t , procurando que la penetración de la impureza fuera aproximadamente del mismo orden en cada una de las experiencias realizadas y suficiente para tener información sobre la concentración de ésta a diferentes profundidades.

Las muestras se introducen al horno dispuestas una contra otra (en forma de "sandwich") con el fin de reducir al máximo la evaporación de las impurezas depositadas; se hace vacío al horno y se introduce gas argón, con el fin de evitar cualquier reacción entre la impureza y la atmósfera que la rodea.

Se realizaron difusiones a diferentes temperaturas, controlando el tiempo, de tal forma que la penetración de impurezas fuese aproximadamente la misma en todos los casos, esta penetración fue del orden de 1.5 mm.

Una vez difundida la impureza a diferentes temperaturas, se procedió a la preparación de las muestras para su análisis con el fin de obtener

la concentración de impurezas a diferentes profundidades. Con el auxilio de un microtomo se obtuvieron muestras cada 100 μ a partir de la superficie, mismas que fueron analizadas por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer modelo 303. De los resultados de dichos análisis se obtuvo la gráfica del logaritmo de la concentración en función del cuadrado de la profundidad, teniendo de esta forma una recta, de cuya pendiente y conociendo el tiempo de calentamiento t , se puede obtener el coeficiente de difusión para esta temperatura en particular.

Se logró difundir Zn^{2+} en NaCl a cuatro temperaturas diferentes en el rango de temperatura de $540^{\circ}C$ a $720^{\circ}C$, mientras que el Cd^{2+} se difundió a cuatro temperaturas diferentes en el rango comprendido entre $530^{\circ}C$ y $655^{\circ}C$.

Mediante la ecuación de Arrhenius $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, localizando los valores del coeficiente de difusión (D) y la temperatura correspondiente (T) en un sistema coordenado $\log_{10} D$ vs. $1/T$, y ajustando estos valores a una recta por el método de mínimos cuadrados se podrá obtener, de la pendiente de esta recta, el valor de la energía de activación para difusión (E). Mientras que de la intersección de dicha recta con el eje $\log_{10} D$ se obtendrá el valor del coeficiente preexponencial de difusión D_0 , en la figura 5 se muestra la gráfica $\log_{10} D$ en función de $1/T$ para el caso de Zn^{2+} y Cd^{2+} en NaCl.

Los valores encontrados para los parámetros D_0 y E fueron:

D_0 4.0×10^{-2} cm^2/seg y E 1.06 ev para el zinc, y D_0 3.9×10^{-3} cm^2/seg y E 0.26 para el cadmio. El error estimado en la determinación

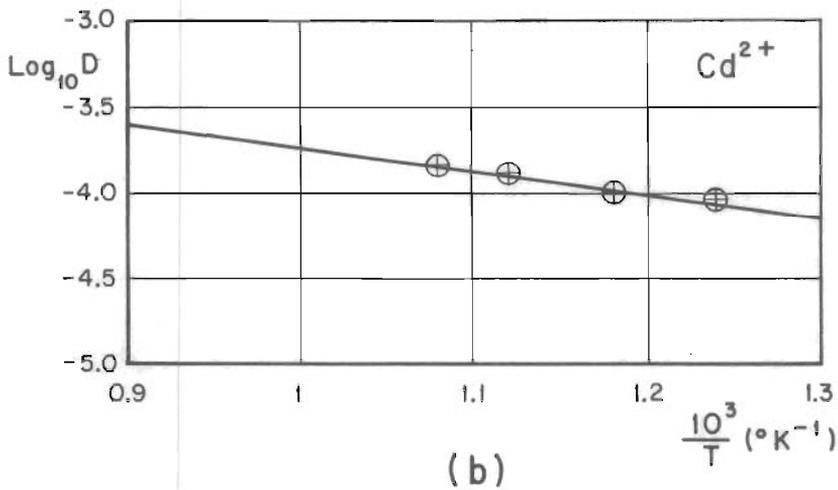
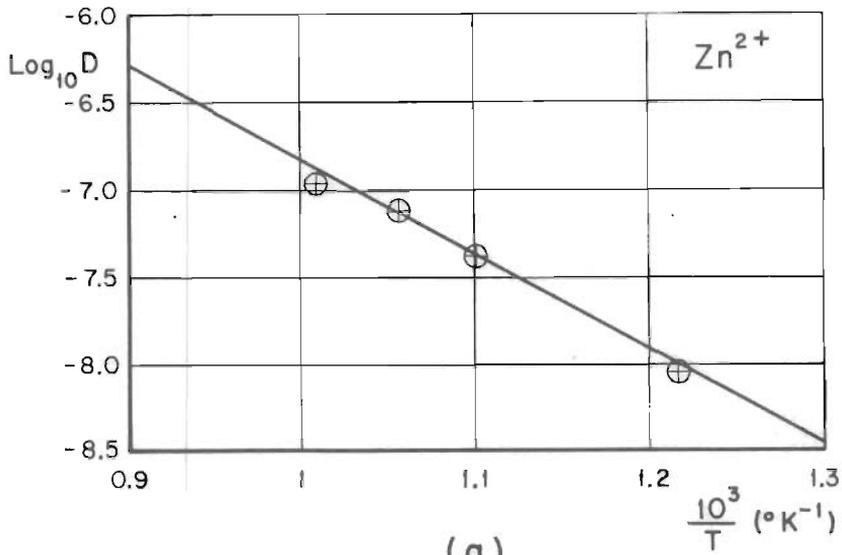


FIGURA 5

de las energías de activación es de 10 %.

El coeficiente de difusión del zinc fue medido por S.J. Rothman, et al. ⁽¹⁰⁾ dentro del rango de temperatura utilizado en este trabajo, mientras que el correspondiente para el cadmio fue obtenido por T. Ikeda ⁽¹¹⁾ en un rango de temperaturas diferente al que se utilizó en esta tesis, sin embargo, de la gráfica del coeficiente de difusión (D) en función de la temperatura presentada en ese artículo es posible calcular los parámetros D_0 y E para el rango de temperaturas utilizado en este trabajo.

En la tabla 1 se muestran los valores de la energía de activación para difusión para el zinc y el cadmio en cristales de NaCl, obtenidos por otros autores, y en este trabajo.

Tabla 1

Impureza	Intervalo de Temperatura	Otros Autores	Este Trabajo.
Zn ²⁺	540°C - 720°C	E = 1.02 ev ⁽¹⁰⁾	E = 1.06 ev
Cd ²⁺	530°C - 655°C	E* = 0.21 ev ⁽¹¹⁾	E = 0.26 ev

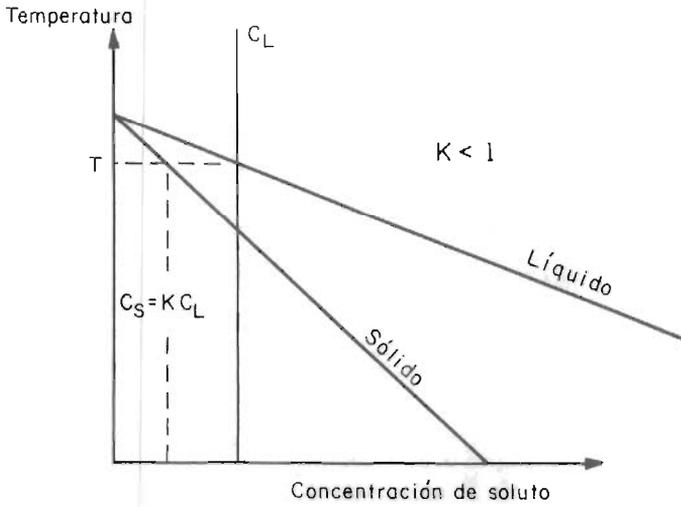
* Energía de activación calculada de la gráfica del coeficiente de difusión (D) en función de la temperatura presentada en ese trabajo.

Acerca de las impurezas de fondo que contienen los cristales de NaCl cuyas cantidades se reportan en la parte correspondiente a caracterización de la sección 1, aunque dichas cantidades son pequeñas es necesario conocer si son divalentes o no para poder afirmar algo sobre la posible contribución de éstas en la concentración de vacancias, es decir es necesario conocer su valencia para poder determinar en que región (intrínseca o extrínseca) se trabajó durante la determinación de los parámetros de difusión hecha en este trabajo.

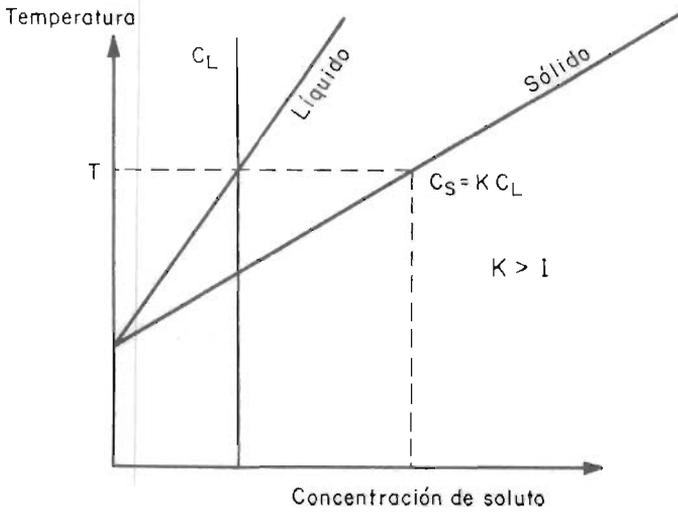
EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION

Considérese una solución que contenga una concentración C_L de soluto, tal que éste baje el punto de fusión del solvente; en la figura 6a se muestra una porción del diagrama constitucional de tal sistema, observándose que tal solución es enteramente líquida a temperaturas arriba de la recta superior (recta "líquido"); si la solución es enfriada lentamente a una temperatura T , justamente abajo de la recta "líquido", se empezará a solidificar de tal forma que el primer sólido en aparecer será un cristal conteniendo una concentración C_S de soluto, donde C_S está dada por la intersección de esa temperatura T con la recta inferior o recta "sólido".

El coeficiente de distribución k se define como la razón entre las concentraciones en el sólido (C_S) y en el líquido (C_L). En el diagrama mencionado anteriormente, k es menor que la unidad debida a la pendiente negativa de las rectas "líquido" y "sólido", mientras que para el caso en el que el soluto eleva el punto de fusión del solvente, cuyo diagrama constitucional se presenta en la figura 6b, el coeficiente de distribución será mayor que la unidad.



(a)



(b)

FIGURA 6

En el proceso de crecimiento de un cristal, se lleva a cabo la solidificación de una mezcla como la descrita anteriormente, la distribución de soluto o impurezas en el sólido y líquido durante este proceso, dependerá de las condiciones de crecimiento, entre las más importantes podemos citar: la velocidad de crecimiento y la distribución de las impurezas en el fundente.

En caso extremo, esta distribución podrá corresponder a la de un crecimiento "en equilibrio", en el cual los gradientes de concentración y temperatura en el sistema son despreciables, esto implica que la velocidad de crecimiento sea extremadamente lenta, tal que permita que exista difusión de impurezas en el sólido y en el líquido para eliminar cualquier gradiente de concentración, teniéndose como resultado neto que en este proceso no exista segregación alguna. Este estado de equilibrio es muy difícil de obtener en la práctica ya que las velocidades de difusión en el sólido son generalmente muy bajas. Por otro lado, el grado óptimo de segregación se obtendrá cuando se cumplan dos condiciones: a) Una concentración uniforme de impurezas en el fundente y, b) Ninguna difusión en el sólido. Estas condiciones podrán ser obtenidas si se elige una velocidad de crecimiento que sea grande comparada con la velocidad de difusión del soluto en el sólido, y pequeña comparada con la velocidad de difusión de la impureza en el líquido.

La distribución de impurezas en el cristal así obtenido, puede ser descrita analíticamente por la expresión de Pfann⁽¹²⁾:

$$\frac{C_s}{C_o} = k(1 - f(x))^{k-1}$$

En donde C_s es la concentración de impurezas en el sólido a una altura x ; C_o la concentración inicial en el fundente ; $f(x)$ la relación del volumen del cristal a una altura x al volumen inicial del fundente y k , el coeficiente de distribución.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El horno de crecimiento descrito en la sección 1 fue utilizado para crecer los cristales de cloruro de sodio con diferentes impurezas divalentes, empleando 200 gs. de NaCl de tipo químicamente puro (J. T. Baker Chemical Co.) y agregando $MnCl_2$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$ y $ZnCl_2$ en concentraciones 1.04, 1.18, 2.25, 1.45 y 2.34 % en peso respectivamente.

Habiéndose obtenido el diámetro deseado del cristal (aproximadamente 3 cm.), se regulan las condiciones de crecimiento a fin de mantener el diámetro constante a lo largo del proceso de cristalización, condición considerada representativa de un estado estacionario (manteniendo la velocidad de crecimiento constante durante todo el proceso). Una vez crecidos los cristales, se enfrían lentamente hasta la temperatura ambiente (proceso que se realiza en 20 horas aproximadamente), su forma final es aproximadamente cilíndrica. De aquí se toman muestras por clivaje en dirección perpendicular al eje de cristalización. Estas son de 3 mm. de grueso aproximadamente. Para el análisis se supone que la concentración de impurezas, representa la concentración a la altura promedio de la muestra en el cristal. El análisis cuantitativo fue realizado por medio de espectrofotometría de absorción ató-

mica.

Las condiciones de crecimiento en el horno descrito anteriormente, son tales que se puede suponer:

- a) La velocidad de crecimiento permanece constante durante todo el proceso, y
- b) Las impurezas se distribuyen uniformemente en el fundente.

De las suposiciones a y b anteriores se establece que la distribución de impurezas en el cristal obedece a la relación de Pfann, mencionada anteriormente. Usando esta ecuación se obtuvo una gráfica de la relación de concentraciones (C_s/C_0) en función del coeficiente de distribución (k) para una serie de valores de la fracción solidificada ($f(x)$); esta gráfica se muestra en la figura 7; de ella se obtienen los valores del coeficiente de distribución correspondiente a una relación de concentraciones, y a una fracción solidificada en particular.

El valor de k para cada cristal es tomado como el valor promedio de los correspondientes para cada muestra analizada.

En la figura 8 se muestra la gráfica de relación de concentraciones en función de la fracción solidificada para cada cristal crecido; los puntos representan los datos experimentales, mientras que las curvas sólidas y punteadas el valor promedio del coeficiente de distribución para cada cristal. Para el caso del cristal del cloruro de sodio con impurezas de zinc no fue posible determinar el coeficiente de distribución, ya que durante el proceso de crecimiento se trabajó a una temperatura superior a la correspondiente para

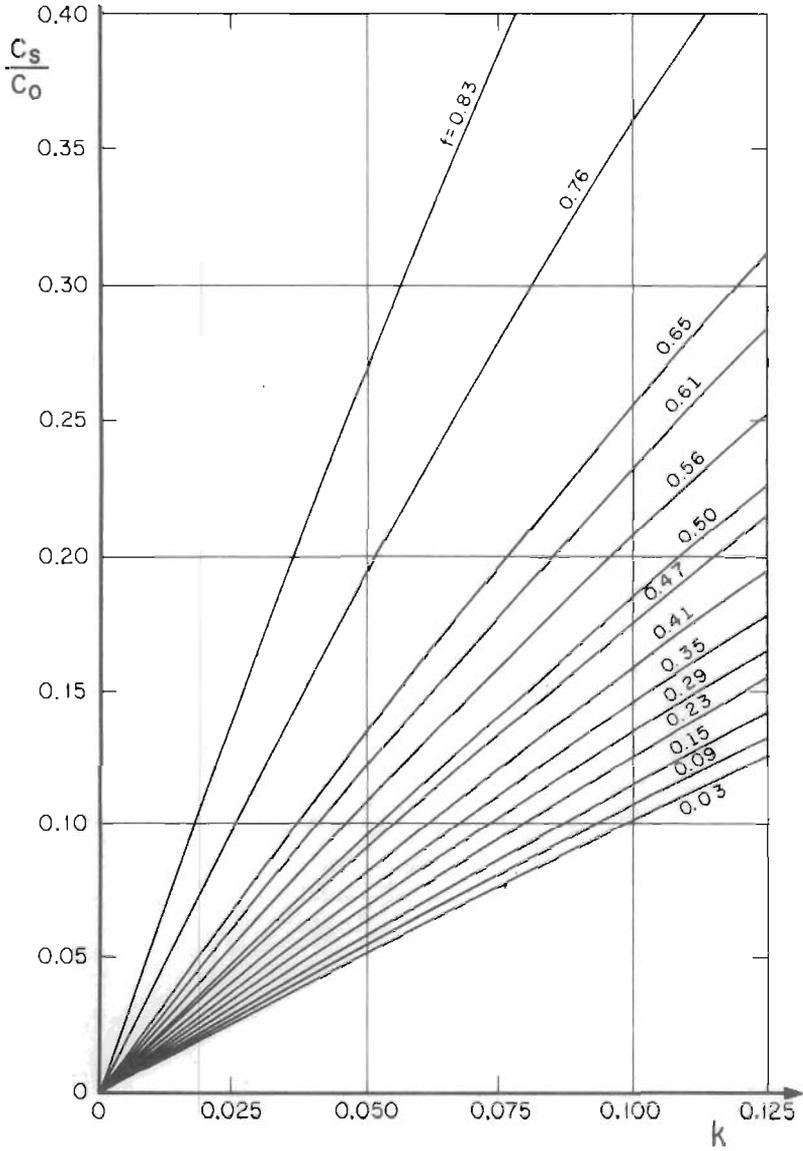


FIGURA 7

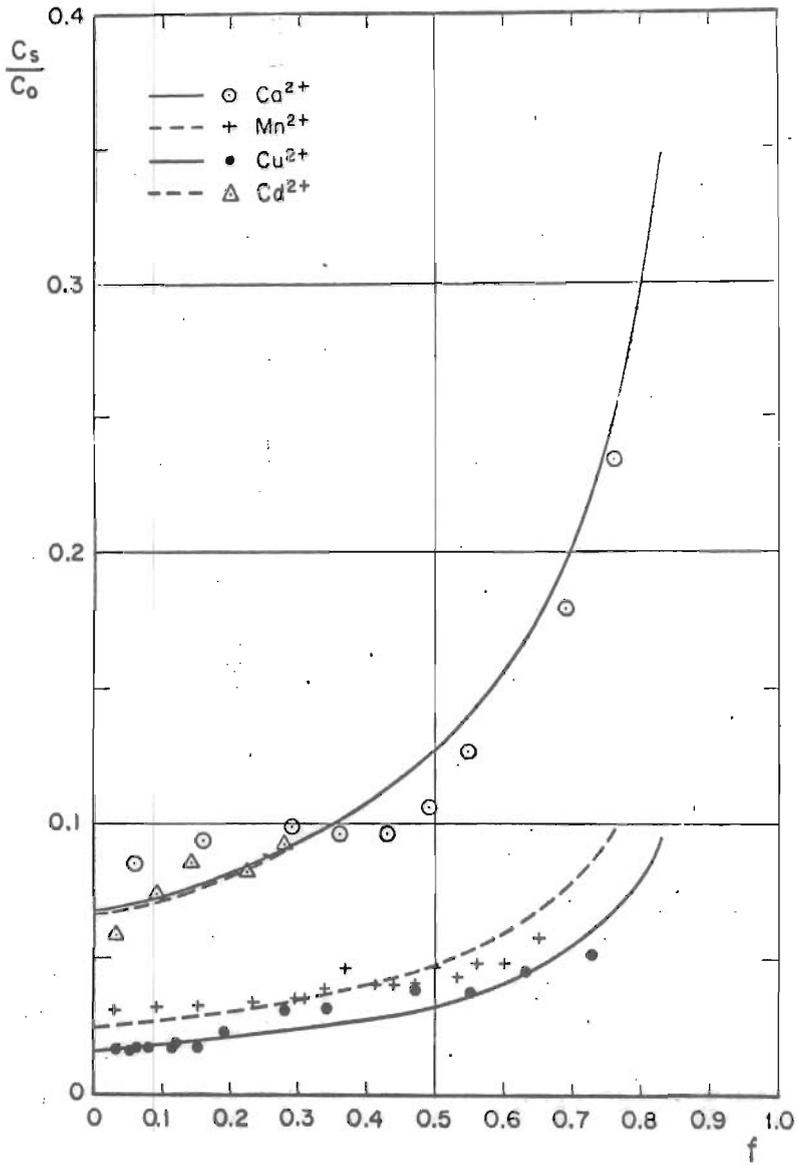


FIGURA 8

el punto de evaporación del cloruro de zinc (732°C), habiendo de esta forma una considerable pérdida de la impureza, como lo demostró el análisis de las muestras correspondientes.

El coeficiente de distribución para los cuatro cristales crecidos se muestra en la tabla 2, donde el error dado corresponde a una desviación normal.

Tabla 2

Impureza	Velocidad de Crecimiento (mm./h)	Concentración Inicial (% en Peso)	$\langle k \rangle$
Mn^{2+}	13.2	1.04	$.0248 \pm .0007$
Ca^{2+}	9.9	1.18	$.0663 \pm .0032$
Cu^{2+}	10	2.25	$.0171 \pm .0006$
Cd^{2+}	9.3	1.45	$.0658 \pm .0029$

Los resultados muestran una buena concordancia entre las curvas teóricas y las curvas experimentales, indicando que las condiciones de crecimiento utilizadas se aproximan a las supuestas por la teoría de Pfann. Además, en el caso de la impureza de Mn^{2+} este resultado coincide (dentro del error experimental) con el encontrado por resonancia paramagnética⁽¹³⁾.

Por lo que respecta a las otras impurezas estudiadas, la comparación con los resultados obtenidos por otros autores⁽¹⁴⁾, es difícil debido a

que utilizan diferentes velocidades de crecimiento y concentración inicial.

Acerca de las impurezas de fondo encontradas en la sal que se utilizó en el crecimiento de los cristales empleados en este estudio, y que están reportadas en la sección 1, lo único que se puede decir es que el contenido de estas impurezas, en casi todos los casos, es de tres órdenes de magnitud por debajo de las concentraciones utilizadas en este trabajo, por lo que se puede esperar que la presencia de dichas impurezas no afecte los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

De los resultados presentados en este **trabajo**, se **intuye** que el método de espectrofotometría por absorción atómica es una **de las técnicas** de análisis más útiles y poderosas con que actualmente se cuenta para la **de**terminación de coeficiente de difusión y distribución de impurezas **metáli**-cas en medios cristalinos, así como en los problemas de caracterización de materiales.

Por lo que respecta a difusión es difícil hacer **una comparación de** sensibilidad entre el método de trazadores radioactivos, **comúnmente utili**-zados en este problema, y el aplicado en este trabajo, ya que no se **encon**-tró ninguna información sobre la sensibilidad de la técnica de trazadores, sin embargo, se puede asegurar, dadas las **características del método utili**-zado en esta tesis, que es uno de los más **exactos** y recomendables en la **de**terminación de los parámetros de difusión; debiendo hacerse notar que la técnica de trazadores presenta la ventaja que **permite** realizar experiencias de autodifusión. Cabe mencionar y sugerir la posible utilización de una **mi**-crosonda de rayos **X** para este problema, ya que por medio de esta técnica no es necesario seccionar las muestras por lo que en la obtención de la **grá**-

fica de la concentración en función del cuadrado de la penetración, el error en la medida de esta última se reduce notablemente. Posiblemente la utilización de esta técnica reduzca o elimine las discrepancias entre los valores reportados para los parámetros D_0 y E para una impureza en particular, ya que en su obtención influyen factores como el de la inclinación de la navaja de microtomo y la no alineación exacta entre el plano de corte y la superficie de la muestra a analizar.

Con respecto a la determinación de los coeficientes de distribución de las impurezas estudiadas, se puede concluir, de los resultados obtenidos, que la espectrofotometría por absorción atómica es el método analítico óptimo, debido a su notable sensibilidad, ya que detecta las impurezas hasta un orden de décimas o centésimas de partes por millón (M gs/ml), dependiendo del elemento particular que se trate.

REFERENCIAS

1. - Manual de Operación, Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer, Modelo 303.
2. - S. Kyropoulos, Z. Anorg. Allgem. Chem. 154, 308 (1926).
3. - M. V. Guasti y E. Muñoz P., Rev. Mex. Fís. 14, 67 (1965).
4. - H. Riveros. Comunicación Privada.
5. - C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Third Edition (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967).
6. - P. G. Shewmon, Diffusion in Solids (McGraw-Hill, New York, 1963).
7. - A. J. Dekker, Solid State Physics (Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.).
8. - W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, (Academic Press, Inc., New York, 1960).
9. - J. Crank, The Mathematics of Diffusion (Oxford University Press, England, 1967).
10. - S. J. Rothman, L. W. Barr, A. H. Rowe y P. G. Selwood, Phil. Mag. 14, 501 (1966).
11. - T. Ikeda, J. Phys. Soc. Japan 19, 858 (1964).
12. - W. G. Pfann, Zone Melting (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958).
13. - E. Muñoz P., C. Ruíz M. y H. Riveros R., J. Appl. Phys., 39, 3654 (1968).
14. - M. Ikeya, N. Itoh y T. Suita, Japan, J. Appl. Phys., 7, 837 (1968)