

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 068**

51 Int. Cl.:

C30B 29/16 (2006.01)

C30B 15/20 (2006.01)

C30B 17/00 (2006.01)

C30B 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2015 PCT/EP2015/079938**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110385**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15810626 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3242965**

54 Título: **Procedimiento para el crecimiento de monocristales de la fase beta de óxido de galio (beta-Ga₂O₃) a partir de la masa fundida contenida dentro de un crisol metálico controlando la presión parcial de O₂**

30 Prioridad:

09.01.2015 EP 15150582

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSVERBUND BERLIN E.V. (100.0%)
Rudower Chaussee 17
12489 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**GALAZKA, ZBIGNIEW;
UECKER, REINHARD;
KLIMM, DETLEF y
BICKERMANN, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 746 068 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

Procedimiento para el crecimiento de monocristales de la fase beta de óxido de galio ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) a partir de la masa fundida contenida dentro de un crisol metálico controlando la presión parcial de O_2 .

Campo técnico

La presente invención se refiere en general a un procedimiento para el crecimiento de monocristales de óxido a partir de la masa fundida contenida en un crisol metálico, y en particular para el crecimiento de monocristales de la fase beta de óxido de galio ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) a partir de la masa fundida contenida en el crisol metálico.

Antecedentes de la invención

La fase beta de óxido de galio ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) pertenece al grupo de óxidos semiconductores transparentes. Es un semiconductor con una banda prohibida óptica ancha de 4.8 eV, que lo hace transparente en el espectro visible hasta el ultravioleta profundo (DUV). Tales propiedades únicas ofrecen oportunidades para desarrollar un número de aplicaciones en el campo de la electrónica (por ejemplo, transistores de efecto campo) y de la optoelectrónica (por ejemplo, diodos que emiten luz), y monitorización medioambiental (por ejemplo, sensores de gas). Para la mayoría de tales aplicaciones se requieren monocristales voluminosos, a partir de los cuales se podrían preparar componentes o sustratos electrónicos u optoelectrónicos para deposiciones de películas delgadas.

Para las aplicaciones industriales se demandan grandes monocristales de elevada calidad. En el caso de monocristales de óxido, típicamente se hacen crecer a partir de la masa fundida contenida en un crisol metálico, por ejemplo que comprende platino para puntos de fusión bajos y moderados (por debajo de 1500°C), iridio para puntos de fusión elevados (aproximadamente entre $1500\text{-}2200^\circ\text{C}$), y molibdeno, volframio o renio para óxidos de punto de fusión muy elevado (por encima de 2200°C). Existen varias técnicas de crecimiento de cristales que funcionan con el uso del crisol metálico, incluyendo el procedimiento de Czochralski, el procedimiento de Kyropoulos, el procedimiento de Bridgman vertical u horizontal, el procedimiento de congelación con gradiente vertical, los procedimientos de crecimiento de cristales conformados, tales como los procedimientos de Stepanov, de conformación no capilar (NCS) y de crecimiento de película alimentada de bordes definidos (EFG), y el procedimiento de crecimiento de cristal autoalimentado asistido por levitación (LASSCGM).

El óxido de galio es termodinámicamente inestable a temperaturas elevadas, lo que en combinación con un punto de fusión elevado (alrededor de 1820°C) conduce a una fuerte descomposición. Para estabilizar este compuesto, se requiere una presión parcial (o concentración) del oxígeno elevada. Sin embargo, esto crea dificultades adicionales puesto que se debe de usar un crisol de iridio o de aleación de iridio, que tiene una tendencia a una fuerte oxidación a temperaturas bajas y moderadas en particular, aunque se puede usar una concentración pequeña de oxígeno (típicamente, máximo 2%). Otros crisoles metálicos no pueden soportar concentraciones de oxígeno incluso muy pequeñas, mientras que el platino tiene un punto de fusión demasiado bajo para ser usado para el óxido de galio.

La concentración elevada de oxígeno para el crecimiento de monocristales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se puede aplicar para aquellos procedimientos que funcionan libres de crisoles. Un ejemplo de tal procedimiento aplicado para monocristales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es el procedimiento de la Zona de Flotación Óptica (OFZ), por ejemplo como se describe en las publicaciones de Ueda *et al.*, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3561, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 933, Tomm *et al.*, Sol. Cells 66 (2001) 369, Villora *et al.*, J. Cryst. Growth 270 (2004) 420, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 202120 y documento de patente US nº US 8.747.553 B2. En este procedimiento, una porción muy pequeña de la varilla de alimentación de Ga_2O_3 se funde mediante un haz de luz enfocado sobre una punta de la varilla de alimentación. La porción fundida de la varilla de alimentación se pone en contacto con un germen de cristal, sobre el que crece un cristal durante la traslación del germen de cristal con respecto al haz de luz. Debido a un área fundida muy pequeña de la varilla de alimentación (área de sección transversal muy pequeña del haz de luz), el diámetro del cristal resultante es también pequeño, no excediendo típicamente de 5-6 mm. Aunque se demostró un cristal más grande (alrededor de 25 mm de diámetro), este parece ser el límite para el tamaño cristalino, cuya calidad está muy deteriorada debido a la falta de homogeneidad de los gradientes de temperatura a lo largo de la interfaz de crecimiento líquido-sólido como resultado de la sección transversal muy pequeña del haz de luz con respecto a una sección transversal de la interfaz de crecimiento. Hasta el momento, el procedimiento de OFZ no ha encontrado ninguna aplicación industrial para cristales de óxido, debido al volumen cristalino demasiado pequeño.

Otro procedimiento sin crisol, aplicado a los cristales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, es el procedimiento de Verneuil, descrito por Chase, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 470. En este documento, el material de partida en polvo de Ga_2O_3 se funde con llamas de $\text{H}_2\text{-O}_2$, y las gotas de líquido caen sobre un germen de cristal y solidifican para formar un cristal. Debido a la mala calidad estructural y al pequeño tamaño cristalino, este procedimiento no ha encontrado continuación en la investigación sobre el crecimiento de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Los monocristales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ya se hicieron crecer a partir de una masa fundida contenida en un crisol de iridio

con el uso del procedimiento de Czochralski, como se describe en las publicaciones de Tomm *et al.*, J. Cryst. Growth 220 (2000) 510 y Galazka *et al.*, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 1229 y Galazka *et al.* J. Cryst. Growth 404 (2014) 184. En el procedimiento de Czochralski, el cristal se retira directamente de una superficie fundida expuesta contenida en el crisol de iridio. En ambos casos, se usó una atmósfera de crecimiento que se autoajusta dinámica,
 5 que contiene CO₂. El CO₂ se descompone con la temperatura, y libera más oxígeno a medida que aumenta la temperatura. De esta manera, se puede proporcionar alrededor de 1.2% en volumen de oxígeno en el punto de fusión de Ga₂O₃ sin daño para el crisol de iridio; debido a las temperaturas bajas y moderadas, a las que el iridio se oxida mayoritariamente, la concentración de oxígeno se mantiene en un nivel muy bajo. Incluso se proporcionó más oxígeno (hasta 4%) aplicando una sobrepresión de CO₂ al nivel de varios bares. La concentración de oxígeno
 10 proporcionada por CO₂ es suficiente para el crecimiento de monocristales de β-Ga₂O₃ cilíndricos con un diámetro de alrededor de 20-22 mm en el crisol de iridio de 40 mm de diámetro.

Otro procedimiento aplicado para el crecimiento de monocristales de β-Ga₂O₃ a partir de la masa fundida contenida en un crisol de iridio es el procedimiento de EFG, como se describe en la publicación de Aida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 8506 y en los documentos de solicitudes de patente JP 2013082587 A, JP 2013103863 A, JP 2013124216 A, JP 2013227160 A, JP 2013237591 A, JP 2013241316 A, WO 2013073497 A1 y WO 2014073314A1. En este procedimiento, se proporciona una matriz de iridio en el crisol de iridio, que tiene
 15 pequeñas aberturas y una ranura en la parte superior que comunica con las aberturas. La masa fundida es transportada a través de la matriz por fuerzas capilares hasta la ranura de la parte superior, a partir de la cual se extrae de la matriz una lámina de cristal. El área superficial de la masa fundida y el volumen de la masa fundida en la ranura de la matriz son típicamente pequeños; por lo tanto, una concentración pequeña de oxígeno es probablemente suficiente para el crecimiento de cristales estables, aunque estos documentos no hacen referencia a ninguna concentración de oxígeno cuando usan componentes de iridio. Las láminas de cristal pueden tener una sección transversal longitudinal relativamente grande, pero típicamente pequeños grosores (tales como unos pocos milímetros), lo que limita el volumen cristalino total, que es un aspecto crucial para aplicaciones industriales.
 20

Para el crecimiento de cristales más grandes, tales como alrededor de 1 kg de peso (por ejemplo, 2 pulgadas de diámetro y 4-5 pulgadas de longitud en el caso del procedimiento de Czochralski), se deben usar crisoles grandes. Esto significa una superficie de la masa fundida expuesta mucho más grande, que está en contacto directo con una atmósfera de crecimiento que proporciona oxígeno, un volumen cristalino mucho más grande, en el que se debe distribuir el oxígeno procedente de la atmósfera de crecimiento, y un área superficial de contacto mucho más grande entre el Ga₂O₃ líquido y el crisol de iridio. La descomposición de Ga₂O₃ produce diferentes especies en la fase gaseosa, conduciendo a una fuerte evaporación, pero también galio metálico en la fase líquida (debido a la pérdida de oxígeno). Tal galio metálico líquido se crea en la superficie de la masa fundida y en el volumen de la masa fundida, y cambia la estequiometría y temperatura de la masa fundida; por lo tanto, el crecimiento de un cristal a partir de tal superficie de la masa fundida afectada es prácticamente imposible. Incluso si el comienzo del crecimiento tiene éxito, el galio metálico forma una película sobre la superficie del cristal, que bloquea la transferencia de calor a través del cristal en crecimiento, lo que a su vez induce inestabilidades del crecimiento que disminuyen el volumen cristalino utilizable. Las partículas de galio metálico que se adhieren a la superficie del cristal y se acumulan en la red cristalina deterioran significativamente la calidad del cristal, que no puede ser utilizable para la mayoría de las aplicaciones. Además, el galio metálico transportado en la masa fundida vía flujos de convección reacciona con el crisol de iridio sólido (y la matriz en el caso de las técnicas conformadas) y forma un eutéctico, que conduce a un daño grave al crisol y, consiguientemente, pérdidas económicas elevadas. La formación del eutéctico aumenta enormemente al aumentar el volumen de la masa fundida y el tamaño del crisol.
 30 Estos efectos negativos limitan el crecimiento de monocristales grandes de β-Ga₂O₃ en términos de un volumen razonable, calidad del cristal, estabilidad del crecimiento, y tiempo de vida del crisol de aluminio, los cuales definen todos ellos el rendimiento y costes de producción.
 35

Zbigniew Galazka *et al.*: "On the bulk [beta]-Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method", Journal of Crystal Growth, vol. 404, 1 de octubre de 2014 (2014-10-01) páginas 184-191, describen el crecimiento de monocristales de β-Ga₂O₃ mediante el procedimiento de Czochralski con el uso de una atmósfera de crecimiento que contiene CO₂, que proporciona en el punto de fusión de Ga₂O₃ una concentración de oxígeno no mayor que 4% en volumen.
 40

Morteza Asadian: "The influence of Atmosphere on Oxides Crystal Growth" en "Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation", (2012-01-13), Intech, es un trabajo puramente teórico que incorpora resultados experimentales procedentes de los documentos publicados, que son bien conocidos por los expertos en la materia. El foco principal de este documento es minimizar la oxidación de iridio a temperaturas bajas y moderadas, y proporcionar una mayor concentración de oxígeno a temperaturas elevadas para minimizar la evaporación como resultado de la descomposición.
 45
 50
 55
 60

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar condiciones para el crecimiento de monocristales de β-Ga₂O₃ a partir de la masa fundida, que minimicen la descomposición de Ga₂O₃ y eliminen el daño del crisol metálico como
 65

resultado de la formación de galio metálico que forma un eutéctico con el iridio.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar condiciones para el crecimiento de monocristales de β - Ga_2O_3 a partir de la masa fundida, que aseguren un procedimiento de crecimiento de cristal estable.

5

Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para permitir monocristales de β - Ga_2O_3 de alta calidad, que satisfagan los requisitos para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, incluyendo sustratos para epitaxia.

10

Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar condiciones para el crecimiento de monocristales de β - Ga_2O_3 a partir de la masa fundida mediante diferentes técnicas de crecimiento que utilizan un crisol metálico.

15

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el crecimiento de monocristales de β - Ga_2O_3 a partir de la masa fundida contenida en un crisol metálico, que permitiese obtener cristales grandes de por lo menos 0.5 kg, en particular mucho mayores de 1 kg.

20

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para el crecimiento de monocristales de la fase beta de óxido de galio ($\beta\text{Ga}_2\text{O}_3$) a partir de la masa fundida contenida en un crisol metálico, que comprende las etapas de:

20

- proporcionar en una cámara de crecimiento un sistema térmico u horno de crecimiento que comprende el crisol metálico que contiene el material de partida de Ga_2O_3 , un aislamiento térmico que rodea al crisol metálico, y un calentador colocado alrededor del crisol metálico;

25

- proporcionar o crear un germen de cristal en el horno de crecimiento;

30

- introducir por lo menos en el horno de crecimiento una atmósfera de crecimiento que contiene oxígeno;

30

- calentar el crisol metálico mediante el calentador, que a su vez calienta el material de partida de Ga_2O_3 hasta la fusión;

35

- poner en contacto el germen de cristal con el material de partida de Ga_2O_3 fundido contenido en el crisol metálico;

35

- hacer crecer un monocristal de β - Ga_2O_3 sobre el germen de cristal mediante gradientes de temperatura entre el germen de cristal y la masa fundida;

40

- enfriar el monocristal de β - Ga_2O_3 que ha crecido hasta la temperatura ambiente una vez que se ha completado la etapa de crecimiento de cristal;

40

en el que el procedimiento comprende además la etapa de

45

- i) proporcionar en el horno de crecimiento la atmósfera de crecimiento con una concentración o presión parcial del oxígeno variable de tal manera que la concentración de oxígeno alcanza un valor de concentración de oxígeno de crecimiento en el intervalo de concentraciones de 5-100% en volumen por debajo de la temperatura de fusión de Ga_2O_3 , o a la temperatura de fusión o tras la fusión completa del material de partida de Ga_2O_3 adaptada para minimizar la creación de una cantidad de galio metálico, y de este modo la formación del eutéctico, con el crisol metálico, y para mejorar la estequiometría del material de partida de Ga_2O_3 y la estabilidad del crecimiento del cristal; y

50

- ii) mantener el valor de concentración de oxígeno de crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno durante la etapa de crecimiento de cristal del monocristal de β - Ga_2O_3 a partir de la masa fundida a la temperatura de crecimiento, y la concentración de oxígeno:

55

- iii) no excede un valor intermedio de la concentración de oxígeno en el intervalo de 0-5% en volumen durante la etapa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta un valor intermedio de la temperatura, estando situado el valor intermedio de la temperatura dentro del intervalo de temperatura entre 1000°C y la temperatura de fusión de Ga_2O_3 , y

60

- iv) aumenta desde el valor intermedio de la concentración de oxígeno hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento en el intervalo de concentraciones de 5-100% en volumen durante la etapa de calentamiento desde el valor intermedio de temperatura hasta la temperatura de fusión de Ga_2O_3 , o a la temperatura de fusión o tras la fusión completa del material de partida de Ga_2O_3 , si el valor intermedio de la temperatura es sustancialmente igual a la temperatura de fusión.

65

Según una forma de realización preferida, la concentración de oxígeno:

- v) disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento hasta un valor final de concentración de oxígeno que es menor que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento durante la etapa de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento hasta la temperatura ambiente.

Preferentemente, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento es sustancialmente constante dentro del intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento durante toda la etapa de crecimiento de cristal. Alternativamente, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento disminuye hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento tras una etapa anterior a la etapa de crecimiento de cristal. En una forma de realización alternativa adicional, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento aumenta hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento en la etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal. En todavía una forma de realización alternativa, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento disminuye primero hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento después de una etapa anterior a la etapa de crecimiento de cristal, y aumenta hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento en la etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal.

Además del oxígeno, la atmósfera de crecimiento puede contener por lo menos uno de los gases seleccionados de entre el grupo que consisten en Ar, N₂, He, Ne, CO₂, CO, H₂ y H₂O, o cualquier combinación de los mismos.

Ventajosamente, la atmósfera de crecimiento se puede aplicar al procedimiento de Czochralski, al procedimiento de Kyropoulos, al procedimiento de Bridgman vertical, al procedimiento de congelación con gradiente vertical, al procedimiento de Bridgman horizontal, a técnicas de crecimiento de cristales conformados, tales como los procedimientos de Stepanov, de conformación no capilar, y de crecimiento alimentado por película definido por bordes, al procedimiento de crecimiento de cristal autoalimentado asistido por levitación, y al procedimiento de transporte del fundido a través de microcanales (*Micro-Pulling Down*).

Según el segundo aspecto de la invención, se proporciona un monocristal de β -Ga₂O₃ voluminoso, que se obtiene mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Según el tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un uso del monocristal de β -Ga₂O₃ voluminoso, que está en forma de obleas fabricadas o sustratos para películas o capas epitaxiales.

Se ha encontrado inesperadamente, a través de una serie de experimentos extensos, que se puede usar una concentración de oxígeno muy elevada en relación con un crisol de iridio, o sus aleaciones, a temperaturas elevadas. Este descubrimiento contrasta enormemente con la creencia generalizada y de larga duración, que se refleja en la bibliografía y en los experimentos, de que la concentración de oxígeno no debería exceder alrededor de 2-5% en volumen en relación con el iridio. Una característica esencial del presente procedimiento es mantener una concentración muy elevada de oxígeno durante el crecimiento del cristal (5-100% en volumen) a partir de la masa fundida contenida en un crisol de iridio (o su aleación), mientras se mantiene una concentración más baja de oxígeno a menores temperaturas durante las etapas de calentamiento/enfriamiento, cuando la velocidad de oxidación del iridio es mucho mayor en comparación con temperaturas elevadas. Además, la presión parcial del óxido de iridio a temperaturas elevadas es muy elevada, de manera que simplemente se evapora y no contamina la masa fundida dentro del crisol, nuevamente en contraste con la concentración elevada de oxígeno proporcionada a temperaturas bajas y moderadas durante el calentamiento, cuando el óxido de iridio contamina típicamente la masa fundida. Además, con una concentración elevada de oxígeno se forman en el cristal de óxido en crecimiento menos vacantes de oxígeno, maclas y límites del grano, y por lo tanto la calidad del cristal mejora significativamente. Lo más importante, tales condiciones de crecimiento permiten obtener grandes cristales (alrededor de 1 kg de peso), lo que es importante desde el punto de vista industrial, y también prolongan la vida útil de los crisoles de iridio al eliminar la formación del eutéctico entre el iridio y el galio metálico que se forma típicamente durante el proceso de descomposición. Adicionalmente, la enseñanza de la presente invención tiene un significado general, y se puede aplicar con éxito a cualesquiera óxidos de punto de fusión elevado que requieran una presión parcial elevada del oxígeno, incluyendo aquellos termoquímicamente inestables.

Más ventajas y otras características del procedimiento inventivo para el crecimiento de monocristales de β -Ga₂O₃ voluminosos, u otros cristales de óxidos térmicamente inestables, se pondrán de manifiesto a partir de la descripción detallada de las formas de realización haciendo referencia a los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1A y 1B son gráficas de la cantidad de galio metálico líquido y subóxido de galio gaseoso (Ga₂O), respectivamente, producidos durante la descomposición de Ga₂O₃ a su temperatura de fusión;

las figuras 2A y 2B son gráficas de concentración de oxígeno en una atmósfera de crecimiento frente a la temperatura durante las etapas de calentamiento/crecimiento y crecimiento/enfriamiento, que demuestran el principio de la presente invención;

5 la figura 3 representa esquemáticamente el principio del procedimiento de Czochralski al que se puede aplicar la presente invención;

la figura 4 representa esquemáticamente el principio del procedimiento de Kyropoulos al que se puede aplicar la presente invención;

10 las figuras 5A y 5B representan esquemáticamente el principio del procedimiento de Bridgman vertical y horizontal o el procedimiento de congelación con gradiente vertical, a los que se puede aplicar la presente invención;

15 la figura 6 representa esquemáticamente el principio de los procedimientos de crecimiento de cristales conformados a los que se puede aplicar la presente invención; y

la figura 7 representa esquemáticamente el principio del procedimiento de crecimiento de cristal autoalimentado asistido por levitación, al que se puede aplicar la presente invención.

20

Descripción detallada de las formas de realización

La figura 1A muestra cambios en la cantidad de galio metálico líquido (Ga) en la masa fundida de Ga_2O_3 (esto es, en el punto de fusión de Ga_2O_3 , que es $1820^{\circ}C$) como resultado de la descomposición de Ga_2O_3 frente a la concentración de oxígeno que interacciona con la masa fundida de Ga_2O_3 . La cantidad de Ga metálico CR1 se forma en 2.3 moles del material de partida de Ga_2O_3 contenido en un crisol de iridio de 50 mm de diámetro y altura para el crecimiento de un monocristal de 1 pulgada de diámetro; la cantidad de Ga metálico CR2 se forma en 18 moles del material de partida de Ga_2O_3 contenido en un crisol de iridio de 100 mm de diámetro y altura para el crecimiento de un monocristal de 2 pulgadas de diámetro; mientras que la cantidad de Ga metálico CR3 se forma en 63 moles del material de partida de Ga_2O_3 contenido en un crisol de iridio de 150 mm de diámetro y altura para el crecimiento de un monocristal de 3 pulgadas de diámetro. El Ga metálico forma con el iridio (Ir) un eutéctico que destruye el crisol que contiene la masa fundida de Ga_2O_3 . Además del Ga metálico líquido, también se forma en la masa fundida Ga metálico gaseoso, que en áreas adyacentes a la pared del crisol forma también un eutéctico de Ga-Ir. Además, la presencia de Ga metálico en la masa fundida de Ga_2O_3 crea dificultades a la hora de hacer crecer un monocristal de $\beta-Ga_2O_3$ y/u obtener una buena calidad estructural del mismo, debido a cambios en la química y temperatura de fusión de la masa fundida. Estos efectos negativos, que surgen del Ga metálico, aumentan con un volumen de la masa fundida, puesto que se produce una mayor concentración de Ga metálico. Por ejemplo, en el caso de una atmósfera de crecimiento que contiene 1% en volumen de oxígeno, la cantidad de Ga metálico CR2 aumenta con respecto a CR1 en un factor de alrededor de 23, mientras que la cantidad de Ga metálico CR3 aumenta con respecto a CR1 en un factor de alrededor de 79. En otras palabras, el uso de 1% en volumen de oxígeno que hace crecer un monocristal de 2 o 3 pulgadas de diámetro dará como resultado daño en el crisol de Ir, sin posibilidad de obtener un monocristal. La cantidad de Ga metálico se puede disminuir significativamente, por lo menos en varias veces, al incrementar la concentración de oxígeno OC al nivel de por lo menos 5% en volumen. En el caso de ese valor más bajo (5% en volumen), la cantidad de Ga metálico CR2 aumenta con respecto a CR1 en un factor de solamente 8, mientras que en el caso de la cantidad de Ga metálico CR3, en un factor de alrededor de 27. Cuando se considera una disminución de la cantidad de Ga metálico cuando se usa 5% en volumen de oxígeno con respecto a 1% en volumen de oxígeno, disminuye en un factor de 3 y 9 para CR1 y CR2, CR3, respectivamente. Como se muestra claramente en la figura 1A, para concentraciones más elevadas de oxígeno en el intervalo de 5-100% en volumen, la disminución de la cantidad de Ga metálico será más pronunciada. Las gráficas de CR1, CR2 y CR3 indican que, para minimizar la cantidad de Ga metálico, se debería usar una concentración de oxígeno mucho mayor, con un incremento del tamaño de cristal a hacer crecer.

Otro hallazgo esencial de la presente invención es que el óxido de iridio procedente de la oxidación del iridio a temperaturas elevadas no contamina la masa fundida de Ga_2O_3 ni el cristal en crecimiento. Esto es debido a una presión parcial muy elevada de óxido de iridio a temperaturas elevadas, que simplemente se evapora al medioambiente inmediatamente después de la creación en la pared del crisol.

Además de Ga metálico, la descomposición de la masa fundida de Ga_2O_3 produce un número de especies volátiles en la fase gaseosa, incluyendo oxígeno, Ga_2O , GaO y Ga, que se evaporan al medioambiente. La especie más volátil, además del oxígeno, es Ga_2O , cuya cantidad, frente a la concentración de oxígeno, se muestra en la figura 1B. Al aplicar una concentración de oxígeno OC de por lo menos 5% en volumen, disminuye la cantidad (y fugacidad) de Ga_2O en más de un orden de magnitud, disminuyendo así la evaporación de Ga_2O_3 durante el proceso de crecimiento. La minimización de la evaporación de Ga_2O , además del Ga metálico, es crucial para mantener la masa fundida más estequiométrica, y para estabilizar el proceso de crecimiento del cristal.

65

Por lo tanto, aplicando la concentración de oxígeno OC en el intervalo entre 5-100% en volumen, la masa fundida

de Ga_2O_3 se puede estabilizar significativamente al minimizar la formación de Ga metálico en la masa fundida de Ga_2O_3 y de vapor de Ga_2O que se evapora desde la superficie de la masa fundida. De este modo, es suficiente tanto para la estabilidad del crecimiento del cristal como para la durabilidad del crisol de iridio (o su aleación). Se ha de subrayar que tales concentraciones elevadas de oxígeno (5-100% en volumen) en relación con el crisol de iridio, que es adecuado para el crecimiento de monocristales de Ga_2O_3 a partir de la masa fundida, nunca se han dado a conocer, mencionado o sugerido en la técnica anterior, a pesar de utilizar crisoles de iridio para el crecimiento de diversos monocristales de óxidos durante décadas.

La esencia de la presente invención es aplicar una concentración muy elevada de oxígeno (5-100% en volumen) para el crecimiento de monocristales de $\beta-Ga_2O_3$ a partir de la masa fundida contenida en un crisol de iridio (o su aleación) alrededor del punto de fusión de Ga_2O_3 , que es $1820^\circ C$, mientras que se mantiene una concentración relativamente baja de oxígeno a temperaturas bajas y moderadas, a las que el iridio se oxida mayoritariamente y la descomposición de Ga_2O_3 es menor. Esta estrategia se describe en la figura 2A durante el calentamiento de un horno de crecimiento de cristal y el crecimiento de un monocristal de $\beta-Ga_2O_3$, y en la figura 2B durante el crecimiento del monocristal de $\beta-Ga_2O_3$ y el enfriamiento del horno de crecimiento del cristal después de que se ha completado el proceso de crecimiento del cristal.

Como se muestra en la figura 2A, un valor de concentración de oxígeno C_0 es típicamente pequeña a temperatura ambiente RT, habitualmente en el intervalo de 0 a alrededor de 3% en volumen. La concentración de oxígeno OC aumenta desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C_0 hasta un valor intermedio de la concentración de oxígeno C_1 en el intervalo de temperaturas entre la temperatura ambiente RT y un valor intermedio de temperatura T_1 , de cualquier manera, por ejemplo linealmente (perfil 1), exponencialmente (perfil 2), asintóticamente, por etapas, o en cualquier combinación de las mismas. Aunque el valor intermedio de la temperatura T_1 es $1400^\circ C$ en este ejemplo, puede tener cualquier valor en el intervalo de temperaturas ST entre $1000^\circ C$ y la temperatura de fusión MT de un material de partida de Ga_2O_3 . Este valor ejemplificativo de $1400^\circ C$ es un compromiso entre minimizar de la oxidación del crisol de iridio (que puede contaminar a un material de partida de Ga_2O_3) y evitar la descomposición de Ga_2O_3 durante la etapa de calentamiento. Como alternativa, en el intervalo de temperatura entre la temperatura ambiente RT y el valor intermedio de la temperatura T_1 , la concentración de oxígeno OC puede ser constante (es decir, $C_0 = C_1$), como se muestra mediante los perfiles 3 y 4. Aunque C_0 tiene típicamente un valor pequeño, en algunas aplicaciones puede tener un valor muy elevado, tal como 35% (perfil 4). Esto es aplicable a experimentos de crecimiento con velocidades rápidas de calentamiento (por ejemplo 300-500 K/h), cuando el paso a través de temperaturas críticas para el iridio es muy rápido. A mayores temperaturas, es decir, por encima de T_1 , el material de partida de Ga_2O_3 es más susceptible a la descomposición, mientras que disminuye la oxidación del iridio. Por lo tanto, la concentración de oxígeno se puede incrementar hasta un valor mayor, es decir, un valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 a alrededor de la temperatura de fusión MT del material de partida de Ga_2O_3 , que entonces se mantiene dentro de un intervalo de concentración de oxígeno SC durante la etapa de crecimiento de cristal. En esta región de transición, la concentración de oxígeno OC se puede incrementar de cualquier manera, como se muestra mediante los diferentes perfiles 5 a 9, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la concentración de oxígeno OC se puede mantener a un valor sustancialmente bajo de C_1 hasta la temperatura cerca o en o justo antes de la temperatura de fusión MT, y entonces se puede incrementar abruptamente hasta el valor C_2 , como se muestra mediante el perfil 5. Como alternativa, la concentración de oxígeno OC se puede mantener a un valor constante elevado de C_1 en el intervalo de temperaturas ST, a la temperatura de fusión MT, y durante la etapa de crecimiento de cristal ($C_2 = C_1$), como se muestra mediante el perfil 8. La concentración de oxígeno OC se puede incrementar en el intervalo de temperaturas ST, linealmente (perfil 6), exponencialmente (perfil 7), por etapas (perfil 9), asintóticamente, o de cualquier otra manera. La manera en la que la concentración de oxígeno aumenta o se mantiene constante no es esencial, y se puede usar cualquier perfil para lograr el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 entre 5 y 100% en volumen. Los perfiles 1-9 son solamente ejemplificativos, y en la práctica pueden ser diferentes, debido a procesos de difusión, a un volumen relativamente grande de una cámara de crecimiento del cristal (centenares de litros), a caudales de gas y a la convección gaseosa (por ejemplo, debido a gradientes de temperatura). También, el tiempo de calentamiento desde la temperatura ambiente RT hasta la temperatura de fusión MT se puede adaptar apropiadamente para el procedimiento de crecimiento del cristal y para el tamaño de un horno de crecimiento. Por ejemplo, puede estar entre 5 y 30 h.

Según la presente invención, es esencial que antes de la fusión, durante la fusión, o justo después de la fusión del material de partida de Ga_2O_3 , la concentración de oxígeno se aproxime al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 en el intervalo de concentración de oxígeno SC entre 5 y 100% en volumen, por las razones explicadas en relación con las figuras 1A y 1B. Una vez que todo el material de partida de Ga_2O_3 está fundido (es decir, en fase líquida), se puede hacer crecer un monocristal de $\beta-Ga_2O_3$ a partir de la masa fundida al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 . El valor C_2 puede ser sustancialmente constante a la temperatura de crecimiento GT durante toda la etapa de crecimiento de cristal, como se muestra mediante los perfiles 10 en las figuras 2A y 2B. Como alternativa, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 puede disminuir hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2' a la temperatura de crecimiento GT, como se muestra mediante el perfil 10' en la figura 2A. Este cambio siempre tiene lugar dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC. Hay varias razones para disminuir la concentración de oxígeno durante la etapa de crecimiento de cristal: a) con la fusión, durante la siembra, y durante la etapa anterior a la etapa de crecimiento de

crystal, hay una mayor velocidad de descomposición de la superficie de la masa fundida expuesta, en comparación con una etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal, con una superficie de la masa fundida expuesta mucho más pequeña y menores gradientes de temperatura, en la que se puede usar una concentración más pequeña de oxígeno; b) una concentración elevada de oxígeno (aproximadamente por encima de 25% en volumen) puede conducir a una elevada resistividad eléctrica de los cristales obtenidos (esto no es un problema cuando se requieren cristales semiaislantes o aislantes); c) una menor concentración de oxígeno disminuirá pérdidas de iridio. Por otro lado, la concentración de oxígeno puede aumentar en una etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal, desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2" (como se muestra mediante el perfil 10" en la figura 2B), a fin de mejorar la transferencia de calor a través de un cristal en crecimiento, reduciendo la concentración de electrones libres y disminuyendo así la absorción de portadores libres en el espectro de infrarrojo cercano, que se hace más crítica con una longitud del cristal. Durante la etapa de crecimiento de cristal, igualmente se pueden aplicar ambos cambios. En tal caso, la concentración de oxígeno OC se disminuye desde el valor C2 hasta C2" en una etapa anterior a la etapa de crecimiento de cristal, y a continuación se incrementa desde el valor C2' hasta C2" en la etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal.

Se ha de señalar que, en la interfaz líquido-sólido, la temperatura de fusión MT y la temperatura de crecimiento GT son las mismas. Sin embargo, la MT y la GT se entienden en esta descripción en un sentido más amplio. Debido a gradientes de temperatura radiales dentro de un crisol metálico (por ejemplo, la temperatura disminuye típicamente desde la pared del crisol hacia el centro), la masa fundida en el crisol está más caliente cerca de la pared del crisol que en el centro (por ejemplo, en 50-100 K). Por lo tanto, la MT cubre todas las temperaturas dentro del crisol que conduzcan a la fusión completa del material de partida de Ga₂O₃. Por otro lado, durante la etapa de crecimiento de cristal, la temperatura en la masa fundida cambia para eliminar calor latente de cristalización generado debido a la transición de fase líquida-sólida que se transporta a través de un cristal en crecimiento (no presente durante la fusión), y para adaptar los cambios en la geometría (una caída de un nivel de la masa de fusión, un incremento del tamaño del cristal, etc.) a fin de mantener la temperatura constante en la interfaz de crecimiento. De este modo, para los fines de la presente descripción, la GT cubre todos los cambios de temperatura en el horno de crecimiento durante la etapa de crecimiento de cristal.

El período de tiempo para la etapa de crecimiento de cristal depende principalmente del procedimiento de crecimiento aplicado, de la velocidad de crecimiento, de la longitud del cristal, y similares, y puede durar entre alrededor de una hora hasta centenares de horas. Una vez que se termina la etapa de crecimiento de cristal, el horno de crecimiento, junto con el cristal, se enfría hasta la temperatura ambiente RT durante un período de tiempo predefinido, típicamente entre varias horas y decenas de horas, dependiendo del procedimiento de crecimiento, del horno y del tamaño del cristal. Durante el enfriamiento, la concentración de oxígeno OC disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta un valor de concentración de oxígeno C3, que es típicamente menor que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, C2', C2", como se muestra en la figura 2B. Debido a que el cristal ya ha crecido, la concentración de oxígeno OC en la etapa de enfriamiento no necesita ser cambiada de una manera estricta tal como durante el calentamiento mostrado en la figura 2A. El valor final C3 no necesita ser muy pequeño, y puede superar 3% en volumen, por ejemplo para afinar las propiedades eléctricas del cristal obtenido. Sin embargo, es preferible lograr un valor pequeño para evitar la oxidación elevada de iridio a temperaturas bajas durante la etapa de enfriamiento. La concentración de oxígeno OC se puede disminuir desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 de cualquier manera, como se muestra mediante los perfiles 11 a 15, o cualesquiera combinaciones de los mismos. Alternativamente, el valor final de la concentración de oxígeno C3 puede ser sustancialmente igual al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, C2', C2", como se muestra mediante el perfil 13 en la figura 2B.

Una concentración definida de oxígeno OC en las diferentes etapas de un proceso de crecimiento se proporciona a un horno de crecimiento dentro de una atmósfera de crecimiento que rodea a la masa fundida y al cristal. La atmósfera de crecimiento está compuesta de oxígeno con concentración variable, y uno o más gases diferentes, incluyendo Ar, N₂, He, Xe, Ne, CO₂, CO y trazas de H₂ o H₂O, o cualquier combinación de los mismos. Ar, N₂, He, Xe y Ne son gases neutros, CO₂ es un agente oxidante, mientras que CO, H₂ y H₂O son agentes reductores para modificar adicionalmente las propiedades eléctricas de un monocristal de β-Ga₂O₃. Durante las etapas tempranas de calentamiento y enfriamiento, solamente se puede usar CO₂ como fuente de oxígeno. Adicionalmente, se puede usar una sobrepresión externa, tal como 1-70 bares.

Ejemplos – técnicas de crecimiento

A continuación se describirán de manera ejemplificativa diferentes técnicas de crecimiento de cristales a partir de la masa fundida, que utilizan un crisol de iridio (o su aleación), y a las que se puede aplicar la invención descrita anteriormente para el crecimiento de monocristales de β-Ga₂O₃ u otros óxidos de punto de fusión elevado (> 1500°C) que requieren una concentración elevada de oxígeno, especialmente aquellos inestables a temperaturas elevadas.

Ejemplo 1

La figura 3 muestra esquemáticamente un horno 100 de crecimiento del procedimiento de Czochralski, que está colocado dentro de una cámara de crecimiento enfriada por agua (no representada). El horno 100 de crecimiento incluye un crisol 101 de iridio que contiene un material 102 de partida de Ga_2O_3 , que está rodeado por un aislamiento térmico 103. El crisol 101 se calienta mediante un calentador 104, típicamente un calentador inductivo o resistivo. El calentador 104 está conectado a un generador de calor (no representado) y a un controlador (no representado). Dentro del horno 100 de crecimiento se proporciona un germen de cristal 105 montado en un soporte 106 de germen, que está acoplado, vía una varilla 107 de tracción, con un mecanismo de traslación y rotación (no representado). Dentro del horno 100 de crecimiento, se proporciona una atmósfera 120 de crecimiento, que está en comunicación con todas las partes del horno, incluyendo el crisol 101 y el material 102 de partida de Ga_2O_3 . Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en la atmósfera 120 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C_0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C_1 (o alternativamente, $C_1 = C_0$), y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 cerca de la fusión del material 102 de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A (o alternativamente, $C_2 = C_1$). Una vez que el material 102 de partida se funde y se estabiliza, el germen de cristal 105 se pone en contacto con un material 102 de partida fundido, y se extrae lentamente con una velocidad V de tracción (por ejemplo entre 0.5-10 mm/h) mientras que gira con una velocidad angular R (por ejemplo a 2-30 rpm). Al hacerlo así, la masa fundida del material 102 de partida de Ga_2O_3 solidifica sobre el germen de cristal 105 para formar un monocristal voluminoso 110. El diámetro del cristal aumenta desde un diámetro del germen hasta un diámetro de cilindro predeterminado, que entonces se mantiene durante el resto de la etapa de crecimiento de cristal al regular la temperatura de la masa fundida vía el controlador. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene al nivel sustancialmente constante (perfil 10) del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 . Como alternativa, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 se puede reducir una vez que se logra el diámetro del cilindro predefinido (perfil 10'). El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 también se puede incrementar en una etapa posterior a la etapa de crecimiento de cristal (perfil 10''). Una vez que se alcanza una longitud (o masa) predefinida del cristal, el cristal 110 se separa de la masa fundida y se enfría lentamente. Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno en la atmósfera 120 de crecimiento disminuye desde la concentración de oxígeno de crecimiento C_2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C_3 (o como alternativa, $C_3 = C_2$) de la manera descrita en relación con la figura 2B.

Ejemplo 2

La figura 4 muestra esquemáticamente un horno 200 de crecimiento del procedimiento de Kyropolous, que está colocado dentro de una cámara de crecimiento enfriada por agua (no representada). El procedimiento de Kyropolous es una variante del procedimiento de Czochralski, en el que un monocristal 210 crece más bien a partir de una superficie más grande fuera de la masa fundida, y parcialmente en un material 202 de partida fundido. En este procedimiento, típicamente se aplica una velocidad V de tracción muy pequeña (más pequeña que en el procedimiento de Czochralski), posible con la rotación R . Todos los componentes del horno 200 de crecimiento son muy similares a los del procedimiento de Czochralski (pueden ser idénticos). Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en una atmósfera 220 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C_0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C_1 (o alternativamente, $C_1 = C_0$), y después se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 (o alternativamente, $C_2 = C_1$) cerca de la fusión del material 202 de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene en el nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 , o se puede cambiar durante el crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC (por ejemplo, se puede disminuir y/o incrementar). Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno dentro de la atmósfera 220 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 hasta el valor de concentración de oxígeno final C_3 (o alternativamente, $C_3 = C_2$) de la manera descrita en relación con la figura 2B.

Ejemplo 3

La figura 5A muestra esquemáticamente un horno 300 de crecimiento del procedimiento de Bridgman vertical o del procedimiento de congelación con gradiente vertical, que está colocado dentro de una cámara de crecimiento enfriada por agua (no representada). El horno 300 de crecimiento incluye un crisol 301 de iridio que contiene un material 302 de partida de Ga_2O_3 , que está rodeado por un aislamiento térmico 303. El crisol 301 está cerrado por una tapa 308, preferentemente de iridio, con una abertura 309 a través de la cual una atmósfera 320 de crecimiento se comunica con el material 302 de partida de Ga_2O_3 . El crisol 301 es calentado por un calentador 304 (inductivo o resistivo). El calentador 304 está conectado a un generador de calor (no representado) y a un controlador (no representado). En la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida dentro de la atmósfera 320 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C_0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C_1 (o alternativamente, $C_1 = C_0$) y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C_2 (o alternativamente, $C_2 = C_1$) cerca de la fusión del material 302 de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A. La parte inferior del crisol 301 está ahusada, y termina

con un tubo de pequeño diámetro que funciona como un soporte 306 del germen, en el que se aloja un germen de cristal 305. El crisol 301 de iridio está situado dentro de gradientes de temperatura verticales, de tal manera que el soporte 306 del germen, junto con el germen de cristal 305, se mantienen a menor temperatura que el resto del crisol 301, para evitar la fusión del germen 305 una vez que se funde todo el material 302 de partida de Ga_2O_3 . La temperatura dentro del crisol 301 aumenta típicamente desde el soporte 306 del germen hacia la parte superior del crisol 301. Al reducir la temperatura en la pared del crisol (procedimiento de congelación con gradiente vertical), el material 302 de partida de Ga_2O_3 fundido solidifica lentamente sobre el germen de cristal 305 ascendentemente para formar un monocristal 310. En lugar de reducir la temperatura en la pared del crisol, el crisol 301 o todo el horno 300 de crecimiento se pueden bajar en una dirección de menores temperaturas (procedimiento de Bridgman), o el calentador 304 se mueve en una dirección opuesta al germen de cristal 305. Alternativamente, se puede aplicar tanto la reducción de la temperatura como el movimiento del crisol 301/calentador 304. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene en el nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, o se puede cambiar dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC. Una vez que se termina la etapa de crecimiento de cristal (es decir, una vez que solidifica toda la masa fundida), el horno 300 de crecimiento se enfría, y la concentración de oxígeno dentro de la atmósfera 320 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 (o alternativamente, $C3 = C2$) de la manera descrita en relación con la figura 2B.

Ejemplo 4

La figura 5B muestra esquemáticamente un horno 400 de crecimiento del procedimiento de Bridgman horizontal. El principio de este procedimiento es el mismo que en el caso del procedimiento de Bridgman vertical, pero la solidificación transcurre en una dirección horizontal en lugar de la dirección vertical. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en la atmósfera 420 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 (o alternativamente, $C1 = C0$), y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 (o alternativamente, $C2 = C1$) cerca de la fusión del material 402 de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene en el nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, o se puede cambiar durante el crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC, mientras que durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno dentro de la atmósfera 420 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 (o alternativamente, $C3 = C2$) de una manera descrita en relación con la figura 2B.

Ejemplo 5

Este ejemplo se refiere a técnicas de crecimiento de cristales conformados en general, tales como los procedimientos de Stepanov, de conformación no capilar (NCS), y de crecimiento de película alimentada de bordes definidos (EFG). La figura 6 muestra esquemáticamente un horno 500 de crecimiento del procedimiento de EFG, que está colocado dentro de una cámara de crecimiento enfriada por agua (no representada). Dentro de un crisol 501 de iridio se coloca una matriz 511 de iridio. La matriz 511 tiene por lo menos una abertura que está en comunicación con el material 502 de partida de Ga_2O_3 fundido y un canal central 512 de pequeño diámetro, a través del cual la masa fundida es transportada vía fuerzas capilares (canal capilar) hacia la superficie superior 513 que tiene típicamente una anchura bastante pequeña (varios milímetros) pero una longitud mucho más grande (incluso varios cm). Si el canal central 512 es más grande que la constante capilar (canal no capilar), entonces la masa fundida es transportada a través del canal mediante una diferencia de presión (procedimientos de Stepanov y de NCS). Una vez que se funde el material 502 de partida de Ga_2O_3 , un germen de cristal 505 se pone en contacto con la masa fundida en la superficie superior 513 y se extrae ascendentemente a la velocidad V de extracción para formar un monocristal 510. La velocidad V de extracción es típicamente mayor que la del procedimiento de Czochralski. En este procedimiento no se aplica típicamente una rotación del cristal. La forma del cristal resultante corresponde a la geometría de la superficie superior 513, que puede ser diferente (por ejemplo, rectangular o circular). Una vez que se termina el crecimiento del cristal, se separa de la masa fundida y se enfría. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en una atmósfera 520 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 (o alternativamente, $C1 = C0$), y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 (o alternativamente, $C2 = C1$) cerca de la fusión del material 502 de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene al nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, o se puede cambiar durante el crecimiento dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC, mientras que durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno en la atmósfera 520 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 (o alternativamente, $C3 = C2$) de la manera descrita en relación con la figura 2B.

Ejemplo 6

La figura 7 muestra esquemáticamente un horno 600 de crecimiento del procedimiento de crecimiento de cristal

autoalimentado asistido por levitación (LASSCGM), que está colocado dentro de una cámara de crecimiento enfriada por agua (no representada). Un crisol 601 de iridio, que contiene el material 602 de partida de Ga_2O_3 , se coloca en un aislamiento térmico 603. El crisol 601 se cubre mediante una tapa 608 con una abertura 609 para una comunicación de una atmósfera 620 de crecimiento con el material 602 de partida de Ga_2O_3 . En este caso, el calentador 604 debe ser un calentador inductivo. En este procedimiento, es necesario que el material de partida de Ga_2O_3 sea muy conductor en la fase líquida, que entonces se acopla con el campo magnético del calentador inductivo 604 a través de la pared del crisol, y se hace levitar. Al levitar una porción de la masa, se forma un cuello líquido 605, que actúa como un germen durante la solidificación. Tras fundir y levitar una porción de la masa fundida, el horno 600 se enfría, y el material de partida de Ga_2O_3 fundido solidifica en el cuello 605 para formar dos monocristales 610 en los lados opuestos del cuello 605 autocreado. En el documento WO 2013/159808 de Galazka *et al.* se pueden encontrar más detalles del LASSCGM. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en una atmósfera 620 de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 (o alternativamente, C1 = C0), y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 (o alternativamente, C2 = C1) en o preferentemente después de fundir el material 602 de partida de Ga_2O_3 de la manera descrita en relación con la figura 2A. Para obtener una conductividad eléctrica elevada del material 602 de partida de Ga_2O_3 líquido, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 durante la etapa de crecimiento de cristal se debería mantener más bien a un menor nivel, por ejemplo 5-10% en volumen. Adicionalmente, se puede usar un dopaje deliberado con iones tetravalentes (Si, Sn). Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene en el nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 (o alternativamente, C2 = C1), mientras que durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno dentro de la atmósfera 620 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 (o alternativamente, C3 = C2) de la manera descrita en relación con la figura 2B.

25 Ejemplo 7

Además de las técnicas mencionadas anteriormente, la presente invención también se puede aplicar a la técnica de transporte del fundido a través de microcanales. Esta técnica implica un crisol metálico (por ejemplo, iridio) de pequeño diámetro, con una abertura de pequeño diámetro en la parte inferior, que evita que el material de partida se salga del crisol tras la fusión al retenerlo vía fuerzas capilares. Después, se pone en contacto un germen con la masa fundida en la abertura, y se hace descender. De esta manera, se puede hacer crecer una fibra cristalina de alrededor de 1-2 mm de diámetro. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno contenida en una atmósfera de crecimiento cambia desde el valor inicial de la concentración de oxígeno C0 hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 (o alternativamente, C1 = C0) y a continuación se aproxima al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 (o alternativamente, C2 = C1) cerca de la fusión del material de partida de Ga_2O_3 , de la manera descrita en relación con la figura 2A. Durante la etapa de crecimiento de cristal, la concentración de oxígeno se mantiene en el nivel del valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2, o se puede cambiar durante la etapa de crecimiento de cristal dentro del intervalo de concentración de oxígeno SC, mientras que durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno en la atmósfera 420 de crecimiento disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 (o alternativamente, C3 = C2) de la manera descrita en relación con la figura 2B. Debido a las pequeñas dimensiones del crisol, al posible calentamiento rápido y a las velocidades rápidas de crecimiento del cristal, la concentración de oxígeno puede ser tan alta como 100% en volumen durante todo el proceso de crecimiento (es decir, C0 = C1 = C2 = C3 = 100% en volumen).

45 Ejemplos – concentraciones de oxígeno

Ejemplo 8 (comparativo)

50 Se usó el procedimiento de Czochralski 100 (figura 3, ejemplo 1) con un crisol de iridio de 40 mm de diámetro y de altura (la cantidad del Ga_2O_3 fue solamente 1 mol). La atmósfera de crecimiento fue CO_2 , que proporcionó una concentración de oxígeno al nivel de alrededor de 1.2% en volumen a la temperatura de fusión MT. Esto significa que la concentración de oxígeno se incrementó desde la temperatura ambiente RT hasta la temperatura de fusión MT desde sustancialmente 0% en volumen hasta alrededor de 1.2% en volumen, que entonces se mantuvo constante durante la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura GT de crecimiento. Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno se redujo desde 1.2% en volumen a la temperatura GT de crecimiento hasta alrededor de 0% en volumen a la temperatura ambiente RT. El cristal obtenido tenía 20 mm de diámetro y 60 mm de longitud. La calidad del cristal fue relativamente buena, aunque contenía maclas cristalográficas y una densidad de dislocación moderada. Además, la superficie del cristal era rugosa, como resultado de la descomposición notable del Ga_2O_3 . Debido a la descomposición relativamente elevada de Ga_2O_3 , la masa fundida fue inestable, conduciendo a problemas en la siembra y en la etapa anterior a la etapa de crecimiento de cristal. Adicionalmente, fueron visibles algunos signos de degradación del crisol debido al eutéctico formado entre los metales Ga e Ir. Se obtuvieron resultados similares en el caso de una atmósfera de crecimiento que consiste en $O_2 = 2%$ en volumen y $N_2 = 98%$ en volumen. Este ejemplo demuestra que se pudieron hacer crecer cristales relativamente buenos de $\beta-Ga_2O_3$ con una concentración de oxígeno muy baja si la cantidad del material de partida era muy pequeña (1 mol). Con referencia a la figura 1A, la cantidad de Ga metálico producida durante la

descomposición de Ga_2O_3 fue muy pequeña, aunque por debajo de la curva de CR1, y por lo tanto no fue crítica en absoluto. Sin embargo, se reconocieron los primeros signos de problemas asociados con estabilidad del crecimiento, calidad del cristal y durabilidad del crisol.

5 Ejemplo 9 (comparativo)

Se usó el procedimiento de Czochralski 100 (figura 3, ejemplo 1) con un crisol de iridio mucho más grande de 100 mm de diámetro y de altura. La atmósfera de crecimiento fue CO_2 , idéntica a la del ejemplo 8. La única diferencia fue un crisol de iridio mucho más grande y una cantidad del material de partida de Ga_2O_3 por un factor de 18 (18 moles de Ga_2O_3). En este caso, fue casi imposible comenzar a hacer crecer un cristal, debido a una concentración elevada de Ga metálico que se crea debido a la concentración insuficiente de oxígeno con relación a la cantidad del material de partida de Ga_2O_3 . La concentración elevada de Ga metálico cambia la temperatura de la masa fundida y la química de la masa fundida. Incluso aunque se pudiese comenzar eventualmente el crecimiento, solamente se podría obtener un cristal corto (30 mm), aunque de un diámetro grande (50 mm). Esto fue debido a las elevadas inestabilidades del crecimiento provocadas por el metal de Ga. Debido a estos efectos negativos, la calidad del cristal fue mucho peor que la del cristal más pequeño del ejemplo 8. De forma más importante, habitualmente tras un primer experimento de crecimiento, el crisol estaba muy dañado debido al eutéctico formado entre los metales de Ga e Ir, y no se pudo reutilizar. El daño del crisol y la falta de un cristal de un tamaño y calidad razonables conducen a pérdidas económicas elevadas. Este ejemplo muestra claramente que, al incrementar la cantidad del material de partida de Ga_2O_3 , la concentración de oxígeno debe aumentar correspondientemente para obtener: un nivel bajo de descomposición de Ga_2O_3 (es decir, baja densidad de Ga metálico y baja velocidad de evaporación), un flujo estable de la masa fundida, un tamaño del cristal mucho más grande de elevada calidad estructural, y menor riesgo de daño al crisol de iridio.

25 Ejemplo 10

Se usó el procedimiento de Czochralski 100 (figura 3, ejemplo 1) con un crisol de iridio de 100 mm de diámetro y de altura, el mismo que en el ejemplo 9, pero se usó una atmósfera de crecimiento diferente. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de oxígeno se incrementó desde sustancialmente 0% en volumen (valor inicial de la concentración de oxígeno C0) hasta alrededor de 1% en volumen (el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1) entre la temperatura ambiente RT y el valor de la temperatura intermedia T1 de alrededor de 1300°C. Esto se logró usando CO_2 solamente. Después, la atmósfera de crecimiento de CO_2 se sustituyó por una mezcla de Ar = 95% en volumen + O_2 = 5% en volumen como la atmósfera de crecimiento, y a continuación por Ar = 92% en peso + O_2 = 8% en volumen al comienzo de la fusión del material de partida de Ga_2O_3 (el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2), que se mantuvo constante durante el resto de la etapa de calentamiento hasta la fusión completa del material de partida de Ga_2O_3 (la temperatura de fusión MT) y durante toda la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. Una vez que se completó la etapa de crecimiento de cristal, la atmósfera de crecimiento de Ar (92% en volumen) + O_2 8% en volumen) se sustituyó nuevamente por CO_2 . El oxígeno producido durante la descomposición de CO_2 se disminuyó hasta 0-1% en volumen (el valor final de la concentración de oxígeno C3) a la temperatura ambiente RT. Como resultado, solamente está presente una concentración muy pequeña de Ga metálico en la superficie de la masa fundida, y fue mucho más fácil comenzar a hacer crecer un cristal. El cristal obtenido fue un semiconductor con la concentración de electrones libres de $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Tenía 50 mm de diámetro y 125 mm de longitud, es decir, mucho más largo que el del ejemplo 9 comparable, y de mucha mejor calidad estructural. El cristal fue transparente con una superficie lisa, y sin partículas de iridio en él. Además, el crisol de iridio no se ha dañado por el eutéctico de Ga-Ir, y se pudo reutilizar varias veces.

Ejemplo 11

Este ejemplo es muy similar al del ejemplo 10 (el procedimiento de Czochralski 100, crisol de iridio de 100 mm de diámetro y de altura), pero se usó una concentración de oxígeno diferente. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue alrededor de 0% en volumen, que se incrementó durante la etapa de calentamiento hasta alrededor de 1.1% en volumen (el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1) a alrededor de 1700°C (el valor intermedio de la temperatura T1). Esto se logró usando una atmósfera de crecimiento de CO_2 . Después, la concentración de oxígeno se incrementó hasta 12% en volumen (el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2) al comienzo de la fusión de Ga_2O_3 (la temperatura de fusión MT), sustituyendo la atmósfera de crecimiento de CO_2 por una mezcla de Ar = 88% en volumen + O_2 = 12% en volumen como la atmósfera de crecimiento. El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 12% en volumen se mantuvo constante durante toda la etapa de crecimiento de cristal, a la temperatura de crecimiento GT. Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno se redujo hasta 0-1% en volumen (el valor final de la concentración de oxígeno C3) a la temperatura ambiente RT. La concentración de Ga metálico todavía fue menor que aquella en el ejemplo 9, y fue bastante fácil iniciar la siembra del cristal y el crecimiento. El cristal obtenido fue un semiconductor con una concentración de electrones libres de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, que fue menor que aquella en el ejemplo 10, debido a una mayor concentración de oxígeno. El cristal tenía 50 mm de diámetro y 100 mm de longitud. Fue transparente, con una superficie lisa. La calidad global del cristal fue mucho mejor en comparación con un cristal que se hace crecer bajo una concentración pequeña de oxígeno (Ejemplo 9 comparativo). No había partículas de iridio en el

interior del cristal, y no había signos de daño del crisol visibles.

Ejemplo 12

5 Este ejemplo es muy similar a los ejemplos 10 y 11 (el procedimiento de Czochralski 100, con un crisol de iridio de 100 mm). El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue alrededor de 0% en volumen, que se incrementó a continuación hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de alrededor de 1% en volumen a alrededor de 1500°C (el valor intermedio de la temperatura T1), y después hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 20% en volumen justo por debajo de la temperatura de fusión MT. De forma similar
10 al ejemplo 11, inicialmente se usó CO₂ como la atmósfera de crecimiento, que entonces se sustituyó por una mezcla de Ar = 80% en volumen + O₂ = 20% en volumen como la atmósfera de crecimiento. El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 20% en volumen se mantuvo constante durante toda la etapa de crecimiento de cristal, a la temperatura de crecimiento GT. Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno se redujo desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 20% en volumen hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 de 0-1% en volumen a la temperatura ambiente RT. Esto se logró
15 sustituyendo la atmósfera de crecimiento de Ar + O₂ por la atmósfera de crecimiento de CO₂ durante la etapa de enfriamiento. El cristal obtenido fue un semiconductor con una concentración de electrones libres de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, que fue menor que aquella en los ejemplos 10 y 11 debido a una concentración de oxígeno aún mayor. Los resultados en términos del tamaño del cristal, del aspecto y de la calidad, así como de la estabilidad del crisol, fueron similares a aquellos del ejemplo 10 y 11.
20

Ejemplo 13

25 Este ejemplo es similar al ejemplo 8 (el procedimiento de Czochralski 100), pero se usó una atmósfera de crecimiento diferente. El diámetro y la altura del crisol fueron 40 mm. Adicionalmente, el material de partida de Ga₂O₃ se dopó con Mg a un nivel muy bajo de 0.05% en moles. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 a la temperatura ambiente RT fue alrededor de 0% en volumen, que se incrementó a continuación hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de alrededor de 1% en volumen (usando CO₂) al valor intermedio de la temperatura T1 de 1460°C, y después al valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 35% en volumen usando una mezcla de N₂ = 65% en volumen + O₂ = 35% en volumen como la atmósfera de crecimiento
30 a la temperatura por debajo de la temperatura de fusión MT, que entonces se mantuvo constante durante toda la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. Los cambios de la concentración de oxígeno durante la etapa de calentamiento fueron por etapas (el oxígeno se incrementó en etapas de alrededor de 5% en volumen en intervalos de temperatura de alrededor de 50-100 K cambiando la relación N₂/O₂). Durante la etapa de enfriamiento, la concentración de oxígeno se redujo desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 35% en volumen a la temperatura de crecimiento GT hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 de alrededor de 1% en volumen a la temperatura ambiente RT de una manera por etapas, cambiando la relación N₂/O₂. El cristal obtenido de 20 mm de diámetro y 60 mm de longitud fue un aislante eléctrico. La calidad estructural del cristal fue tan buena como aquella en los ejemplos 10-12.
40

Ejemplo 14

45 Este ejemplo es similar al ejemplo 13 (el procedimiento de Czochralski 100), pero se usó una atmósfera de crecimiento diferente. El diámetro y la altura del crisol fueron 40 mm. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 a la temperatura ambiente RT fue 3% en volumen (una mezcla de Ar = 97% en volumen + O₂ = 3% en volumen), que se mantuvo constante como el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 (C1 = C0) hasta el valor intermedio de la temperatura T1 de 1820°C, que es igual a la temperatura de fusión MT (T1 = MT), esto es, cuando todo el material de partida de Ga₂O₃ estaba en la fase líquida. A continuación, la concentración de oxígeno a la temperatura de fusión MT aumentó abruptamente desde el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 12.5% en volumen mediante un incremento del caudal de O₂ con respecto de Ar. El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 se mantuvo constante a la temperatura de crecimiento GT durante la siembra, el crecimiento del hombro del cristal y el comienzo del cilindro cristalino. Seguidamente, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 se redujo (como se muestra mediante el perfil 10' en la figura 2A) hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2' de 9.7% en volumen (C2' < C2), que se mantuvo constante durante el crecimiento de la mayor parte del cilindro cristalino. Cuando el cilindro cristalino alcanzó alrededor de 2/3 de la longitud final, el segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2' se incrementó (como se muestra mediante el perfil 10'' en la figura 2B) hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2'' de 13.8% en volumen (C2'' > C2). Durante la etapa de enfriamiento, justo después de que se completó la etapa de crecimiento de cristal, la atmósfera de crecimiento, que consiste en Ar+O₂, se sustituyó por CO₂, y el valor final de la concentración de oxígeno C3 fue 0-1% en volumen a la temperatura ambiente RT. El cristal obtenido, 20 mm de diámetro y 60 mm de longitud, fue un semiconductor con la concentración de electrones libres de $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Otras características son muy similares a aquellas en los ejemplos 10-13 previos.
60

Ejemplo 15

En este ejemplo, se utilizó el procedimiento de Kyropoulos 200, como se muestra esquemáticamente en la figura 4. El diámetro y la altura del crisol de iridio fueron 40 mm. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue alrededor de 0% en volumen a temperatura ambiente RT, que a continuación se incrementó hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de alrededor de 1.1% (de CO₂) al valor intermedio de la temperatura T1 de 1630°C, y después hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 16% en volumen justo por debajo de la temperatura de fusión MT. Esto se obtuvo sustituyendo CO₂ por una mezcla de N₂ = 84% en volumen + O₂ = 16% en volumen. El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 16% en volumen se mantuvo constante durante la etapa inicial de crecimiento del cristal a la temperatura de crecimiento GT. Una vez que se completó la etapa inicial de crecimiento del cristal (siembra y hombro del cristal), el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 16% en volumen se redujo hasta un segundo valor de concentración de oxígeno C2' de 8%, que se mantuvo constante hasta el final de la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. El valor final de la concentración de oxígeno C3 a temperatura ambiente RT fue 3% en volumen, obtenido mediante una disminución (desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de una manera por etapas) del caudal de O₂ en relación con el caudal de N₂. El cristal resultante tenía 32 mm de diámetro y 20 mm de longitud. De forma similar a los ejemplos 9-14 descritos anteriormente, el cristal obtenido fue un semiconductor transparente con la concentración de electrones libres de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y calidad estructural elevada. No se observaron signos de daño del crisol.

Ejemplo 16

En este ejemplo se utilizó el procedimiento de Bridgman vertical o VGF 300 como se muestra esquemáticamente en la figura 5A. La parte cilíndrica del crisol tenía, respectivamente, 60 mm y 80 mm de diámetro y de longitud. La parte cónica del fondo del crisol de 25 mm de longitud terminaba con un tubo de 5 mm que actúa como un soporte del germen. En este experimento, se usó Sn (0.1% en moles de SnO₂ en el material de partida de Ga₂O₃) como un dopante deliberado, para obtener una conductividad eléctrica elevada del cristal obtenido a pesar de una concentración de oxígeno muy elevada. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue 0% en volumen a la temperatura ambiente RT, que entonces se incrementó hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de alrededor de 1% en volumen (de la atmósfera de crecimiento de CO₂) al valor intermedio de la temperatura T1 de 1430°C. Durante la siguiente etapa de la etapa de calentamiento, el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de 1% en volumen se incrementó hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 17% en volumen (sustituyendo el CO₂ por una mezcla de N₂ = 83% en volumen + O₂ = 17% en volumen) por debajo de la temperatura de fusión MT. El valor C2 de 17% en volumen se mantuvo constante durante la fusión y durante la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. Una vez que se completó la etapa de crecimiento de cristal, y tras una etapa inicial de la etapa de enfriamiento, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 se redujo durante la siguiente etapa de la etapa de enfriamiento hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 de alrededor de 0-1% en volumen (sustituyendo N₂ + O₂ por CO₂) a temperatura ambiente RT. El cristal obtenido tenía 50 mm de diámetro y 35 mm de longitud. Fue un semiconductor transparente con la concentración de electrones libres de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. No se observaron signos de daño del crisol.

Ejemplo 17

En este ejemplo se usaron dos técnicas de crecimiento de cristal conformado: los procedimientos 500 de NCS y de EFG, como se muestra esquemáticamente en la figura 6. El diámetro y la altura del crisol cilíndrico de iridio fueron 40 mm. La matriz estaba hecha de iridio, y tuvo una superficie superior circular con forma cónica de 16 mm, para obtener un cristal cilíndrico del mismo diámetro. El canal central 512 tenía 12 mm de diámetro en el caso de la variante de NCS, y 1 mm de diámetro en el caso de la variante de EFG. El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue alrededor de 0% a la temperatura ambiente RT, que a continuación se incrementó hasta el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de 1% (de CO₂) al valor intermedio de la temperatura T1 de 1400°C, y después hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 12% justo por debajo de la temperatura de fusión MT. Esto se obtuvo sustituyendo CO₂ por una mezcla de Ar = 88% en volumen + O₂ = 12% en volumen. El valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 12% se mantuvo constante durante toda la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. El valor final de la concentración de oxígeno C3 a la temperatura ambiente RT fue alrededor de 0-1% en volumen, obtenido sustituyendo N₂ + O₂ por CO₂. Los monocristales resultantes fueron semiconductores de 16 mm de diámetro y 50 mm de longitud. No se observó daño del crisol de iridio ni de la matriz.

Ejemplo 18

En este ejemplo, se utilizó el procedimiento 600 de crecimiento de cristal autoalimentado asistido por levitación, como se muestra esquemáticamente en la figura 7. El crisol de iridio tuvo 40 mm de diámetro y de altura. Para obtener una conductividad eléctrica muy elevada del Ga₂O₃ en la fase líquida, se usó un dopaje deliberado con Sn (0.2% en moles de SnO₂ en el material de partida de Ga₂O₃). El valor inicial de la concentración de oxígeno C0 fue 2% en volumen a la temperatura ambiente RT, que se mantuvo constante al valor intermedio de la temperatura T1 de 1500°C, esto es, C1 = C0. A continuación, el valor intermedio de la concentración de oxígeno C1 de 2% en

volumen (una mezcla de $N_2 = 98\%$ en volumen + $O_2 = 2\%$ en volumen) se incrementó hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 de 5% en volumen (mediante un incremento del caudal de O_2 con respecto al caudal de N_2) por debajo de la temperatura de fusión MT. El valor C2 de 5% en volumen se mantuvo constante durante la fusión y durante la etapa de crecimiento de cristal a la temperatura de crecimiento GT. Una vez que se completó la etapa de crecimiento de cristal, y tras la etapa inicial de la etapa de enfriamiento, el valor de concentración de oxígeno de crecimiento C2 se redujo durante la siguiente etapa de la etapa de enfriamiento hasta el valor final de la concentración de oxígeno C3 de alrededor de 1% en volumen (mediante una disminución del caudal de O_2 con respecto al caudal de N_2) a la temperatura ambiente RT. El cristal obtenido tenía 35 mm de diámetro y 20 mm de longitud, con una calidad estructural relativamente buena. Fue un semiconductor transparente con la concentración de electrones libres de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. No se observaron signos de daño del crisol.

La atmósfera de crecimiento, además de los constituyentes principales (O_2 , CO_2 , N_2 , Ar), y dependiendo del proceso de crecimiento, contenía también otros gases, tales como H_2O entre 0-1.5% en volumen, H_2 entre 0-0.1% en volumen, CO entre 0 - 2% en volumen (principalmente procedente de la descomposición del CO_2), y He entre 0 - 100 ppm en volumen. Típicamente, la atmósfera de crecimiento contenía varios gases, especialmente en el caso de sustituir una atmósfera por otra.

El uso de la atmósfera de crecimiento según la enseñanza de la presente invención reduce significativamente la formación del eutéctico entre el crisol de iridio sólido y el galio metálico formado durante la descomposición de Ga_2O_3 . Esto es de particular importancia cuando se usan grandes sistemas de crecimiento para obtener monocristales grandes de varios kg de peso (por ejemplo, cristales cilíndricos de 2-4 pulgadas de diámetro que se hacen crecer mediante el procedimiento de Czochralski), que se requiere a nivel industrial. Al mismo tiempo, también se ha minimizado o eliminado la evaporación de especies volátiles de Ga_2O_3 . En segundo lugar, los cristales obtenidos, ya sean pequeños o grandes, fueron de una calidad estructural elevada cuando se usa la atmósfera de crecimiento inventiva. La anchura a media altura (FWHM) de la curva oscilante (que determina la calidad estructural) fue alrededor de o estaba por debajo de 50 arcsec cuando se usa la nueva atmósfera de crecimiento, indicando una mejora en un factor de dos o tres cuando se compara con cristales que se hacen crecer a una concentración baja de oxígeno (alrededor de 100-150 arcsec). Además, los cristales obtenidos bajo la nueva atmósfera de crecimiento tuvieron menor densidad de dislocación (que no excede varios miles por cm^2) en un factor de 10-100, en comparación con los cristales que se hacen crecer con el uso de la atmósfera que contiene menor concentración de oxígeno. Además, la atmósfera de crecimiento inventiva minimizó, o incluso eliminó, el maclaje, la exfoliación y agrietamiento cristalográficos. También, la superficie cristalina se hizo lisa y brillante, ya que se redujo significativamente la descomposición de Ga_2O_3 . Además de una calidad cristalina muy mejorada, la elevada concentración de oxígeno en el Ga_2O_3 líquido contenido en un crisol metálico permitió una siembra mucho más fácil y un proceso de crecimiento del cristal más estable. Una combinación de las ventajas mencionadas anteriormente de la presente invención conduce a un rendimiento de producción global elevado de los cristales (una combinación de tamaño y calidad del cristal, así como una vida prolongada de un crisol de iridio). Aun otra ventaja de la presente invención es la posibilidad de modificar propiedades eléctricas y ópticas de los cristales usando diferentes concentraciones de oxígeno durante las etapas de crecimiento y/o enfriamiento. Por ejemplo, los cristales que se hacen crecer a concentraciones muy elevadas de oxígeno ($> 25\%$ en volumen) se pueden convertir en un estado semiaislante o aislante, mientras que a menores valores de la concentración de oxígeno, los cristales siguen siendo semiconductores. Por lo tanto, dependiendo de las necesidades, los cristales se pueden hacer crecer como aislantes, semiaislantes o semiconductores, con además diferentes propiedades eléctricas.

Inesperada y sorprendentemente, los cristales obtenidos no contuvieron partículas de iridio, en contraste con concentraciones bajas de oxígeno, cuando las partículas de iridio están presentes a menudo en los cristales obtenidos. Esto es debido a una presión parcial del óxido de iridio muy elevada a temperaturas elevadas, que se evapora de forma muy eficaz justo después de su creación. Si se usa una concentración elevada de oxígeno a temperaturas moderadas (600-1000°C), entonces la presión parcial del óxido de iridio es muy baja, y puede contaminar simplemente el material de partida que entra en contacto con el crisol de iridio. Según la presente invención, a pesar de la concentración extremadamente elevada de oxígeno (hasta 100% en volumen), a temperaturas elevadas las pérdidas de iridio debido a oxidación y evaporación son bastante bajas y aceptables, entre 2 - 9% en peso por experimento de crecimiento, dependiendo de la concentración de oxígeno y la duración del experimento de crecimiento. En el caso de 100% en volumen de oxígeno, 9% en peso de pérdida de iridio se refiere a un experimento de crecimiento de un día, mientras que a concentraciones más bajas de oxígeno, varios % en peso de pérdida de iridio se refieren a experimentos de crecimiento de varios días.

La presente invención se puede aplicar para obtener monocristales de $\beta\text{-Ga}_2O_3$ que o no están dopados o están deliberadamente dopados con un número de elementos para modificar adicionalmente (si es necesario), además de la concentración de oxígeno, las propiedades eléctricas y ópticas de los cristales. Algunos de los cristales descritos en referencia a los ejemplos 10-18 estaban sin dopar, mientras que otros estaban dopados con iones divalentes (Mg) para obtener cristales aislantes, o con iones tetravalentes (Sn) para incrementar la conductividad eléctrica de los cristales a pesar de la concentración elevada de oxígeno. En relación con la atmósfera de crecimiento inventiva, se puede usar, según se requiera, cualesquiera dopantes.

La atmósfera de crecimiento del cristal según la presente invención tiene un espectro muy amplio de aplicaciones,

ES 2 746 068 T3

	309, 409, 609	Abertura en la tapa 308, 408, 308
5	511	Matriz del crisol metálico 501
	512	Canal central de la matriz 511
	513	Superficie superior de la matriz 511
10	OC	Concentración de oxígeno
	C0, C1, C2, C2', C2'', C3	Valores de la concentración de oxígeno: inicial, intermedio, de crecimiento, y final
15	T1	Valor intermedio de la temperatura
	ST	Intervalo de valores de temperatura T1
20	SC	Intervalo de concentración de oxígeno a la temperatura de crecimiento
	MT	Temperatura de fusión
	GT	Temperatura de crecimiento
25	RT	Temperatura ambiente
	V	Velocidad de tracción
30	R	Velocidad de rotación

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el crecimiento de monocristales de la fase beta de óxido de galio (β -Ga₂O₃) a partir de la masa fundida contenida en un crisol metálico, que comprende las etapas de:

- 5
- proporcionar en una cámara de crecimiento un sistema térmico u horno de crecimiento (100, 200, 300, 400, 500, 600) que comprende el crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601) que contiene el material de partida de Ga₂O₃ (102, 202, 302, 402, 502, 602), un aislamiento térmico (103, 203, 303, 403, 503, 603) que rodea al crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601) y un calentador (104, 204, 304, 404, 504, 604) dispuesto alrededor del crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601);
 - 10
 - proporcionar o crear un germen cristalino (105, 205, 305, 405, 505, 605) dentro del horno de crecimiento (100, 200, 300, 400, 500, 600);
 - 15
 - introducir por lo menos en el horno de crecimiento (100, 200, 300, 400, 500, 600) una atmósfera de crecimiento (120, 220, 320, 420, 520, 620) que contiene oxígeno;
 - calentar el crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601) mediante el calentador (104, 204, 304, 404, 504, 604), que a su vez calienta el material de partida de Ga₂O₃ (102, 202, 302, 402, 502, 602) hasta fusión;
 - 20
 - poner en contacto el germen cristalino (105, 205, 305, 405, 505, 605) con el material de partida de Ga₂O₃ fundido (102, 202, 302, 402, 502, 602) contenido dentro del crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601);
 - 25
 - hacer crecer un monocristal de β -Ga₂O₃ (110, 210, 310, 410, 510, 610) sobre el germen cristalino (105, 205, 305, 405, 505, 605) mediante gradientes de temperatura entre el germen cristalino y la masa fundida;
 - enfriar el monocristal de β -Ga₂O₃ que se ha hecho crecer (110, 210, 310, 410, 510, 610) hasta la temperatura ambiente (RT) una vez que se ha completado la etapa de crecimiento de cristal;

30 caracterizado por que comprende además las etapas de:

- i) proporcionar en el horno de crecimiento (100, 200, 300, 400, 500, 600) la atmósfera de crecimiento (120, 220, 320, 420, 520, 620) con una concentración de oxígeno variable (OC) o presión parcial de manera que la concentración de oxígeno (OC) alcanza un valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2, C2', C2'') en el intervalo de concentración (SC) de 5 - 100% en volumen por debajo (8, 9) de la temperatura de fusión (MT) de Ga₂O₃, o a (6, 7) la temperatura de fusión (MP) o tras (5) fundir completamente el material de partida de Ga₂O₃ (102, 202, 302, 402, 502, 602) que se adapta para minimizar la creación de una cantidad de galio metálico (CR1, CR2, CR3) y la formación así de eutéctico con el crisol metálico (101, 201, 301, 401, 501, 601) y para mejorar la estequiometría del material de partida de Ga₂O₃ (102, 202, 302, 402, 502, 602) y la estabilidad de crecimiento de cristal; y
- 35
- ii) mantener el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2, C2', C2'') dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) durante la etapa de crecimiento de cristal del monocristal de β -Ga₂O₃ (110, 210, 310, 410, 510, 610) a partir de la masa fundida a la temperatura de crecimiento (GT), en el que la concentración de oxígeno (OC):
- 45
- iii) no excede un valor de concentración de oxígeno intermedio (C1) en el intervalo de 0 - 5% en volumen durante la etapa de calentamiento desde la temperatura ambiente (RT) hasta un valor de temperatura intermedio (T1), situándose el valor de temperatura intermedio (T1) dentro del intervalo de temperatura (ST) entre 1000°C y la temperatura de fusión (MT) de Ga₂O₃;
- 50
- iv) aumenta desde el valor de concentración de oxígeno intermedio (C1) hasta el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2, C2', C2'') en el intervalo de concentración de oxígeno (SC) de 5 - 100% en volumen durante la etapa de calentamiento desde el valor de temperatura intermedio (T1) hasta la temperatura de fusión (MT) de Ga₂O₃ o a la temperatura de fusión (MT) o tras la fusión completa del material de partida de Ga₂O₃ (102, 202, 302, 402, 502, 602) si el valor de temperatura intermedio (T1) es sustancialmente igual a la temperatura de fusión (MT).
- 55

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de oxígeno (OC):

- v) disminuye desde el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2, C2', C2'') hasta un valor de concentración de oxígeno final (C3), que es inferior al valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2, C2', C2'') durante la etapa de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento (GT) hasta la temperatura ambiente (RT).
- 60
- 65

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2) es

sustancialmente constante (10) dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) a la temperatura de crecimiento (GT) durante toda la etapa de crecimiento de cristal.

- 5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2) disminuye (10') hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2') dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) a la temperatura de crecimiento (GT) tras una fase temprana de la etapa de crecimiento de cristal.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2) aumenta (10'') hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2'') dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) a la temperatura de crecimiento (GT) en la fase posterior de la etapa de crecimiento de cristal.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2) disminuye en primer lugar (10') hasta un segundo valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2') dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) a la temperatura de crecimiento (GT) tras una fase temprana de la etapa de crecimiento de cristal y aumenta (10'') hasta un tercer valor de concentración de oxígeno de crecimiento (C2'') dentro del intervalo de concentración de oxígeno (SC) a la temperatura de crecimiento (GT) en la fase posterior de la etapa de crecimiento de cristal.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (120) se aplica al procedimiento de Czochralski (100)
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (220) se aplica al procedimiento de Kyropolous (200).
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (320) se aplica al procedimiento de Bridgman vertical o de congelación con gradiente vertical (300).
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (420) se aplica al procedimiento de Bridgman horizontal (400).
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (520) se aplica a técnicas de crecimiento de cristales conformados seleccionadas de entre el grupo que consiste en los procedimientos de Stepanov, de conformación no capilar y de crecimiento alimentado con película definido por bordes (500).
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento (620) se aplica al procedimiento de crecimiento de cristal autoalimentado asistido por levitación (600).
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la atmósfera de crecimiento se aplica al procedimiento de transporte de fundido a través de microcanales.

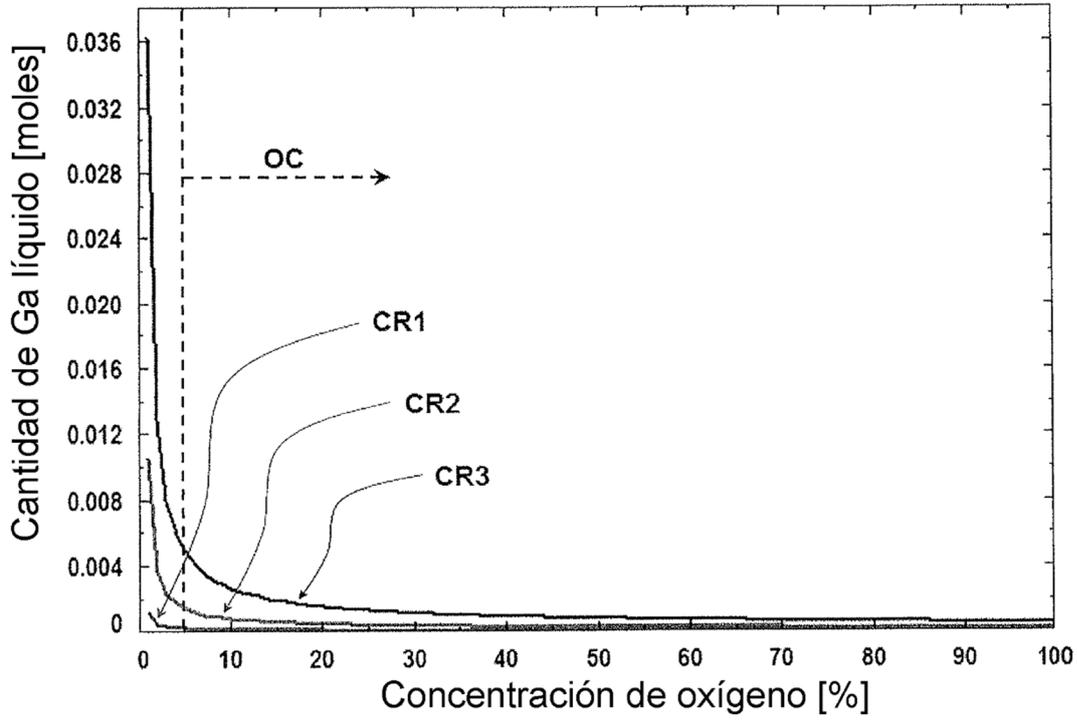


Fig. 1A

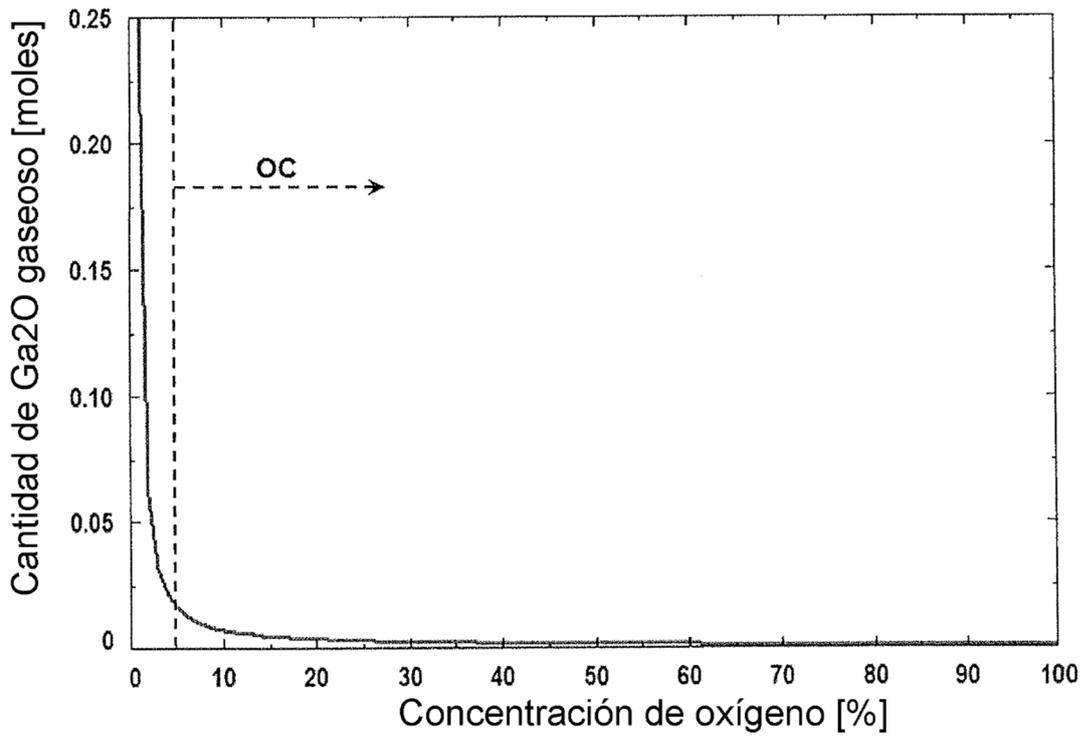


Fig. 1B

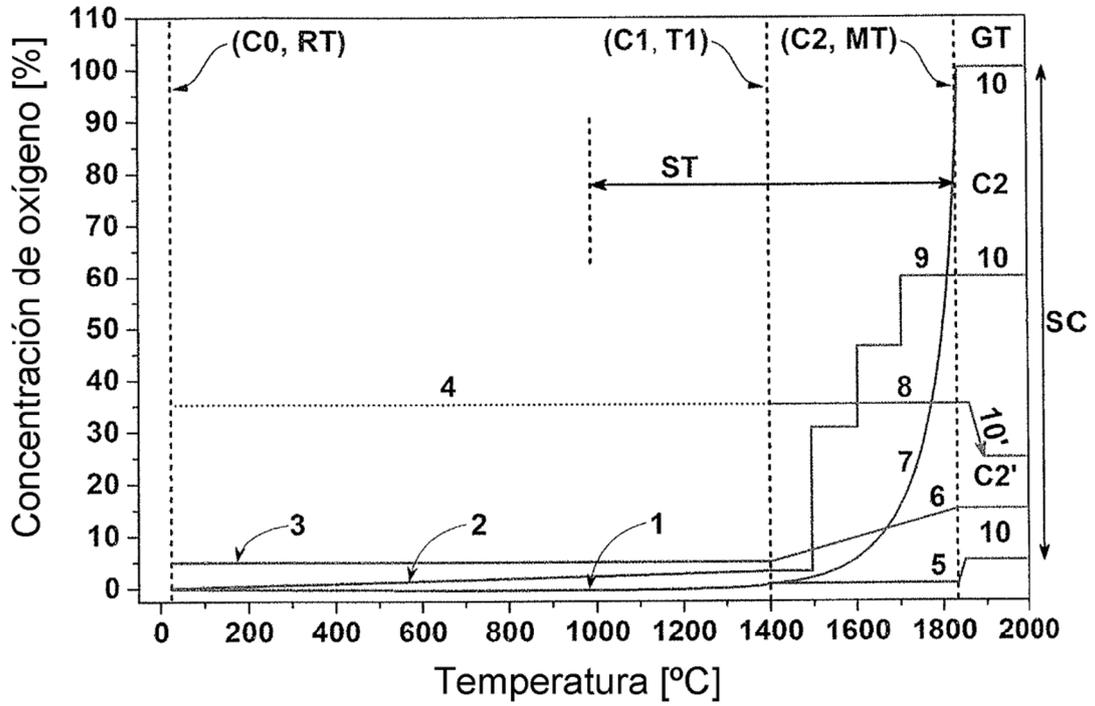


Fig. 2A

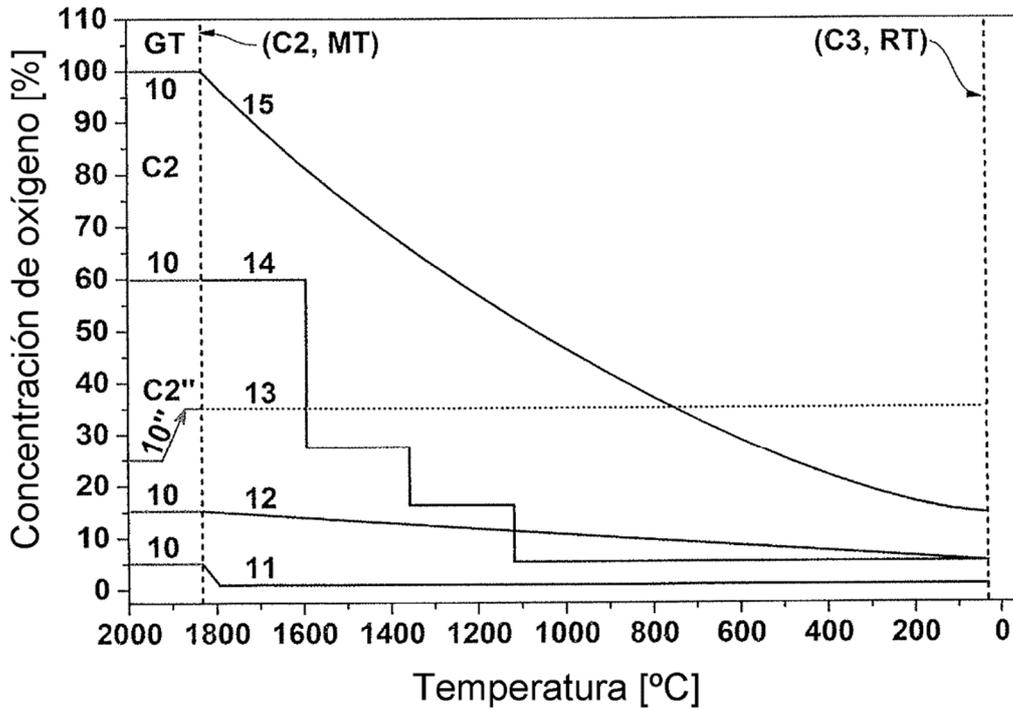


Fig. 2B

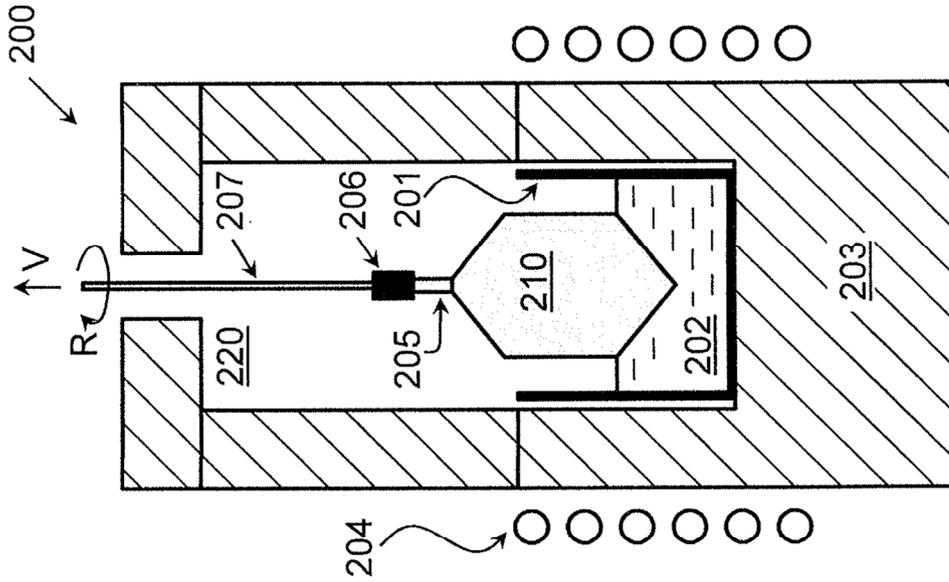


Fig. 4

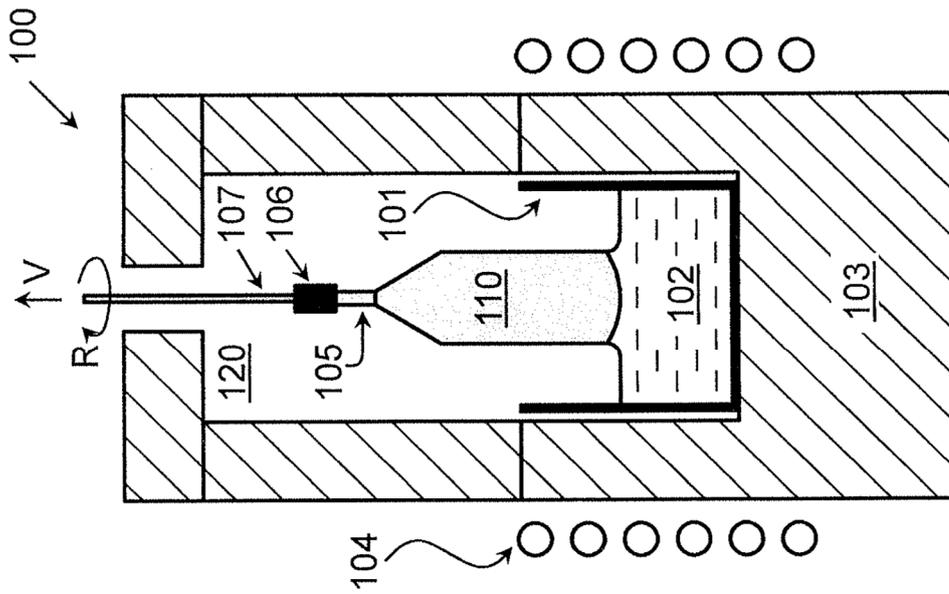


Fig. 3

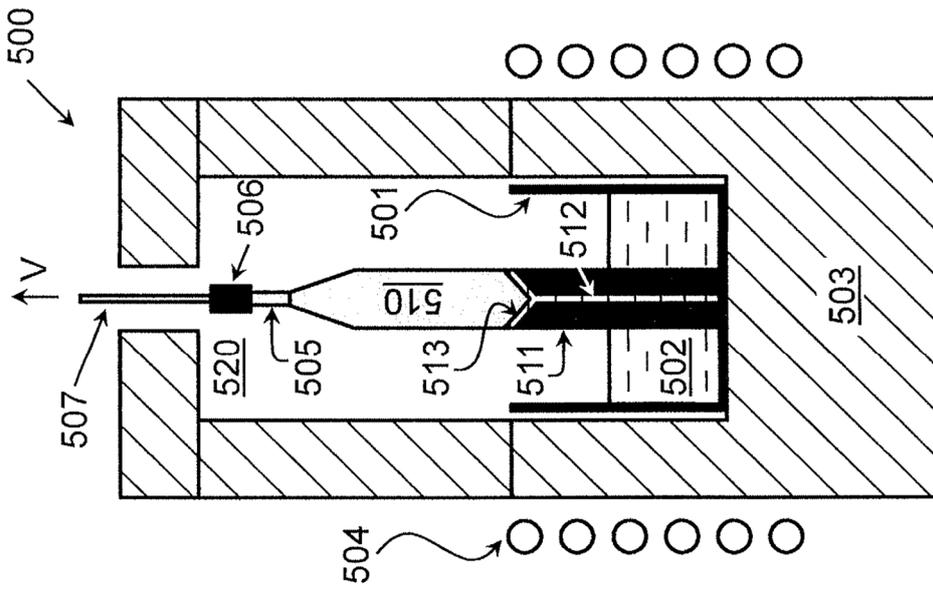


Fig. 6

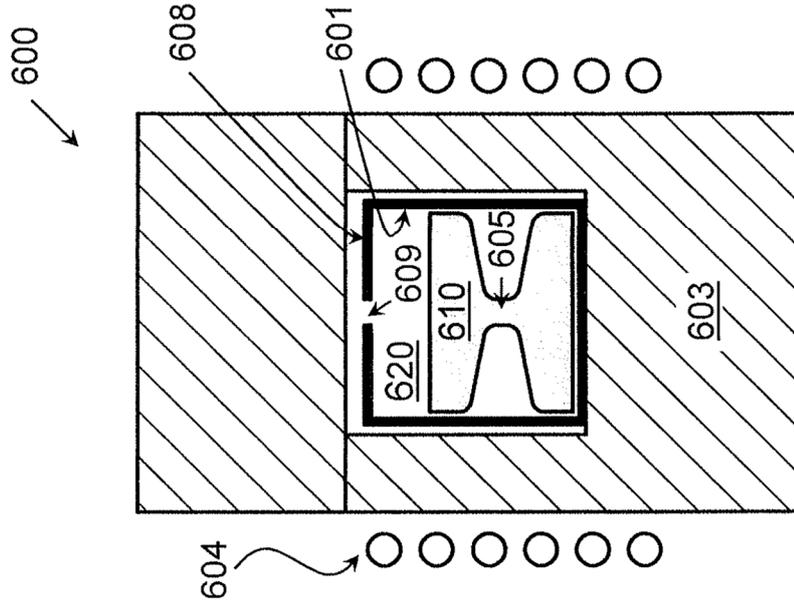


Fig. 7