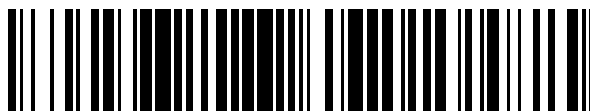


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 649**

51 Int. Cl.:
C30B 23/00 (2006.01)
C30B 29/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06709605 .7**
96 Fecha de presentación: **02.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1851368**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2007**

54 Título: **Aparato y proceso para el crecimiento de cristales**

30 Prioridad:
22.02.2005 GB 0503634

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
KROMEK LIMITED (100.0%)
NetPark Incubator Thomas Wright Way
Sedgefield, Durham TS21 3FD, GB

72 Inventor/es:
BASU, ARNAB;
ROBINSON, MAX;
CANTWELL, BEN y
BRINKMAN, ANDY

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato y proceso para el crecimiento de cristales

La presente invención se refiere a un aparato y proceso mejorado para el crecimiento de cristales a partir de fase vapor, y los cristales obtenidos con el aparato o proceso.

5 **Antecedentes de la Invención**

En el diseño de un sistema de crecimiento a partir de vapor efectivo que tiene el potencial de desarrollo comercial y la producción de monocristales grandes, de alta calidad, de materiales semiconductores con, por ejemplo, telururo de cadmio (CdTe), hay tres consideraciones principales que incluyen el logro de una tasa de crecimiento adecuada, la necesidad de lograr un monocristal de alta calidad con esferas de diámetro sobre 50 mm y mayor, y el requerimiento de un diseño de fácil manejo, robusto, de fácil fabricación pero flexible.

Hasta hace poco, el transporte de vapor convencional ha implicado el uso de un sistema lineal simple con una fuente y un sumidero de monocristales de compuestos II – VI tales como el CdS, ZnSe, los cuales subliman fácilmente desde la fase sólida. Éstos, junto con un cristal de siembra, son colocados en una ampolla de cuarzo sellada herméticamente en un horno tubular en una disposición, por ejemplo, como la descrita en *W. W. Piper and S. J. Polich, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1278*. La fuente y el sumidero están a diferentes temperaturas y, por lo tanto, tienen diferentes presiones de vapor de equilibrio. Esta diferencia de presión de vapor proporciona la fuerza impulsora para el crecimiento.

Este método da como resultado cierto problema fundamental de crecimiento de cristales tales como el CdTe:

La composición del vapor de equilibrio del CdTe es no estequiométrica excepto a una temperatura, la temperatura de evaporación congruente, que se describe con más detalle en *D. de Nobel Philips Res. Repts. 14 (1959) 361*. Debido a la ley de acción de masas:

$$[\text{Cd}][\text{Te}_2]^{1/2} = K(T)$$

donde [Cd] y [Te₂] son las concentraciones de vapor de cadmio y telurio respectivamente, y K es una constante que depende de la temperatura. *T.N. Yellin and S. Szapiro, J. Crystal Growth 69 (1984) 555* han informado que pequeñas desviaciones de la relación estequiométrica en el material de fuente en masa dan como resultado grandes variaciones en la composición del vapor que hace el transporte y, por lo tanto, un crecimiento no reproducible en gran medida. Además, este efecto da lugar a una relación no-estequiométrica en el cristal en crecimiento, lo cual tiene un efecto perjudicial en sus propiedades útiles.

Intentar superar estos problemas con el uso de temperaturas de fuente / sumidero altas es muy difícil y no conduce a una mejora significativa en la tasa de crecimiento.

De forma alternativa, el control del gradiente de temperatura axial también es difícil en sistemas tubulares cerrados simples y es difícil aislar térmicamente las regiones de fuente y de sumidero dado que la radiación constituye un importante flujo térmico. Además, la determinación exacta de los parámetros que controlan el crecimiento (es decir, temperaturas superficiales de fuente y siembra, presiones de vapor) es difícil.

Este método puede mejorarse mediante el uso de un depósito que contiene uno de los elementos constituyentes para controlar las presiones parciales según la ecuación anterior. Una limitación de este método en un sistema de crecimiento típico es que las condiciones exactas de temperatura y presión parcial no se determinan directamente y, de esta manera, la temperatura óptima del depósito puede ser incierta, requiriéndose un análisis de los cristales generados. Este problema se agrava, en un sistema sin una monitorización *in-situ*, por cualquier cambio en las condiciones durante la ejecución de un crecimiento y por variaciones de una ejecución a otra.

Otro avance importante para superar las limitaciones de esta tecnología fue propuesto por NASA / Universidad de Alabama, grupo de Rosenberger, Banish y Duval (RBD), en *F. Rosenberger, M. Banish and W. M. W. Duval, NASA Technical Memorandum 103786*. Su diseño fue un sistema tubular con un reductor de caudal entre la fuente y la siembra. Una proporción pequeña de material de fuente y, en particular, cualquier material en exceso, fue retirado preferentemente a través de orificios de efusión bombeados de forma continua, manteniéndose de este modo una relación estequiométrica aproximada de la fase vapor. El primer reductor de caudal actuaba haciendo que la tasa de transporte de masa fuera relativamente insensible a las temperaturas de la fuente y del sumidero, y a su diferencia. Si no se reduce de este modo, en un sistema que opera bajo condiciones aproximadamente estequiométricas, las tasas de transporte apropiadas requerirían que se controle la diferencia de temperatura entre la fuente y el sumidero hasta una pequeña fracción de un grado, lo cual es difícil especialmente si las temperaturas de la fuente y de las superficies de crecimiento no pueden medirse directamente. Sin embargo, este sistema adolece de algunas limitaciones significativas, incluyendo acoplamiento térmico a lo largo del eje del horno, que impide que se obtenga el perfil de temperatura axial deseado, que no es posible la determinación directa de las temperaturas superficiales de la fuente y la siembra, la determinación indirecta incierta debido a la complejidad del campo de radiación, que no son medibles directamente las presiones parciales de las especies de la fuente sobre la fuente y la siembra, y que las

incertidumbres en la modelización del flujo del sistema y sus restricciones hacen que la determinación indirecta sea incierta y que el elemento de cuarzo sea complejo, de utilización difícil y vulnerable en su aplicación.

El documento US 5.365.876 divulga un horno ópticamente transparente y un aparato detector. El cristal crece mediante el transporte de vapor a lo largo de un gradiente de temperatura en una ampolla evacuada. El gradiente de temperatura entre la superficie del cristal y el material de fuente determina la tasa de crecimiento del cristal. El documento DE 4310744 divulga un aparato y método para el crecimiento de cristal a partir de vapor en masa, el cual comprende un pasaje para el transporte de vapor que conecta una fuente y una cámara de crecimiento. El pasaje para transportar el vapor está en una dirección en línea recta sobre la longitud entre la cámara de fuente y de crecimiento. De este modo, las cámaras de fuente y de crecimiento no están térmicamente separadas / desacopladas y no es posible la producción de múltiples cristales en un ciclo de crecimiento ya sea con los métodos divulgados por el documento US 5.365.876 o el documento DE 4310744.

El método de monitorización óptica *in-situ* es conocido y utilizado de forma rutinaria en otros métodos tales como el crecimiento de película delgada a baja temperatura, en los cuales la "eficiencia" del proceso no es muy importante. Ejemplos de este método son el crecimiento epitaxial por haces moleculares (*MBE*) (véase la Figura 3) y el crecimiento epitaxial a partir de fase vapor por metalorgánicos (*MOVPE*) (véase la Figura 4); sin embargo, estas técnicas no son adecuadas para el crecimiento de cristales "en masa" que requiere pasajes de transporte cerrados para una utilización eficiente de la fuente y que también requiere el calentamiento de los pasajes de cuarzo para mejorar el acceso óptico a la vez que se impide la condensación antes de la región de crecimiento.

El documento EP 1.019.568 B1 divulga un aparato y un método para el crecimiento en masa de cristales a partir de fase vapor que comprende un pasaje para el transporte de vapor que conecta una cámara de fuente y una de crecimiento, en el que el pasaje se desvía en un ángulo de por lo menos 5° sobre la longitud del pasaje entre las cámaras de fuente y de crecimiento. También se contempla un aparato que comprende una pluralidad de zonas de fuente y una única cámara de crecimiento. Este sistema de crecimiento a partir de vapor permite la producción de monocristales grandes y de alta calidad de materiales semiconductores con un control de temperatura y estequiométrico efectivo. El documento EP 1.019.568 B1 también divulga un aparato y un método para el crecimiento en masa de cristales a partir de fase vapor que permite una monitorización *in-situ* de una manera no intrusiva y, por otra parte, permite un aislamiento térmico sustancial de las regiones de fuente y de sumidero mediante la separación térmica de la cámara de material de fuente de la cámara de cristal de siembra.

Los costes de producción de las técnicas conocidas son altos. De este modo, persiste la necesidad de un aparato para producción a gran escala de múltiples cristales. Además, también persiste la necesidad de producción de múltiples cristales con diferentes propiedades y tamaños.

La presente invención aborda estos problemas proponiendo un medio para producir múltiples monocristales durante un ciclo de crecimiento. Éste permitirá rendimientos más altos de los cristales comparado con las técnicas convencionales, y dará como resultado unos costes de producción más bajos. Éste también permite la producción simultánea de cristales con diferentes diámetros e incluso diferentes propiedades eléctricas.

Resumen de la Invención

Según la invención, se proporciona un aparato para el crecimiento de cristales en masa a partir de fase vapor, como se establece en la reivindicación 1.

El aparato comprende por lo menos una cámara de fuente central rodeada por una serie de tubos de crecimiento satélites que contienen cada uno un cristal de siembra. Todos los tubos están térmicamente desacoplados unos de otros. El vapor procedente del material de fuente es extraído hacia cada tubo de crecimiento utilizando un mecanismo de bombeo. Empleando esta técnica, se puede hacer crecer una serie de cristales, todos al mismo tiempo. Cada cámara de crecimiento individual puede ser controlada de forma independiente en términos de temperatura y caudal de vapor.

Debe entenderse que los términos zona o región de "sumidero" y "cámara de crecimiento", cuando se utilizan en esta especificación, son equivalentes. El término "cámara de crecimiento" es equivalente al término "tubo de crecimiento". Hay varias ventajas asociadas con un aparato que comprende una pluralidad de cámaras de crecimiento, que incluyen:

(i) puede producirse diferentes diámetros de material, dependiendo del requerimiento del cliente;

(ii) puede producirse diferentes composiciones (por ejemplo, variando el % de Zn en CZT, siendo 4% Zn adecuado para el sustrato de mercado, 10% Zn adecuado para aplicaciones de detección);

(iii) puede introducirse dopantes, cuyos niveles de dopaje pueden variarse, permitiendo la producción simultánea de material con diferente resistividad eléctrica.

También según la invención, se proporciona un proceso para el crecimiento de cristal en masa a partir de fase vapor para producir monocristales en un ciclo de crecimiento, tal como se establece en la reivindicación 14.

Un aspecto adicional de esta invención es que, además de la cantidad de cristales que se hacen crecer a la vez, los cristales pueden tener un diámetro que varía. Esto se lleva a cabo cambiando la forma del pedestal sobre el cual se monta el cristal de siembra. El pedestal proporciona una reducción de caudal anular (Figura 7(b)). La reducción de caudal anular se logra mediante una combinación del huelgo anular, es decir, la distancia entre el pedestal y la pared lateral de la cámara de crecimiento, y la longitud del pedestal. Mediante la modificación de la forma del pedestal pueden desacoplarse / separarse el tamaño del cristal que se hace crecer y la función del reductor de caudal. Además, el huelgo anular permite la eliminación de impurezas y vapores en exceso, permitiendo de este modo la producción de cristales más puros.

Además, es posible agregar impurezas dopantes a diferentes niveles en cada cámara de crecimiento individual. Estas impurezas dopantes tienen el efecto de cambiar las propiedades eléctricas importantes del cristal, tales como resistividad, movilidad portadora y vida útil portadora. Debido a la reducción de caudal y al bombeo positivo en el interior del sistema, no hay contaminación cruzada significativa entre los niveles de dopaje de cada cristal individual.

Cálculos teóricos han demostrado que la resistividad máxima que puede obtenerse después de la purificación física y química del CdTe es de aproximadamente 10^8ohm cm^1 . Sin embargo, en la práctica, la resistividad del CdTe producida por todos los métodos se sitúa entre 10^4 a 10^6 ohm cm. Sin embargo, la resistividad eléctrica del CdTe necesita estar por encima de 10^8ohm cm para que éste sea utilizado como detector de radiación. Por lo tanto, es preferible dopar el CdTe con elementos tales como cloro para hacerlo adecuado para su aplicación como detector. Los dopantes adecuados, según la invención, incluyen cloro, indio, cobre y zinc.

Puede agregarse cloro mediante la sublimación de CdCl o de una solución sólida de CdTe y CdCl procedente de la cámara de fuente. El vapor puede ser transportado a través de un miembro atravesado de cuarzo multicapa, y a través de un reductor de caudal que permite el transporte sólo a cámaras de crecimiento específicas. Esto restringe la contaminación cruzada y permite el crecimiento de cristales con y sin dopaje. Dependiendo del diseño del miembro atravesado, el vapor dopante puede ser transportado a una o a todas las cámaras de crecimiento, y el caudal hacia cada una de las cámaras de crecimiento puede ser alterado cambiando el tamaño de los reductores de caudal hacia las cámaras de crecimiento individuales.

De este modo, la presente invención permite el crecimiento de una serie de cristales individuales durante el mismo ciclo de crecimiento. Preferentemente, la presente invención permite el crecimiento simultáneo de por lo menos dos cristales de propiedades diferentes. Por ejemplo, puede hacerse crecer al mismo tiempo cristales de diferente diámetro. Además, si se desea, puede hacerse crecer también, al mismo tiempo, cristales de propiedades eléctricas claramente diferentes.

Unos medios para el control independiente de temperatura permiten el establecimiento de una temperatura diferencial, para permitir la transición sólido – vapor – sólido en la respectiva fuente, en el transporte y en las cámaras de crecimiento. Por lo tanto, el control de temperatura puede ser elegido según las transiciones de fase para cualquier cristal dado que se desee hacer crecer, por ejemplo, en el rango de -150° a $+2000^\circ\text{C}$, empleando en cada caso una fuente mayor que la temperatura de la cámara de sumidero / crecimiento con el uso de un control apropiado de enfriamiento y / o calentamiento.

Preferentemente, hay presentes medios para la monitorización *in-situ* del crecimiento del cristal, los cuales comprenden medios para proporcionar un acceso visual y / o de radiación a la zona de crecimiento, pero ubicada de forma remota desde la misma. Más preferentemente, los medios para monitorizar de forma directa el crecimiento de cristal comprenden por lo menos un pasaje para la comunicación de la monitorización entre los medios de acceso visual / de radiación remotos y la cámara de crecimiento, en el cual dicho por lo menos un pasaje para la comunicación de la monitorización y dicho por lo menos un pasaje para el transporte de vapor asociado a cualquiera de las cámaras de crecimiento dadas, son coincidentes en por lo menos esa porción de su longitud próxima a la zona de sumidero.

Una ventaja particular de la invención es que el aparato tal como se definió anteriormente puede ser operado con el uso de medios de monitorización visual / de radiación convencionales o modificados, ubicados de forma externa a los pasajes como los definidos anteriormente, a través de medios de acceso visual / de radiación; por ejemplo, puede emplearse rayos X u otros similares para monitorizar el crecimiento del cristal. Más aún, el aparato de la invención puede ser empleado en cualquier técnica de transporte de vapor en masa con las ventajas asociadas en la calidad del cristal, superando por consiguiente la interrupción de las condiciones de crecimiento que son inherentes a los medios de monitorización *in-situ* conocidos próximos a la cámara de crecimiento.

En este documento, la referencia a ubicaciones remotas de dicha por lo menos una cámara de crecimiento, es a ubicaciones a las cuales la presencia de los medios de acceso tal como se definieron anteriormente, que introducen variación o gradiente de temperatura en el pasaje de transporte de vapor no interrumpiría sustancialmente las condiciones de temperatura requeridas para el crecimiento uniforme, teniendo en cuenta las condiciones de temperatura creadas mediante los medios de control de temperatura para dicha por lo menos una cámara de crecimiento. En contraste, la referencia en este documento a ubicaciones próximas a dicha por lo menos una cámara

de crecimiento, es a ubicaciones que podrían estar sometidas a interrupciones sustanciales de las condiciones de temperatura bajo esas circunstancias.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un aparato como el definido anteriormente, en el cual por lo menos uno de los pasajes para la comunicación visual / de radiación y el pasaje para el transporte de vapor asociado a cualquiera de las cámaras de crecimiento dadas se desvía en un ángulo de por lo menos 5° - 270° , más preferentemente 30° - 180° , y más preferentemente aún 45° - 110° , por ejemplo 60° - 95° .

En concordancia, el pasaje para el transporte de vapor puede desviarse en un ángulo como el definido anteriormente, mediante lo cual los medios para el acceso visual / de radiación pueden estar ubicados en la pared del pasaje para el transporte de vapor en comunicación en línea directa con la cámara de crecimiento. Por ejemplo, los medios para el acceso visual / de radiación pueden comprender un puerto visual / de radiación transparente sellado herméticamente en continuidad, opcionalmente, con la pared del pasaje de transporte, ubicado opuesto a la superficie de sumidero.

De forma alternativa, puede invertirse la configuración del respectivo pasaje para el acceso visual / de radiación y el transporte de vapor tal como se definió anteriormente, mediante lo cual el pasaje para la monitorización visual / de radiación puede desviarse en un ángulo como el definido anteriormente a partir de una comunicación en línea directa de la fuente y la cámara de crecimiento. En este caso, se proporcionan medios para la monitorización visual / de radiación en ese punto de desviación mediante los cuales se proporciona el acceso en línea directa virtual o reflejada con la cámara de crecimiento. Por ejemplo, puede proporcionarse un medio reflector o transmisor tal como cuarzo en espejo o en prisma asociado con el pasaje de monitorización visual / de radiación en ese punto de desviación.

Preferentemente, el aparato como el definido anteriormente, comprende por lo menos un pasaje para el transporte como se definió anteriormente, el cual se desvía en un ángulo de por lo menos 5° como se definió anteriormente, sobre la longitud del mismo entre las cámaras de fuente y de crecimiento. Más preferentemente, el pasaje se desvía en por lo menos 5° , en dos puntos sobre la longitud del mismo, mediante lo cual ambas zonas están adaptadas para comprender el material de fuente y de sumidero libres de las limitaciones de la gravedad, es decir, están provistas sustancialmente de medios de soporte adecuados y con los medios de pasaje extendiéndose sustancialmente hacia arriba de las mismas, haciendo posible de este modo un transporte óptimo con mínimas interrupciones del proceso de crecimiento.

Una ventaja adicional del aparato de la presente invención es que se pueden lograr de manera mutuamente beneficiosos ambos objetivos, el de control exacto de temperatura de las cámaras de fuente y de crecimiento, y el de la monitorización no intrusiva de por lo menos las cámaras de crecimiento, mediante lo cual el posicionamiento de los medios de acceso de monitorización entre los medios de control de temperatura dedicados impide la interrupción próxima a cualquier zona.

Una ventaja adicional de la invención es que el aparato es apropiado idealmente para la inclusión de un reductor de caudal, por ejemplo como el propuesto por el grupo RBD de NASA / Universidad de Alabama mencionados anteriormente, ubicado de forma remota de ambas zonas, por ejemplo, aguas arriba de los medios de monitorización del sumidero, con el propósito de controlar la presión de vapor. Preferentemente, se proporcionan medios para la monitorización *in-situ* de la presión de vapor con un reductor de caudal, en la forma de un aparato de monitorización de presión conocido, por ejemplo, el descrito en J. Carles, J. T. Mullins y A. W. Brinkman, *J. Crystal Growth*, 174 (1997) 740, cuyo contenido es incorporado en este documento a modo de referencia.

Los reductores de caudal pueden ser elegidos a partir de cualquier reductor conocido, y preferentemente comprende un disco sinterizado poroso o de vasos capilares, o un elemento similar.

El aparato de la invención es construido de forma adecuada de cualquier material que se adapte a la utilización a las temperaturas consideradas para el crecimiento del cristal; por ejemplo, es construido de materiales resistentes a temperaturas bajas, ambientales y altas. En la técnica se conocen materiales adecuados y se da preferencia a los óxidos metálicos y, en particular, al cuarzo, a los óxidos y grafitos refractarios, que tienen la resistencia e integridad mecánica requeridas, por ejemplo, estando reforzados con un material adecuado que proporcione integridad y resistencia mecánica. También se prefieren esos materiales debido a su alta pureza con bajo riesgo de contaminación del cristal. Preferentemente, el aparato comprende una estructura o carcasa sellada herméticamente, o apta para sellarse herméticamente, que incluye las zonas y pasajes como los definidos anteriormente. El aparato es operado de forma adecuada a presiones reducidas y está revestida por una cubierta de vacío, o elemento similar.

El aparato de la invención puede ser utilizado para cualesquiera técnicas de transporte de vapor en masa como se definió anteriormente. Una ventaja particular es que el aparato está adaptado para el crecimiento de cristales a partir de compuestos elementales, policristalinos binarios, ternarios o de mayor número de componentes. Una ventaja adicional es que el aparato de la invención es adecuado para la utilización en el crecimiento a partir de compuestos elementales, binarios, ternarios o de mayor número de componentes que requieren un control estequiométrico para compensar un grado de relación no estequiométrica en la composición del vapor para el cristal deseado. Las cámaras de fuente y crecimiento están adaptadas para comprender material de fuente y cristal de siembra como se conoce en la técnica, por ejemplo, en forma de uno o más depósitos de material de fuente que comprende material en fase sólida soportado sobre un vidrio u otra superficie o pedestal adecuado adaptado a las condiciones de

procesamiento a ser empleadas, permitiendo una vaporización conveniente y eficiente en la cual el vapor es transportado a través de una trayectoria, la cual puede desviarse en un ángulo de por lo menos 5° sobre la longitud de la misma entre los cristales de fuente y de siembra, aislando de este modo térmicamente las regiones de fuente y de crecimiento.

5 Preferentemente, los medios para la radiación de monitorización y el transporte para cualquier sumidero o siembra dados van por trayectorias de monitorización y transporte coincidentes durante, por lo menos, la porción de las respectivas trayectorias próximas al sumidero a la siembra, como se describió anteriormente.

10 Preferentemente, el proceso es operado a temperatura reducida ambiente o elevada, como se definió anteriormente. Más aún, el proceso es operado a presión reducida, por ejemplo en el rango a partir de 10 bar, preferentemente 10^{-9} mbar a 10^2 mbar, hasta 1 bar.

El proceso puede iniciarse a través de medios conocidos para establecer una presión de vapor suficiente por encima del material de fuente para iniciar el crecimiento.

15 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona además un método para iniciar el proceso como el indicado anteriormente, para establecer una presión de vapor suficiente por encima del material de fuente para iniciar el transporte.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona además un método para iniciar el proceso como el indicado anteriormente, para establecer el control del transporte y la temperatura a controlar en la cámara de crecimiento, para un crecimiento controlado en el sumidero o siembra.

20 El método para el inicio es operado adecuadamente con perfiles en aumento de la variación de temperatura y transporte. Una ventaja particular es que los medios de control de temperatura independientes provistos en el aparato de la invención permiten un aumento de temperatura específico para el crecimiento en el sumidero o siembra, que pueden también estar a una temperatura por debajo de la de la fuente. Se piensa que esto da lugar a una excelente calidad del cristal y puede incluso impedir una cierta cantidad de precipitación, o bien, eliminar completamente la precipitación.

25 El proceso es operado de forma adecuada con medios para la monitorización *in-situ*, como se definió anteriormente según las técnicas conocidas. Preferentemente, la temperatura es monitorizada por medios conocidos en la superficie del sumidero y, opcionalmente, de la fuente, de una manera tal que permite el ajuste según se requiera para el control de la temperatura y estequiometría óptimas. De igual modo, la presión de vapor es monitorizada de forma adecuada entre las zonas, por ejemplo en la ubicación de un reductor de caudal, y puede ser adaptada o ajustada según se requiera para un crecimiento óptimo.

30 Preferentemente, el proceso de la invención, como se ha definido anteriormente, comprende además una lectura directa de las variables del proceso, la comparación con valores óptimos de las variables del proceso para un crecimiento deseado del cristal, por ejemplo, con el uso de un modelo de proceso, y optimización en línea de las mismas.

35 El aparato y el proceso de la invención tal como se describió anteriormente, están adaptados para el crecimiento de cualquier cristal que emplee técnicas de transporte de vapor en masa.

40 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un crecimiento del cristal con el aparato o proceso de la invención. La invención es adecuada para el crecimiento de cristales que comprenden cualesquiera componentes que sean capaces de sublimar, que tienen una presión de vapor significativa por debajo de su punto de fusión. Preferentemente, los cristales son seleccionados a partir de compuestos de los grupos IIA, IIB, III, V, VI y VII del Grupo IV y más preferentemente de los grupos II y VI del Grupo IV de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo, seleccionados entre el Be, Mg, Zn, Cd, Hg, S, Se, Te e I, o entre Si y C. Cristales particularmente útiles que crecen con el aparato y proceso de la invención incluyen telururo de cadmio.

45 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona el uso de equipos de monitorización conocidos para monitorizar el crecimiento del cristal con el aparato y proceso de la invención.

50 En un aspecto adicional más de la invención, se proporciona el uso del aparato o proceso de la invención para cualquier técnica de transporte de vapor para el crecimiento de cristales semiconductores, optoelectrónicos y ópticos. Estos cristales pueden ser utilizados en aplicaciones tales como detección de radiación, sustratos para películas gruesas y delgadas funcionales, elementos ópticos y blancos para deposición electrónica, evaporación de haz de electrones y otras técnicas.

Ahora, la invención es ilustrada de manera no limitativa con referencia a las siguientes figuras, en las cuales:

la Figura 1 y la Figura 2 son ilustrativas del aparato de crecimiento de cristales a partir de fase vapor en masa de la técnica anterior;

la Figura 3 y la Figura 4 son ilustrativas del aparato de las técnicas anteriores MBE y MOVPE;

la Figura 5 es ilustrativa del aparato descrito en el documento EP 1 019 568; y

las Figuras 6 y 7 son gráficos esquemáticos del aparato según la presente invención.

5 La Figura 1 muestra un sistema lineal simple para el crecimiento de cristal a partir de vapor, que comprende una ampolla de cuarzo (1) sellada herméticamente en un horno tubular (2), que tiene una fuente (3) y un sumidero (4) para el crecimiento de sulfuro de cadmio, comprendido en un crisol de crecimiento (5). La fuente y el sumidero (3 y 4) no están térmicamente aislados. Más aún, no hay medios para la monitorización in situ de la temperatura o la presión de vapor.

10 En la Figura 2 se ilustra un aparato para el crecimiento de cristal a partir de fase vapor que comprende un sistema tubular con un reductor de caudal como el diseñado por el grupo RB de la Universidad de Alabama. El aparato comprende un recipiente a presión (10), calentadores independientes (11 – 13) para las respectivas zonas de sumidero, pasaje de transporte y fuente (14 – 16) que tiene un tubo de transporte de vasos capilares (17) como reductor de caudal entre éstos. Una puerta de visualización (18) ubicada adyacente a la cámara de crecimiento (14) proporciona acceso óptico al cristal en crecimiento en la cámara de crecimiento (14). En el perfil de temperatura
15 mostrado en la Figura 2a es claro que se logran temperaturas relativamente estables en cada zona como resultado del aislamiento térmico; sin embargo, es evidente una ligera irregularidad en el nivel de la puerta de visualización (18) adyacente a las cámaras de crecimiento, lo cual se produce a partir de una ruptura en el blindaje con el fin de proporcionar el acceso de visualización adyacente al cristal. El perfil de temperatura muestra una variación por etapas que alcanza un máximo en el reductor de caudal (17), con una disminución gradual de temperatura a través
20 de la cámara de crecimiento (14).

En la Figura 3 se muestra un aparato de la anterior técnica MBE como se describió anteriormente, que comprende un cámara de vacío (1) que tiene una fuente de temperatura controlada (3) y un sumidero de temperatura controlada (4). Se proporcionan medios de monitorización (6) in situ, ubicados opuestos al sumidero (4). La utilización eficiente de la
25 fuente no es un tema de interés en el proceso, y gran parte del material de fuente se adhiere a las paredes de la cámara de vacío fría.

En la Figura 4 se muestra un aparato de la anterior técnica MOVPE que comprende una cubierta de cuarzo (1) que tiene en un extremo una entrada para una fuente de metal orgánico en un gas portador (7) y que comprende un sustrato calentado (8) sobre el cual el metal orgánico se descompone por pirólisis. Los gases de escape salen
30 mediante una salida (9). Un acceso óptico a través de la cubierta de cuarzo (1) permite la monitorización in situ del cristal en crecimiento y de las condiciones de la fase vapor. Sin embargo, esta técnica no es adecuada para el crecimiento de cristales "en masa" dado que las tasa de crecimiento son limitadas y el requisito del metal orgánico precursor es extremadamente caro; especialmente, como es el caso en general, se pierde mucho en el escape.

La Figura 5 muestra el aparato del documento EP 1 019 568 en una realización preferida adaptada el crecimiento de cristal a partir de fase vapor en masa a temperatura elevada. El aparato comprende un tubo en U evacuado con la
35 forma de una cubierta de cuarzo (20) recubierta por una cubierta de vacío (21). Se proporcionan dos hornos tubulares verticales de tres zonas, separados (22 y 23) para la zona de fuente (24) y para la cámara de crecimiento (25), respectivamente.

Las cámaras de fuente y de crecimiento están conectadas por medios de pasaje (26) para el transporte del vapor, que comprenden un miembro cruzado horizontal calentado ópticamente (27). Se proporciona un reductor de caudal
40 (28) en el pasaje (26). El pasaje para el transporte de vapor comprende dos puntos separados de desviación en cada caso a un ángulo de 90° que proporciona las respectivas uniones entre los pasajes divergentes, para la monitorización in situ y el transporte de vapor desde las zonas de fuente (29) y hacia la cámara de crecimiento (30). Se proporcionan medios de acceso (31 y 32) que comprenden unas ventanas que permiten otro acceso óptico a la fuente y el sumidero, respectivamente. En el aparato como el mostrado, se proporcionan medios in situ para
45 monitorizar la temperatura de la superficie del cristal en crecimiento en la cámara de crecimiento (25) en la forma de un pirómetro u otro aparato de diagnóstico óptico (33) ubicado de forma externa a la cubierta de vacío, en comunicación óptica con la superficie del cristal en crecimiento. El aparato de diagnóstico está en comunicación con un sistema de control adecuado para variar la temperatura de la cámara de crecimiento. El aparato comprende, además, medios para la monitorización in situ de la presión de vapor mediante puertas de acceso adicionales (33 a
50 36) en la región del reductor de caudal (28), a través de las cuales puede dirigirse las lámparas y lentes ópticas para la monitorización de la presión de vapor desde una posición externa a la cubierta de vacío, con detectores ubicados como se muestra, en una ubicación (35 y 36) diametralmente opuesta con respecto al pasaje para el transporte del vapor (26). Éstos están unidos de forma adecuada a un sistema de control que permite el control del proceso.

La Figura 6(a) muestra una vista lateral del aparato de la presente invención. La Figura 6(b) muestra una vista en
55 planta de este aparato. Estas figuras muestran una cámara de fuente central (1) rodeada por una serie de tubos de crecimiento satélites (2) que contienen, cada uno, un cristal de siembra (3) soportado sobre un pedestal de siembra (4). Se apreciará que puede proporcionarse más de una cámara central de fuente, conectada a algunos o todos los tubos de crecimiento satélites. Todos los tubos están térmicamente desacoplados unos de otros por medio de un

reductor de caudal de vasos capilares (5). El vapor procedente del material de fuente es extraído hacia cada tubo de crecimiento utilizando un mecanismo de bombeo como el mostrado por las flechas en la Figura 6(a). Empleando esta técnica, puede hacerse crecer una serie de cristales, todos al mismo tiempo. Cada cámara de crecimiento individual puede ser controlada de forma independiente en términos de temperatura y de caudal de vapor, permitiendo de este modo la producción de múltiples cristales, los cuales pueden ser de diferente diámetro, como se amplía más adelante. El caudal es controlado mediante una combinación del reductor de flujo de vasos capilares (5) y el reductor de caudal anular (véase la Figura 7(b)).

El tubo de fuente, el tubo de crecimiento y los miembros cruzados en los cuales tiene lugar el transporte, son fabricados a partir del cuarzo, y el sistema es desmontable con juntas de vidrio pulido entre los miembros cruzados y los dos tubos verticales, permitiendo la retirada de los cristales crecidos y la reposición del material de fuente. Unas protecciones contra la radiación (no mostradas) junto con la cubierta de vacío que rodea el sistema completo, proporcionan aislamiento térmico. Un reductor de caudal (ya sea un disco de cuarzo de vasos capilares o sinterizado) está ubicado en el centro de los miembros cruzados. El crecimiento tiene lugar sobre un sustrato ubicado en un bloque de cuarzo en el tubo de crecimiento, con el huelgo entre su bloque de vidrio y la cubierta de cuarzo formando el reductor de caudal aguas abajo. Se proporcionan los medios para una entrada de gas al tubo de fuente y el tubo de crecimiento puede ser bombeado mediante un sistema de bombeo separado o mediante una conexión a la cubierta de vacío mediante un tubo de descarga fría. Este sistema proporciona lo siguiente: en primer lugar, las regiones de fuente y de crecimiento están desacopladas térmicamente, haciendo más viable el logro de perfiles de temperatura axial y radial óptimos en la región de crecimiento; en segundo lugar, es posible observar tanto la superficie de crecimiento como el material de fuente directamente durante el crecimiento, lo que permite, por ejemplo, mediciones por pirometría óptica o espectrométricas como un diagnóstico para el proceso de crecimiento; en tercer lugar, el diseño hace posible la medición in situ de las presiones de vapor de los elementos de fuente por medio de mediciones de absorción ópticas hechas a través del miembro cruzado sobre ambos lados del reductor de caudal. Si las propiedades del caudal del reductor de caudal son conocidas, entonces, esas mediciones también permitirán que se determine directamente la tasa de transporte de masa durante el crecimiento; y, en cuarto lugar, los elementos de vidrio son relativamente simples y robustos, y pueden, en principio, extenderse al crecimiento de compuestos de múltiples componentes mediante la adición de tubos de fuente conectados al tubo de crecimiento mediante reductores de flujo adecuados (diseñados para minimizar el flujo inverso de especies y, por lo tanto, la contaminación del material de fuente mediante la operación a un caudal suficientemente alto).

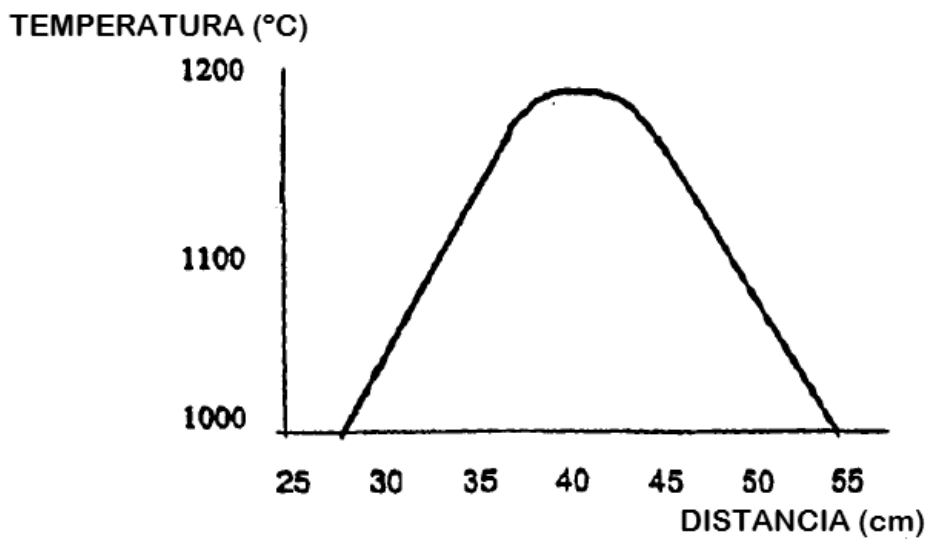
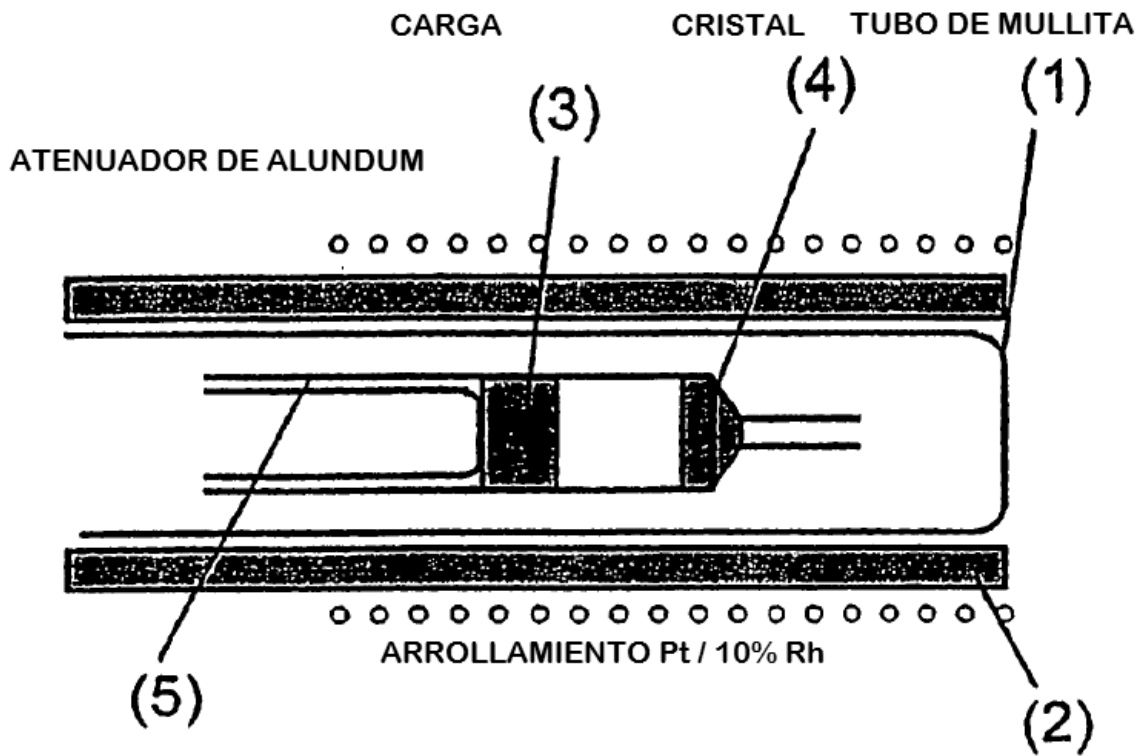
La figura 7(a) muestra un reductor de caudal de la técnica anterior y la Figura 7(b) muestra un reductor de caudal de la presente invención. El pedestal de siembra (4) sobre el cual está montado el cristal de siembra (3) también proporciona la reducción de caudal anular. Esto se logra mediante una combinación del huelgo anular y la longitud del pedestal. Modificando la forma del pedestal, el tamaño del cristal que debe crecer y el caudal, la función de reducción puede desacoplarse. Esto también ayuda con el requerimiento de crecimiento del cristal lejos de las paredes de la cámara de crecimiento. Un aspecto adicional de esta invención es que, además de la cantidad de cristales que se hacen crecer al mismo tiempo, los cristales pueden tener diámetros que varían, dependiendo de la forma del pedestal. También es posible agregar impurezas dopantes a diferentes niveles en cada cámara de crecimiento individual.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato proceso para el crecimiento de cristal a partir de fase vapor para producir múltiples monocristales en un ciclo de crecimiento, que comprende:
 - por lo menos una cámara de fuente (1),
- 5 - una pluralidad de tubos de crecimiento satélites (2) dispuestos alrededor de por lo menos una cámara de fuente (1);
 - una pluralidad de medios de pasaje adaptados para el transporte de vapor desde la cámara de fuente (1) hacia los tubos de crecimiento (2), en el cual por lo menos una cámara de fuente (1) está térmicamente desacoplada de los tubos de crecimiento (2).
- 10 2. Un aparato como el reivindicado en la reivindicación 1, que incluye unos medios dispuestos para permitir que se añada un dopante, preferentemente cloro, indio, cobre o zinc, en por lo menos un tubo de crecimiento (2).
3. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye unos medios para controlar el caudal en el interior del tubo de crecimiento (2).
4. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual cada tubo de crecimiento (2) contiene un cristal de siembra (3).
- 15 5. Un aparato como el reivindicado en la reivindicación 4, en el cual el cristal de siembra (3) está soportado sobre un pedestal (4) o superficie.
6. Un aparato como el reivindicado en la reivindicación 5, en el cual la longitud del pedestal (4) en por lo menos un tubo de crecimiento (2) es diferente de la longitud del pedestal (4) en por lo menos otro tubo de crecimiento (2).
- 20 7. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, en el cual el rango de altura del pedestal es de aproximadamente 2 a 40 mm, y preferentemente aproximadamente de 10 mm.
8. Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el cual el diámetro del pedestal (4) en por lo menos un tubo de crecimiento (2) es diferente del diámetro del pedestal (4) en por lo menos otro tubo de crecimiento (2).
- 25 9. Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el cual el tamaño del anillo entre el pedestal (4) y la pared lateral de por lo menos un tubo de crecimiento (2) es diferente del tamaño del anillo entre el pedestal (4) y la pared lateral de por lo menos otro tubo de crecimiento (2).
10. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente la monitorización *in – situ* del tubo de crecimiento (2), la cual no es no intrusiva en términos de regulación de temperatura en el interior del tubo de crecimiento (2).
- 30 11. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el pasaje para el transporte de vapor se desvía en un ángulo de por lo menos 5° sobre la longitud del mismo entre los tubos de fuente y de crecimiento (1, 2), proporcionando de este modo un desacoplamiento térmico entre los tubos de fuente y de crecimiento (1, 2).
- 35 12. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el desacoplamiento térmico es efectuado por medio de reductores de caudal (5) ubicados de forma remota desde y entre la cámara de fuente y los tubos de crecimiento (1, 2).
13. Un aparato como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye una cámara de fuente central (1) única.
- 40 14. Un proceso para el crecimiento de cristal a partir de fase vapor en masa para producir múltiples monocristales en un ciclo de crecimiento, que comprende:
 - la provisión de por lo menos una cámara de fuente (1) que tiene un depósito de material de fuente y una pluralidad de tubos de crecimiento satélites (2) dispuestos alrededor de por lo menos una cámara de fuente (1), estando asociado cada tubo de crecimiento (2) a unos medios independientes de control de temperatura; y
- 45 - el transporte de material en fase vapor entre dicha por lo menos una cámara de fuente y los tubos de crecimiento (1, 2).
15. El proceso como el reivindicado en la reivindicación 14, en el cual se produce la formación simultánea de por lo menos dos cristales diferentes de diferentes propiedades.

16. El proceso como el reivindicado en la reivindicación 14, en el cual se varía la entrada en los tubos de crecimiento (2).
17. El proceso como el reivindicado en la reivindicación 14, en el cual se añade un dopante, preferentemente cloro, indio, cobre o zinc, en por lo menos un tubo de crecimiento (2).
- 5 18. El proceso como el reivindicado en la reivindicación 14, en el cual se varía el caudal en el interior del tubo de crecimiento (2).
19. Un aparato o proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, adaptado a las técnicas de transporte de vapor en masa.
- 10 20. Un aparato o proceso según la reivindicación 19, adaptado a las técnicas de transporte de vapor en masa para el crecimiento de cristales semiconductores, optoelectrónicos u ópticos.
21. Un aparato o proceso según la reivindicación 19 o la reivindicación 20, para el crecimiento de cristales a partir de compuestos elementales, policristalinos binarios, ternarios u otros de mayor número de componentes.
22. Un aparato o proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, adaptado para el crecimiento de cristales seleccionados a partir de compuestos de los grupos IIA, IIB, III, V, VI y VII del Grupo IV.
- 15 23. Un aparato o proceso según la reivindicación 22, para el crecimiento de cristales seleccionados a partir de compuestos de los grupos II y VI del Grupo IV de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo, seleccionados entre el Be, Mg, Zn, Cd, Hg, S, Se, Te e I, o seleccionados entre el Si y el C.

Figuras 1 & 1a



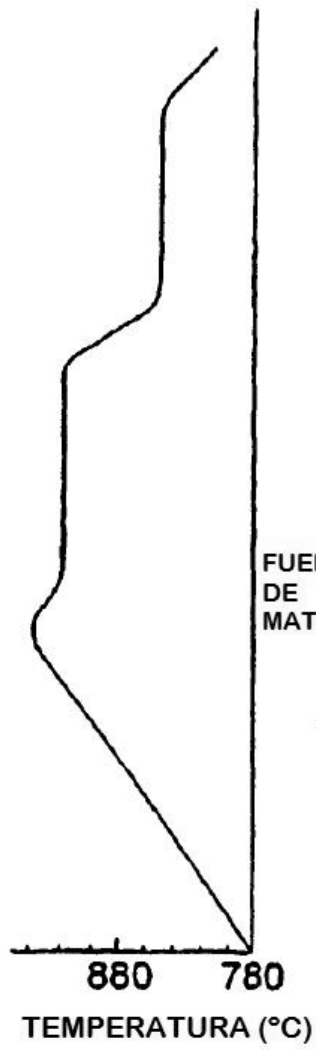


Figura 2a

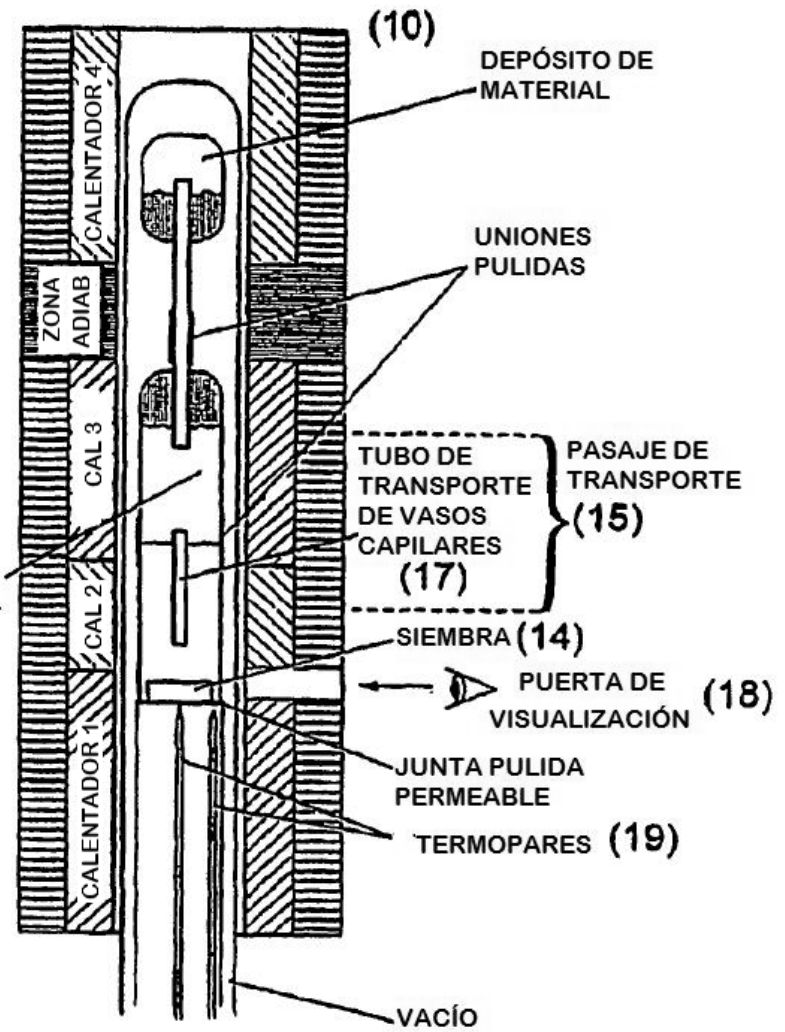


Figura 2

Figura 3

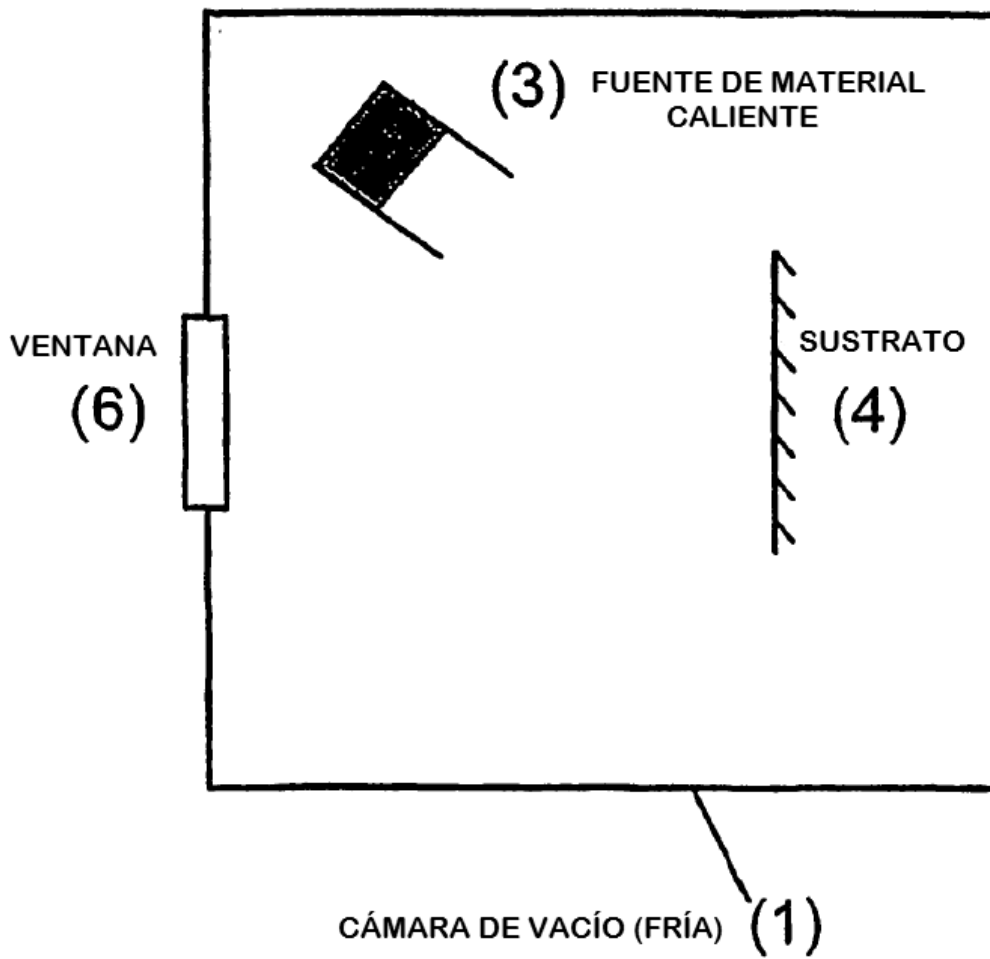


Figura 4

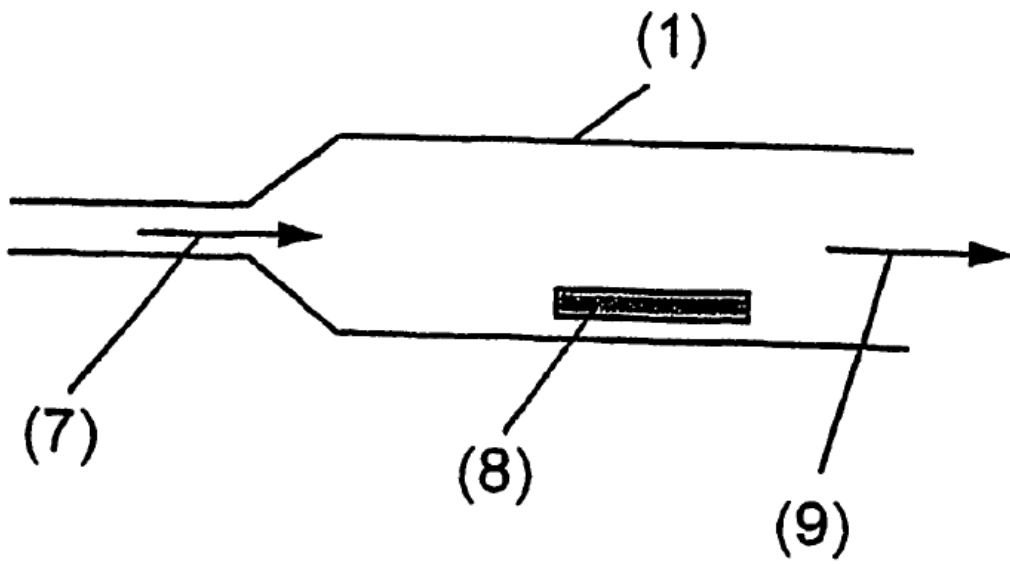


Figura 5

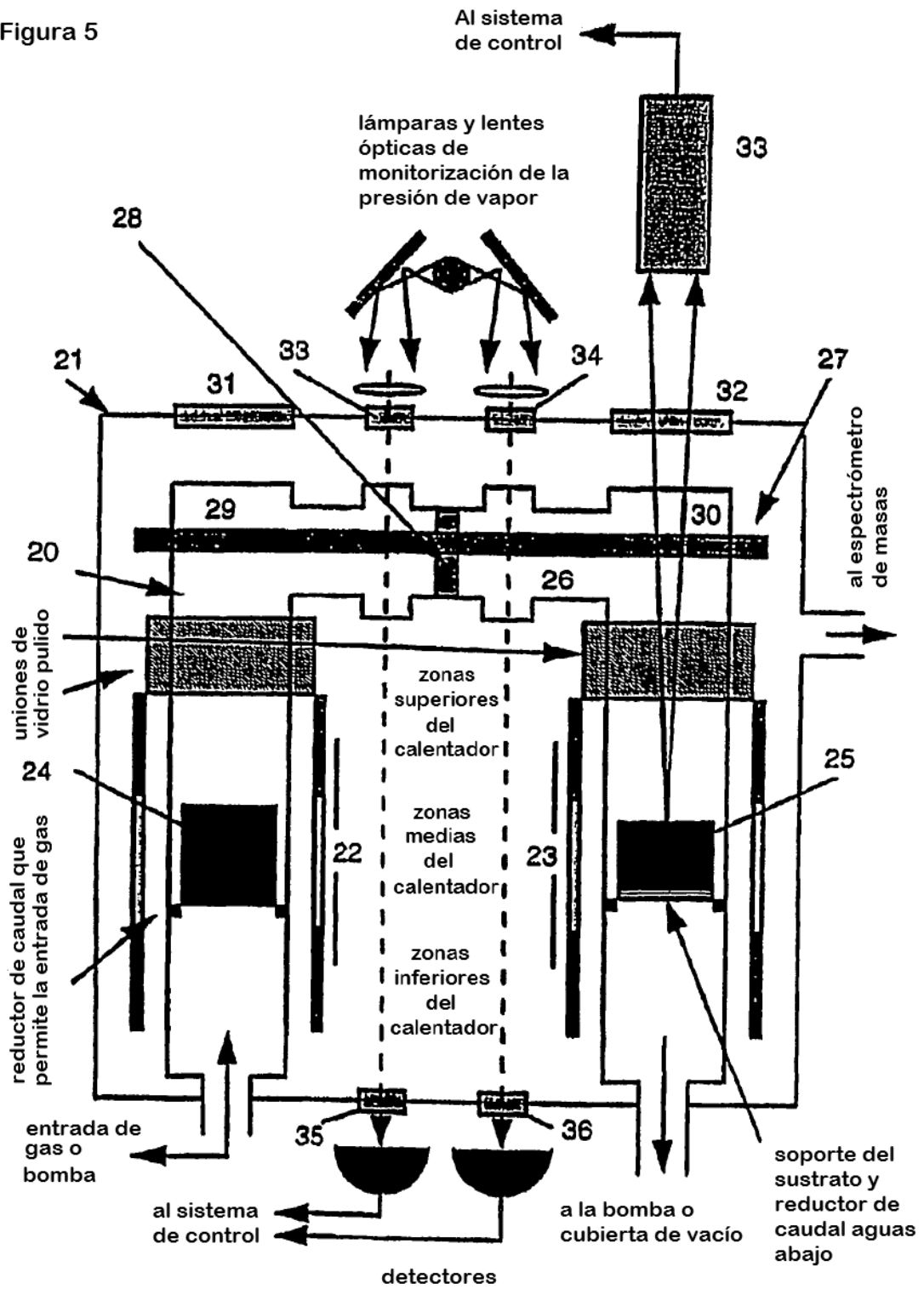


Figura 6

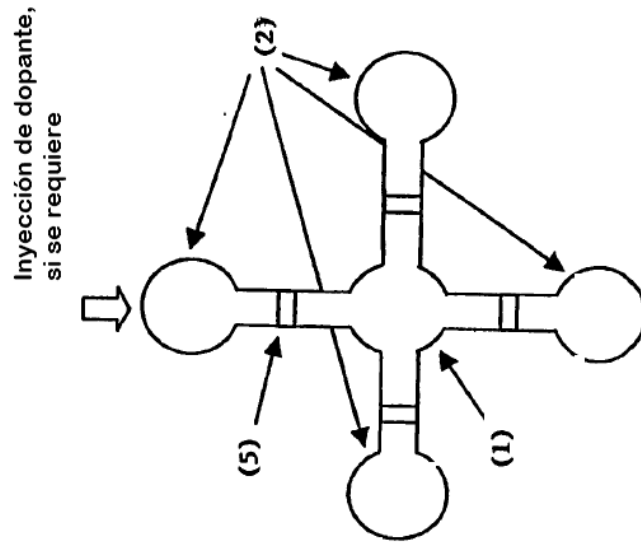


Figura 6(b)

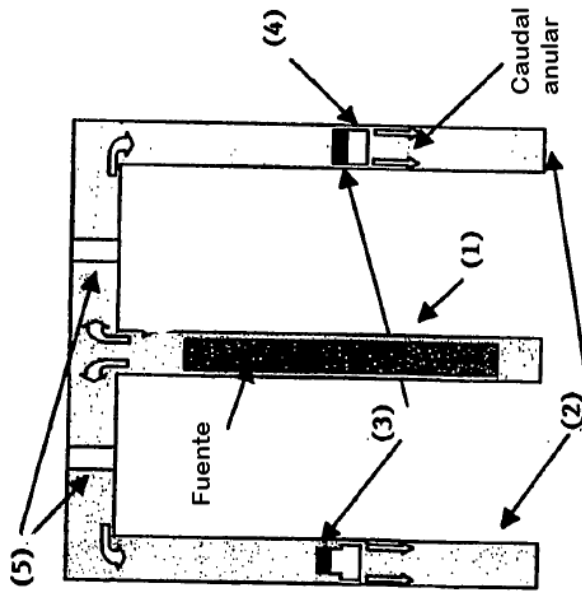


Figura 6(a)

Figura 7

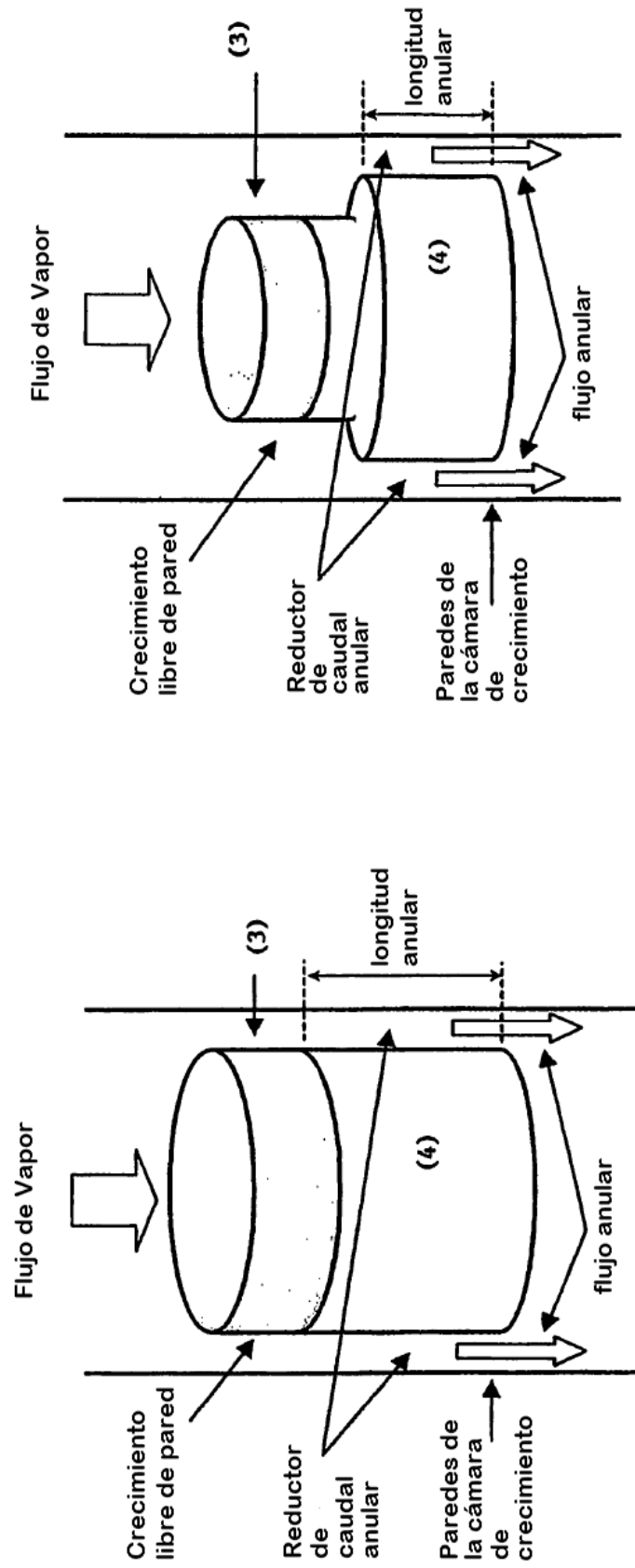


Figura 7(b)

Figura 7(a)