

# 微波等离子体化学气相沉积设备微波系统的 仿真优化与验证

王心洋<sup>1,2</sup>, 曹光宇<sup>1</sup>, 黄 翀<sup>1</sup>

(1. 长沙新材料产业研究院有限公司, 航天新材料湖南省重点实验室, 长沙 410082; 2. 北京无线电计量测试研究所, 北京 100039)

**摘要:**微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法产生的等离子体密度高,材料外延生长过程可控性好且洁净度高,是制备高质量金刚石膜的重要方法。基于谐振腔理论和三维全波电磁场仿真,对 MPCVD 设备微波系统中谐振腔、模式转换器、样品托等影响微波传输效率及电场分布形态的部件进行设计和优化,并通过对微波传输系统关键参量的测试和监控,研究系统调试变量对金刚石外延生长的影响。基于自研的 MPCVD 设备,实现较高品质金刚石膜的合成,金刚石有效生长区域为  $\phi 50$  mm 圆面,外延生长速度  $10 \sim 25 \mu\text{m/h}$ ,单晶样品的表征结果显示合成的金刚石透光率接近理论值,材料的结晶程度良好,氮、硅等杂质含量较低。

**关键词:**微波等离子体化学气相沉积;微波系统;谐振腔;金刚石膜;透光率;杂质含量

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1000-985X(2020)10-1896-08

## Simulation Optimization and Verification of a Microwave System for Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Device

WANG Xinyang<sup>1,2</sup>, CAO Guangyu<sup>1</sup>, HUANG Chong<sup>1</sup>

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Aerospace Materials, Changsha Advanced Material Industrial Research Institute Co., Ltd., Changsha 410082, China; 2. Beijing Institute of Radio Metrology and Measurement, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) is an important method for synthesis of high-quality diamond film due to its high plasma density, good controllability and high cleanliness in the deposition process. Based on the theory of resonant cavity and three-dimensional full-wave electromagnetic field simulation, the microwave plasma cavity, mode converter and substrate holder shapes, which have a great influence on microwave coupling efficiency and electric field distribution, were designed and optimized. By testing and monitoring the key parameters in the microwave transmission system, influence of the tuning variables on diamond deposition were analyzed. With the MPCVD device proposed in this paper, high quality diamond films were deposited with an effective circular growth area with a diameter of 50 mm at a growth rate of  $10 \mu\text{m/h}$  to  $25 \mu\text{m/h}$ . The characterization results show that the single crystal diamond films have optical transmittance close to theoretical threshold and an excellent crystalline structure, with low impurity contents of nitrogen and silicon.

**Key words:** MPCVD; microwave system; resonant cavity; diamond film; optical transmittance; impurity content

## 0 引 言

金刚石材料具有优异的力学、热学、光学、耐蚀等性能,同时作为超宽禁带半导体材料,具有高导热率、高击穿场强、高饱和电子迁移率和高键合能等优点,在机械、光学、电子等产业领域具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法是制备高品质金刚石的重要方法<sup>[4-6]</sup>,其合成过程在真空状态下进行,材料外延生长过程可控性好且洁净度高。

由于高质量的金金刚石材料需要极低的缺陷密度、优异的晶体质量,影响材料合成过程的微波等离子体谐

基金项目:长沙市科技计划项目(kq1706091)

作者简介:王心洋(1988—),女,陕西省人,硕士研究生。E-mail:yvonne203here@163.com

通讯作者:黄 翀,博士,研究员。E-mail:uthuang06@163.com

谐振腔的设计极为关键,是 MPCVD 设备的核心部分<sup>[7-9]</sup>。通过谐振腔的设计优化,可使气体放电集中在外延生长区域,且放电过程稳定。理想的谐振腔有利于产生高密度的等离子体和活性基团,提高金刚石膜的品质和生长速率<sup>[10-11]</sup>。MPCVD 设备中具有代表性的谐振腔包括单模圆柱形腔<sup>[12-14]</sup>、多模式非圆柱形腔<sup>[15-16]</sup>和椭球腔<sup>[17-18]</sup>等形式。其中圆柱形谐振腔的微波场稳定度高、结构简单、易于调谐,是突破大面积单晶金刚石低成本生长和半导体掺杂技术的优选装置。

虽然,近年来柱形腔 MPCVD 设备研制取得了很大的进展,但仍然有许多技术问题需要突破。文献[19]提出了一种石英钟罩式的圆柱形 MPCVD 装置,石英钟罩内壁与等离子体区域距离较近,高功率下等离子体会对石英钟罩加热和刻蚀,因而此类装置允许输入的微波功率一般小于 3 kW。为提高输入功率,采用石英玻璃板取代石英钟罩进行密封,金属谐振腔壁采用水冷设计,输入功率可提高至 5 kW<sup>[20]</sup>。但随着微波功率的提高,微波传输系统和谐振腔的设计面临新的难题。文献[20]提出的柱形腔结构,因传输系统在高功率条件下匹配欠佳,腔壁过热等问题,高功率下无法长时间稳定工作。文献[21]提出了一种改进型的微波腔体结构,在 1.5~2.4 kW 范围内,微波耦合效率达到 90%,但该文献并未给出高功率下微波传输效率提高的方法。此外,对生长过程中起到导热作用的样品托的优化设计有助于提高材料的晶体质量。文献[22]研究了全平样品托和下沉式样品托对单晶金刚石生长速率和表面形貌的影响,下沉式样品托生长的金刚石优于全平样品托,但表面温度分布仍然不均匀,生长一致性需要进一步改善。文献[23]提出了一种多层阶梯式下沉结构的样品托,生长一致性得到改善,生长样品具有良好的表面形貌,但该结构限制了金刚石样品的生长厚度,难以进行长时间生长。

由于大面积合成高质量金刚石时要求设备能够在更高功率条件下长时间稳定生长,因此 MPCVD 设备腔体匹配调谐难度更大,而且腔壁过热,金刚石膜生长不均匀等问题开始出现。对模式转换器、圆柱形谐振腔、样品托进行优化设计有利于使谐振模式、S 参数、电场分布、电子密度分布等指标满足高功率、长时间稳定运行 MPCVD 设备的技术要求。同时在 MPCVD 设备调试中引入了微波系统关键指标 S 参数的测试和监控,研究并掌握了系统调试变量对金刚石外延生长的影响,提高了调试效率,缩短了调试时间。基于上述方法,研制了 TM013 模式的圆柱腔 MPCVD 设备,进行了单晶金刚石膜的生长实验,并对生长的金刚石样品进行了晶体结构、光学性质和杂质含量的表征。

## 1 微波系统的设计与性能测试

MPCVD 设备是利用微波作为能量来源,在特定的反应气体条件下激发等离子体进行材料外延生长。微波系统将微波源产生的微波能量以 TE10 模式经矩形波导输出,通过模式转换器耦合进入圆柱形等离子体反应腔,系统框图如图 1 所示。选择合适的谐振腔尺寸和激励模式,可以使微波能量有效集中在材料生长区域,激发等离子体进行外延生长。

### 1.1 圆柱谐振腔理论分析及设计

TE11 模和 TM01 模分别是圆波导中的主模和最低次横磁模。圆波导是圆周对称结构,而 TE11 模是非圆周对称分布,存在极化简并,模式分布不稳定。相比较而言,TM01 模式具有以下优点:(1)电场结构对称,满足激发圆形等离子体的条件;(2)纵向电场较强,激发的等离子体贴近基板台,有利于提高生长效率;(3)不存在极化简并,场模式稳定。因此,优选 TM01 模式作为 MPCVD 设备的工作模式。

TM 模在圆波导中传播时,电场在波导横截面方向上呈驻波分布,沿纵向为行波状态。纵向分量  $E_z$  满足圆柱坐标系下的波动方程:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + k_c^2 \right) E_z = 0 \quad (1)$$

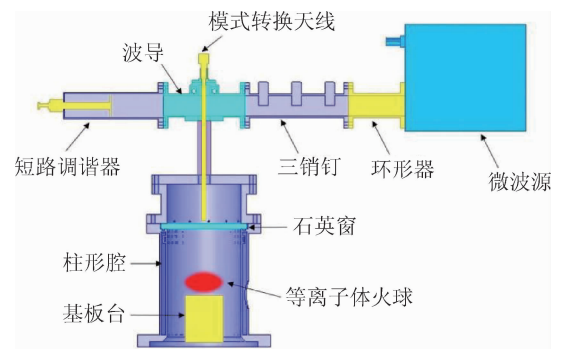


图 1 MPCVD 设备微波系统结构示意图  
Fig. 1 Schematic structure of the proposed MPCVD device

其中:

$$E_z(\rho, \varphi, z) = e_z(\rho, \varphi) e^{-\beta z} \tag{2}$$

$$k_c^2 = k^2 - \beta^2 \tag{3}$$

$\rho, \varphi, z$  分别代表圆柱坐标系中的三个变量,  $k$  为自由空间波数,  $k_c$  为截止波数,  $\beta$  为相移常数。

求解式(1)的波动方程, 得到通解:

$$e_z(\rho, \varphi) = (A \sin n\varphi + B \cos n\varphi) J_n(k_c \rho) \tag{4}$$

根据边界条件:

$$E_z|_{\rho=R} = 0 \tag{5}$$

可得:

$$J_n(k_c R) = 0 \tag{6}$$

$$k_c = p_{mn}/R \tag{7}$$

$p_{mn}$  为第一类  $n$  阶贝塞尔函数的第  $m$  个根。TM 模式的截止波长:

$$\lambda_{c_{mn}} = \frac{2\pi}{k_c} = \frac{2\pi R}{p_{mn}} \tag{8}$$

因此, 圆波导中 TM01 模截止波长:  $\lambda_{c_{TM01}} = 2.62R$ 。根据传播条件, 只有  $\lambda < \lambda_c$  的模式才能在圆波导中传播, 综合考虑功率容量和截止频率, 选择 TM013 作为圆柱谐振腔的驻波模式, 谐振腔半径  $R = 75 \text{ mm}$ , 谐振腔高度  $H = 320 \text{ mm}$ , 截止波长  $\lambda_{c_{TM01}} = 196.5 \text{ mm}$ 。当微波频率为 2.45 GHz 时, 工作波长  $\lambda = 122.45 \text{ mm}$ , 因此 TM01 模式可以在波导中传播, 同时邻近高次模可被有效地抑制。使用电磁仿真软件对腔体进行本征模式仿真结果显示具有以上特征尺寸的腔体本征频率约为 2.447 GHz, 如表 1 所示, 高次模与腔体主要模式 TM013 频率相隔较远, 可保证腔内模式的稳定性。

表 1 谐振腔本征频率

Table 1 Eigenfrequency of the resonant cavity

Eigenmode	Eigenfrequency/GHz
Mode 1; TM013	2.447
Mode 2; TE111	2.483
Mode 3; TE111	2.492

### 1.2 模式转换器和谐振腔的系统仿真

本论文提出的微波传输系统和谐振腔模型如图 1 所示, 微波信号由微波源产生, 经由模式转换器从 TE10 模转换为同轴波导的 TEM 模, 耦合馈入圆柱谐振腔, 激励起谐振腔内的 TM013 驻波模式。相比文献 [24] 提出的模式转换器, 结构过渡由锥台渐变改为短路波导过渡, 可改善由于场型压缩引起的发热现象, 同时优化了匹配特性, 降低了加工难度。 $S_{11}$  用于描述微波系统的反射特性, 仿真曲线如图 2 所示, 在中心频率处,  $S_{11} = -23.2 \text{ dB}$ , 对应功率反射系数 0.5%, 可见微波系统匹配性能良好, 能量利用率高。

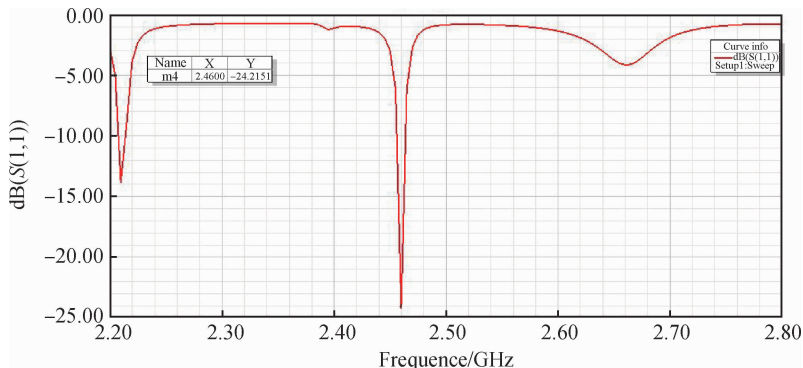


图 2  $S_{11}$  参数仿真曲线

Fig. 2 Simulated  $S_{11}$  parameter

### 1.3 样品托设计

样品托的设计对金刚石单晶生长至关重要,样品托的大小、形貌、深度对金刚石生长质量和生长速度都会产生重要的影响。图 3(a)为常见的样品托表面电场分布示意图,样品托的内侧面为阶梯过渡,样品托中心位置电场强度最大,沿径向电场强度逐渐降低。等离子体仿真显示,电场分布的不均匀性会导致样品托表面等离子体功率密度不均匀,从而引起生长速率和表面形貌的差异。图 3(b)提出了一种底部边缘渐变的样品托结构,样品托内径为 58 mm,深度 1.5 mm。仿真分析结果表明该结构改善了样品托表面电场分布的均匀性,有利于降低样品托中间和边缘区域材料生长速率和表面形貌的差异。

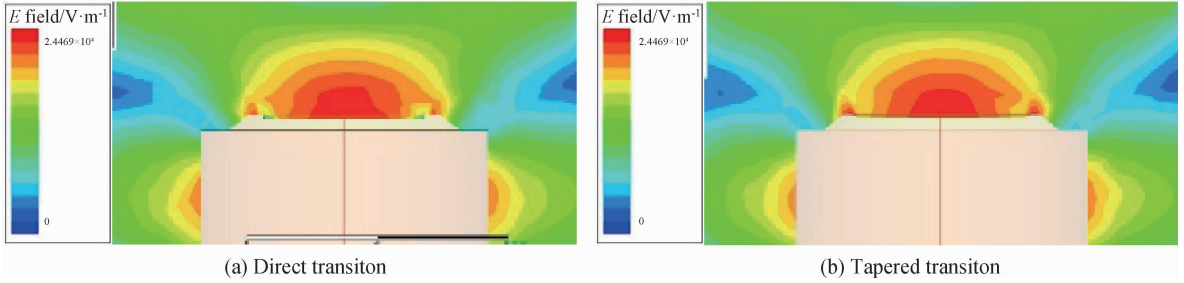


图 3 电场分布示意图

Fig. 3 Schematic diagram of electromagnetic field distribution

### 1.4 谐振腔电磁场仿真

谐振腔是微波等离子体反应、沉积生长金刚石的区域,要求微波能量主要集中在金刚石样品托上方,以确保能激发等离子体进行外延生长。图 4(a)给出了谐振腔的电场分布,在激发功率为 1 kW 时,仿真结果显示样品托上方平均电场强度大于  $3 \times 10^4$  V/m,可确保等离子体在腔内正常点火;图 4(b)为谐振腔内电子密度分布,可以看出,谐振腔内高密度等离子体区覆盖整个样品托,且腔内无次生等离子体产生。此外,设计时优化了基板台和石英玻璃板间距以防止石英玻璃板过热和被刻蚀,提高单晶金刚石生长质量。

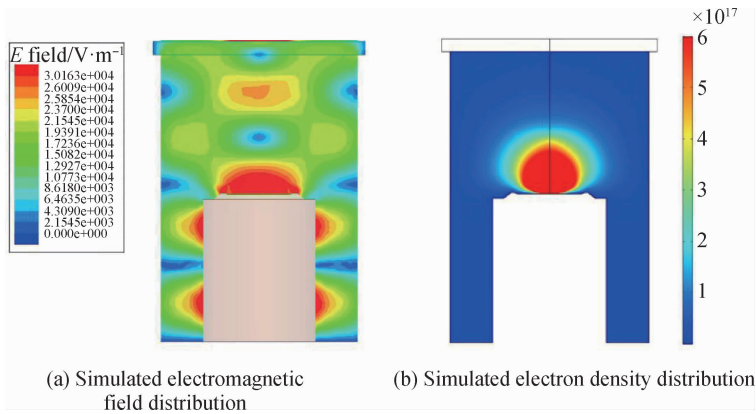
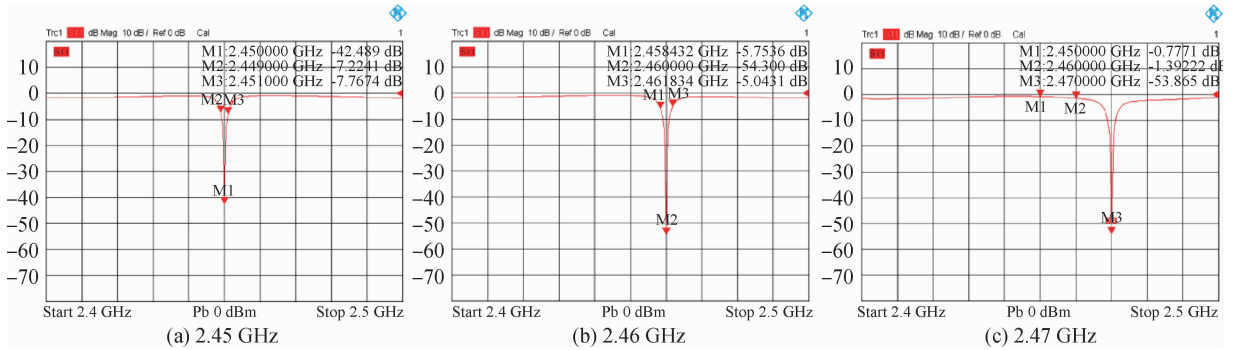


图 4 谐振腔仿真结果

Fig. 4 Simulated results of the resonant cavity

### 1.5 微波系统性能测试

通过对模式转换器、圆柱形谐振腔、样品托进行优化后的 MPCVD 原理样机使用磁控管输出频率范围为 2.45 ~ 2.47 GHz,用于将直流电能转换为微波能量。通过对微波系统关键指标的测试和调制将设备调至最佳工作状态。用矢量网络分析仪对三销钉、模式转换器、谐振腔和短路活塞组成的微波系统驻波比进行了调试。微波传输系统中各调谐量变化会影响系统的匹配特性,匹配不佳时会导致等离子体火球偏高、火球较小等现象。通过调节短路面位置、三销钉枝节长度、模式转换天线几何尺寸等参量,可以实现 2.45 ~ 2.47 GHz 频段内任意频点良好的匹配特性, $S$  参数测试结果如图 5 所示。图 5(a ~ c)分别为中心频率在 2.45 GHz、2.46 GHz 和 2.47 GHz 的测试曲线,在以上 3 个频点,均可实现  $S_{11} < -35$  dB,对应功率反射系数小于 0.1%,反射损耗小,微波源输出的能量几乎全部传输至谐振腔,微波能量利用效率高。

图 5 微波系统  $S_{11}$  参数在不同中心频率时的测试曲线Fig. 5 Measured  $S_{11}$  parameters at different center frequencies

## 2 设备的验证与合成结果分析

### 2.1 工艺实验

使用尺寸为  $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  的高温高压 Ib 型单晶金刚石作为籽晶, 在 (100) 面进行金刚石生长实验。首先, 将单晶金刚石籽晶进行抛光、清洗, 确保表面无杂质、表面粗糙度低于  $20\text{ nm}$ ; 通入  $\text{H}_2$ , 加载功率激发等离子体, 逐步提高气压和功率。稳定生长阶段微波输入功率为  $3.5 \sim 5\text{ kW}$ , 沉积气压为  $15 \sim 35\text{ kPa}$ , 主要反应气体为  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$ , 其中  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的比例为  $4\% \sim 12\%$ , 沉积温度范围:  $850 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 生长过程照片如图 6 所示, 可实现多颗单晶金刚石长时间稳定生长, 生长速率可以控制在  $10 \sim 25\text{ }\mu\text{m/h}$ 。使用本论文提出的 MPCVD 装置进行同质外延生长, 经过激光切割、机械磨抛后的金刚石样品, 如图 7 所示。

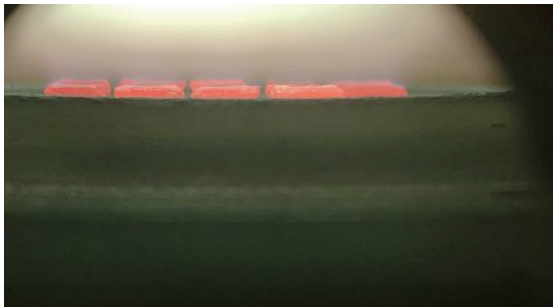
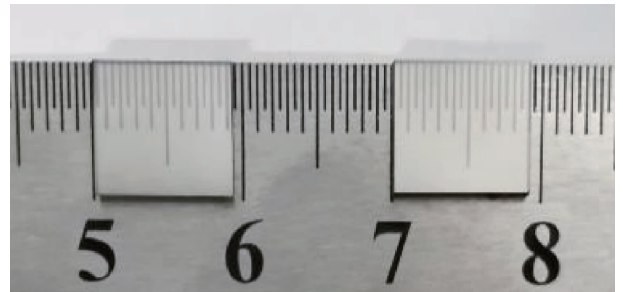


图 6 金刚石生长过程照片

Fig. 6 Photograph of diamond deposition

图 7  $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  金刚石薄膜样品Fig. 7  $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  diamond films

### 2.2 表征结果与分析

为检验金刚石膜的质量, 分别采用拉曼光谱仪、场发射透射电镜、X 射线衍射仪、傅里叶红外吸收光谱仪和紫外可见吸收光谱仪、二次离子质谱仪等设备对生长样品的应力、晶体结构、光学性质和杂质含量进行检测。

通过拉曼光谱仪对生长样品的晶体质量进行检测, 消除荧光背景后进行洛仑兹拟合<sup>[25-26]</sup>, 得到拉曼光谱如图 8 所示, 除拉曼特征峰  $1332.12\text{ cm}^{-1}$  外无其余特征峰, 且拉曼特征峰与天然金刚石拉曼特征峰 ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) 十分接近, 说明生长的单晶金刚石样品无非金刚石相产生, 拉曼特征峰相对天然金刚石偏移  $0.12\text{ cm}^{-1}$ , 利用公式<sup>[27]</sup>:

$$\sigma = 0.348 \cdot \Delta\omega \text{ (GPa} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (9)$$

其中,  $\Delta\omega$  为生长的单晶金刚石样品拉曼特征峰相对天然金刚石的偏移量, 计算得到合成金刚石的内应力  $\sigma$  为  $41.76\text{ MPa}$ , 为压应力。拉曼特征峰的半高宽 (FWHM,  $\omega_{1/2}$ ) 仅为  $2.69\text{ cm}^{-1}$ , 说明单晶金刚石晶体质量好, 无晶格缺陷<sup>[26]</sup>。

图 9 为使用 X 射线衍射仪对生长样品衍射图谱的表征结果。金刚石样品的 X 射线衍射图谱显示在  $20^\circ$

~130°范围内仅存在一条尖锐的衍射峰,其位置在  $2\theta = 119.576^\circ$  ( $d = 0.089$  nm),对应金刚石(400)晶向,为立方结构,且结晶程度较好。

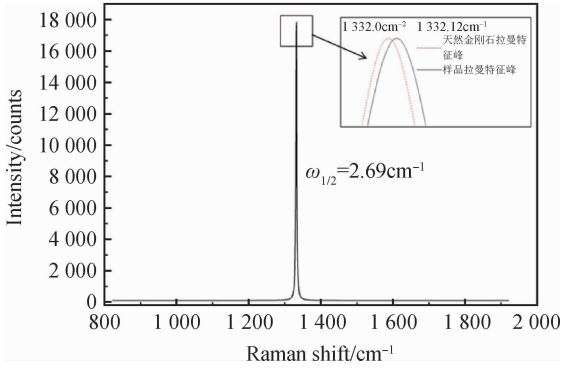


图 8 拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectrum

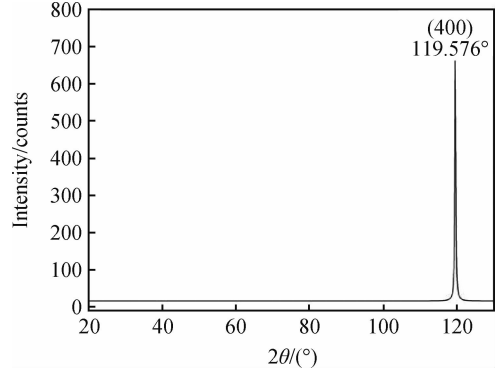


图 9 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern

图 10 为金刚石样品(400)面的 X 射线摇摆曲线,理想单晶体的摇摆曲线是一条垂直于横坐标的直线,由于位错、晶格畸变等缺陷存在,摇摆曲线会有一定宽度,其半高宽越小,对应晶面结晶质量越好。图 10 中摇摆曲线半高宽仅为  $0.043^\circ$ ,可见生长样品表层结晶完整性较高,结晶质量较好。使用场发射透射电镜测量金刚石样品在某一特征区域的原子排列分布,如图 11 所示,样品内部原子排列规整,在特征区域内无明显位错与缺陷。图 11 右上方为特征区域选区电子衍射(SAD)照片,计算得(400)晶面间距  $d = 0.08877$  nm,晶格常数为  $0.3551$  nm。

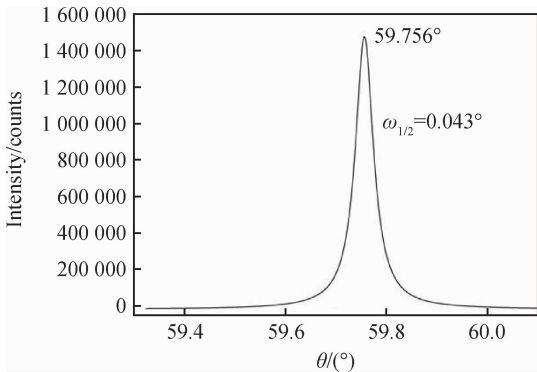


图 10 XRD 摇摆曲线

Fig. 10 XRD rocking curve

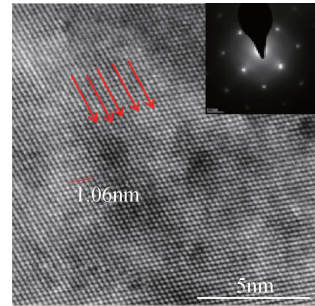


图 11 原子排列分布

Fig. 11 Atomically resolved HRTEM image

用紫外可见光分光光度计、傅里叶红外吸收光谱仪对合成的单晶金刚石样品的光学表征结果如图 12 和图 13 所示。紫外可见光波段吸收光谱显示在  $500 \sim 800$  nm 波段区间,样品吸收系数变化不大,而从  $500$  nm 到蓝光、近紫外波段,随着入射波长的减少,吸收系数单调上升,在  $270$  nm 附近存在一处较宽的吸收带,这是由于样品生长过程中引入氮原子,形成孤氮中心导致的吸收峰<sup>[28]</sup>。样品的光学吸收边位于波长  $223$  nm 位置,与天然 IIa 型金刚石的光学吸收边位置( $225$  nm)非常接近<sup>[29]</sup>。图 13 表明,样品在中红外波数范围内具有较好的红外透过率,在标准厚度  $1$  mm,波数  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  处红外透光率为  $68.7\%$ ,接近金刚石的光学透过率极限。其中  $1968$   $\text{cm}^{-1}$ 、 $2025$   $\text{cm}^{-1}$ 、 $2154$   $\text{cm}^{-1}$ 、 $2436$   $\text{cm}^{-1}$  为 C-C 键之间的振动引起的本征吸收峰<sup>[30]</sup>,表 2 为金刚石常见的与氮元素相关特征吸收峰。对比测试结果可知,除了  $270$  nm 处孤氮特征吸收峰外,并未发现其余氮杂质相关的明显特征吸收峰,说明样品氮含量较低。

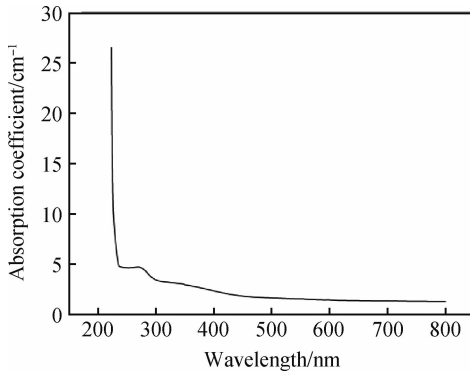


图 12 样品紫外可见光波段吸收光谱  
Fig. 12 UV-Visible absorption spectrum

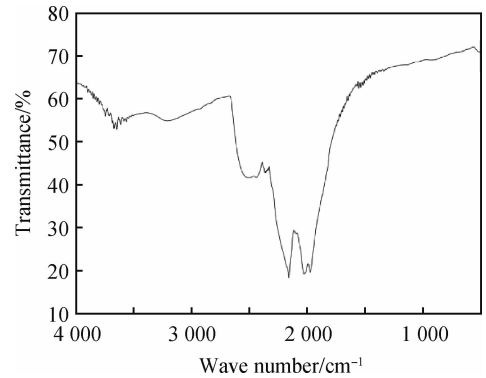


图 13 样品红外光谱图  
Fig. 13 FT-IR spectrum

表 2 金刚石中氮杂质相关的常见吸收峰<sup>[31-36]</sup>

Table 2 Common absorption peaks in the spectra of nitrogen-doped diamond<sup>[31-36]</sup>

Absorption peak	N defect
270 nm	Isolated N(C center)
415.5 nm	N3 center
1 358 ~ 1 380 cm <sup>-1</sup>	N Platelets (B <sub>2</sub> center)
1 282 cm <sup>-1</sup>	N2 (A center)
1 175 cm <sup>-1</sup>	V <sub>1</sub> N <sub>4</sub> <sup>0</sup> (B center)
1 130 cm <sup>-1</sup> , 1 344 cm <sup>-1</sup>	Isolated N(C center)

样品中氮杂质的出现,主要是由于真空设备密封性能有限,空气中氮元素引入导致。MPCVD 合成金刚石中常见的杂质元素还包括硅,反应过程中等离子体火球对 MPCVD 设备真空腔体的石英玻璃板进行刻蚀会导致样品中引入硅杂质。为确定生长样品的杂质含量,使用二次离子质谱仪(SIMS)在样品表面选取随机点进行氮含量与硅含量的测试,测试深度 10 μm。测试结果显示生长样品中含有极少量的氮原子和硅原子,平均原子浓度分别为  $1.82 \times 10^{-6}$  和  $0.15 \times 10^{-6}$ 。

### 3 结 论

基于谐振腔理论分析和三维全波电磁场仿真高功率长时间稳定运行的 MPCVD 设备的模式转换器、圆柱形谐振腔、样品托等关键部件,使谐振频率、本征模式、S 参数、电场分布、电子密度分布等技术指标满足应用要求。在此基础上研制了一台 TM013 模式的圆柱形 MPCVD 设备,并通过微波传输系统关键参量的测试和监控,进行了设备调试和工艺验证。利用同质外延合成了 9 mm × 9 mm × 1 mm 单晶金刚石。采用拉曼光谱仪、场发射透射电镜、X 射线衍射仪、傅里叶红外吸收光谱仪和紫外可见吸收光谱仪、二次离子质谱仪等设备对生长样品的应力、晶体结构、光学性质和杂质含量进行检测,光谱与微区形貌表征结果显示:研制的 TM013 模式 MPCVD 设备可实现较高品质金刚石膜的快速沉积,生长的金刚石样品结晶程度好、杂质含量低、具有良好的红外和紫外-可见光透光率。

### 参 考 文 献

- [1] Shinichi S. Single crystal diamond wafers for high power electronics[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 65: 168-175.
- [2] Achard J, Issaoui R, Tallaire A, et al. Freestanding CVD boron doped diamond single crystals; a substrate for vertical power electronic devices [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2012, 209(9): 1651-1658.
- [3] Manfred T. MPACVD-diamond windows for high-power and long-pulse millimeter wave transmission[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(9-10): 1692-1699.
- [4] Tallaire A, Achard J, Silva F, et al. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition; recent achievements and remaining challenges[J]. *Comptes Rendus Physique*, 2013, 14(2/3): 169-184.
- [5] Achard J, Silva F, Tallaire A, et al. High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime[J]. *Journal of*

Physics D: Applied Physics, 2007, 40(20): 6175-6188.

- [6] 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.
- [7] Silva F, Bonnin X, Scharpf J, et al. Microwave analysis of PACVD diamond deposition reactor based on electromagnetic modelling[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(5/6): 397-403.
- [8] Fünér M, Wild C, Koidl P. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 853-862.
- [9] Mallik A, Pal K, Dandapat N, et al. Influence of the microwave plasma CVD reactor parameters on substrate thermal management for growing large area diamond coatings inside a 915MHz and moderately low power unit[J]. Diamond and Related Materials, 2012, 30: 53-61.
- [10] Hagelaar G, Hassouni K, Gicquel A. Interaction between the electromagnetic fields and the plasma in a microwave plasma reactor[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(4): 1819-1828.
- [11] Hassouni K, Silva F, Gicquel A. Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43: 153001
- [12] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y. Simplified description of microwave plasma discharge for chemical vapor deposition of diamond[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(6).
- [13] 廖斌,张莲,安同一,等. 圆柱腔内微波等离子体激励的研究[J]. 华东师范大学学报:自然科学版,2005,2:52-57.
- [14] Su J, Li Y, Liu Y, et al. Development of cylindrical cavity type microwave plasma CVD reactor for diamond films deposition[C]. IEEE International Conference on Plasma Science, 2013.
- [15] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Numerical and experimental studies of high growth-rate over area with 1-inch in diameter under moderate input-power by using MWPCVD[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(7/10): 1062-1066.
- [16] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Microwave plasma generated in a narrow gap to achieve high power efficiency during diamond growth[J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(2/3): 117-120.
- [17] Fünér M, Wild C, Koidl P. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(10): 1149-1151.
- [18] 李义锋,唐伟忠,苏静杰,等. 环形天线-椭球谐振腔式 MPCVD 装置高功率下沉积高品质金刚石膜[J]. 人工晶体学报,2016,45(8): 2028-2033.
- [19] Asmussen K, Grotjohn T, Schuelke D, et al. Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis[J]. Applied Physics Letter, 2008, 93(3): 1486.
- [20] Silva F, Hassouni K, Bonnin X, et al. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition[J]. J Phys Condens Matter, 2009, 21(36): 364202.
- [21] Shreya N, Yajun G, Asmussen J. Determining the microwave coupling and operational efficiencies of a microwave plasma assisted chemical vapor deposition reactor under high pressure diamond synthesis operating conditions[J]. Review of Entific Instruments, 2015, 86(7): 074701.
- [22] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Qualitative correspondences of experimentally obtained growth rates and morphology of single-crystal diamond with numerical predictions of plasma and gas dynamics in microwave discharges for various substrate holder shapes[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(10B): 8177-8182.
- [23] 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.
- [24] 苏卫中,禹庆荣,杨彬,等. 微波等离子体激发用大功率微波模式转换器[J]. 电子工业专用设备:光伏制造工艺与设备,2019,275: 31-36.
- [25] Chen S, Shen B, Zhang J, et al. Evaluation on residual stress of silicon-doped CVD Diamond films using X-ray diffraction and raman spectroscopy[J]. Transaction of nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 3221-3026.
- [26] 叶永权,匡同春,雷淑梅. 金刚石(膜)的拉曼光谱表征技术进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007,5:16-21.
- [27] Kirillov D, Reynolds G. Linewidths of phonon lines of natural and synthetic diamonds[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(13): 1641-3.
- [28] Philip M, Simon C, Andy J, et al. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD)[J]. Gems and Gemology, 2004. 40(2): 2-25.
- [29] 吕反修. 金刚石膜制备与应用上卷[M]. 北京:科学出版社,2014: 630-632.
- [30] Bernhard D. Hand book of spectral lines in diamond volume1: tables and interpretations[M]. New York; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012: 93-123.
- [31] Kiflawi I, Mayer E, Spear M, et al. Infrared absorption by the single nitrogen and a defect centres in diamond[J]. Philosophical Magazine Part B, 1994, 69(6): 1141-1147.
- [32] 梁中翥,梁静秋,郑娜,等. 掺氮金刚石的光学吸收与氮杂质含量的分析研究[J]. 物理学报,2009,58(11):8039-8043.



- [5] Wu B, Stoddard N, Ma R H, et al. Bulk multicrystalline silicon growth for photovoltaic (PV) application[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7-9): 2178-2184.
- [6] Lan C W, Lan, W C, Lee T F, et al. Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 360: 68-75.
- [7] 高忙忙, 薛子文, 李 进, 等. 感应加热制备太阳能级铸造准单晶硅熔体流动行为研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(7): 1941-1945.
- [8] Liu L, Nakano S, Kakimoto K. Carbon concentration and particle precipitation during directional solidification of multicrystalline silicon for solar cells[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7/9): 2192-2197.
- [9] Ding C, Huang M, Zhong G, et al. A design of crucible susceptor for the seeds preservation during a seeded directional solidification process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 387: 73-80.
- [10] Sanmugavel S, Srinivasan M, Aravinth K, et al. Numerical investigations on hot-zone modified DS furnace for mc-Si growth process[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1731(1): 1-3.
- [11] Karuppasamy P, Srinivasan M, Aravinth K, et al. Numerical modelling on modified directional solidification process of multi-crystalline silicon growth for photovoltaic applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(11): 23014-23021.
- [12] Wu Z, Zhong G, Zhang Z, et al. Optimization of the high-performance multi-crystalline silicon solidification process by insulation partition design using transient global simulations[J]. *Journal of crystal growth*, 2015, 426: 110-116.
- [13] 吕国强, 马文会, 王 华, 等. 工业硅真空感应精炼过程熔体流动行为数值模拟[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(10): 181-186.
- [14] 张志强, 黄 强, 黄振飞, 等. 定向凝固多晶硅中细晶产生的原因分析[J]. *中国科学(技术科学)*, 2011, 41(6): 754-759.
- [15] Nagarajan S G, Sanmugavel S, Kesavan V, et al. Influence of additional insulation block on multi-crystalline silicon ingot growth process for PV applications[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 516: 10-16.
- [16] Kesavan V, Srinivasan M, Ramasamy P. Numerical investigation of directional solidification process for improving multi-crystalline silicon ingot quality for photovoltaic applications[J]. *Materials Letters*, 2019, 241: 80-183.
- [17] Jiptner K, Gao B, Harada H, et al. Thermal stress induced dislocation distribution in directional solidification of Si for PV application[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 408: 19-24.
- [18] 朱徐立, 多晶硅定向凝固过程中热应力的建模研究[J]. *厦门城市职业学院学报*, 2019, 21(1): 75-81, 88.
- [19] 姚连增, 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学与技术大学出版社, 1995: 233-236.
- [20] 张向宇, 关小军, 潘忠奔, 等. 热屏位置对直拉单晶硅 V/G、点缺陷和热应力影响的模拟[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(4): 771-777.
- [21] 袁 强, 刘运平, 张胜恩, 等. 熔炼用大型人造石墨坩埚的研制[J]. *炭素技术*, 2018, 37(1): 38-40.

(上接第 1903 页)

- [33] Chrenko R, Strong M, Tuft E. Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds[J]. *Philosophical Magazine*, 1971, 23(182): 313-318.
- [34] Boyd R, Kiflawi I, Woods S. The relationship between infrared absorption and the a defect concentration in diamond[J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1994, 69(6): 1149-1153.
- [35] Boyd R, Kiflawi I, Woods S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond[J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1995, 72(3): 351-361.
- [36] 武改朝, 余晓艳. 金刚石与杂质氮的关系研究[EB/OL]. 北京: 中国科技论文在线[2007-05-23]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200705-386>.