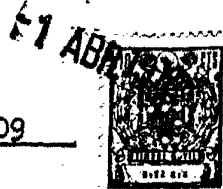


376059

P - 43.909

PHN 3832  
Spain CM/PW



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <i>B 01</i>
SUBCLASE <i>J</i>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N. V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~internacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE ORIGINAR EL CRECIMIENTO DE CRISTALES  
EN FORMA DE FILAMENTOS CRISTALINOS SOBRE UN SUSTRATO"

(Clase Internacional B01j)

21 F



La invención se refiere a la fabricación de filamentos cristalinos.

5 En esta Memoria, debe entenderse que el significado de "filamentos cristalinos" es el de cristales que tienen un espesor medio de 100  $\mu\text{m}$ , cuya longitud es como mínimo 10 veces mayor que su espesor.

10 Como se sabe, pueden formarse filamentos cristalinos por crecimiento en una fase gaseosa sobre un substrato, promoviéndose un crecimiento importante de cristales anisótropos por nucleación del substrato, es decir, por un tratamiento tal que se forman núcleos de cristalización en puntos de la superficie del substrato separados unos de otros.

15 Es sabido también que pueden obtenerse cristales alargados de todo tipo de dimensiones utilizando una sustancia, que recibe el nombre de nucleante, que estimula la formación de un núcleo local de cristalización. Este es, en particular, el caso en la fabricación de filamentos cristalinos por cultivo o crecimiento VLS.

20 El cultivo de cristales VLS (Vapor-Líquido-Sólido) se ha descrito ya en Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E., 233, (1.965), 1.053 (Memorias de la Sociedad Metalúrgica de A.I.M.E.). En el cultivo de cristales VLS una sustancia a cristalizar (o sus componentes) se incorpora a partir de una fase gaseosa sobre partículas de una sustancia nucleante dispuesta localmente sobre un substrato y en la cual es soluble la sustancia a cristalizar, y dicha sustancia se deposita a través de las partículas del substrato en forma de cristales  
25  
30 alargados. Este método es, por supuesto, útil para el



cultivo o crecimiento de filamentos cristalinos y, como se sabe, se ha aplicado para la fabricación de filamentos cristalinos de distintas sustancias.

5            Para este fin, se forman núcleos sobre un substrato por pulverización o deposición de vapores de una sustancia, a partir de la cual se forman por calentamiento antes de o durante el crecimiento cristalino partículas muy finas, cada una de las cuales puede ser activa por separado, como fase líquida necesaria para el cultivo VLS.

10           Se conocen también casos de cultivo de filamentos cristalinos en los cuales la nucleación de la superficie del substrato tiene lugar a través de la atmósfera gaseosa. Se ha encontrado a veces, como se encuentra también en el caso del cultivo VLS, que los cristales cultivados pueden contener en su extremo libre una parte esférica que está constituida al menos parcialmente por el nucleante utilizado, por lo que puede suponerse que en este caso ha tenido lugar también el cultivo VLS, aunque no se

15

20           La formación de una parte esférica en los extremos de los cristales puede observarse en ocasiones, incluso en cultivo de filamentos cristalinos, en el que no se proporcionó nucleante alguno sobre el substrato ni por pulverización o deposición de vapores, ni por suministro a través de la atmósfera de cristalización. Puede admitirse, que en estos casos podría haber tenido lugar también cultivo VLS, en el cual hubiesen formado núcleos cristalinos a partir de las impurezas presentes en el material de partida para los cristales, en material a partir del

25

30           que se hayan formado el substrato o el aparato, y/o en la

376059



atmósfera gaseosa.

Por otra parte, se han observado casos, en los cuales se ha producido intencionadamente o inintencionadamente nucleación del substrato teniendo como fuente las impurezas presentes en el aparato, si bien no se observó parte esférica alguna que contuviese un nucleante en el extremo libre de los cristales cultivados. Sin embargo, tampoco en estos casos puede eliminarse la posibilidad de un mecanismo de nucleación y crecimiento cristalino como en el cultivo VLS, puesto que en algunos casos en que se ha identificado el cultivo o crecimiento VLS, en algunos de los cristales formados no aparecen los extremos esféricos característicos. Esto puede ser resultado de evaporación y/o reacción en la atmósfera de cristalización.

Por último, existe la posibilidad de que el nucleante cumpla únicamente una función al comienzo del crecimiento de los cristales y no sea ciertamente activo como fase líquida en un cultivo VLS durante el período total de crecimiento de los cristales.

En todos los casos arriba descritos de crecimiento de cristales con nucleación intencionada o no-intencionada del substrato, se requiere, a fin de obtener un rendimiento satisfactorio de filamentos cristalinos delgados de espesores que varíen ligeramente, que el substrato esté densamente poblado de núcleos cristalinos de igual tamaño.

Por supuesto, este requisito no puede satisfacerse como tal si la nucleación del substrato es producida por la acción de impurezas accidentalmente presentes.

No obstante, en muchos casos, tampoco la adición

376059



intencionada de un nucleante a través de la fase gaseosa abre paso a la posibilidad de controlar el espesor del cristal, y con frecuencia da por resultado espesores variables y un cebado no-uniforme del substrato con los núcleos de cristalización.

En aquellos casos de formación de filamentos cristalinos en los que se ha identificado el crecimiento VLS y en los que el substrato se nuclea con partículas de un nucleante, según la forma convencional de proporcionar dichas partículas no puede conseguirse como tal un cebado denso y uniforme de gotas de igual tamaño.

Por ejemplo, espolvoreando o untando un substrato con una sustancia finamente dividida de igual tamaño de grano, en una etapa de calentamiento subsiguiente no se obtiene como tal en todas las circunstancias un cebado uniforme y denso del substrato con partículas de igual tamaño. En realidad, al calentar, las partículas pulverizadas que están en contacto entre sí pueden fluir como un todo, por lo cual además de partículas que corresponden en volumen al de los granos proporcionados, se formarán también partículas mayores. Si la nucleación se efectúa por deposición a partir de la fase de vapor de una sustancia adecuada para el cultivo o crecimiento VLS, seguida por calentamiento, la capa depositada a partir del vapor se dividirá en partículas individuales, pero por lo general los tamaños de dichas partículas serán variados y, por otra parte, pueden formar un espectro irregular y poco denso de núcleos de cristalización sobre el substrato.

Es un objeto de la presente invención el evitar

376059



los inconvenientes arriba mencionados asociados con la nucleación de substratos para el cultivo o crecimiento de filamentos cristalinos.

5 La invención se refiere a un método de cultivo de cristales en forma de filamentos cristalinos sobre un substrato en una atmósfera gaseosa que contiene la sustancia a cristalizar o sus componentes, en el cual se estimula el crecimiento pronunciado de cristales anisótropos por nucleación del substrato, caracterizado por el hecho  
10 de que los cristales se cultivan en un substrato que es rugoso al menos superficialmente debido a la presencia de cristalitos que emergen de la superficie, correspondiendo aproximadamente en tamaño las dimensiones laterales de dichos cristalitos en dicha superficie al espesor  
15 de los cristales que se cultivan.

Como resultado de esta estructura rugosa uniforme de la superficie del substrato se consigue que, con independencia del hecho de que la sustancia nucleante se suministre en forma sólida, líquida o de vapor, tenga  
20 siempre lugar una nucleación densa y uniforme del substrato.

El nucleante puede aplicarse en forma elemental, pero en tal caso están limitadas las variaciones en la elección de las circunstancias de cristalización en conexión con la volatilidad del nucleante, es decir en la  
25 elección de las temperaturas, la presión parcial de la sustancia a cristalizar o de sus componentes, y la presión total de la atmósfera gaseosa.

No obstante, en muchos casos, resulta ventajoso suministrar el nucleante en forma de un compuesto que pue-  
30

2. FEB



5 da convertirse en un nucleante por desproporción u  
otra reacción química, porque en tal caso se pueden con-  
seguir diversas sustancias de volatilidad variable, como  
resultado de lo cual existe una mayor posibilidad de adap-  
tar las condiciones de cristalización de una manera co-  
rrecta.

10 Asimismo, para completar la nucleación a través  
de la atmósfera gaseosa durante el crecimiento de los  
cristales, por lo que respecta a la pérdida total o par-  
cial del nucleante, necesario para el crecimiento de los  
cristales, debido a reacciones secundarias o a evaporación  
y disipación en la atmósfera gaseosa, es ventajoso, por  
las mismas razones que se han mencionado arriba, emplear  
el nucleante en forma de un compuesto que se pueda conver-  
15 tir en un nucleante por desproporción o por otra  
reacción química.

20 En los casos en que la nucleación del substrato  
se efectúa a través de la fase gaseosa, no se puede afir-  
mar visualmente nada en lo que respecta a la densidad y  
uniformidad de la nucleación del substrato policristali-  
no. Solamente se puede establecer el crecimiento unifor-  
memente denso de filamentos cristalinos de espesor lige-  
ramente variable.

25 En cambio, es claramente visible la densidad y  
uniformidad de la nucleación más macroscópica tal como se  
utiliza en el cultivo VLS intencionado.

30 Cuando se proporciona el nucleante o un compues-  
to que pueda convertirse en un nucleante sobre el substrato  
por deposición de vapor o por sublimación catódica, la  
capa continua formada se dividirá en partículas sueltas

376059



por calentamiento y formará una estructura densa y uniforme de partículas que se determina por la estructura uniformemente rugosa de la superficie del sustrato.

Este es también el caso cuando el nucleante o un compuesto del mismo se proporciona sobre el sustrato en forma finamente dividida por espolvoreado o untado. Al calentar, se forma principalmente una estructura de partículas que se determina por las dimensiones laterales de los cristalitos en el plano de la superficie del sustrato. Este resultado se provoca también proporcionando el nucleante en la forma de polvo de tamaño de grano ligeramente variable y que tenga particularmente un tamaño de grano que corresponda, como máximo, a dichas dimensiones transversales de los cristalitos.

Por supuesto, los sustratos deben estar constituidos por un material que sea resistente a la atmósfera gaseosa en la que se lleva a cabo el cultivo de los cristales y a la temperatura a la que tiene lugar dicho cultivo.

Sustratos que se componen al menos superficialmente de material policristalino del tamaño de los cristalitos arriba indicado pueden fabricarse por sublimación o por reacciones gaseosas en las cuales, por supuesto, los parámetros tales como presión de vapor y temperatura deben elegirse adecuadamente para obtener también la rugosidad requerida.

Se prefieren, sin embargo, sustratos que estén constituidos por aglomerados de polvo que puedan obtenerse por sinterización, prensado o adherencia con un aglutinante en cualquier forma adecuada, debido a que en la fa-

21 FEB



bricación de los mismos pueden controlarse fácilmente las dimensiones de los cristalitas y la rugosidad de la superficie por la elección del tamaño de grano y la forma del grano del material de partida.

5 Por otra parte, si se ha procedido de tal manera que se obtenga un material poroso, esto proporciona la posibilidad adicional de que la provisión del nucleante y de la sustancia a cristalizar o de sus componentes puedan llevarse a cabo a través de una fase gaseosa hasta el  
10 substrato.

Finalmente, la fabricación de aglomerados de polvo coherentes proporciona una posibilidad favorable de formar substratos nucleados en una sola operación partien  
15 do de un material de substrato pulverizado, en el cual el nucleante o un compuesto que puede convertirse en un nucleante está distribuido uniformemente en forma de un polvo que tiene un tamaño de grano que corresponde al espesor de los cristales a formar.

Una ventaja particular de los aglomerados de  
20 polvo como substratos es que pueden obtenerse simplemente por medio de una suspensión de las materias de partida sobre un soporte..

Con objeto de que se pueda poner en práctica fácilmente la invención, se describirá a continuación con  
25 mayor detalle con referencia al dibujo que se acompaña y a unos cuantos ejemplos específicos.

EJEMPLO 1

Se forma una placa de 25 x 100 x 2 mm sinterizan  
30 do polvo de carburo de silicio que tiene un tamaño de gra

376059

21 FEB 

no de  $\mu\text{m}$  a  $2200^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. La placa se atomiza luego por un lado con polvo de hierro que tiene un tamaño de grano menor de  $1 \mu\text{m}$  y se desprende por limpiado el exceso de polvo de hierro.

5                    Como se muestra en la vista en corte transversal diagramática de la figura 1 del dibujo que se adjunta, un substrato 1 así formado que está nucleado con polvo de hierro 2 en un crisol de grafito 3 se coloca sobre un lecho de polvo de cuarzo 4.

10                   El conjunto se dispone en el interior de un tubo de cuarzo 5, a través del cual se hace pasar hidrógeno a un caudal de 1 litro por minuto y se calienta a  $1280^{\circ}\text{C}$ .

15                   Al cabo de 10 horas, han crecido sobre el substrato filamentos cristalinos de carburo de silicio de  $1 \mu\text{m}$  de diámetro y 2 cm de longitud. El rendimiento es de 150 mg de filamentos cristalinos por placa.

#### EJEMPLO 2

=====

20                   Se mezcla polvo de óxido de aluminio (calidad reactivo para análisis) que tiene un tamaño de grano de  $0,01$  a  $0,1 \mu\text{m}$  con acetato de etilo y se comprime en tabletas de  $10 \times 100 \times 1 \text{ mm}$ .

25                   Como se muestra en la vista en planta diagramática de la figura 2, unas cuantas de estas tabletas 11 que sirven como substratos y crisoles de óxido de aluminio 12 llenos de aluminio 13, se colocan sobre un lecho de granos de cuarzo 14 en el interior de una navecilla de óxido de aluminio 15. El conjunto está rodeado por un tubo de



óxido de aluminio 16 a través del cual se hace pasar una corriente de hidrógeno de 1 litro por minuto, y se calienta por medio de una estufa a 1300°C. El substrato se nuclea con aluminio a través de la fase gaseosa.

5 Al cabo de 6 horas, han aparecido filamentos cristalinos de óxido de aluminio en forma de cinta, formados a partir de aluminio oxidado por SiO, los cuales tienen una anchura menor de 0,1  $\mu\text{m}$ , un espesor de 0,01  $\mu\text{m}$ , y una longitud de 2 cm, y que poseen en su extremo una cabeza de Al.

10

El substrato está densa y uniformemente poblado de filamentos cristalinos. El rendimiento es de 200 mg.

### EJEMPLO 3

El substrato utilizado en este ejemplo es un producto comercial constituido por una placa de grafito provista de una capa cultivada de pirografito de conocida estructura en piel de naranja que posee conos de grafito salientes de un diámetro aproximado de 10  $\mu\text{m}$  ("Chemie, Ingenieur Technik", núm. 39, vol. 14 (1967), 833).

15

Una placa de 100 x 20 mm de este material se cubre con polvo de níquel-carbonilo que tiene un tamaño de grano menor de 1  $\mu\text{m}$ .

20

Como se muestra en la vista en corte transversal de la figura 3, esta placa 21 nucleada con níquel se coloca como tapa sobre un crisol de grafito 22 en el que está presente polvo de cuarzo 23. El conjunto se introduce en un tubo 24 de cuarzo y se hace pasar a su través una corriente de 75% de nitrógeno con 25% de hidrógeno a un

25



caudal de 0,5 litros por minuto. Calentado a alta frecuencia el crisol durante 60 horas a una temperatura de 1250°C, se forman en la cara inferior del substrato 21 filamentos de nitruro de silicio, de 10  $\mu$ m de diámetro por 10 mm de longitud, con arreglo a una población o cebado uniformemente densos.

EJEMPLO 4

Una mezcla pulverizada de arena y oro en una relación en peso de 1:10, con un tamaño de grano de 30  $\mu$ m, se extiende sobre una placa de cuarzo cuya superficie está provista de una capa adhesiva constituida por un adhesivo de caucho, y se eliminan sacudiendo las partículas de polvo no-adheridas. De este modo se forma sobre la placa de cuarzo una capa monograno de arena y oro.

El substrato resultante nucleado con oro se introduce en un tubo de cuarzo.

Se hace pasar a su través una corriente gaseosa constituida por hidrógeno con 2% en moles de  $SiCl_4$ , a un caudal de 20 litros por hora.

Después de calentar a 1050°C durante 60 horas, se forma sobre el substrato una capa uniformemente densa de filamentos cristalinos de silicio que tienen una longitud de 1 cm y un diámetro de 30  $\mu$ m.

EJEMPLO 5

Se mezcla polvo de óxido de zirconio que tiene un tamaño de grano de 1  $\mu$ m, con 1% en peso de  $Fe_2O_3$ , de



tamaño de grano 0,1  $\mu$ m. Una suspensión de la mezcla obtenida se extiende sobre una placa de cuarzo en forma de capa fina.

5 El substrato resultante se introduce en un tubo de cuarzo, y se hace pasar a través de dicho tubo una corriente gaseosa constituida por hidrógeno con 3% de propano, a un caudal de 1 litro por minuto.

10 El óxido de hierro se convierte en una capa uniformemente densa de núcleos cristalinos de hierro por la acción del hidrógeno, cuando se calienta a 1280°C. Por otra parte, se produce a partir del cuarzo monóxido de silicio, de tal modo que se forma una atmósfera de cristalización que contiene silicio y carbono, como resultado de lo cual se desarrollan filamentos cristalinos de carburo  
15 de silicio, con diámetros de 0,1  $\mu$ m, y longitudes de 1 cm, en los puntos en que se formaron los núcleos de hierro.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 1 de Febrero de 1.969, bajo el número 69 01661, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un método de originar el crecimiento de cristales en forma de filamentos cristalinos sobre un sustrato, en una atmósfera gaseosa que contiene la sustancia a cristalizar o sus componentes, en el cual un crecimiento importante de cristales anisótropos es estimulado por nucleación del sustrato, caracterizado porque los cristales son hechos crecer en un sustrato que es rugoso, al menos superficialmente, debido a la presencia de cristalitas que sobresalen de la superficie, correspondiendo las dimensiones laterales de dichos cristalitas en dicha superficie, aproximadamente en tamaño, al espesor de los cristales que han de crecer.

10

15

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque un nucleante utilizado para la nucleación del sustrato es suministrado en forma de un compuesto que puede ser convertido en el nucleante por desproporcionamiento u otra reacción química.

20

376059



3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque un nucleante necesario para el crecimiento del cristal y total o parcialmente disperso durante el crecimiento del cristal por reacciones secundarias o evaporación y disipación en la atmósfera gaseosa, es rellenable, por medio de la atmósfera gaseosa, en forma de un compuesto que puede ser convertido en el nucleante por desproporcionamiento u otra reacción química.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los cristales se desarrollan sobre un sustrato que es obtenido por sublimación o por una reacción en fase gaseosa.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los cristales son desarrollados sobre un sustrato que consiste en un aglomerado de polvo.

6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado porque los cristales son desarrollados de un sustrato que consiste en un aglomerado de polvo poroso.

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque los cristales se desarrollaron sobre un sustrato que consiste en un aglomerado de polvo que contiene un nucleante o un compuesto que puede ser convertido en un nucleante, en una distribución uniforme que tiene un tamaño de grano correspondiente al espesor de los cristales a formar.

8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque los cristales se desarrollan sobre un sustrato que consiste en un soporte,

E-1 ABR 1972



sobre el cual se deposita un aglomerado de polvo por medio de una suspensión.

9.- Un método de originar el crecimiento de cristales en forma de filamentos cristalinos sobre un sustrato.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

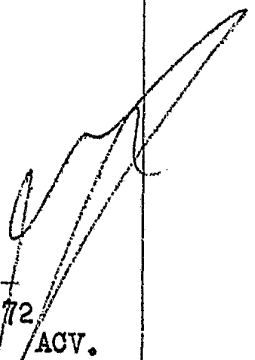
Alberto de Lizaso  
Por Poderes



376059

- 16 -

29.3.72  
ACV.



376059

21

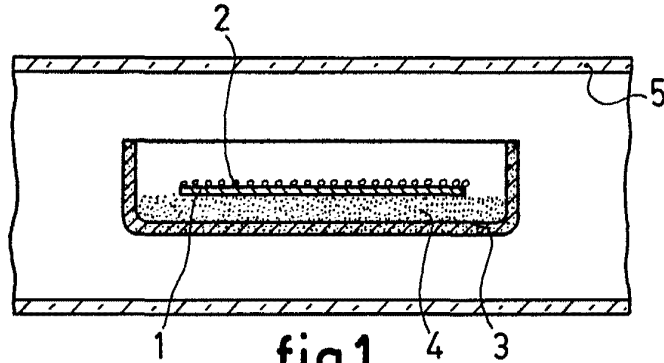


fig.1

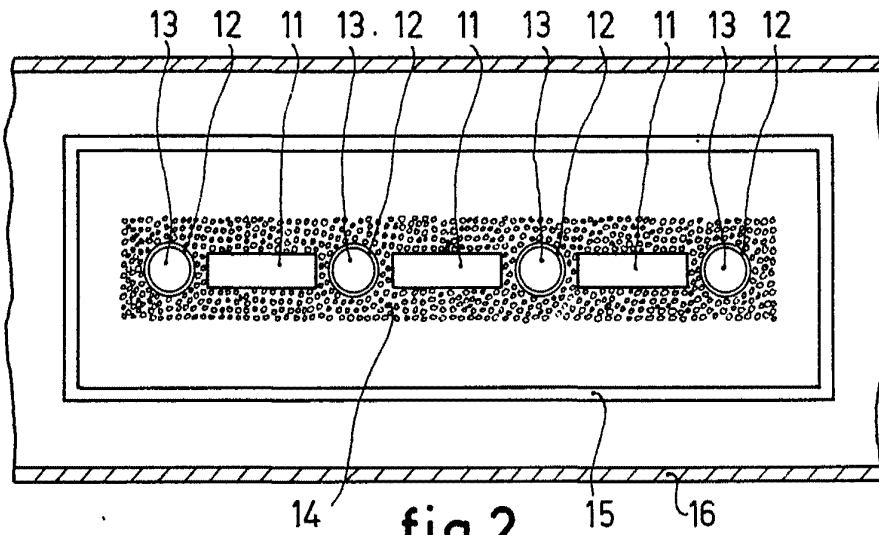


fig.2

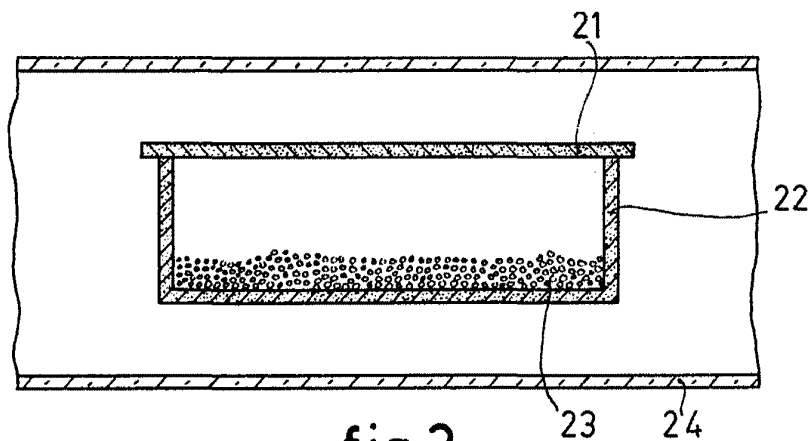


fig.3