

Crecimiento de monocristales de Bi-Sb por el método de recristalización por zonas

J. Capó Sánchez, R. Pérez Rosell y M. Campistrous Pérez

RESUMEN

Mediante el método de recristalización por zonas se describe la tecnología de obtención de monocristales de Bi-Sb dopados con estaño. Para ello se emplean tubos finos de vidrio de 3,5 mm de diámetro que permiten crecer varios cristales con una utilización mínima de material y una gran homogeneidad.

ABSTRACT

The technology to obtain Bi-Si single crystals by the Zonal Recrystallization Method doping with tin is described. For this purpose it is necessary to use fine glass-tubes of diameter 3,5 mm which let to growth various crystals of great homogeneity with a minimum use of materials.

INTRODUCCIÓN

Los primeros trabajos relacionados con la metodología del crecimiento de monocristales de Bi-Sb fueron abordados por /1,2/. Las investigaciones en estos trabajos permitieron obtener cristales por el método de recristalización por zonas /3,4/. En el crecimiento de cristales que se describe en este trabajo, se utilizó la metodología indicada por /5,6,7/, que expresa las condiciones óptimas para el crecimiento de monocristales sin maclas, con una gran homogeneidad y perfección cristalina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales utilizados en la preparación de las aleaciones fueron:

- Bismuto, marca Bi-000 con una pureza del 99,999 % y un contenido de impurezas menor que 10^{-4} % atómico según las normas del fabricante RETU.
- Antimonio, marca "Sb-extra" con un contenido de impurezas menor que 10^{-5} % atómico.
- Estaño, utilizado como impureza donadora, con una pureza de 99,9999 %.

Las pesadas de estos materiales se realizaron en las balanzas analíticas VLR-200 con un error de 0,2 mg, y VLR-20 con un error de 0,02 mg.

El bismuto sometido a una presión del orden de 10^{-2} Pa se purificó de los óxidos haciéndolo pasar fundido a través de dos estrechamientos capilares hechos en el ánfula de vidrio.

En el proceso de preparación de las aleaciones se utilizaron tubos de vidrio de molibdeno con diámetro interior de 16 mm y longitud de 150 mm. Los tubos fueron tratados con soluciones alcalinas y ácidas, lavados con agua destilada y por último secados en un horno eléctrico.

Las cantidades pesadas de antimonio junto con las impurezas de estaño se colocaron en el fondo de un ánfula de vidrio, a la cual se le hicieron dos estrechamientos capilares en la mitad del tubo, llenándose de bismuto la mitad superior bajo una presión de 10^{-2} Pa. El ánfula cargada se colocó convenientemente en un horno vertical, de forma tal que el bismuto fundido pasara a través de los capilares y disolviera los materiales que se encontraban en el fondo. El ánfula hermetizada se colocó en un horno oscilatorio a una temperatura de 400°C durante 24 horas, logrando así una distribución completa y homogénea de las impurezas en la mezcla. Posteriormente el ánfula se colocó en una superficie horizontal para obtener una cristalización rápida.

La mezcla así obtenida se colocó en otra ánfula unida a través de un capilar con un tubo fino de vidrio de 3,5 mm de diámetro interior, sometiéndola a una nueva destilación. Como el bismuto en este proceso se dilataba, se sumergió lentamente el tubo fino de vidrio en aceite de vacío evitando así la fractura del mismo. En el llenado del tubo fino se dejó un extremo libre, de aproximadamente 50 mm, para la colocación de un pequeño monocristal que sirviera de semilla en el proceso de crecimiento.

Como material para la semilla se utilizó un monocristal de bismuto puro de dimensiones de 2 x 2 x 15 cm³ y el eje binario orientado según la longitud de la muestra. La semilla se sometió a procesos de limpieza superficial con ácido nítrico y pulido por método químico, consistente en una solución de una parte de H₂O, seis partes de HNO₃ y seis partes de CH₃COOH, durante un tiempo aproximado de 60 segundos. El pulido de la semilla se realizó

para obtener una superficie limpia, de forma que en el proceso de fusión con la aleación no existieran impurezas extrañas que perturbaran el crecimiento del monocristal.

La semilla pulida se colocó en el extremo incompleto del tubo fino, al cual se soldó un tubo de vidrio más grueso para la extracción del aire y el correspondiente sellado. Utilizando un quemador gaseoso se fundió una pequeña porción de la aleación e inclinando convenientemente el tubo fino se logro la unión de la semilla y de la mezcla. Luego el extremo opuesto del tubo fino se cortó con una sierra de diamante para evitar que el recipiente se rompiera después de la recristalización de la mezcla.

Varios tubos finos preparados de esta forma se colocaron en el interior de un tubo de vidrio de 22 mm de diámetro (contenedor), así como también una pequeña ampula llena hasta la mitad con el mismo contenido de antimonio que el del cristal deseado. Posteriormente, al contenedor con los tubos finos se le hizo un vacío de 10^{-2} Pa, hermetizándose y finalmente se colocó en los hornos de crecimiento.

Debido a que los tubos finos estaban totalmente llenos no se observaba la zona fundida, es por esto que para ajustar el régimen de trabajo se colocó la pequeña ampula llena hasta la mitad, lo cual permite ajustar la temperatura de fusión de la mezcla que es prácticamente la misma que la de las mezclas con impurezas.

Antes de realizar el proceso de crecimiento, se efectuó un número impar de pases por la zona de fusión a una velocidad de 13 mm/h con el propósito de homogeneizar las mezclas en cuanto a composición, sin que el material fundido llegara hasta la semilla. Finalmente se inició el proceso de crecimiento a partir de la semilla con una velocidad de 0,5 mm/h.

Después del proceso de crecimiento los tubos con los cristales se sumergieron en ácido fluorhídrico, para separar así el vidrio de los monocristales sin producir deformaciones. Las muestras obtenidas se trataron con ácido nítrico con el objetivo de revelar algunas deformaciones superficiales o la presencia de un bloque con orientación cristalina diferente a la del monocristal. Luego, con ayuda de una sierra de arco eléctrico, se cortaron los monocristales, obteniéndose muestras tipo B en forma de paralelepípedos de $2 \times 2 \times 15$ mm³, cuyas aristas coincidían con los ejes cristalográficos.

A través de este proceso, se obtuvieron cristales de (Bi-Sb)Sn con contenidos de antimonio de 2, 4, 6 % atómico, y de estaño de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 % atómico, bajo las mismas condiciones tecnológicas.

La composición de los cristales se analizó por métodos roentgenográficos y de análisis espectral, revelando estos que el contenido de antimo-

nio y estaño en la parte central de la finas barras no sobrepasaba los errores experimentales la diferencia con las concentraciones de partida.

El estudio de la homogeneidad se efectuó por método químico y por medio de un microanalizador local de rayos X, revelando una distribución uniforme de impurezas.

CONCLUSIONES

La densidad de dislocaciones obtenida empleando tubos finos es de 3 a 4 órdenes menor que la que resulta en los cristales crecidos por métodos convencionales. Además, la utilización de estos tubos finos, permitió crecer una gran variedad de monocristales con una cantidad mínima de material, de aproximadamente 16 gramos por cristal, lo que representa un ahorro considerable con respecto a otros métodos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brown, D.M. and F.K. Heumann
Growth of Bismuth-Antimony Single-Crystal Alloys. J. Appl. Phys., 1964, V. 35, No. 6, p. 1947-1951.
2. Brown, D.M. and S.L. Silverman
Growth and Transport Properties of Bi-Sb Single Crystal Alloys. I.B.M.J. Res. and Developm., 1964, V.8., No.3, p. 253-254.
3. Vigdorovich, V.N.
Sovershenstvovanie zonnói perekristallizatsii. Moskva Metallurgia, 1974, 200 p.
4. Pfann, V.D.
Zonnaia plavka. Moskva Metallurgizdat, 1960, 272 p.
5. Kolpachnikov, G.N.; V.L. Naletov
Virazhivanie monokristallov Bi-Sb metodom zonnói perekristallizatsii. Polumetalli, 1968, V. 384, No. 4, p. 3-6.
6. Nai, D.
Fizicheskie svoistva kristallov. Moskva, Mir, 1967, 385 p.
7. Capó Sánchez, J.
Dvillenie ekstremumov zon b splavax $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0,12$) b chirokom temperaturnom intervale. Tesis de Candidato a Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas. Leningrado, 1985, 158 p.

Recibido: 16 de octubre de 1986.