

单晶金刚石侧向扩大生长中基团分布的调控

曹为, 高登, 付秋明, 赵洪阳, 马志斌*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430073

摘要 采用微波等离子体化学气相沉积法, 在半开放式样品台上通过调整种晶在样品台上的凸出高度(Δh)实现了对微波等离子体中基团分布的调控, 并进行了单晶金刚石的侧向外延扩大生长研究。将发射光谱与金刚石样品的傅里叶变换红外光谱、Raman 光谱、白光干涉测试结果及光学形貌表征结果结合起来, 分析了种晶在样品台上的凸出高度对侧向外延生长单晶金刚石的影响。结果表明: 随着凸出高度增大, 等离子体中的 C_2 (516.08 nm) 基团在中心区域(-2~2 mm)的相对浓度增加, 当凸出高度为 0.6 mm 时, 中心区域碳源基团的浓度相对较高, 导致该区域的纵向生长速率略高于周围区域的纵向生长速率, 有利于生长面自主形成偏离(100)晶面一定角度的倾斜结构, 进而侧向扩大生长出无多晶金刚石外圈且红外光学透过性能优异的单晶金刚石。顶部生长面自主形成一定角度的倾斜结构, 是实现单晶金刚石侧向外延扩大生长的关键。继续增大凸出高度至 0.8 mm, 就会导致中心区域 C_2 (516.08 nm) 基团的相对浓度过高, 形成金字塔丘状体, 反而不利于高质量单晶金刚石的外延生长。

关键词 材料; 单晶金刚石; 发射光谱; 基团分布; 微波等离子体

中图分类号 TL65+1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2016001

Regulating Radicals Distribution for Lateral Growth of Single-Crystal Diamond

Cao Wei, Gao Deng, Fu Qiuming, Zhao Hongyang, Ma Zhibin*

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei 430073, China

Abstract The lateral growth of single-crystal diamond on a semi-open substrate holder was realized in this paper by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). The protrusion height (Δh) of the seed crystal above the substrate holder was adjusted to regulate the radicals distribution. The influence of protrusion height on the epitaxial lateral growth of single-crystal diamond was analyzed by combining optical emission spectrum with the Fourier transform infrared spectrum, Raman spectrum, white light interferometry results and optical morphology characterization outcomes. The analysis show that the relative concentration of C_2 (516.08 nm) radicals in the central region (from -2 mm to 2 mm) of the plasma increased with increasing protrusion height. When the protrusion height was increased to 0.6 mm, the concentration of carbon-related radicals in the central region was relatively high, resulting in a vertical growth rate slightly faster than that in the surrounding area. The growth rate difference is favorable for the growth plane to automatically develop structures in an off-axis direction from the (100) crystal plane. The result of lateral growth of these structures is the formation of single-crystal diamonds without the polycrystalline diamond rim. These diamonds also have excellent infrared transmittance. The automatic development of off-axis structures on the top growth plane was the key to epitaxial lateral growth of single-crystal diamonds. However, the continued increase of protrusion height to 0.8 mm led to an unnecessarily high relative concentration of C_2 (516.08 nm) radicals in the central region and formation of pyramidal hillocks, which is the disadvantage of the epitaxial growth of high-quality single-crystal diamonds.

收稿日期: 2021-04-14; 修回日期: 2021-04-28; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(11575134)

通信作者: *mazb@wit.edu.cn

Key words material; single-crystal diamond; optical emission spectrum; radicals distribution; microwave plasma
OCIS codes 300.6210; 240.0310; 310.1860

1 引言

微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法经过多年的发展,在制备大尺寸、高质量单晶金刚石(SCD)上具有可行性,受到了众多研究人员的关注^[1-3]。当前,各种谐振腔结构的 MPCVD 设备均可以实现高质量单晶金刚石的外延生长,但英寸级以上(≥ 25.4 mm)的单晶金刚石的制备仍处于探索阶段^[4-6]。单晶金刚石具有诸多优异的物理化学性能^[7-12],而制备出大尺寸、高质量的单晶金刚石,是其在光学窗口、高功率半导体激光器、量子计算及光学探测器等前沿科技领域应用的前提^[10-14]。

目前,大尺寸单晶金刚石的制备技术主要包括同质单晶衬底上的马赛克拼接法和图形化异质衬底上的侧向外延生长法(ELO)。Yamada 等^[2, 8-9]采用马赛克拼接法和重复生长技术制备出了直径在 2 inch 以上的单晶金刚石,但其仍然无法避免由内应力导致的样品边界产生裂纹的问题。Sawabe 研究小组^[10, 15]采用侧向外延生长技术在图形化的 Ir 衬底上生长出晶体质量优异的单晶金刚石。异质衬底上的侧向外延生长技术为制备大尺寸、无裂纹的单晶金刚石提供了可能,通过优化工艺条件可使单晶金刚石的晶体由单一的纵向生长变为二维扩大生长,为进一步研究单晶金刚石同质侧向外延扩大生长奠定了基础。种晶边缘多晶金刚石(PCD)外圈的抑制是单晶金刚石同质侧向外延扩大生长的前提,Nad 等^[16]和 Wu 等^[17]通过调整凹槽型样品台的几何结构和工艺参数实现了单晶金刚石的同质侧向外延扩大生长,得到了无 PCD 外圈的单晶金刚石,但由于种晶凹陷于样品台中,生长速率较小^[17]。如果能在开放式或半开放式样品台上实现单晶金刚石的侧向外延生长扩大,即可避免单次扩大尺寸受限、生长速率较小的问题。目前,在开放式样品台或半开放式样品台上采用侧向外延生长扩大单晶金刚石的相关研究报道还比较少。

模拟研究发现,微波的放电位置、等离子体状态及生长面温度分布会受样品台/架结构的直接影响^[18-20];因此,通过优化调整半开放式样品台与种晶之间的几何结构,对等离子体中的基团分布进行有效调控,有可能在单晶金刚石生长初期自主形成偏离(100)晶面一定角度的倾斜结构,减弱边缘效应的

影响^[16],最终可能实现半开放式样品台上单晶金刚石的侧向扩大生长。本文通过调整半开放式样品台与种晶之间的几何参数,进行单晶金刚石侧向生长中基团分布的调控研究。采用发射光谱(OES)法对等离子体进行实时在线诊断,并将发射光谱结果与单晶金刚石的傅里叶变换红外光谱(FTIR)、Raman 光谱、白光干涉及光学形貌测试结果结合起来,分析种晶在样品台上的凸出高度(Δh)对基团分布和单晶金刚石侧向生长扩大的影响,同时研究单晶金刚石侧向外延生长初期顶部生长面倾斜结构自主形成的机理。

2 实验

单晶金刚石的侧向外延生长实验在自主开发的、具有双基片结构的波导耦合型 MPCVD 设备中进行^[6],气压为 20 kPa,微波功率为 1250 W,工作气体采用的是 CH_4 与 H_2 的混合气体,其中 CH_4 的体积分数是 3%, CH_4 和 H_2 的纯度均为 99.999%。HPHT 单晶金刚石(Ib 型)种晶置于半开放式 Mo 样品台中,如图 1(a)所示。半开放式样品台的结构特点是种晶的一部分在样品台凹槽中,而种晶的生长面凸出于样品台的上表面,凸出的相对高度记为 Δh ,种晶侧边与样品台凹槽边缘的水平距离为 0.5 mm。图 1(b)为不同结构类型样品台的横截面示意图。半开放式样品台放置于具有内杆-外筒同轴结构的样品架上,样品架的内杆和外筒均可沿轴向上下调节,以保证在单晶金刚石侧向外延生长过程中样品架高度及单晶金刚石种晶在样品台上的相对高度可调。在侧向外延生长前后,单晶金刚石需进行激光切割和机械抛光处理,切割采用的是二极管泵浦激光钻石切割系统,抛光采用的是铸铁磨盘。抛光后样品的厚度差小于 $2 \mu\text{m}$,表面粗糙度小于 50 nm。种晶抛光完成后,先用稀硝酸(体积分数为 5%)浸泡 12 h,以溶解去除抛光过程中单晶金刚石表面和侧面黏附的杂质,再用丙酮超声清洗至种晶表面洁净。

在单晶金刚石生长过程中,采用高灵敏度背照式 2D FFT-CCD 光谱仪(Maya2000PRO,海洋光学,美国)沿谐振腔的窄边对不同条件下的 CH_4/H_2 微波等离子体进行在线测量,采样积分时间为 50 ms,平均次数为 10 次。在进行光谱测量时,聚

焦透镜安装于二维可调的载物台上,CH₄/H₂ 等离子体光辐射信息经聚焦透镜采集后通过光纤传输至光谱仪和计算机中进行处理,并显示出对应的光谱

图,如图 1(a)所示。在单晶金刚石侧向外延生长过程中,采用 IR-AH 型红外测温仪对样品的温度进行监测记录,生长温度为 850~880 °C。

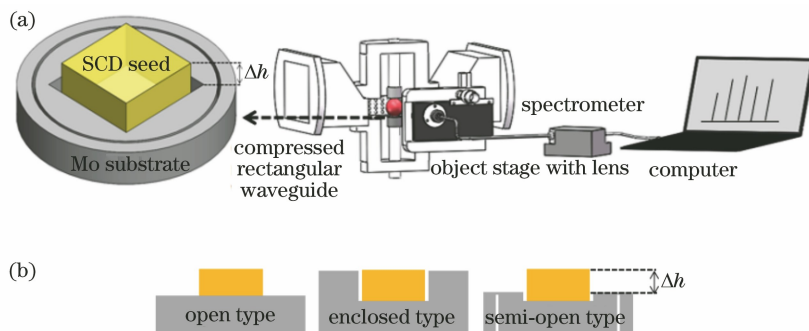


图 1 谐振腔及样品台示意图。(a) MPCVD 装置谐振腔及半开放式 Mo 样品台; (b) 不同结构类型的样品台
Fig. 1 Schematics of reactor and substrate holders. (a) MPCVD reactor and semi-open substrate of Mo; (b) different types of substrate holders

单晶金刚石生长完成后,首先采用卡西洛数显微厚仪(测量精度为 0.001 mm)对样品厚度进行测量,并计算出样品的生长速率。采用 ZOOM-650C 型立体显微镜、HIROX RH-2000 型超景深光学显微镜对单晶金刚石样品的外观和生长面的微观形貌进行表征。采用 SUPRA Optix TMM-3D 型白光干涉仪对样品生长前后生长面的粗糙度和高度进行测量。采用 Renishaw InVia-Reflex 型显微激光拉曼

光谱仪对不同条件下侧向外延生长出的单晶金刚石的晶体质量进行评价,激发波长为 532 nm。最后,采用 PerkinElmer Spectrum Two™ 型傅里叶变换红外光谱仪对样品的红外透过率和吸光度进行表征,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

3 结果与讨论

图 2(a)为不同 Δh 下,CH₄/H₂ 等离子体的发

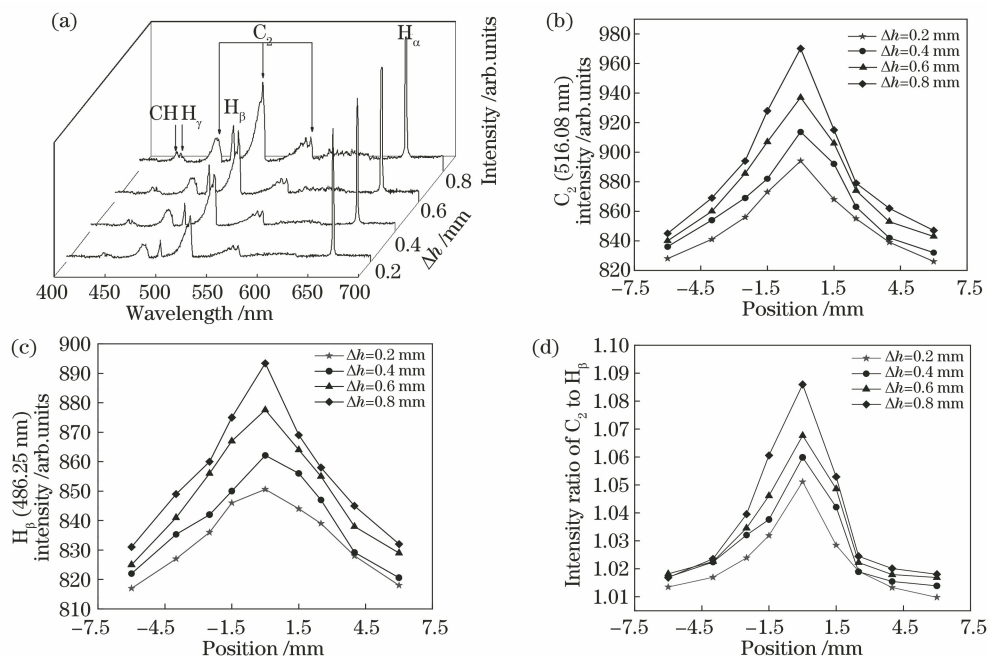


图 2 种晶在不同 Δh 下的光谱图。(a) CH₄/H₂ 等离子体的发射光谱;(b)~(c) C₂(516.08 nm)和 H_β(486.25 nm)基团沿基片台径向的分布情况;(d) C₂、H_β 谱线强度之比沿基片台径向的分布情况
Fig. 2 Spectra of seed crystals at different Δh values. (a) Optical emission spectra of CH₄/H₂ plasma; (b)~(c) C₂(516.08 nm) and H_β(486.25 nm) intensity distribution along the radial direction of substrate; (d) emission intensity ratio of C₂(516.08 nm) to H_β(486.25 nm) along the radial direction of substrate

射光谱,微波功率为 1250 W,气压为 20 kPa,种晶温度控制在 850~880 °C。由图 2(a)可知,随着种晶在样品台中的凸出高度 Δh 增大, H_{β} (486.25 nm)、 H_{γ} (434.56 nm) 以及碳源基团 CH (430.85 nm) 和 C_2 (470.14, 516.08, 563.10 nm) 的谱线强度呈明显的上升趋势。在上述发射光谱内可探测到的基团中,生长金刚石的前驱物基团种类仍存在争议^[4,21-25],但由已探测到的碳源基团的变化趋势可知,金刚石的生长速率、质量及形貌的均匀性与等离子体中基团的分布状态具有一定的相关性^[4]。等离子体中基团的谱线强度与基团的浓度呈线性相关^[21],发射光谱的空间测量结果反映了测量区域内等离子体基团的分布情况^[22]。图 2(b)~(c) 为种晶在样品台中凸出高度 Δh 不同时, C_2 (516.08 nm) 和 H_{β} (486.25 nm) 基团沿基片台径向的分布情况。随着 Δh 增大,凸起的种晶部分作为电介质尖端,其顶部等离子体放电区域的微波能量聚集耦合,使得中心区域 ($-2 \sim 2$ mm) C_2 (516.08 nm) 和 H_{β} (486.25 nm) 基团的谱线强度显著增大。金刚石生长面附近的氢原子在 sp^2 到 sp^3 的转化形成中扮演着重要角色,同时氢原子具有刻蚀非晶碳的作用^[23-24],因而种晶周围大量存在的氢原子有利于高质量单晶金刚石的生长。 C_2 (516.08 nm) 作为碳源基团之一,其分布状态和相对浓度直接关系到单晶金刚石的成膜均匀性、生长速率和晶体质量^[4, 22, 25]。图 2(d) 为 C_2 、 H_{β} 谱线强度之比沿基片台径向的分布情况,可见,随着 Δh 增加,中心区域 ($-2 \sim 2$ mm) C_2 、 H_{β} 谱线强度之比增大。可以推测该区域碳源基团的相对浓度较高,单

晶金刚石的生长速率也相应增大^[4]。生长速率的测试结果表明,当 Δh 由 0.2 mm 增至 0.8 mm 时,单晶金刚石顶部生长面的平均垂直生长速率提高了 26.86%,达到 17.69 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

图 3 为不同 Δh 下外延生长的单晶金刚石样品的光学照片(种晶尺寸约为 3 mm \times 3 mm),其中生长单晶金刚石样品的功率为 1250 W,气压为 20 kPa, CH_4 的体积分数为 3%,种晶温度为 850~880 °C,单次外延时长为 10~12 h。当 Δh 由 0.2 mm 增加至 0.5 mm 时,单晶金刚石样品边缘存在 PCD 外圈,且整个样品的生长面呈凹面状,表现为中间的单晶金刚石生长区域明显低于四周的 PCD 包裹区域,如图 3(a)~(d) 所示。当 $\Delta h = 0.6$ mm 时,整个生长面和侧边均无 PCD 出现,如图 3(e) 所示。但随着 Δh 增加到 0.8 mm,样品边缘又开始出现非连续的多晶点,金字塔状丘状体数量显著增加,如图 3(f) 所示。这是因为当 $\Delta h = 0.8$ mm 时,中心区域 ($-2 \sim 2$ mm) 碳源基团 C_2 (516.08 nm) 的相对浓度过高(如图 2 所示),单位体积内 C_2 (516.08 nm) 基团浓度过饱和,导致迁移率降低,基团的扩散长度减小,且远小于层状生长台阶的宽度;同时,高浓度碳源基团 C_2 (516.08 nm) 在扩散迁移过程中极易发生堆积、形核,生长成金字塔丘状体,而丘状体的顶端温度远高于单晶外延生长温度,顶端极易转化为多晶生长位点,单个多晶点随着生长时长增加迅速发展成为连续成片的 PCD,如图 4(f) 所示。Achar 等^[26-27]的研究结果也表明金字塔丘状体的形成与碳源基团的饱和度、迁移率直接相关。

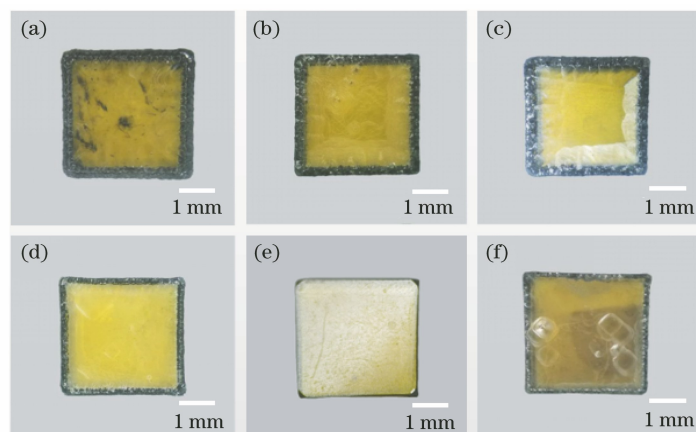


图 3 不同 Δh 下外延生长的单晶金刚石(HPHT 种晶尺寸约为 3 mm \times 3 mm)的光学照片。

(a) 0.2 mm; (b) 0.3 mm; (c) 0.4 mm; (d) 0.5 mm; (e) 0.6 mm; (f) 0.8 mm

Fig. 3 Optical images of single-crystal diamond (~ 3 mm \times 3 mm HPHT seed crystals) grown in the semi-open holder with different protrusion heights. (a) 0.2 mm; (b) 0.3 mm; (c) 0.4 mm; (d) 0.5 mm; (e) 0.6 mm; (f) 0.8 mm

图 4(a)~(d)给出了与图 3(a)~(d)对应的单晶金刚石边缘区域的光学形貌图片,这些样品具有由外向内呈阶梯状生长的趋势,样品侧边的黑色部分为 PCD 外圈,这与种晶顶部生长面的温度分布不均相关^[20]。此外,部分研究人员认为,在开放式样品台中,单晶金刚石种晶完全被等离子体包覆,电磁场边

缘效应会诱导种晶周围 PCD 的形成^[16]。 Δh 升高至 0.6 mm 时,图 4(e)所示样品边缘整体呈侧向外延生长的趋势,顶部整个生长面的形貌相对更加均匀,表现为典型的层状生长模式,且其四个角也均呈典型的单晶金刚石层状生长形貌,无 PCD 外圈出现。图 5 为图 3(e)所示样品(样品 e)顶部生长面的光学形貌。

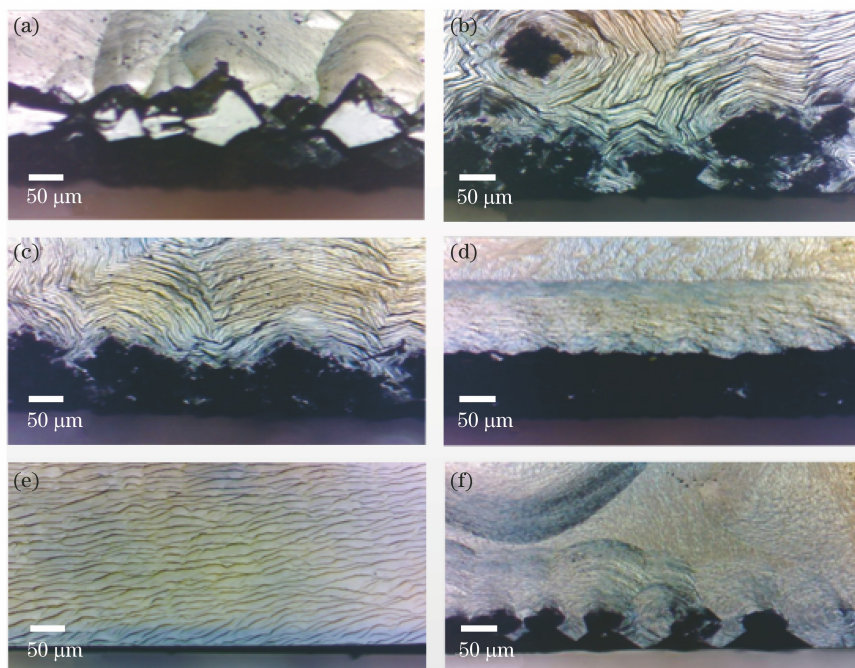


图 4 不同 Δh 下外延生长的单晶金刚石边缘区域的光学图片。(a) 0.2 mm; (b) 0.3 mm; (c) 0.4 mm; (d) 0.5 mm; (e) 0.6 mm; (f) 0.8 mm

Fig. 4 Optical images of single-crystal diamond grown in the semi-open holder with different protrusion heights. (a) 0.2 mm; (b) 0.3 mm; (c) 0.4 mm; (d) 0.5 mm; (e) 0.6 mm; (f) 0.8 mm

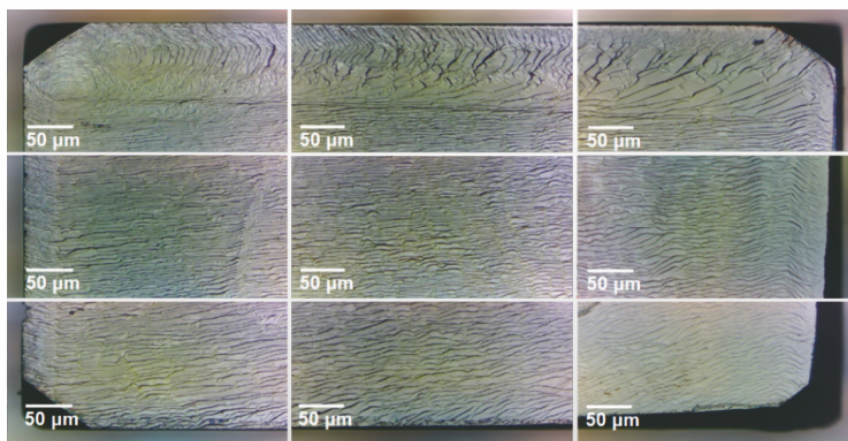


图 5 $\Delta h = 0.6$ mm 时,样品 e 的光学图片

Fig. 5 Optical images of sample e, when $\Delta h = 0.6$ mm

种晶在样品台中的凸出高度 Δh 为 0.6 mm 时,中心区域(—2~2 mm)金刚石碳源基团的相对浓度略高于边缘区域,如图 2(d)所示,致使中心区域单晶金刚石的垂直生长速率快于边缘区域的垂直

生长速率,有利于顶部生长面形成偏离(100)晶面一定角度的倾斜结构。图 6 为单晶金刚石样品生长面的高度分布图,经过 10 h 的生长,从中心(点 1)到边缘(点 2)形成了一定角度的倾斜面(高度差为

17.96~26.49 μm , 倾斜角为 $1.13^\circ\sim 1.84^\circ$, 白光干涉仪采集范围为 $928\ \mu\text{m}\times 696\ \mu\text{m}$)。Klein 课题组^[28-29]和耿传文等^[30]的研究证实这种自主形成或通过机械方式创建的倾斜结构是实现单晶金刚石侧向外延生长的关键。Nad 等^[3,16]在“口袋式”(凹槽型)样品台中实现了倾斜于(100)面的结构的自主构建,他们发现,当单晶金刚石生长面凸出样品台上表面后,样品边缘就开始出现 PCD^[3,5,16],该结果与本研究 Δh 在 0.2~0.5 mm 时的结果一致。种晶在样品台中凸起高度 Δh 的增加,不仅加剧了等离子体基团的分布不一致,使不同区域的生长速率存

在差异,还影响了单晶金刚石种晶四周的温度场分布。随着 Δh 增加,样品台上表面的温度明显降低,且与种晶之间的温差变大,当 $\Delta h = 0.6\ \text{mm}$ 时,种晶与样品台的温差达到 $200\sim 300\ ^\circ\text{C}$,样品台温度较低,种晶周围环境温度的影响减弱,使种晶顶部生长面从中心到四周形成了温度梯度(合适的温度梯度分布有利于倾斜结构的形成和倾斜角度的维持)。同时,Mo 样品台表面较低的温度 ($< 500\ ^\circ\text{C}$)有效抑制了 Mo 表面 PCD 的生长,有利于种晶 Δh 的精确控制,从而有利于单晶金刚石的连续侧向外延生长。

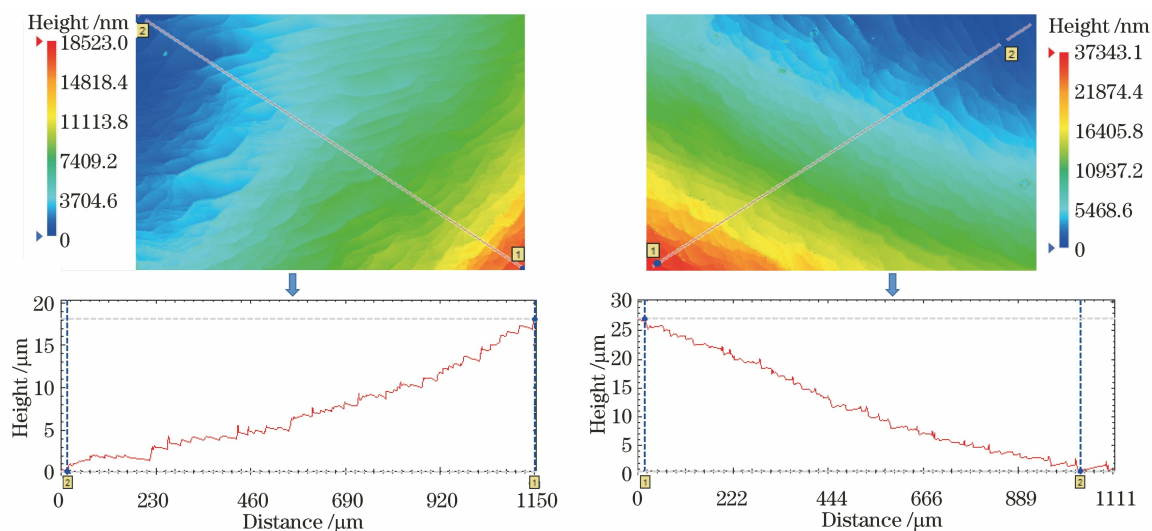


图 6 单晶金刚石(HPHT 种晶尺寸约为 $3\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$)生长面高度分布图及对应的高度分布曲线,白光干涉仪图像扫描范围为 $928\ \mu\text{m}\times 696\ \mu\text{m}$, $\Delta h = 0.6\ \text{mm}$

Fig. 6 Height distribution images and cross-sectional profiles of single-crystal diamond ($\sim 3\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ HPHT seeds) measured by scanning white light interferometric microscopy with a scanning dimension of $928\ \mu\text{m}\times 696\ \mu\text{m}$, the SCD seed grown in a semi-open holder with $\Delta h = 0.6\ \text{mm}$

图 7(a)、(b)是尺寸为 $3.25\ \text{mm}\times 3.30\ \text{mm}$ 的种晶在功率为 1250 W、气压为 20 kPa、 CH_4 体积分数为 3%、生长温度为 $850\ ^\circ\text{C}$ 、 Δh 为 0.6 mm 的条件下,侧向外延生长 25.5 h 后得到的单晶金刚石样品。样品四条侧边直观地表现出了侧向外延扩大的趋势,整个顶部生长面^[3]相对平整且无 PCD 外圈,顶部生长面的有效面积由 $10.72\ \text{mm}^2$ 横向扩大至 $16.62\ \text{mm}^2$,有效面积增加了 55.04%,而样品厚度则由 $756\ \mu\text{m}$ 增加至 $1161\ \mu\text{m}$ 。Raman 光谱测试结果显示,样品顶部生长面的中心区域、边缘侧向扩大生长区域以及侧边生长面均在 $1332.51\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了尖锐的金刚石特征峰,且金刚石特征峰无漂移,荧光背底平直,表明三个区域的晶体质量较高且一致^[24, 31-32],

如图 7(c)所示。采用激光将该样品的化学气相沉积(CVD)外延扩大层与 HPHT 种晶剥离,并对机械抛光处理后的 CVD 外延扩大层(厚 $328\ \mu\text{m}$)与抛光减薄后的 HPHT 种晶(厚 $530\ \mu\text{m}$)进行红外吸光度测试。图 7(d)为 HPHT 种晶与 CVD 侧向外延扩大生长层的红外吸光度图,两条谱线均在 $1332\sim 2664\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现了由金刚石 C—C 晶格振动产生的本征双声子吸收峰^[32],其中 CVD 外延层中无其他吸收谱峰出现,且其吸光度低于 HPHT 种晶的吸光度。相对于 HPHT 种晶,侧向扩大生长出的单晶金刚石中的缺陷少、质量高。此外,CVD 外延层中除双声子区域以外的其他区域的红外透过率最大值达到了 71%,表明该 CVD 外延层的红外透过性能优异。

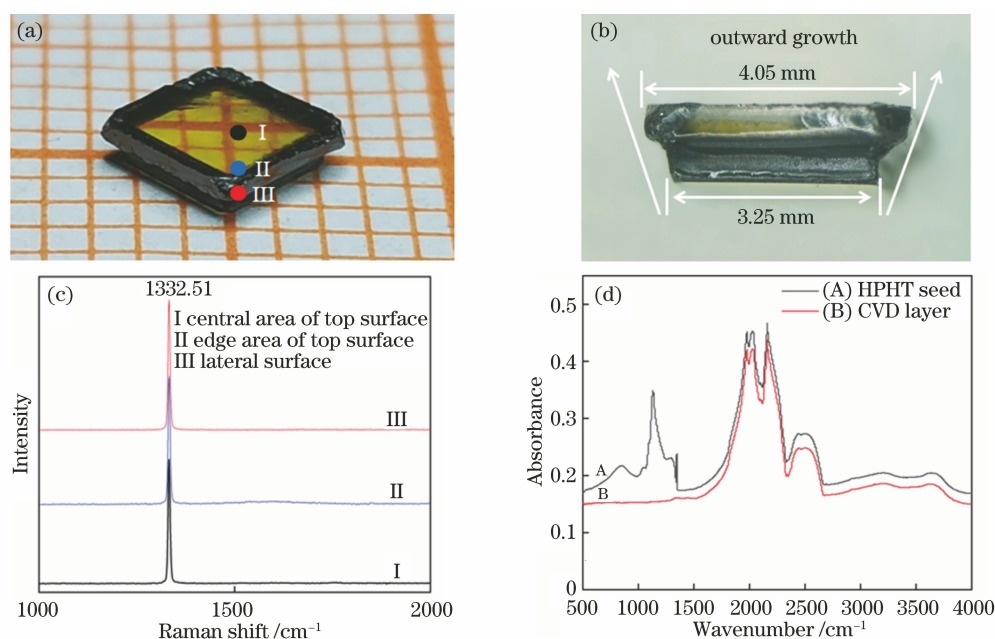


图 7 侧向扩大生长后的单晶金刚石样品。(a)单晶金刚石样品(HPHT 种晶尺寸为 3.25 mm×3.30 mm)的照片;(b)单晶金刚石样品的侧视图;(c)顶部生长面的中心区域、侧向扩大生长区域以及侧边生长面的 Raman 光谱;(d) HPHT 单晶金刚石种晶与 CVD 侧向外延伸扩大生长层的 FTIR 图($\Delta h=0.6$ mm)

Fig. 7 As-grown CVD single-crystal diamond after lateral outward growth. (a) Image of single-crystal diamond (3.25 mm×3.30 mm HPHT seed); (b) side view image of single-crystal diamond; (c) Raman spectra in the central region of the top surface, the edge expansion area of top surface and the lateral surface; (d) FTIR diagram of HPHT single-crystal diamond seed and CVD epitaxial lateral layer ($\Delta h=0.6$ mm)

4 结 论

在高气压下 (20 kPa) 采用双基片结构的 MPCVD 设备,在半开放式 Mo 样品台上,进行单晶金刚石侧向外延生长中基团分布调控的研究。随着种晶在样品台中凸出高度 Δh 的增加,等离子体中心区域(-2~2 mm) C_2 (516.08 nm) 基团的相对浓度升高。当 $\Delta h < 0.6$ mm 时,单晶金刚石呈向内的阶梯状生长模式,样品边缘伴随着 PCD 外圈的形成。当 $\Delta h = 0.6$ mm 时,有利于在生长面自主形成倾斜结构,生长初期该结构的形成是单晶金刚石侧向外延生长的关键前提;在该条件下,样品顶部生长面呈层状生长模式,最终侧向外延生长出了周围无 PCD 外圈、晶体质量较好、形貌分布一致的单晶金刚石,且 CVD 外延扩大生长层的红外光学透过性能优异。但继续增加 Δh 到 0.8 mm 时,等离子体中心区域的碳源基团 C_2 (516.08 nm) 的相对浓度过高,导致了金字塔丘状体的形成,不利于高质量单晶金刚石的连续外延生长。以上表明,通过调整种晶在样品台中的 Δh ,可以实现对等离子体基团分布的有效调控,在半开放样品台上实现单晶金刚石的侧

向外延伸生长。通过调控等离子体中基团的分布来自主形成倾斜结构,是替代现有激光切割或机械抛光方法人为创造倾斜结构的可行方案,该方案成本相对更低,并可以避免机械加工过程中裂纹的产生。本实验结果对更大尺寸的光学级单晶金刚石的侧向外延生长也具有一定的适用性和参考价值。

参 考 文 献

- [1] Schreck M, Asmussen J, Shikata S, et al. Large-area high-quality single crystal diamond [J]. MRS Bulletin, 2014, 39(6): 504-510.
- [2] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(10): 102110.
- [3] Nad S, Gu Y J, Asmussen J. Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2015, 60: 26-34.
- [4] Liang Q, Chin C Y, Lai J, et al. Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(2): 024103.
- [5] Nad S, Charris A, Asmussen J. MPACVD growth

- of single crystalline diamond substrates with PCD rimless and expanding surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(16): 162103.
- [6] Ma Z B, Wu C, Wang J H, et al. Development of a plate-to-plate MPCVD reactor configuration for diamond synthesis [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 66: 135-140.
- [7] Wan N H, Lu T J, Chen K C, et al. Large-scale integration of artificial atoms in hybrid photonic circuits [J]. *Nature*, 2020, 583(7815): 226-231.
- [8] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Developments of elemental technologies to produce inch-size single-crystal diamond wafers [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(4): 616-619.
- [9] Yamada H, Chayahara A, Umezawa H, et al. Fabrication and fundamental characterizations of tiled clones of single-crystal diamond with 1-inch size [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 29-33.
- [10] Ichikawa K, Kurone K, Kodama H, et al. High crystalline quality heteroepitaxial diamond using grid-patterned nucleation and growth on Ir [J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 94: 92-100.
- [11] Chen G Y, Zhu Z C, Yin J, et al. Experiment on ablation threshold of single crystal diamond produced by femtosecond laser processing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(4): 0402001.
陈根余, 朱智超, 殷赳, 等. 单晶金刚石飞秒激光加工的烧蚀阈值实验 [J]. *中国激光*, 2019, 46(4): 0402001.
- [12] Chen N, Yan B, Li Z J, et al. Gaussian pulsed laser etching of CVD diamonds [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(12): 1202007.
陈妮, 闫博, 李振军, 等. 基于高斯脉冲的激光刻蚀 CVD 金刚石研究 [J]. *中国激光*, 2020, 47(12): 1202007.
- [13] Feng S, Wang T A, Zhang Y. Converting W-state into GHZ-state based on cross-Kerr nonlinearity and coupling systems of nitrogen-vacancy color center in diamond and microtoroidal resonator [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(21): 212701.
冯帅, 王泰安, 张勇. 基于交叉克尔非线性和金刚石氮空穴色心-微环谐振腔的 W 态向 GHZ 态的转换 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(21): 212701.
- [14] Cao X C, Wei J, Jin P X, et al. Cavity resonance-enhanced Watt-level single frequency 1240 nm Raman laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(5): 0501011.
曹雪辰, 魏娇, 靳丕钰, 等. 腔共振增强瓦级单频 1240 nm 拉曼激光器 [J]. *中国激光*, 2021, 48(5): 0501011.
- [15] Yoshikawa T, Kodama H, Kono S, et al. Wafer bowing control of free-standing heteroepitaxial diamond (100) films grown on Ir (100) substrates via patterned nucleation growth [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 594: 120-128.
- [16] Nad S, Asmussen J. Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPACVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 66: 36-46.
- [17] Wu G, Chen M H, Liao J. The influence of recess depth and crystallographic orientation of seed sides on homoepitaxial growth of CVD single crystal diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 65: 144-151.
- [18] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Simulation of microwave plasmas concentrated on the top surface of a diamond substrate with finite thickness [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(9): 1383-1388.
- [19] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Simulation of temperature and gas flow distributions in region close to a diamond substrate with finite thickness [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(10): 1738-1742.
- [20] Yamada H, Mokuno Y, Chayahara A, et al. Predominant physical quantity dominating macroscopic surface shape of diamond synthesized by microwave plasma CVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(3): 576-580.
- [21] Goyette A N, Lawler J E, Anderson L W, et al. C₂ Swan band emission intensity as a function of C₂ density [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1998, 7: 149-153.
- [22] Hemawan K W, Hemley R J. Optical emission diagnostics of plasmas in chemical vapor deposition of single-crystal diamond [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2015, 33(6): 061302.
- [23] Wang C S, Chen H C, Shih W C, et al. Effect of H₂/Ar plasma on growth behavior of ultrananocrystalline diamond films: the TEM study [J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(2/3): 138-142.
- [24] Liao Y, Li C H, Ye Z Y, et al. Analysis of optical emission spectroscopy in diamond chemical vapor deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(9/10): 1716-1721.
- [25] Elliott M A, May P W, Petherbridge J, et al. Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH₄/CO₂ plasmas [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3/4/5/6): 311-316.

- [26] Achard J, Tallaire A, Sussmann R, et al. The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 284(3/4): 396-405.
- [27] Achard J, Silva F, Brinza O, et al. Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(4/5/6/7): 685-689.
- [28] Klein O, Mayr M, Fischer M, et al. Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 65: 53-58.
- [29] Mayr M, Fischer M, Klein O, et al. Interaction between surface structures and threading dislocations during epitaxial diamond growth [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2015, 212(11): 2480-2486.
- [30] Geng C W, Xia Y H, Zhao H Y, et al. Effect of edge inclination of single crystal diamond on homoepitaxial growth [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(24): 248101.
耿传文, 夏禹豪, 赵洪阳, 等. 单晶金刚石边缘表面倾斜角度对同质外延生长的影响 [J]. *物理学报*, 2018, 67(24): 248101.
- [31] Wang J J, Wang X L, Zhang J W, et al. Boron-doped diamond thin films homoepitaxial growth and preparation of Schottky barrier diode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(7): 0716001.
王进军, 王晓亮, 张景文, 等. 硼掺杂金刚石薄膜同质外延生长及肖特基势垒二极管制备 [J]. *光学学报*, 2016, 36(7): 0716001.
- [32] Tu J P, Liu J L, Shao S W, et al. Synthesis, structure, and optical properties of a high-quality single-crystal diamond [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 0631001.
屠菊萍, 刘金龙, 邵思武, 等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(6): 0631001.