

## OBTENCION DE MONOCRISTALES DE BISMUTO

H. Riveros y G. Torres V.

Instituto de Física, Universidad Nacional de México

(Recibido: junio 16, 1967)

## RESUMEN

*Se describe un horno diseñado y construido para el crecimiento de cristales de punto de fusión inferior a 500°C. El calentamiento se lleva a cabo por pérdidas de Joule en una resistencia y se utiliza el método de enfriamiento zonal para el crecimiento.*

*En la obtención de los cristales de Bismuto se utiliza un gradiente de temperatura de 25°C/cm y una velocidad máxima de 0.6 mm/min. Se probó que las piezas obtenidas eran monocristalinas mediante el ataque químico preferencial y rayos X.*

## ABSTRACT

*A furnace for growing single crystals with a melting point below 500°C is described. Joule effect heating is used for the melt and growth is brought about*

*by zone cooling.*

*For growing bismuth crystals a temperature gradient of 25°C/cm is needed; the maximum growth rate is 0.6 mm/min. The pieces obtained were tested for monocrystallinity by preferential chemical etching and X-ray studies.*

## INTRODUCCION

Para el estudio de las propiedades de los sólidos cristalinos, es necesario utilizar cristales de tamaño, pureza y calidad controladas. Usualmente los cristales naturales no tienen las propiedades requeridas lo cual ha sido causa del desarrollo de diversos métodos para obtenerlos o crecerlos artificialmente.

En nuestro caso particular nos interesaba estudiar las propiedades de cristales de bismuto, lo que nos llevó al diseño y construcción de un horno para crecimiento de cristales de sustancias con punto de fusión inferior a 500°C; en el que se utiliza para el crecimiento el método de enfriamiento zonal<sup>1</sup>. En la construcción del horno se utilizaron materiales de fácil obtención y bajo costo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El bismuto químicamente puro se coloca en un tubo de ensaye de vidrio Pyrex al que se le hace vacío con una bomba mecánica ( $10^{-3}$  mm de Hg), y se sella para evitar que el bismuto caliente se combine con el oxígeno del aire. Se coloca el tubo de ensaye con su contenido en la región caliente del horno que se encuentra a una temperatura mayor que la de fusión del material. Una vez estabilizada la temperatura en el material, se baja el tubo de ensaye a una velocidad de 0.6 mm/min. El gradiente de temperatura y la velocidad de descenso adecuados para obtener monocristales fueron determinadas experimentalmente.

Previamente se le hace una punta al tubo de ensaye de modo que solo un pequeño volumen del líquido pase primero a la región fría, lo que aumenta la probabilidad de formación de un solo centro de nucleación que sirva como "semilla" para la solidificación en un solo cristal del resto del material fundido. En las

pruebas en las que se omitió dicho punto, no se obtuvieron monocristales.

El dispositivo de descenso del tubo de ensaye, Fig. 1, está formado por un resorte, del cual está suspendido un depósito "A" para agua del que cuelga la probeta. Si el depósito se llena con un flujo de agua uniforme se obtiene una velocidad constante de bajada, ya que el incremento en el peso es constante, siempre y cuando se trabaje dentro de los límites elásticos del resorte.

El horno, consiste de un tubo de cobre de 2.2 cm de diámetro interior y 10 cm de largo rodeado por un elemento común de parrilla de 360 watts de disipación. Rodeando a éste se coloca otro tubo de asbesto de 12 cm de diámetro exterior y 1.7 cm de grueso de la pared como aislamiento térmico. Finalmente un tubo exterior metálico de 15 cm de diámetro externo y 18 cm de largo. En la parte inferior del tubo de cobre se puso un disco de asbesto, con una perforación central, para separar la región caliente de la fría; a continuación de la perforación se agregó un tubo de aluminio de 2.5 cm de diámetro interior y 8 cm de largo, alrededor del cual se enrolló un serpentín de cobre en estrecho contacto con el aluminio. Por dicho serpentín circula el agua para la refrigeración de la región fría.

Se midió la distribución de temperatura a lo largo del tubo central por medio de un termopar de cromel-alumel. Estas medidas se repitieron aplicando diferentes corrientes al elemento calefactor por medio de un auto transformador variable. Los resultados se muestran en la Fig. 3. En todas las medidas se utilizó un flujo de agua de  $70 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$  en el enfriador.

## RESULTADOS

Se encontró que bajando el tubo de ensaye a una velocidad máxima de 0.6 mm/min se obtienen monocristales de 20 mm de largo por 13 mm de diámetro, Fig. 2. La temperatura óptima en la región caliente fué de 370°C; si se calentaba más, el cristal salía pegado al Pyrex del tubo de ensaye y se dificultaba su extracción. De la figura 3 se ve que el gradiente de temperatura utilizado en el crecimiento fué de 25°C/cm (medido en el punto de fusión). Para disminuir la cantidad de impurezas, fué necesario fundir varias veces, eliminar todas las superficies y volver a intentar el crecimiento, con lo que se logra una purificación por segrega-

ción<sup>2</sup>, con la cual se obtiene la pureza requerida para la obtención de monocristales.

Para probar que la pieza obtenida era monocristalina, se utilizó el ataque químico preferencial. En este método se mantiene la pieza en ácido nítrico diluido al 30%, por espacio de 10 minutos al cabo de los cuales se saca y se examina visualmente. Si es un monocristal la superficie aparecerá totalmente lisa, en el caso contrario la superficie presentará un aspecto mapeado, Fig. 4. Esto se debe a que la disolución de la superficie depende de la diversa orientación que tienen los granos que forman la pieza analizada.

Para comprobar el resultado, la pieza se analizó con un aparato de rayos X General Electric Mod. XRD. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos, nos permitieron asegurar que se obtuvieron monocristales pues estaban compuestos de puntos y no de círculos que son propios de los policristales. Utilizando estos diagramas pudimos también encontrar la orientación del cristal. El método usado para este fin fué el de Laue<sup>3</sup>. Dicho método se basa en el hecho de que la posición de un cierto conjunto de puntos del diagrama de difracción, depende de la orientación del cristal.

Por último, de los mismos diagramas de difracción se puede obtener información acerca de lo mucho o poco esforzado que se encuentre el cristal, con solo observar el grado de definición de los puntos de difracción.

Se encontró que los cristales que permanecieron en el horno menos de una hora, después de haber terminado el crecimiento, presentaban gran cantidad de esfuerzos.

## AGRADECIMIENTO

Queremos hacer patente nuestro agradecimiento al Dr. Alonso Fernández por la atención prestada a éste trabajo y por sus valiosos consejos técnicos.

## REFERENCIAS

1. P.W. Bridgman Proc. Amer. Acad: **60**, 305, 1925.
2. Bruce Chalmers, Physical Metallurgy, Cap. 6, pág. 255 (1959).
3. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Cap. 8, pág. 215 (1959).

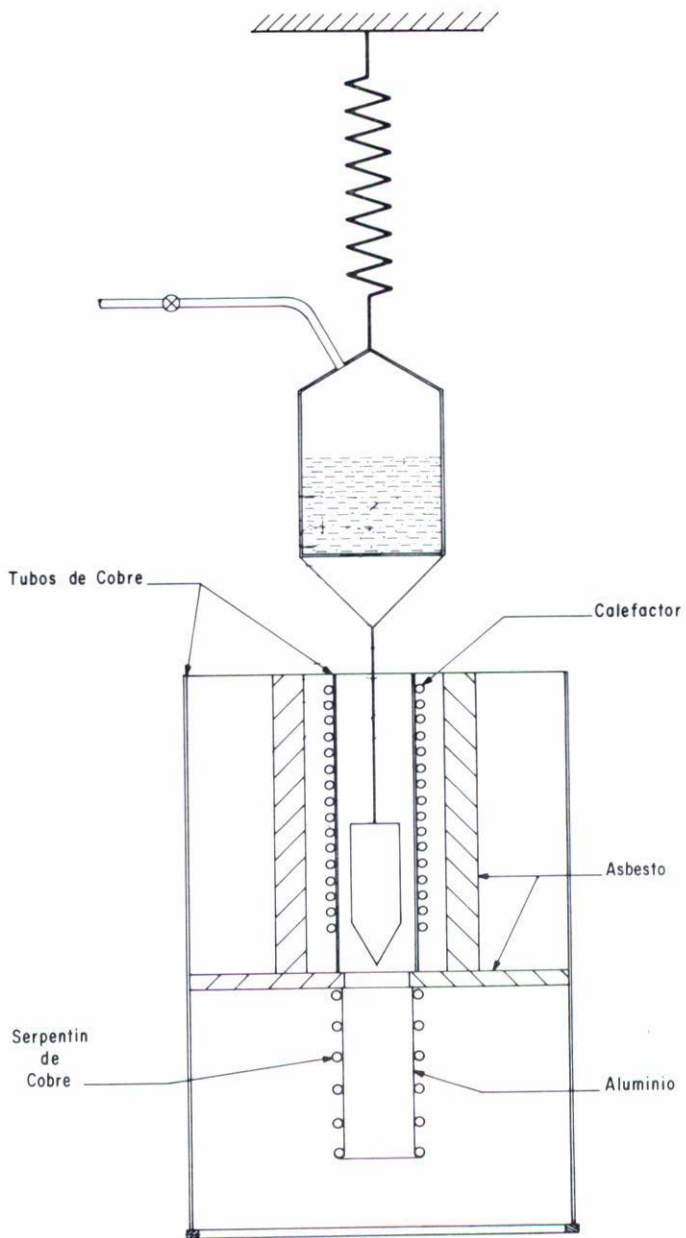


Fig. 1

Fig. 1.- Diagrama esquemático del horno de crecimiento.

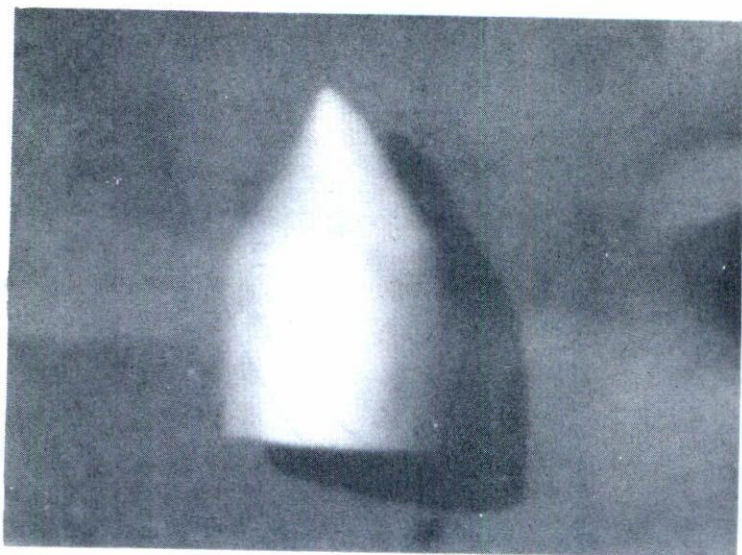


Fig. 2. - Monocristal de bismuto atacado químicamente.



Fig. 4.- Policristal de bismuto atacado químicamente.

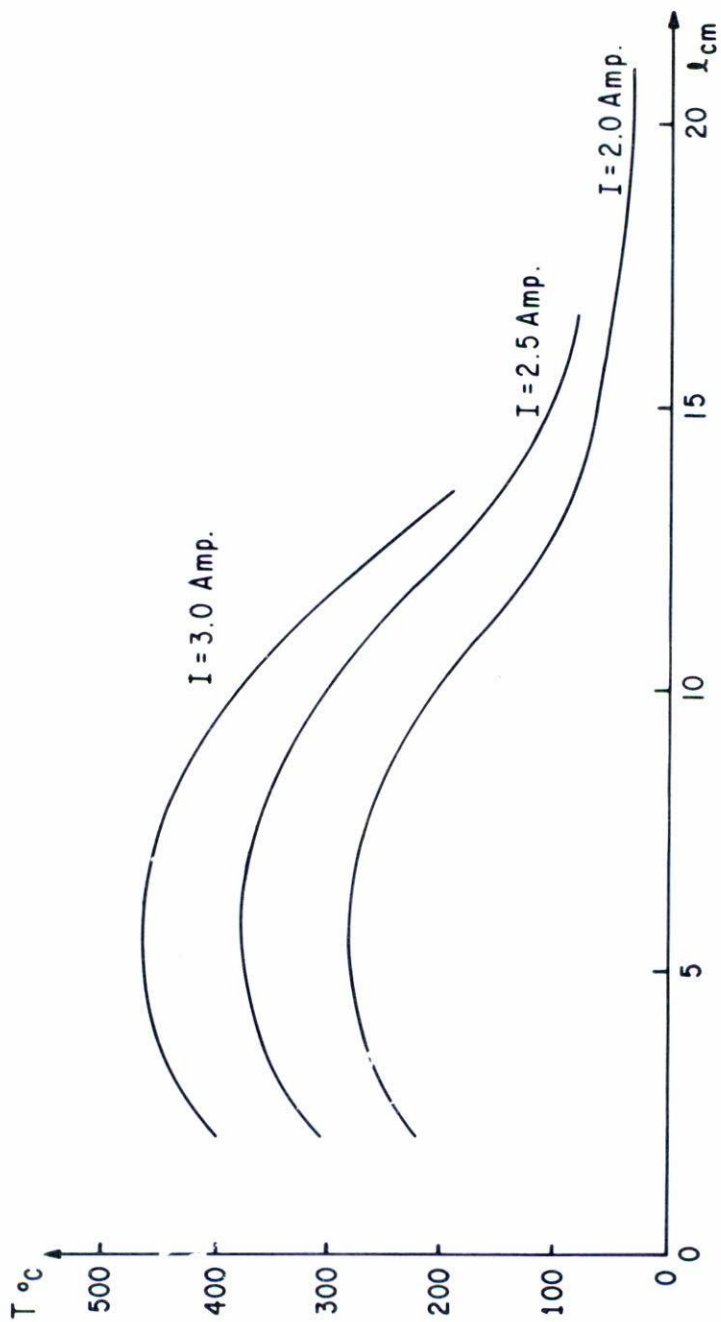


Fig. 3

Fig. 3.→ Temperatura a lo largo del horno para diferentes corrientes en el calefactor.