

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 312**

51 Int. Cl.:

**C30B 25/16** (2006.01)

**C30B 25/18** (2006.01)

**C30B 29/04** (2006.01)

**C30B 25/20** (2006.01)

**C30B 25/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015 E 15187789 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3045570**

54 Título: **Diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico y método de producción de los mismos**

30 Prioridad:

**14.01.2015 SG 10201500278Y**

**10.07.2015 SG 10201505413V**

**24.02.2015 EP 15156409**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.02.2020**

73 Titular/es:

**IIA TECHNOLOGIES PTE. LTD. (100.0%)  
65 Chulia Street, N° 38-02/03 OCBC Centre  
Singapore 049513, SG**

72 Inventor/es:

**MISRA, DEVI SHANKER y  
TARUN, ALVARADO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 745 312 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

Diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico y método de producción de los mismos

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico y a un método para producir diamantes de grado de dispositivo electrónico cultivados mediante un proceso de deposición química de vapor por plasma de microondas (MPCVD).

10

**Antecedentes**

La demanda de diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico ha aumentado constantemente a lo largo de los años debido a su amplia gama de aplicaciones científicas e industriales, además de gemas. Las notables propiedades intrínsecas de los diamantes monocristalinos de grado electrónico es una de las razones por las que es un material preferido para aplicaciones industriales y científicas, así como gemas.

15

La deposición de diamantes por proceso de CVD en varios sustratos sólidos se ha descrito ampliamente en varios documentos de patente y también ha sido ampliamente investigado por investigadores y publicado en revistas científicas y otras publicaciones técnicas. El proceso de crecimiento de diamantes por proceso CVD implica la deposición de átomos de carbono que se originan de la disociación de un precursor de gas que contiene carbono (es decir,  $C_xH_y$  ( $x = 1$  a  $4$ )) en un sustrato sólido bajo la reacción de una mezcla de varios gases ( $H_2$ , Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_x$ ,  $CF_x$  etc.). Se pueden producir diamantes CVD policristalinos o monocristalinos y su calidad cristalina depende en gran medida no solo de la química del proceso de los gases utilizados, sino también de la naturaleza y la condición del sustrato sólido.

20

25

Varios documentos de patente y publicaciones científicas divulgan varios métodos para producir grandes películas de diamante policristalino para la detección de ondas de radiación. Las desventajas de estas grandes películas de diamante policristalino es que las empresas no solo tienen un espesor limitado, sino también una distancia de recolección de carga limitada debido a la presencia de límites de grano que afectan drásticamente a sus propiedades electrónicas.

30

La publicación de patente europea número EP1983080A2 divulga el método de producción de diamantes adecuados para aplicaciones electrónicas por proceso CVD. Sin embargo, se cree que las propiedades electrónicas de estos diamantes se ven afectadas por la presencia de impurezas diminutas ( $> 1$  ppm) y defectos en la red que reducirán su eficiencia/distancia de recolección de carga. No se ha divulgado la producción de la distancia de recolección completa en detectores de campo de polarización inferior ( $< 0,2$  V/ $\mu$ m) basados en un diamante monocristalino con una reproducibilidad extremadamente alta a través del control suficiente del proceso de crecimiento y la selección ajustada de sustrato sólido por el proceso CVD.

35

40

La patente US 7.887.628 divulga una capa de diamante CVD monocristalino que tiene un espesor mayor de 2 mm, en el que la capa tiene un nivel de cualquier impureza individual de no más de 1 ppm y un contenido total de impurezas de no más de 5 ppm, por lo que la impureza excluye hidrógeno en formas isotópicas y en resonancia paramagnética electrónica (EPR), un solo centro de nitrógeno sustitucional  $[N-C]^\circ$  a una concentración  $< 100$  ppb.

45

La publicación de solicitud de patente US 2013/0202518 divulga un diamante CVD monocristalino que tiene un nivel de cualquier impureza individual de no más de 5 ppm y un contenido total de impurezas de no más de 10 ppm en el que la impureza excluye hidrógeno en formas isotópicas y en resonancia paramagnética electrónica (EPR), un solo centro de nitrógeno sustitucional  $[N-C]^\circ < 40$  ppb.

50

El documento WO 2010/010352 divulga un diamante monocristalino que tiene una alta pureza química que incluye un bajo contenido de nitrógeno y un bajo contenido de  $C^{13}$ , métodos para producir el mismo y un sistema de estado sólido que comprende dicho diamante monocristalino.

55

Galbiati et al. "Performance of monocrystalline diamond radiation detectors fabricated using TiW, Cr/Au and a novel ohmic DLC/Pt/Au electrical contact", REGISTRO DE LA CONFERENCIA DE SIMPOSIO DE CIENCIA NUCLEAR, 2008. NSS '08. IEEE (19-25 de octubre de 2008), páginas 190-196, ISBN: 978-1-4244-2714-7 divulga un detector de radiación de diamante monocristalino que tiene electrodos superior e inferior que incluyen capas metálicas y capas de carbono de tipo diamante.

60

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para utilizar el proceso de deposición química de vapor por plasma de microondas (MPCVD) para producir diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico que tengan un tamaño de hasta  $10 \times 10 \times 2$  mm<sup>3</sup> y también con una eficiencia de recolección de carga (CCE) del 100 % cuando el campo de polarización es de al menos 0,2 V/ $\mu$ m.

65

La razón del crecimiento de un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico grueso es para evitar la

formación de defectos de cristal, tal como dislocaciones de hilo, torcido del plano de cristal, defectos en "forma de pétalo" y dislocaciones relacionadas con el crecimiento escalonado. Generalmente, estos defectos de cristal crecen y se propagan durante el crecimiento y eventualmente resultan en diamantes MPCVD muy estresados. Se sabe que estas tensiones degradan la movilidad del portador de carga y la vida útil de los detectores basados en diamantes. El método descrito en el presente documento incluye la etapa de acondicionamiento previo al crecimiento en el sustrato de diamante para evitar que crezcan los defectos cristalinos y preparar los sustratos que están sustancialmente libres de defectos cristalinos e impurezas.

A partir de la siguiente descripción serán evidentes otros objetivos y ventajas de la siguiente invención, tomada en relación con los dibujos adjuntos, en la que, a modo de ilustración y ejemplo, se divulga una realización de la presente invención.

### Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método que utiliza proceso de deposición de vapor químico por plasma de microondas (MPCVD) para producir un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico como se establece en la reivindicación 1.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico como se establece en la reivindicación 8. Este es un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico que comprende: una carga de eficiencia de recolección (CCE) del 100 % cuando el campo de polarización es de al menos  $0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , un nivel bajo de nitrógeno definido por la ausencia de una señal para centros de nitrógeno sustituyentes individuales  $[\text{N-C}]^{\circ}$ , indicando una concentración de dichos centros de nitrógeno sustituyentes únicos de  $< 100 \text{ ppb}$  usando FTIR y  $< 100 \text{ ppb}$  usando espectroscopía de absorción UV-VIS a  $270 \text{ nm}$ , y normalmente  $< 30 \text{ ppb}$  usando resonancia paramagnética electrónica (EPR), una ausencia de absorción de estiramiento de CH y vibraciones relacionadas con el hidrógeno en el intervalo espectral infrarrojo (IR) de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  cuando la transmitancia infrarroja es mayor del 70 % en un espectro FTIR, y una concentración de vacantes relacionadas con silicio de  $< 50 \text{ ppb}$  definido por la ausencia de trazas de picos de vacantes relacionados con silicio (SiV) a  $738 \text{ nm}$ , picos de vacantes relacionados con el nitrógeno (NV-) a  $637 \text{ nm}$  mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.

### Breve descripción de los dibujos

Esto generalmente describe entonces la invención, pero para ayudar a comprender, ahora se hará referencia a los dibujos adjuntos que muestran realizaciones preferidas de la invención.

La figura 1 muestra una gráfica de la eficiencia de recolección de carga (CCE) (CCE = 100 %) medida en la capa superior (roja) e inferior (azul) del diamante CVD polarizado en un campo de polarización de  $0,8 \text{ V}/\mu\text{m}$  de acuerdo con una realización preferida de la invención. El espectro de energía se obtuvo cuando el detector de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico se expone a una fuente de radiación en forma de fuente alfa de americio ( $^{241}\text{Am}$ ).

La figura 2 muestra un gráfico del CCE en función del campo eléctrico (tensión de polarización/espesor de muestra) de acuerdo con una realización preferida de la invención. Se obtiene una eficiencia de recolección de carga completa del 100 % en un campo de polarización de al menos  $0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

La figura 3 muestra un gráfico de la velocidad de deriva contra el campo eléctrico a temperatura ambiente (295K) de acuerdo con una realización preferida de la invención. El resultado del ajuste muestra movilidad de campo bajo y velocidad de saturación tanto para orificios como para electrones.

La figura 4 muestra un gráfico que muestra la carga recogida (C) frente a la inversa de la velocidad de deriva a temperatura ambiente (295K) de acuerdo con una realización preferida de la invención. El resultado del ajuste muestra la vida útil de los portadores tanto para orificios como para electrones.

La figura 5 muestra la distribución de la señal de carga medida desde un detector de diamante único de grado de dispositivo electrónico cuando se expone a una fuente de radiación en forma de fuente de radiación de estroncio ( $^{90}\text{Sr}$ ) de acuerdo con una realización preferida de la invención. El resultado del ajuste Landau muestra que FWHM/MP es aproximadamente 0,3.

La figura 6 muestra el espectro de fotoluminiscencia obtenido a partir de la excitación láser de  $514,5 \text{ nm}$  medida a temperatura ambiente (295K) de acuerdo con una realización preferida de la invención. No hay un pico visible de las vacantes relacionadas con el nitrógeno y el silicio.

La figura 7 muestra el mapa del ancho de la curva de balanceo en toda la muestra en diferentes planos cristalográficos de acuerdo con una realización preferida de la invención. El histograma muestra una distribución estrecha del ancho de balanceo y al menos el 90 % del volumen del diamante monocristalino de grado de

dispositivo electrónico se encuentra por debajo de 40 microradianes ( $\mu\text{Rad}$ ).

La figura 8 muestra la imagen de polarización cruzada tomada del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico producido por el método con un aumento de 40x de acuerdo con una realización preferida de la invención. No hay rastros visibles de grandes dislocaciones. Sin embargo, hay defectos e inclusiones en forma de pétalos que se producen como contraste más brillante en la imagen de polarización cruzada.

La figura 9 muestra un gráfico del espectro FTIR típico del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una realización preferida de la invención.

La figura 10 muestra un gráfico del espectro UV-VIS medido a partir del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una realización preferida de la invención. Como se muestra, no hay rastros de picos detectables relacionados con el nitrógeno a 270 nm en la región UV y picos relacionados con el silicio a 738 nm.

La figura 11 muestra los espectros de fotoluminiscencia de diamantes que tienen un nivel similar de intensidades para el estudio de dependencia de resolución de energía de acuerdo con una realización preferida de la invención. El inserto muestra el espectro de energía cuando el detector de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico se expone a una fuente de radiación en forma de fuente de radiación de Americio ( $^{241}\text{Am}$ ) tomada en un campo de polarización de  $0,8 \text{ V}/\mu\text{m}$ . El espectro se ajusta utilizando la ecuación de Landau.

La figura 12 muestra el mapa del ancho de la curva de balanceo de varias muestras de detectores basados en diamantes y los histogramas correspondientes del ancho de RC para la cuantificación del pico de RC promedio y la distribución de ancho de RC de acuerdo con una realización preferida de la invención.

### Descripción detallada

Las figuras son esquemáticas y no están dibujadas a escala. En las figuras, los elementos que corresponden a elementos ya descritos tienen los mismos números de referencia.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método que utiliza el proceso de deposición química de vapor de plasma de microondas (MPCVD) para producir diamantes monocristalinos de grado de dispositivo electrónico.

La primera etapa consiste en seleccionar una semilla de diamante o sustrato que tenga una orientación predeterminada. En una realización preferida de la presente invención, la orientación de las semillas de diamante o sustrato es {001}. En una realización preferida de la presente invención, La selección del sustrato que tiene una orientación predeterminada se realiza mirando las imágenes ópticas de gran aumento de 100X para verificar si hay defectos en la superficie, puliendo defectos inducidos, grabando hoyos e inclusiones. En otra realización de la presente invención, se pueden utilizar las imágenes ópticas de gran aumento de 40X. En una realización preferida de la presente invención, se puede realizar una imagen de polarización cruzada en diamante natural crecido de alta presión y alta temperatura (HPTH), o crecido por MPCVD para verificar la presencia de cualquier imperfección de la red como resultado de la tensión. La verificación del eje de cristal del sustrato también se realiza para garantizar que el ángulo fuera del eje con respecto al eje de orientación {100} no exceda de 3 grados. El grabado de la superficie superior del sustrato para revelar y/o eliminar el daño de la superficie se realiza para reducir la densidad general del defecto.

La segunda etapa consiste en la limpieza y el grabado de fases que no son de diamante y otros daños superficiales inducidos por la semilla de diamante o sustrato. Las fases que no son de diamante se eliminan del sustrato limpiándolo en un baño de ácido hirviendo que tiene una temperatura superior a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente se sometieron a un grabado con plasma diferente durante 30 a 180 minutos. El grabado en plasma de sustratos limpios con ácido por deposición de vapor químico por plasma de microondas (MPCVD) implica una temperatura de grabado de aproximadamente  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  en una cámara de MPCVD que tiene una atmósfera con una presión de aproximadamente 100 a 300 torr, en el que la atmósfera allí comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 % de oxígeno por unidad de hidrógeno. El método de grabado con plasma para preparaciones de sustrato tiene lugar en una cámara de MPCVD considerablemente libre de nitrógeno. La cámara de MPCVD también comprende precursores de gas que están bien purificados, de modo que las impurezas totales son menores de 500 ppb en una realización preferida de la presente invención. En otras realizaciones, las impurezas pueden ser inferiores a 1 ppm.

La tercera etapa consiste en cultivar una capa de superficie de diamante con una densidad de defectos de cristal extremadamente baja en la semilla o sustrato de diamante limpio/grabado. El proceso de precrecimiento para la producción de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico mediante deposición química de vapor de plasma por microondas (MPCVD) en la superficie de crecimiento de las semillas de diamante tiene lugar a una temperatura de aproximadamente  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  en una cámara de MPCVD, en el que la atmósfera comprende en el mismo de una mezcla de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 %  $\text{CH}_4$  por unidad de  $\text{H}_2$  solamente, o con alguna mezcla adicional de alrededor de 1 % a aproximadamente 50 % de  $\text{O}_2$  por unidad de

CH<sub>4</sub>.

5 La cuarta etapa consiste en el crecimiento de un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico en la parte superior de la capa de superficie de diamante de baja densidad de defectos de cristal. El método de cultivo de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico incluye el control de la temperatura de una superficie de crecimiento de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C en una cámara de MPCVD, en el que la presión de la misma comprende de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 torr y la atmósfera comprende en el mismo una mezcla de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 % de CH<sub>4</sub> por unidad de H<sub>2</sub>.

10 Se afirma que la tasa de crecimiento del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico es de 1 µm/hora a 15 µm/hora.

15 En otras realizaciones de la presente invención, las etapas segunda y tercera pueden repetirse más de una vez para lograr un resultado deseado y óptimo.

20 Durante todo el proceso de precrecimiento y crecimiento del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico, la incorporación de impurezas se controla bien asegurándose de que la cámara de MPCVD donde se produce el crecimiento del diamante esté considerablemente libre de nitrógeno. Adicionalmente, los precursores de gas también están bien purificados, de modo que las impurezas totales sean inferiores a 500 ppb en una realización preferida de la presente invención. En otras realizaciones, las impurezas pueden ser inferiores a 1 ppm.

Se afirma que el método produce un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico con las características que se describen a continuación.

25 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico se compone de una eficiencia de recolección de carga (CCE) del 100 % cuando el campo de polarización es de al menos 0,2 V/µm como se muestra en la figura 2. La eficiencia de recolección de carga (CCE) es la relación entre la carga total detectada y la carga total generada por la fuente de radiación en forma de fuente de alfa americio. La distancia de recolección de carga medida del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico producido por el proceso MPCVD está limitada por el espesor de la muestra. Se puede obtener una distancia de recolección de 30 1000 µm con una polarización eléctrica de 200 V cuando se usa una fuente de radiación en forma de fuente de radiación beta (estroncio <sup>90</sup>Sr).

35 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico exhibe un bajo nivel de nitrógeno. El bajo nivel de nitrógeno se determina en el espectro de fotoluminiscencia en la figura 6 y en el espectro típico de FTIR en la figura 9. En una realización preferida de la presente invención, hay una ausencia de una señal para centros de nitrógeno sustituyentes únicos [N-C]<sup>0</sup> que indica una concentración de dichos centros de nitrógeno sustituyentes únicos de < 100 ppb usando FTIR y < 100 ppb usando espectroscopía de absorción UV-VIS a 270 nm, y normalmente < 30 ppb usando resonancia paramagnética electrónica (EPR).

40 Como se muestra en un espectro FTIR típico en la figura 9, cuando la transmitancia infrarroja es superior al 70 %, lo que se acerca a la demanda teórica de diamantes, hay una ausencia de absorción de estiramiento de C-H y vibraciones relacionadas con el hidrógeno en el intervalo espectral infrarrojo (IR) de 2500 cm<sup>-1</sup> a 3400 cm<sup>-1</sup>. En una realización preferida de la presente invención, el nitrógeno de sustitución tiene valores de [NVH]<sup>0</sup> = 3123 cm<sup>-1</sup>, Ns<sup>+</sup> = 1332 cm<sup>-1</sup> y 45 Ns<sup>0</sup> = 1344 cm<sup>-1</sup> y las vibraciones relacionadas con el hidrógeno tienen un valor de 2500 cm<sup>-1</sup> a 3400 cm<sup>-1</sup>.

En otras realizaciones, el nivel de nitrógeno puede cuantificarse mediante otras técnicas experimentales adecuadas.

50 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico también exhibe una concentración de vacantes relacionadas con silicio de < 50 ppb. La concentración de las vacantes relacionadas con el silicio de < 50 ppb utilizando la espectroscopía de fotoluminiscencia como se muestra en un gráfico del espectro UV-VIS medido desde el diamante se muestra en la figura 10. En una realización preferida de la presente invención, hay una ausencia de rastros de picos de vacantes relacionados con el silicio (SiV) a 738 nm, picos de vacantes relacionados con el nitrógeno (NV-) a 637 nm.

55 En una realización preferida de la presente invención, la resistencia del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico producido por el proceso MPCVD a temperatura ambiente es mayor de 1x10<sup>15</sup> Ω, como se obtiene de la medición I-V. Las mediciones de C-V muestran que la capacidad de menos de 2 pF se puede obtener fácilmente. La capacitancia se acerca al límite teórico.

60 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico tiene movilidad de electrones de campo bajo  $\mu_{0,e}$  mayor de 1800 cm<sup>2</sup>/Vs y movilidad de orificios de campo bajo  $\mu_{0,h}$  mayor de 2600 cm<sup>2</sup>/Vs para electrones y huecos a temperatura ambiente respectivamente. La velocidad de saturación ( $v_{sat}$ ) para electrones y orificios es  $v_{sat,e} > 1,0 \times 10^7$  cm/s y  $v_{sat,h} > 1,4 \times 10^7$  cm/s, respectivamente. La movilidad del portador y la velocidad de deriva del diamante se obtienen mediante la técnica de corriente transitoria (TCT) como se muestra en la figura 3. La vida útil del portador ( $\tau$ ) para electrones,  $\tau_e > 20,0$  ns considerando la vida útil del portador 65

para orificios, se puede obtener  $\tau_h > 25,0$  ns como se muestra en la gráfica de la figura 4.

En una realización preferida de la presente invención, la distribución de la señal de carga del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico tiene la forma de una curva de distribución de Landau donde el pico más probable de la distribución de la señal de carga depende de la densidad de defectos e impurezas en el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico. La relación de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) al pico más probable (MP) de la distribución de señal de carga (Landau positiva) (FWHM/MP) es menor de 0,3. La distribución de la señal de carga medida desde el detector de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico se obtiene cuando se expone a una fuente de radiación en forma de fuente de radiación de estroncio ( $^{90}\text{Sr}$ ) que se muestra en la figura 5.

La figura 11 muestra los espectros de fluorescencia de tres (3) muestras de detectores basados en diamantes que tienen casi el mismo nivel de intensidad de fluorescencia (impurezas) en una realización preferida de la presente invención. El recuadro muestra los espectros de energía de  $^{241}\text{Am}$  obtenidos de estas 3 muestras a un campo de polarización de  $0,8 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Los datos se ajustaron con una distribución de Landau negativa con amplitud  $A$ ,

$f(x) = A \exp\left(\frac{-1}{2}\left\{\frac{-x+x_0}{B} + e^{-\frac{-x+x_0}{B}}\right\}\right)$ , para obtener el pico más probable ( $x_0$ ) para el cálculo de CCE. El ancho del espectro de energía proporciona la respuesta de resolución de energía del detector a base de diamante que se puede obtener del parámetro  $B$ . Los resultados de ajuste se representan en el recuadro etiquetado como FWHM/Ancho. Como se muestra, aunque el nivel de intensidades de fluorescencia (impurezas) de las 3 muestras es el mismo, pero el nivel de CCE de los tres detectores basados en diamantes son diferentes.

La figura 12 muestra el mapa del ancho de la curva de balanceo de rayos X (RC) de las tres muestras acompañado de sus respectivos histogramas. La muestra 17 que tiene una distribución más amplia del ancho de RC y un ancho de RC promedio más alto muestra una caída en el CCE a pesar de que tiene la menor intensidad de fluorescencia (impurezas) entre las tres muestras. El FWHM/MP se amplía a medida que se amplía la distribución de ancho RC. Se puede obtener una resolución de energía de menos del 0,7 % para una distribución de ancho RC de menos de  $4,0 \mu\text{Radianes}$ .

La relación de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) al pico más probable (MP) de la distribución de señal de carga (Landau negativa) es  $\text{FWHM/MP} < 3,0 \%$  cuando el detector de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico está expuesto a una fuente de radiación en forma de fuente de radiación de americio ( $^{241}\text{Am}$ ) se muestra en la figura 12.

Este resultado implica que la resolución energética del detector basado en diamantes se ve afectada principalmente por el valor de la distribución de ancho RC. Cuanto menor es la distribución de ancho RC, cuanto mayor sea el CCE, como se muestra en la figura 12.

De este modo, el diamante único de grado de dispositivo electrónico tiene un defecto de baja red cuando la resolución de energía de los detectores basados en diamante es baja, que corresponden a una pequeña distribución de ancho de curva de balanceo (RC) que resulta en un CCE alto. Tal y como se muestra en la figura 12, la muestra S15 tiene un CCE del 100 % cuando la distribución de ancho RC es 3,43, que es inferior a la de otras muestras.

De este modo, la distribución de ancho RC es un método utilizado para evaluar aún más las propiedades electrónicas (es decir, CCE) del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico. Sin embargo, dicho método se limita solo a diamantes con impurezas ya muy bajas. Por ello, el ancho RC, así como la fluorescencia ultrabaja, juegan un papel muy importante para hacer una buena base de detector en diamante.

En una realización preferida de la presente invención, la relación del pico Raman de 2º orden ( $\sim 596\text{nm}$ ) a la línea de fotoluminiscencia de vacantes de nitrógeno cargado negativamente ( $\text{NV}^- = 637 \text{ nm}$ ) y vacante de silicio ( $\text{SIV} = 738 \text{ nm}$ ) es mayor de 2,5, como se muestra en el espectro de fotoluminiscencia en la figura 6. El espectro de fotoluminiscencia se obtiene a partir de una fuente de excitación de argón de  $514,5 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (295K). La fotoluminiscencia a baja temperatura (77K) con excitaciones láser de  $488 \text{ nm}$  no muestra defectos visibles ni intensidad de fluorescencia (impurezas) en el intervalo de  $490\text{-}900 \text{ nm}$ . Todos los picos se normalizan con respecto a la línea de primer orden Raman a  $552 \text{ nm}$ . De este modo, la baja intensidad de fluorescencia (impurezas) se determina cuando la fotoluminiscencia a baja temperatura (77K) con excitaciones láser de  $488 \text{ nm}$  no muestra ningún defecto visible en el intervalo de  $490 \text{ nm}$  a  $900 \text{ nm}$ , de modo que el espectro de fotoluminiscencia se obtiene a partir de una fuente de excitación de argón de  $514,5 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (295K).

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se produce el diamante individual de grado de dispositivo electrónico que tiene un espesor de hasta  $2500 \mu\text{m}$ . En una realización preferida de la presente invención, una capa de semilla de diamante que tiene un espesor de menos de  $2500 \mu\text{m}$  puede unirse a un sustrato.

Además de las impurezas que afectan las propiedades electrónicas del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico, se encuentra que los defectos y dislocaciones de la red reducen la vida útil del portador al atrapar las cargas generadas por la radiación en los sitios de defectos. El diamante monocristalino de grado de

dispositivo electrónico de la presente invención tiene un ancho de curva de balanceo promedio muy estrecho que no excede de 40 microradianes en al menos el 90 % del volumen del diamante simple de grado de dispositivo electrónico como se muestra en el mapa de la curva de balanceo en la figura 7 en la realización preferida de la presente invención.

5 La distribución correspondiente del ancho de la curva de balanceo se muestra como histograma. Generalmente, un ancho de curva de oscilación más pequeño (regiones más oscuras) indica una buena estructura reticular y un ancho de curva de oscilación más grande (región más brillante) indica imperfección de retícula. Esto es cierto para diferentes planos cristalográficos (220), (331), (400).

10 La imagen con polarización cruzada que muestra casi la ausencia de áreas más brillantes indica que el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico tiene una tensión sustancialmente baja y una baja imperfección de red como se muestra en la figura 8. Como se muestra, no se observan inclusiones ni estructuras similares a pétalos. Otras características incluyen baja intensidad fluorescente (impurezas).

15 Se afirma que la inclusión en el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico afecta las características electrónicas de manera perjudicial. Preferiblemente, la densidad aérea de inclusiones debe ser  $< 10^3/m^2$  para no afectar a las características electrónicas del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico.

20 Es evidente para un experto en la materia que muchas modificaciones, alternativas y variaciones se pueden hacer a la realización preferida de la presente invención como se describe anteriormente sin apartarse del alcance de la presente invención. Por consiguiente, se pretende abarcar todas esas modificaciones, alternativas y variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones incluidas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método que utiliza un proceso de deposición de vapor químico por plasma de microondas (MPCVD) para producir diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico, que comprende:
- 5 (a) seleccionar un sustrato o una semilla de diamante que tengan una orientación predeterminada;
- (b) limpiar y grabar fases que no son de diamante y otros daños superficiales inducidos por el sustrato o la semilla de diamante, con lo que esta etapa se realiza una o más veces, y en donde esta etapa comprende eliminar las fases que no son de diamante del sustrato limpiándolo en un baño de ácido hirviendo que tiene una temperatura superior a 300 °C y posteriormente grabado con plasma durante 30 a 180 minutos, a una temperatura de grabado de 700 °C a 1200 °C en una cámara de MPCVD que tiene una atmósfera con una presión de 13,3 a 40 kPa (100 a 300 torr), y en donde la atmósfera contiene del 0,1 % al 10 % de oxígeno por unidad de hidrógeno;
- 10 (c) cultivar una capa de superficie de diamante con una densidad de defectos de cristal extremadamente baja en la semilla o el sustrato de diamante limpio/grabado, con lo cual esta etapa se realiza una o más veces como un proceso de precrecimiento para la producción de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico mediante deposición de vapor químico por plasma de microondas (MPCVD) en la superficie de crecimiento de la semilla de diamante, en el que el proceso de precrecimiento tiene lugar a una temperatura de 700 °C a 1200 °C en una cámara de MPCVD, en donde la atmósfera comprende solamente del 1 % al 15 % de CH<sub>4</sub> por unidad de H<sub>2</sub>, opcionalmente con alguna mezcla adicional del 1 % al 50 % de O<sub>2</sub> por unidad de CH<sub>4</sub>; y
- 15 (d) crecer un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico en la parte superior de la capa de superficie de diamante de baja densidad de defectos de cristal, en donde la tasa de crecimiento del diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico es de 1 μm/hora a 15 μm/hora.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato o la semilla de diamante tienen una orientación de {100}.
- 25 3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (a) comprende mirar las imágenes ópticas de alto aumento de 100X para verificar defectos en la superficie, pulir defectos inducidos, grabar hoyos e inclusiones.
- 30 4. El método de acuerdo una con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (a) comprende además realizar posteriormente formación de imágenes de polarización cruzada en la semilla de diamante para verificar la presencia de cualquier imperfección de entramado como resultado de la tensión, y realizar una verificación del eje del cristal del sustrato para asegurar que el ángulo de desviación del eje con respecto al eje de orientación {100} no exceda de 3 grados, y si es necesario, grabar la superficie superior para revelar y/o eliminar el daño de la superficie para reducir la densidad general del defecto.
- 35 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método de grabado con plasma para preparaciones de diamantes tiene lugar en una cámara de MPCVD considerablemente libre de nitrógeno, y la cámara de MPCVD comprende precursores de gas que están bien purificados, de modo que las impurezas totales sean inferiores a 500 ppb.
- 40 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (d) comprende además controlar la temperatura de una superficie de crecimiento de 700 °C a 1200 °C en una cámara de MPCVD, en donde la presión comprende 13,3 a 40 kPa (100 a 300 torr) y la atmósfera comprende una mezcla del 0,1 % al 15 % de CH<sub>4</sub> por unidad de H<sub>2</sub>.
- 45 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la incorporación de impurezas está bien controlada, asegurándose de que la cámara de MPCVD donde tiene lugar el crecimiento del diamante esté considerablemente libre de nitrógeno, y también asegurándose de que los precursores de gas estén bien purificados de manera que las impurezas totales sean inferiores a 500 ppb.
- 50 8. Un diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico que comprende:
- una carga de eficiencia de recolección (CCE) del 100 % cuando el campo de polarización es de al menos 0,2 V/μm, un nivel bajo de nitrógeno definido por la ausencia de una señal para centros de nitrógeno sustituyentes individuales [N-C]<sup>0</sup>, indicando una concentración de dichos centros de nitrógeno sustituyentes únicos de < 100 ppb usando FTIR y < 100 ppb usando espectroscopía de absorción UV-VIS a 270 nm, y normalmente < 30 ppb usando resonancia paramagnética electrónica (EPR), una ausencia de absorción de estiramiento de CH y vibraciones relacionadas con el hidrógeno en el intervalo espectral infrarrojo (IR) de 2500 cm<sup>-1</sup> a 3400 cm<sup>-1</sup> cuando la transmitancia infrarroja es mayor del 70 % en un espectro FTIR, y
- 60 una concentración de vacantes relacionadas con el silicio de < 50 ppb definidas por la ausencia de trazas de picos de vacantes relacionadas con silicio (SiV) a 738 nm, picos de vacantes relacionados con el nitrógeno (NV-) a 637 nm mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.
- 65 9. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el nitrógeno de sustitución tiene valores de [NVH]<sup>0</sup> = 3123 cm<sup>-1</sup>, Ns<sup>+</sup> = 1332 cm<sup>-1</sup> y Ns<sup>0</sup> = 1344 cm<sup>-1</sup> y las vibraciones

relacionadas con el hidrógeno tienen un valor de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  a  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

movilidad

- 5 10. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en donde el diamante comprende tener una resistencia mayor de  $1 \times 10^{15} \Omega$  como se obtiene de la medición I-V, y el diamante tiene electrónica de campo bajo  $\mu_{0,e}$  mayor de  $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y movilidad de orificio de campo bajo  $\mu_{0,h}$  mayor de  $2600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para electrones y orificios a temperatura ambiente.
- 10 11. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la velocidad de saturación ( $v_{sat}$ ) para electrones y orificios es  $v_{sat,e} > 1,0 \times 10^7 \text{ cm/s}$  y  $v_{sar,h} > 1,4 \times 10^7 \text{ cm/s}$  respectivamente, y la vida útil del portador ( $\tau$ ) para electrones,  $\tau_e > 20,0 \text{ ns}$  considerando que para orificios, la vida útil del operador  $\tau_h > 25,0 \text{ ns}$ .
- 15 12. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, además tiene una distribución de señal de carga con la forma de una curva de distribución de Landau donde el pico más probable de la distribución de señal de carga depende de la densidad de defectos e impurezas en el diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico y la relación de ancho completo en la mitad del máximo (FWHM) al pico más probable (MP) de la distribución de carga (Landau) (FH-WM/MP) es menor de 0,3.
- 20 13. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, que además tiene un bajo defecto de entramado definido por la baja resolución de energía de los detectores basados en diamantes, que corresponden a una pequeña distribución de ancho de curva de balanceo (RC) que resulta en un CCE alto.
- 25 14. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la distribución de ancho de la curva de balanceo (RC) es menor a  $4,0 \mu\text{Radianes}$ , que se utiliza para obtener una resolución energética inferior al 0,7 %, en donde el bajo porcentaje de la resolución de energía corresponde al bajo valor de la relación de distribución de señal de anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) al pico más probable (MP) de carga (Landau negativo), FWHM/MP, en donde FWHM/MP  $< 3,0 \%$  cuando el detector de diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico está expuesto a una fuente de radiación en forma de fuente de radiación de americio ( $^{241}\text{Am}$ ).
- 30 15. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, que comprende además una baja intensidad de fluorescencia (impurezas) definida por fotoluminiscencia de baja temperatura (77K) a excitaciones láser de  $488 \text{ nm}$  que no muestra ningún defecto visible en el intervalo de  $490 \text{ nm}$  a  $900 \text{ nm}$ , de modo que el espectro de fotoluminiscencia se obtiene a partir de una fuente de excitación de argón de  $514,5 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (295K).
- 35 16. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, en el que la capa de semillas de diamante que tiene un espesor de hasta  $2500 \mu\text{m}$  está unida a un sustrato, y el diamante tiene una anchura de curva de balanceo promedio muy estrecha que no excede los  $40 \text{ microradianes}$  en al menos el 90 % del volumen del diamante, midiendo la curva de balanceo para al menos uno de los planos cristalográficos (220), (331) y (400).
- 40 17. El diamante monocristalino de grado de dispositivo electrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, que además tiene una densidad aérea de inclusión  $< 10^3/\text{m}^2$ .
- 45

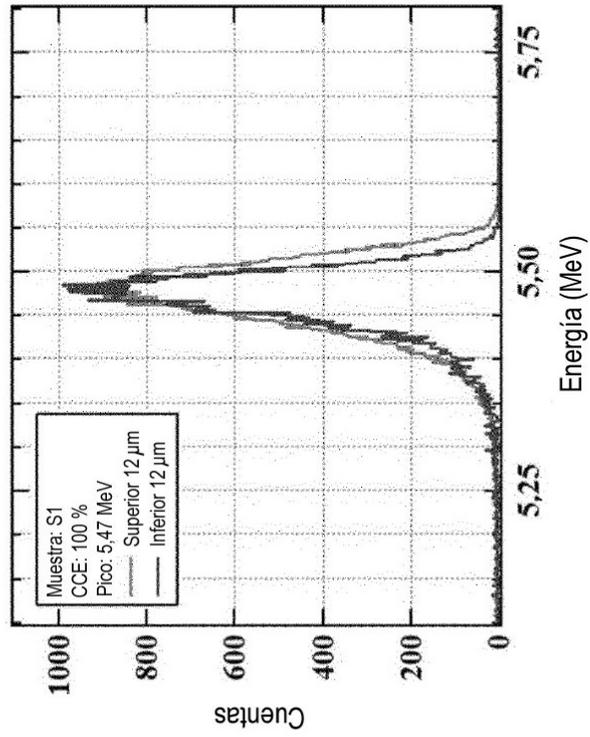


Figura 1

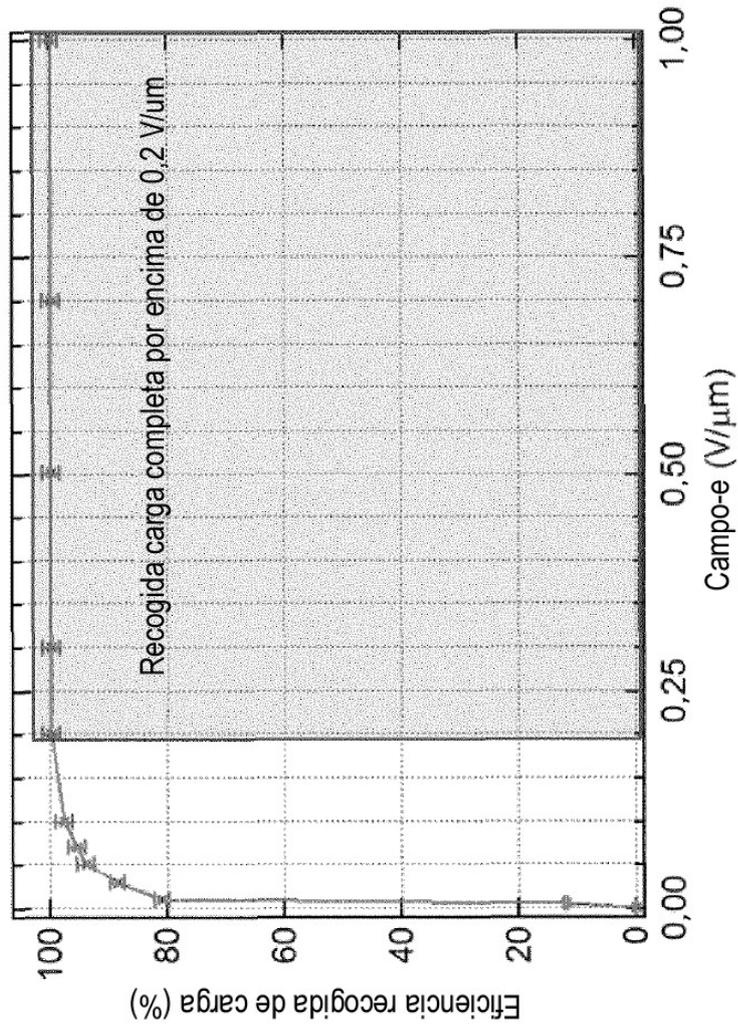


Figura 2

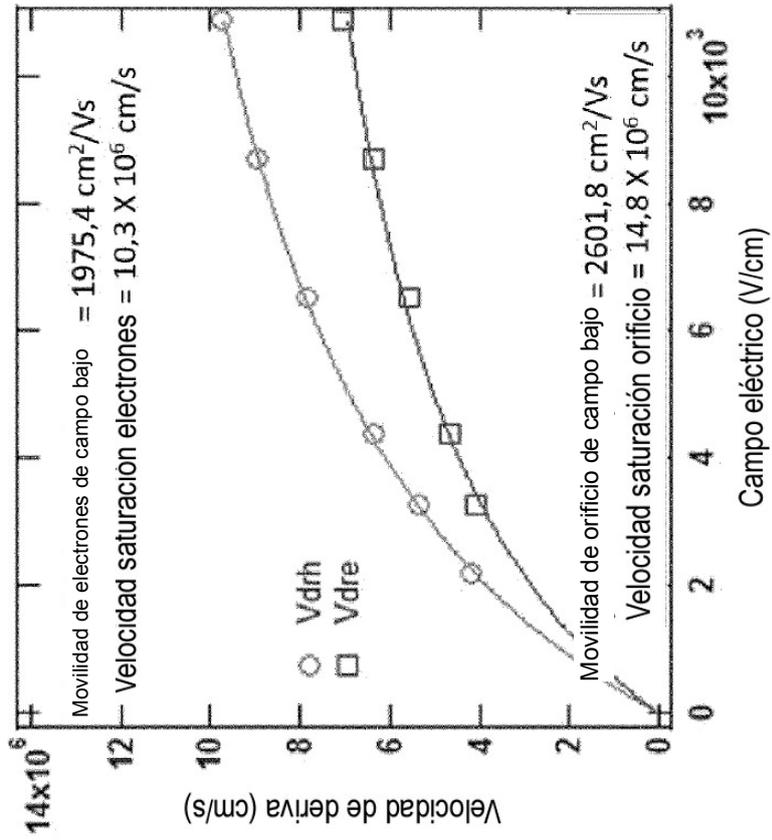


Figura 3

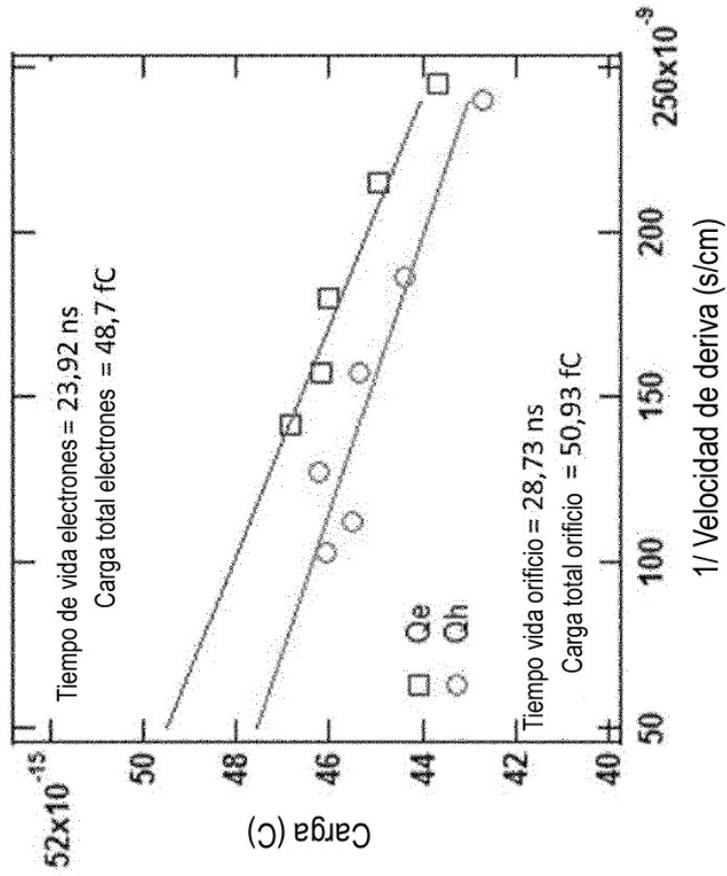


Figura 4

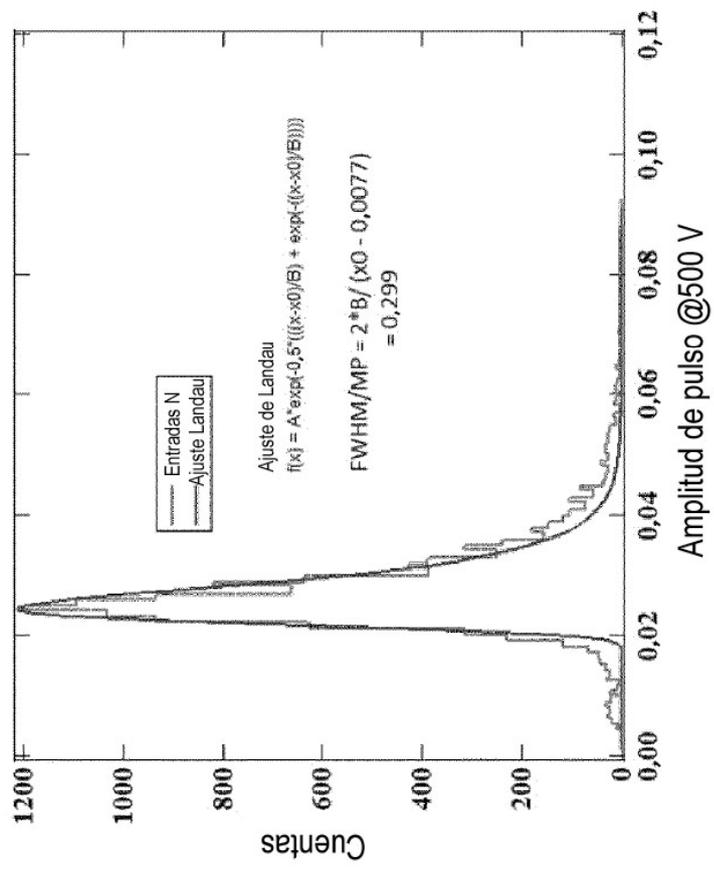


Figura 5

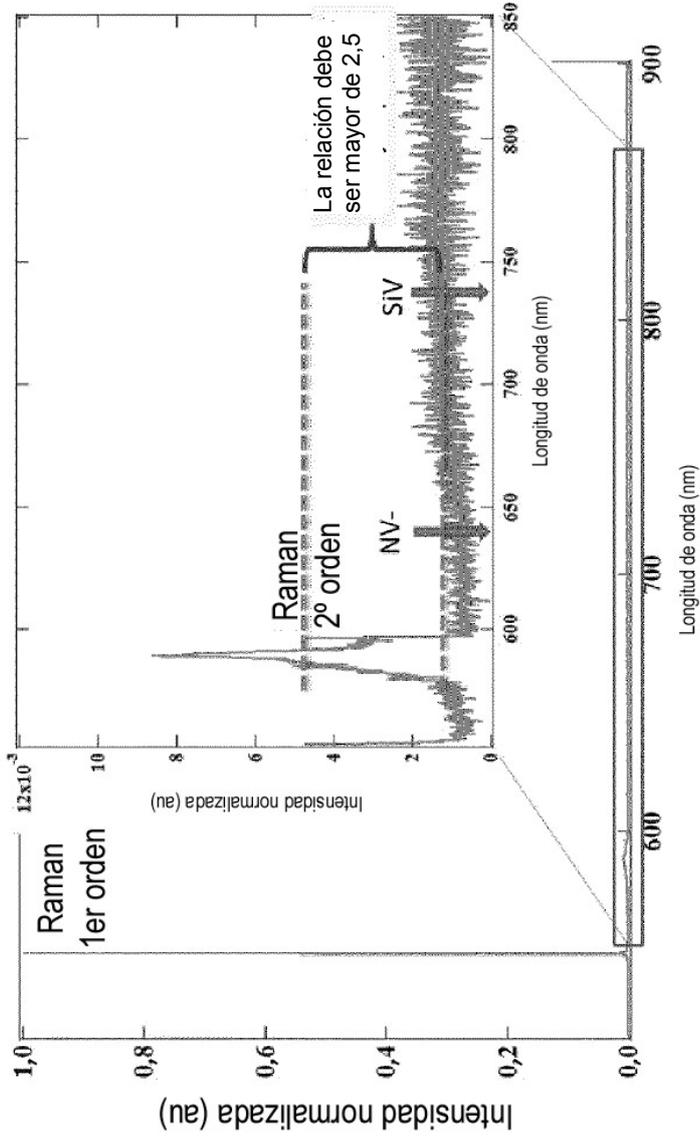


Figura 6

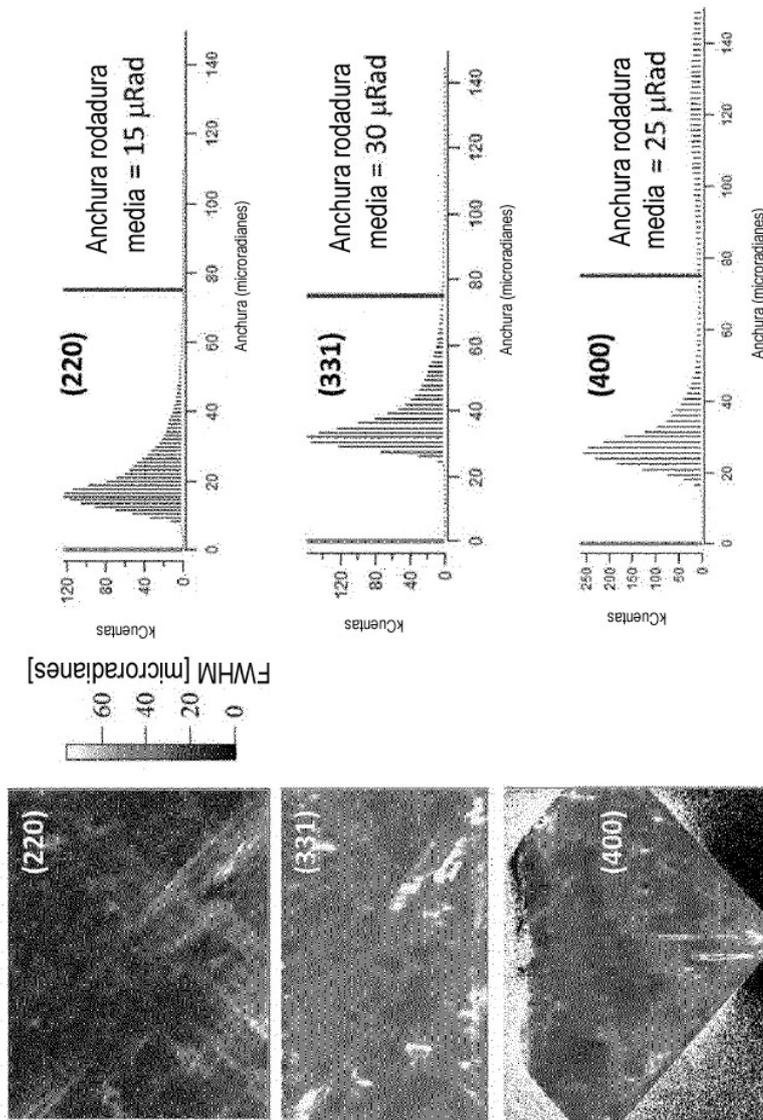


Figura 7

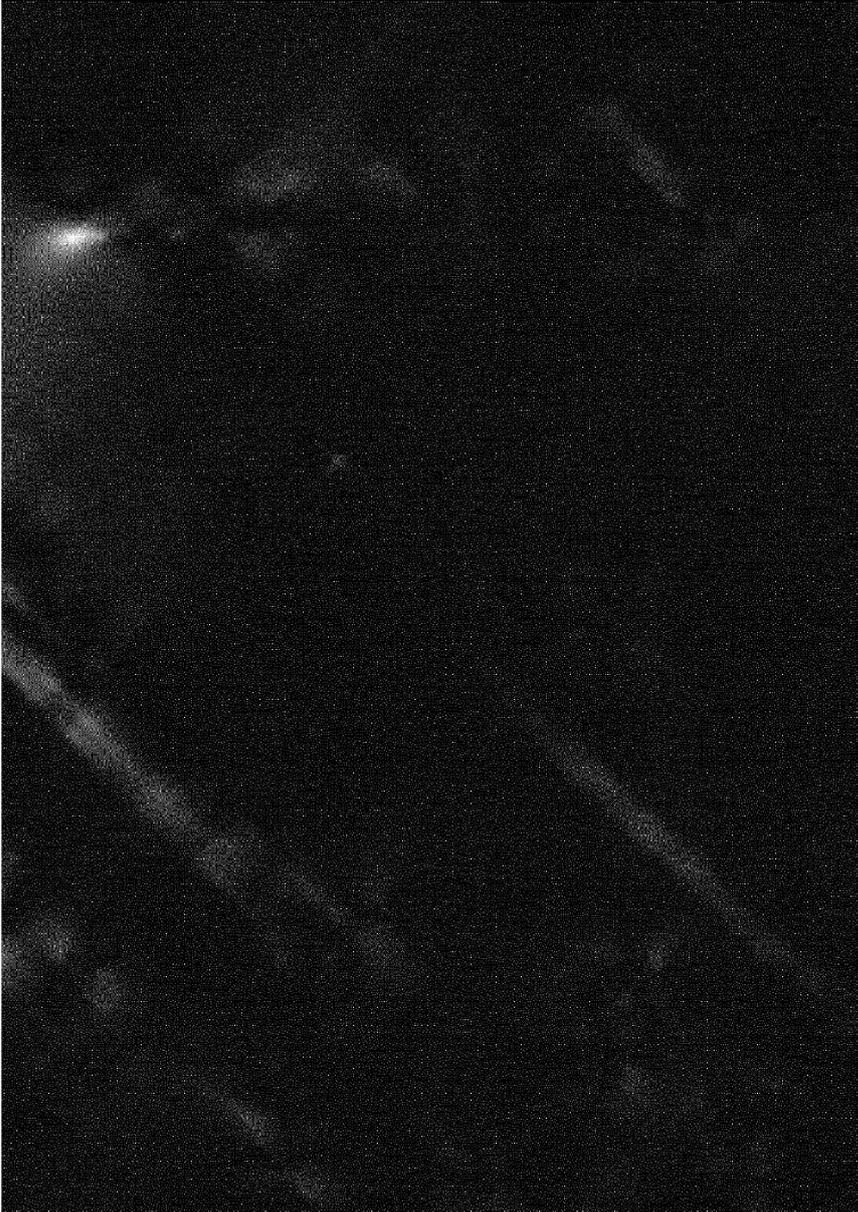


Figura 8

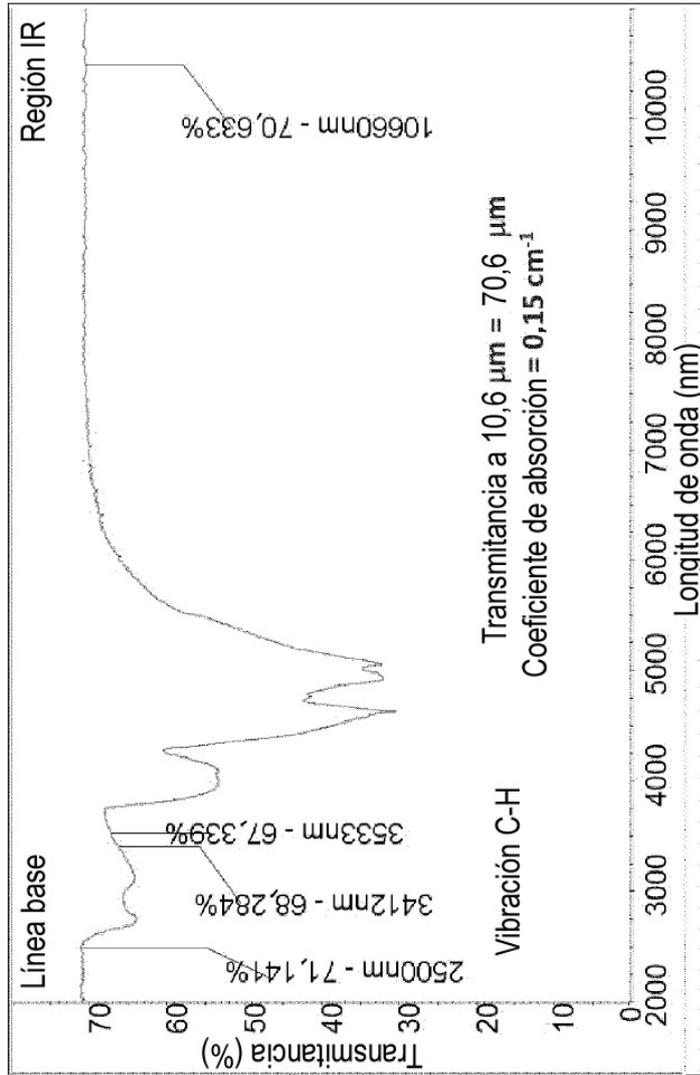


Figura 9

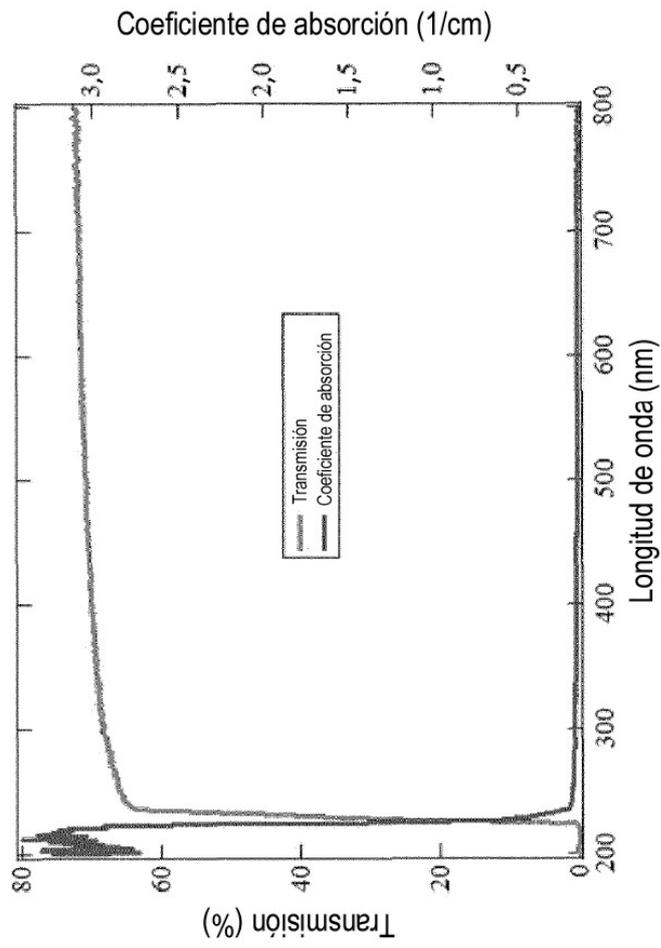


Figura 10

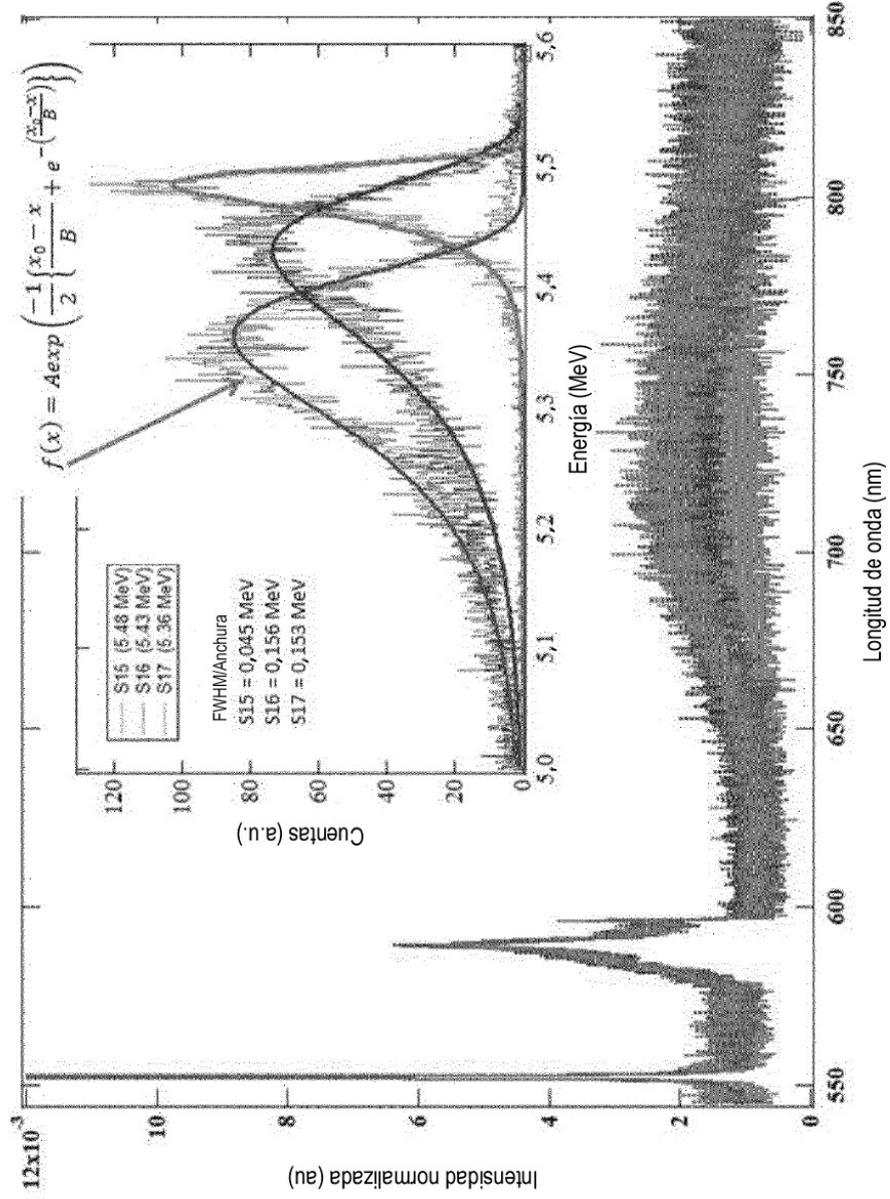


Figura 11

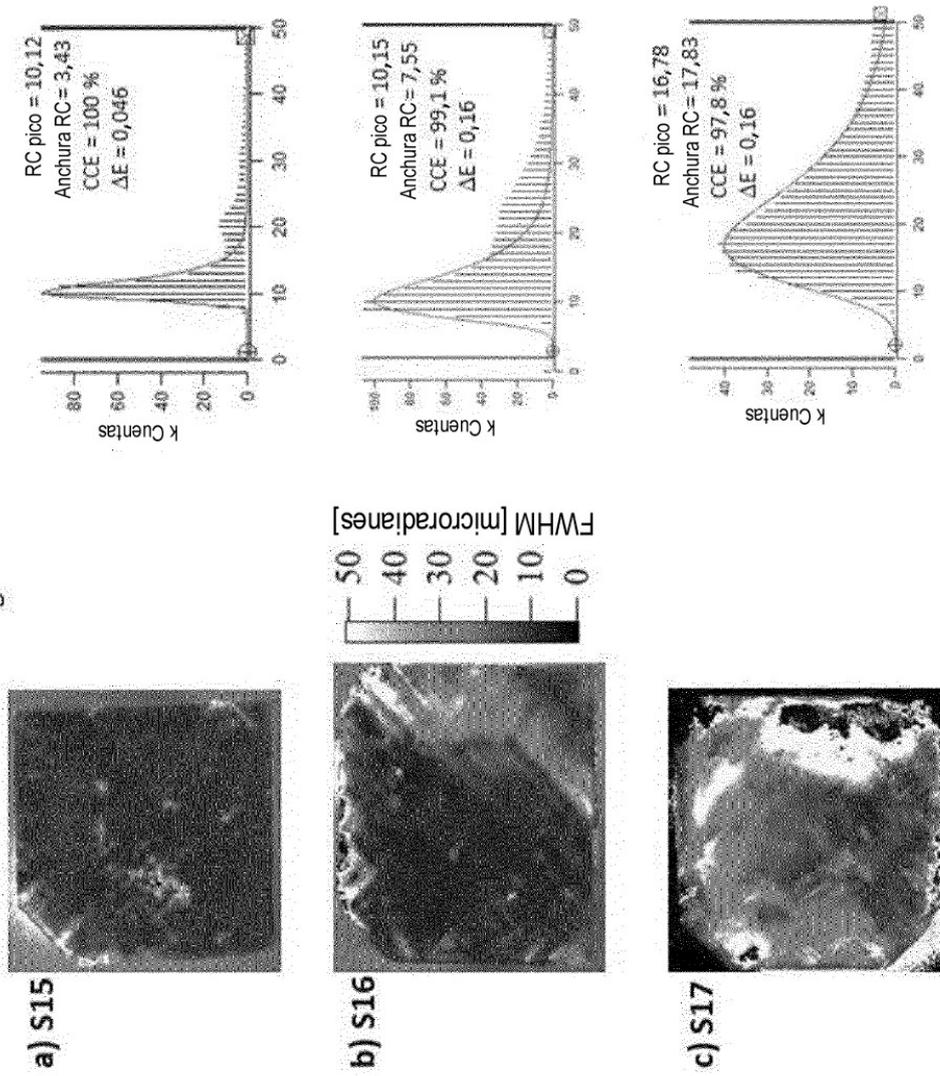


Figura 12