

基于等离子体诊断的 MPCVD 单晶金刚石生长优化设计

李一村¹, 郝晓斌¹, 代兵¹, 文东岳¹, 朱嘉琦¹,
耿方娟¹, 乐卫平², 林伟群²

(1. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150000; 2. 深圳市恒运昌真空技术有限公司, 深圳 518000)

摘要: 微波等离子体化学气相沉积(Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)技术是制备大尺寸、高品质单晶金刚石的理想途径, 然而 MPCVD 单晶金刚石生长过程的复杂性与晶体生长需求的多样性难以对生长过程进行优化设计。针对此问题, 本研究提出了一种基于等离子体诊断技术的 MPCVD 单晶金刚石生长的系统性设计方法, 采用等离子体成像和光谱分析对微波等离子体进行量化诊断。并利用自主研发的 MPCVD 设备, 研究了腔室压力-微波功率-等离子体性状-衬底温度间的物理耦合特性和量化关系, 得到了不同参数下的等离子体有效长轴尺寸、基团浓度和分布、能量密度等数据, 以实验观测数据为基础拟合得到了单晶金刚石生长工艺图谱。根据此工艺图谱, 可以通过选择生长温度和所需生长面积来选取工艺参数, 且通过实验验证, 表明此图谱具有较强的指导意义, 预测参数误差小于 5%。同时根据该图谱的预测, 研究了不同等离子体能量密度下的单晶金刚石生长情况, 在较低功率下(2600 W)也得到了较高的能量密度(148.5 W/cm³), 含碳前驱体的浓度也高于其他工艺条件, 因而获得了较高的生长速率(8.9 μm/h)。此套方法体系可以针对不同单晶金刚石生长需求进行有效的等离子体调控和工艺优化。

关键词: MPCVD; 单晶金刚石生长; 等离子体; 生长参数优化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Optimization Design of MPCVD Single Crystal Diamond Growth Based on Plasma Diagnostics

LI Yicun¹, HAO Xiaobin¹, DAI Bing¹, WEN Dongyue¹, ZHU Jiaqi¹,
GENG Fangjuan¹, YUE Weiping², LIN Weiqun²

(1. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China; 2. Shenzhen CSL Vacuum Science and Technology Co., LTD, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) technology is an ideal way to prepare large size and high-quality single crystal diamonds. However, the complexity of MPCVD single crystal diamond growth and the diversity of crystal growth requirements make it difficult to optimize the growth process. To address this issue, a systematic design method for MPCVD single crystal diamond growth based on plasma diagnostic technology was proposed, using plasma imaging and spectral analysis to quantitatively diagnose microwave plasma. The physical

收稿日期: 2023-04-04; 收到修改稿日期: 2023-05-23; 网络出版日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(52072087); 国家重点研发计划(2020YFA0709700); 黑龙江省自然科学基金(YQ2020E008); 深圳市科技计划(JSGG20201102162002006)

National Natural Science Foundation of China (52072087); National Key R&D Program of China (2020YFA0709700); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (YQ2020E008); Shenzhen Science and Technology Plan (JSGG20201102162002006)

作者简介: 李一村(1996-), 男, 博士研究生. E-mail: 741624995@qq.com

LI Yicun (1996-), male, PhD candidate. E-mail: 741624995@qq.com

通信作者: 代兵, 教授. E-mail: daibinghit@vip.126.com; 林伟群, 工程师. E-mail: fred.lin@csl-vacuum.com

DAI Bing, professor. E-mail: daibinghit@vip.126.com; LIN Weiqun, engineer. E-mail: fred.lin@csl-vacuum.com

coupling characteristics and quantitative relationship between pressure, microwave(MW) power, plasma properties, and substrate temperature were studied by using home-made MPCVD system. And the size of major axis, precursor group concentration and distribution, energy density, and other data of the plasma under different parameters were obtained. Based on experimental data, the growth process map of single crystal diamond was obtained. According to this map, we selected process parameters by growth temperature and growth area. Through experimental verification, it is shown that this map is useful for guiding prediction with parameter error of less than 5%. Simultaneously, based on the predicted map, growth of single crystal diamond under different plasma energy densities studied. At lower power (2600 W), a higher energy density (148.5 W/cm^3) was obtained, and the concentration of carbon containing precursors was higher than that of the other parameters, resulting in a higher growth rate ($8.9 \mu\text{m/h}$). By this method system, effective plasma control and process optimization can be carried out meeting for different single crystal diamond growth.

Key words: MPCVD; single crystal diamond growth; plasma; optimization of growth parameters

近些年来,微波等离子化学气相沉积(Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)人造金刚石技术不断进步,相关的单晶金刚石材料已由实验室逐渐走向工业产线。精密制造、培育钻石、高频通信、航空航天、电力电子等领域对单晶金刚石材料的需求极大推进了 MPCVD 技术的产业化进程^[1-4]。针对不同应用需求的单晶金刚石快速可控制备成为 MPCVD 技术大规模应用的关键基础。

根据金刚石的性能及应用场景可以将其分为工具级、热学级、光学级和电子级不同级别^[2],研究者们需要通过调控工艺参数来控制等离子体的性状进而制备不同类型金刚石。例如,当需要的单晶金刚石尺寸较小且对纯度要求不高时,在 MPCVD 生长过程中可以掺杂氮气并在等离子体有效覆盖范围内尽可能多地放置衬底,以提高生长速率和生产效率^[5-6];当需要大厚度、高品质的块体单晶金刚石时,生长环境的等离子体就应具有较高的能量密度和稳定性^[7-8],以进行长期高品质的生长;而电子级单晶,不仅需要将对衬晶衬底进行筛选和预处理,对生长工艺要求也极为苛刻,需要精确调控等离子体的性状及衬底温度^[9-10]。然而不同类型的单晶金刚石制备却通常采用相同类型的 MPCVD 设备,因此需要研究者对设备激发的等离子体进行调控,以满足多样化的生长需求。影响 MPCVD 单晶金刚石生长因素的复杂性导致了这一工艺设计过程需要耗费大量的时间进行探索。

另一方面,通过模拟仿真的方法预测金刚石的生长受限于其反应过程的复杂性。MPCVD 金刚石生长的等离子体环境一般为氢气-甲烷等离子体,涉及的物理化学过程极为复杂^[11-12];存在超过 20 种不同的由游离碳原子和氢原子构成的基团,且相

互之间不断进行转化,相关的反应达到 130 种。目前,研究者可以通过一些较为简化的模型计算反应腔内电场、电子密度、气体温度甚至是某些基团分布情况^[13-17],但随后涉及到前驱体基团的迁移以及和衬底之间的吸附、结合、脱附过程同样十分复杂,使得从输入参数预测生长结果变得极为困难。

因此,为了避免传统试错法的盲目性并突破仿真算法的局限性,需要深入研究等离子体的性状,尤其是微波功率、腔室压力等参数对等离子体有效尺寸、均匀性、能量密度等关键因素的影响规律。本研究提出了一套基于等离子体诊断技术的工艺优化预测方法,研究了不同参数对等离子体和单晶金刚石生长的影响,进而得到量化规律,对 MPCVD 单晶金刚石生长工艺的优化方向进行了预测,并进行了相关实验验证。

1 实验方法

MPCVD 金刚石生长系统的宏观输入参数包括舱体气压、微波功率、气体流量和气体种类等,这些都将对等离子体前驱体产生影响。本研究选取了腔室压力(P)和微波功率(W)这两个最直接的影响因素作为输入变量,首先采用等离子体诊断系统研究二者不同匹配模式下的等离子体吸收特性、有效尺寸(A)、均匀性(S)、能量密度(ρ)和原子氢(H)含量的变化,并通过量化分析规律和数据拟合得到定量关系;随后定量研究了腔室压力和微波功率对一定厚度单晶金刚石籽晶生长温度(T)的影响,拟合得到其与生长温度的定量关系;最后将多种定量关系与单晶金刚石实际生长要求结合,获得工艺优化图谱,对不同生长要求的参数进行预测。

本研究选用自研的微波下馈式 MPCVD 金刚石生长设备(HITLH-2450M)作为研究对象, 该设备采用 2.45 GHz 6 kW 微波源, 反应舱体为不锈钢谐振腔(TM₀₂₁)。微波由发生器产生后以 TE 模式经矩形波导管传输, 再由转换器变为 TM 模式经同轴天线进入舱体内, 并在水冷台上方形成集中的电场区域; 当原料气体(氢气、甲烷等)进入舱体后将在此区域形成等离子体前驱体。图 1 展示了该型号设备的示意图和实物图。

在 MPCVD 单晶金刚石生长过程中, 腔室压力-微波功率-等离子体三者稳定且高效的耦合十分重要。同时, 生长设备通常在较低的压力和微波功率下产生低密度等离子体(启辉), 随后压力和微波功率逐步升高, 直至生长所需的值。因此在这一变化过程中, 就存在如何对压力和微波功率进行有效匹配的问题。本研究中所使用的 HITLH-2450M 设备的启辉参数 Fs 为 3 kPa-900 W, 设定最终的目标参数 Fa 为 21 kPa-4500 W, 并研究参数由 Fs 到 Fa 变化过程中的等离子体性状。

等离子体诊断系统由等离子体成像装置(Zyla 5.5, ANDOR)和光谱仪(Maya 2000, Ocean Optics)组成, 其观测位置如图 2 所示。同时为了排除干扰, 等离

子体成像装置加装了 H_α 滤镜(656 nm)。单晶金刚石籽晶的温度由红外测温计(IR-AH, CHINO)测得。生长实验所使用的衬底为 CVD 单晶金刚石籽晶(六面(100)、5 mm×5 mm×0.5 mm, 湖北碳六科技有限公司), 生长后的样品采用光学显微镜(WMP-6880, 无陌光学)和拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution Raman spectrometer, HORIBA)进行测试。

2 结果和讨论

2.1 不同压力下等离子体对微波的吸收特性

将 Fs 到 Fa 之间的参数均匀分成若干段后, 每一个压力 P 都将对应唯一的微波功率 W , 即压力和微波功率按照固定的步长增加至目标值(均匀增长匹配)。本研究取 Fs-Fa 共 10 个参数点进行等离子体检测, 即压力的增加步长为 2 kPa, 微波功率的增加步长为 400 W, 压力-微波功率匹配线如图 2(a)所示。在此参数增加过程中, 等离子体核心发射光谱中的 H_α 谱线强度表现为分段线性增加(如图 2(b)所示), 在 F₂(5 kPa-1300 W)和 F₃(7 kPa-1700 W)参数之间曲线斜率明显变大; 同时整个过程反射的微波功率也不断增加。

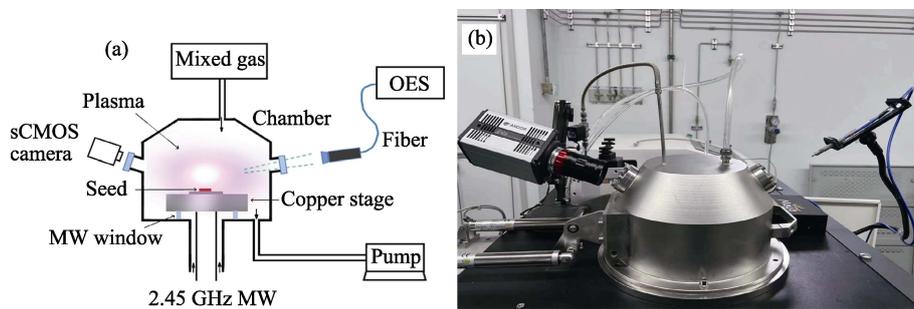


图 1 HITLH-2450M 金刚石生长系统及等离子体诊断系统
Fig. 1 HITLH-2450M diamond growth system and plasma diagnostic system
(a) Diagrammatic sketch; (b) Photograph of the system

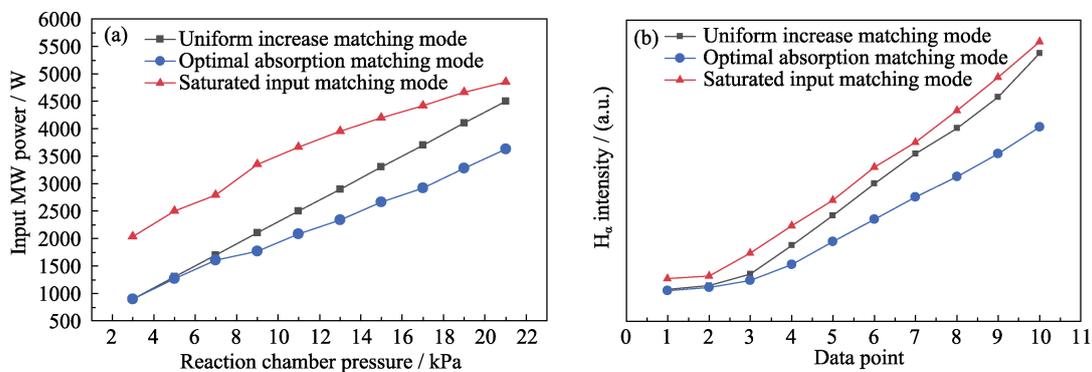


图 2 三种匹配模式下, 压力-功率参数曲线(a)和等离子体核心 H_α 谱线强度变化(b)
Fig. 2 Pressure-microwave power parameter curves (a) and H_α intensity of plasma central region (b) under three matching modes
The abscissa in (b) corresponds to the 10 parameter observation points in (a)

根据公式(1)输入功率 W_i 和等离子体吸收功率 W_a 以及反射功率 W_f 存在关系(忽略传输过程中的损耗):

$$W_i = W_a + W_f \quad (1)$$

所以反射功率的大小可以表明等离子体对微波的吸收情况。当腔室压力一定时, 反射功率会随输入功率的增加先减小后增大(如图 3(a)所示), 即一定压力下存在一个输入功率值(最佳吸收功率)对应的反射功率最小。将每一个压力值(3, 5, ... 21 kPa)和自身所对应的最佳吸收功率配对, 就将得到第二种模式: 最佳吸收匹配(如图 2(a)所示)。可以看出该匹配模式在低压力下与均匀增长匹配参数点相近, 但随着压力增加, 相同压力所对应的输入功率值要低于均匀增长匹配。与均匀增长匹配相同, 在此种匹配模式的参数增加过程中, 等离子体核心发射光谱的 H_α 谱线强度也呈现出类似的分段线性增加(如图 2(b)所示)。

上述现象可以通过微波等离子体的激发和维持过程进行解释^[18]。当压力和功率较低时, 舱体内的粒子浓度较低, 电子具有足够的自由程在电场内加速获得动能, 且此时气体温度较低, 因此原子氢的产生主要来自于电子碰撞:



而在高压、高功率(高功率密度)下, 由于粒子密度增加, 电子自由程变短, 电子无法获得足够的能量来碰撞解离氢气分子, 而此时由于气体温度较高, 原子氢主要由热分解产生:



因此本研究认为在参数增加过程中 H_α 谱线强度的分段线性来自于原子氢主要产生机制的变化。在本研究的实验观测条件下, 原子氢的产生由电子碰撞到热分解的变化发生在 F_2 (5 kPa-1300 W)和 F_3 (7 kPa-1700 W)参数之间。

而参数变化过程中反射功率的改变则来自于等离子体对微波吸收能力的变化。压力、功率的变化改变了等离子体中粒子的碰撞频率 ν 、角频率 ω_p 等参数, 进而造成等离子体介电常数 ϵ_p 的变化, 从而改变了电磁波在等离子体中的趋肤深度 δ , 影响了等离子体对电磁波的有效吸收^[18]。因此, 在恒定压力下, H_α 谱线强度随输入功率增加而逐渐趋于饱和(如图 3(b)所示), 表明一定压力下的等离子体对微波的吸收存在一个上限(饱和输入功率)。将每一个压力值(3, 5, ... 21 kPa)和自身所对应的饱和输入功率配对, 即为第三种模式: 饱和输入匹配(如图 2(a)所示)。该模式中的功率参数也是本研究中对对应气压点施加的功率上限。

2.2 等离子体有效区域、能量密度、籽晶温度与功率、压力的量化关系

通过加装滤光片的成像装置可以观测等离子体中的原子氢分布情况^[19], 并根据像素点的大小和光强进行定量分析。图 4 所示为最佳吸收匹配模式下各研究参数点的原子氢分布情况。可以看出随着参数的不断增加, 原子氢的分布从均匀分散状态逐渐变为具有中部核心的梯度分布状态。在启辉参数 F_3 (3 kPa-900 W)和 F_{2b} (5 kPa-1270 W)条件下, 等离子体较为均匀, 没有明显的核心区域, 且整体强度较弱; 当参数达到 F_{3b} (7 kPa-1480 W)时, 等离子体中出现不均匀的强度核心, 随后等离子体逐渐收缩, 原子氢的浓度梯度变大。等离子体分布的观测支撑了关于原子氢产生机制变化的判断: 在原子氢浓度增长斜率变化的同时, 其分布也同样发生了变化。当原子氢的主要产生机制由电子碰撞转变为热分解时, 由于热分解的原子氢产生速率与气体温度有关^[20], 且舱壁及样品台采用水冷冷却, 所以气体温度是从中心到四周的梯度分布, 因此将会出现原子氢的高浓度核心。

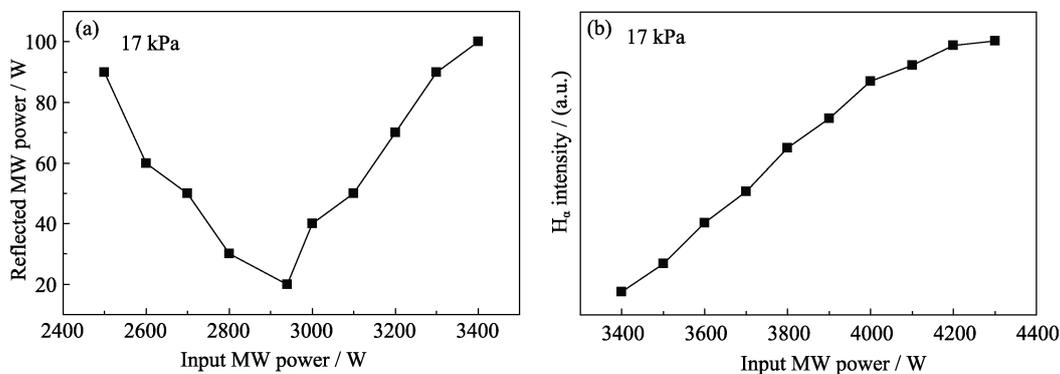


图 3 一定压力下, 反射功率随输入功率的变化曲线(a)和等离子体核心 H_α 谱线强度随输入功率变化曲线(b)

Fig. 3 At a certain pressure, change of reflected power (a) and change of H_α intensity (b) with input power. The data at 17 kPa are selected for display, and the variation trend is similar under the other pressures

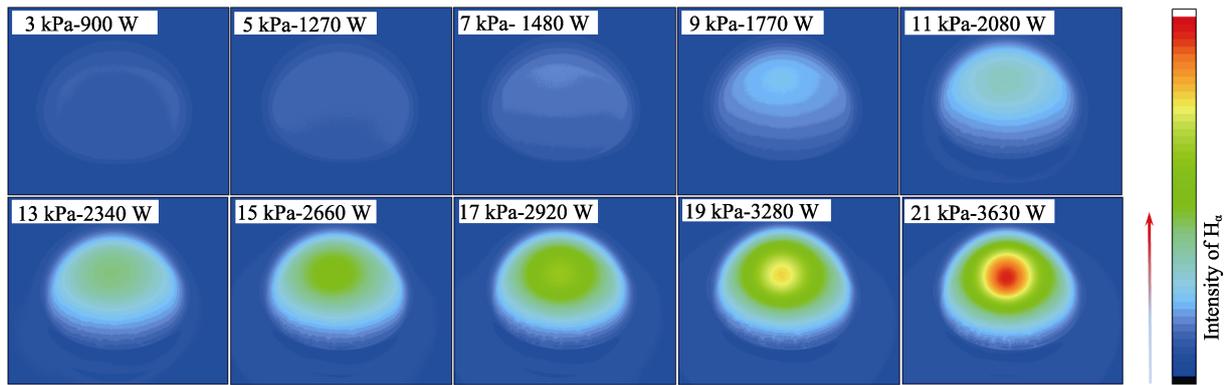


图 4 最佳吸收匹配模式下各观测参数点等离子体中的原子氢浓度分布(其他模式下分布规律变化情况类似)

Fig. 4 Atomic hydrogen concentration distributions in plasma at various observation parameter points under optimal absorption matching mode with similar distribution pattern changes in other modes

在已有的研究报道中, 实际观测的等离子体通常以核心最大强度的某一比例等值线为其有效边界 ($b=I_b/I_{max}$), 例如选取最大强度的 0.15^[21]、0.66^[7]、1/e^[22] 倍等数值。在本研究中, 由于加装了 H_{α} 滤镜, 所以选择 $b=1/e$ 来划定等离子体的有效边界。将等离子体近似为椭球, 同时考虑观察的倾斜角度, 便可以根据成像图中的像素比例和光强值得到有效区域的长轴 X_e 和短轴 Z_e , 并根据公式(4, 5)计算观测点的等离子体有效体积 V_p 与能量密度 ρ :

$$V_p = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{X_e}{2} \right)^2 \frac{Z_e}{2} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{W_a}{V_p} \quad (5)$$

观测得到的等离子体有效尺寸及能量密度在不同匹配模式下的变化曲线如图 5 所示。可以看出在两种匹配模式下, 等离子体的有效尺寸随参数的增加逐渐缩小, 其中等离子体的长轴尺寸 X_e 可以表示金刚石有效沉积面积的直径, 离心率则反映了等离子体的形状。可以看出有效沉积面积缩小的同时, 等离子体的形状也更趋于球形。在最佳吸收匹配模式下, 虽然相同压力条件施加的功率值要小于均匀增长匹配, 但是高压下其等离子体能量密度却

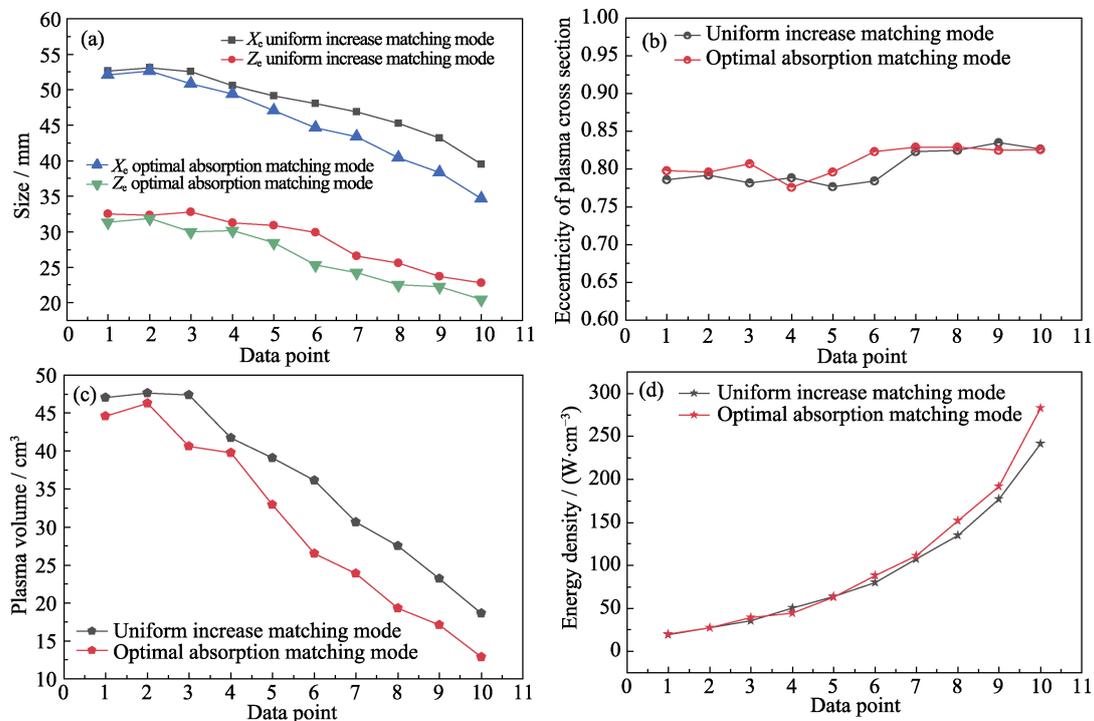


图 5 均匀增长与最佳吸收匹配下的等离子体量化分析

Fig. 5 Quantitative analysis of plasma in uniform increase and optimal absorption matching mode

(a) Sizes of major axis and minor axis; (b) Eccentricity; (c) Volume; (d) Energy density

更大, 在 $F_{10b}(21 \text{ kPa}-3630 \text{ W})$ 时能量密度达到 282.5 W/cm^3 。这种现象与等离子体的体积快速收缩有关, 因此在较高的腔室压力条件下, 不必施加很高的微波功率也能实现高能量密度的单晶金刚石快速制备, 但是需要牺牲一定的生长面积, 适合于块体单晶的生长。

当保持腔室压力一定时, 等离子体的有效尺寸会随输入功率升高逐渐增加到一个定值, 过程表现为“均匀膨胀”(离心率几乎不变), 该现象与一定压力下等离子体存在微波吸收上限相符合; 而能量密度却出现先降低后增加到某一定值的现象, 这是由于等离子体的体积先膨胀, 导致能量密度降低, 随后体积达到上限, 但此时还能继续吸收微波, 因而能量密度升高, 最后由于达到微波吸收上限, 能量密度也将到达上限值。由此可见, 可以在一定的腔室压力下提高微波功率来实现更大面积的金刚石均匀生长, 但该手段并不会显著加快生长速率, 适合于大面积金刚石材料的制备。图 6 展示了以 $16 \text{ kPa}-3500 \text{ W}$ 参数为基准的功率递增实验中相关数据的变化曲线, 其余参数点的变化趋势类似。

通过以上的研究可以发现, 腔室压力和微波功率共同影响了等离子体的有效尺寸、形状、能量密度等性状, 且在一定的观测范围内具有可量化的规律。这其中等离子体有效长轴尺寸 X_e 决定了金刚石

生长的沉积面积, 因此可以基于实验观测数据, 进行腔室压力 P 和微波功率 W 对 X_e 影响规律的量化拟合。从图 7 所示的拟合等值线(蓝色虚线)中, 可以预测一定范围内的腔室压力 P 和微波功率 W 条件下的等离子体有效长轴尺寸, 但同时应考虑到等离子体的稳定性和设备的承受能力, 该图谱的部分数据点在实际操作中是不可取的。事实上, 根据实际观测的结果, 在研究的实验条件下等离子体的最大有效长轴尺寸为 54 mm , 这也符合 2.45 GHz 频率微波的输入条件。

在 MPCVD 单晶金刚石生长中, 温度是极为重要的一个参数^[9,23], 而衬底热量的来源即为等离子体。因而在水冷效果和籽晶情况(尤其是厚度, 厚度决定了籽晶上表面距等离子体核心的距离, 距离越近, 温度越高)一定的条件下, 腔室压力和微波功率决定了籽晶的温度。因此也可以通过测定不同腔室压力和微波功率下的金刚石温度数据, 进而得到量化关系并进行预测。图 7 中黑色等值线即为基于测试数据的不同压力与微波功率条件下厚度为 0.5 mm 的单晶金刚石籽晶温度 T 的预测。本研究测试采用的籽晶放置于样品台正中心位置, 由于微波等离子体的分布特性, 在有效长轴区域覆盖范围内, 边缘温度与中心温度存在较小温差 ($<20 \text{ }^\circ\text{C}$)。

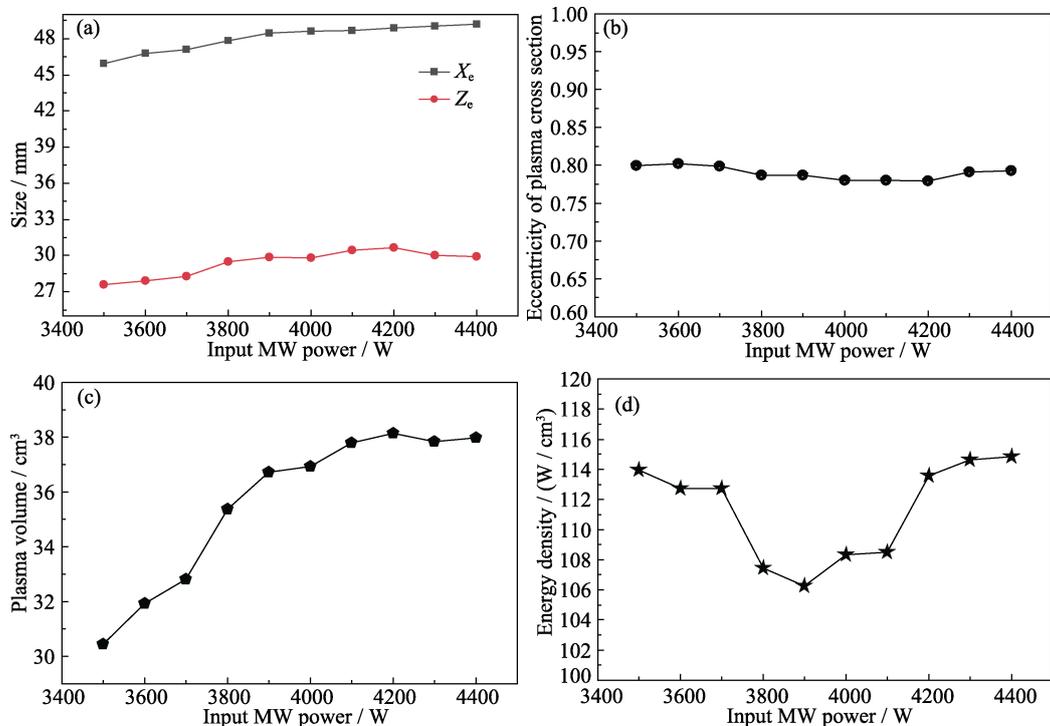


图 6 恒定压力条件下等离子体长轴和短轴(a)、离心率(b)、体积(c)以及能量密度(d)随输入功率的变化曲线(选取气压为 16 kPa 的数据作为展示, 其余参数点变化趋势类似)

Fig. 6 Changes in plasma major axis and minor axis (a), eccentricity (b), volume (c), and energy density (d) with input power under constant pressure with data at 16 kPa showing the selected display, and variation trends being similar under different pressures

2.3 单晶金刚石生长工艺预测图谱与实验验证

将压力-功率匹配线、压力-功率-等离子体尺寸预测等值线以及压力-功率-金刚石温度预测等值线进行整合, 可以得到关于单晶金刚石生长工艺的预测图谱(图 7 所示)。

根据该图谱, 首先可以根据所需生长的样品尺寸选择合适的等离子体有效长轴大小, 然后再根据生长样品的要求选择合适的制备温度, 这两条等值线的交点即为预测的压力-功率参数点。同时, 为了验证该图谱的准确性并进一步研究工艺参数点的选取原则, 本研究进行了单晶金刚石的生长实验。为了对比不同能量密度、相同温度下的金刚石生长情况, 本研究将预设的样品温度都定为 850 °C, 并预设不同的等离子体尺寸, 在 192 sccm 氢气、8 sccm 甲烷的原料气体条件下生长 10 h。详细实验参数如表 1 所示。

可以看出, 在工艺预测图谱中选择的压力-功率参数点下, 等离子体的实际有效长轴尺寸、样品的实际生长温度与预设值接近(误差 5%以内), 这表明通过本研究方法得到的工艺图谱具有较好的预测精度。高能量密度的等离子体生长条件可以提高单晶金刚石的生长速率^[24-25], 虽然样品 2 生长采用的功率最低, 但其等离子体能量密度为 148.5 W/cm³, 高于样品 1(121.3 W/cm³)和样品 3(115.2 W/cm³), 因此生长速率也同为样品 2(8.9 μm/h) > 样品 1(8.5 μm/h) > 样品 3(8.2 μm/h)。通过分析三个样品生长过程中的等离子体发射光谱(图 9), 可以看出相比于其他两个样品, 样品 2 的光谱中 C₂ 谱线和 CH 谱线的强度更高, 而 H_α 谱线强度介于中间。C₂、CH 和 H_α 谱线的强度代表了等离子体中含碳前驱体

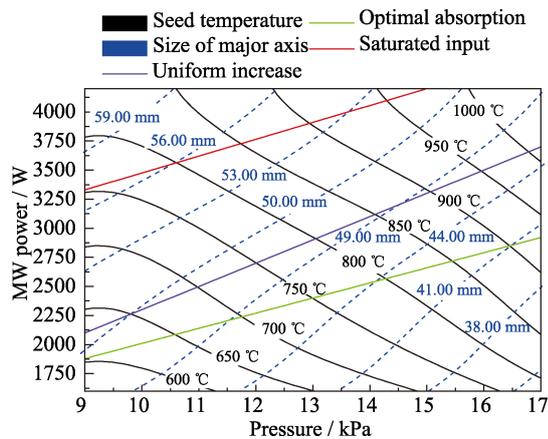


图 7 MPCVD 单晶金刚石生长工艺预测图谱
Fig. 7 Prediction map of MPCVD single crystal diamond growth process
HITLH-2450M system, seed at 0.5 mm in thickness, under the conditions of 20 °C water-cooling, 9–17 kPa pressure, and 1600–4200 W microwave power

表 1 根据工艺预测图谱选取的参数点及实际的单晶金刚石生长参数

Table 1 Parameter points selection based on the predicted map and growth parameters of actual single crystal diamond

Parameter	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Preset growth temperature/°C	850	850	850
Preset major axis/mm	48	42	53
Predicted pressure-microwave power	14.2 kPa-3140 W	15.6 kPa-2600 W	12.8 kPa-3500 W
Actual growth temperature/°C	867	860	835
Actual major axis/mm	47.5	41.2	52.8
Energy density/(W·cm ⁻³)	121.3	148.5	115.2
Growth rate/(μm·h ⁻¹)	8.5	8.9	8.2

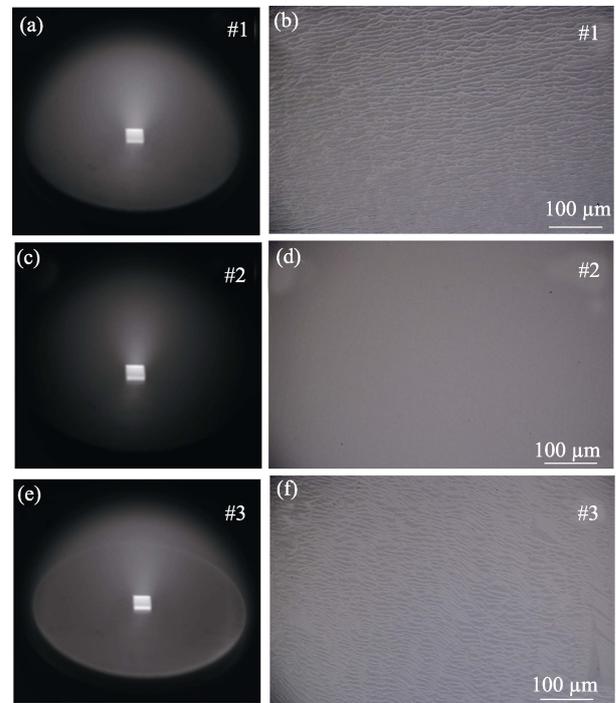


图 8 三个实验样品的等离子体生长环境照片(加装 H_α 滤镜)以及生长 10 h 后的表面光学显微形貌
Fig. 8 Photos of plasma growth environment of three samples (with H_α filter) and the surface optical micrographs after 10 h of growth
(a, b) Sample 1; (c, d) Sample 2; (e, f) Sample 3

和原子氢的浓度, 这表明通过高压、低功率的方法获得高能量密度等离子体时, 既能保证一定的原子氢浓度, 同时还能提高含碳前驱体基团的含量, 因而提高了单晶金刚石的生长速率。因此, 当通过工艺图谱进行生长参数选择时, 在满足生长面积所需的等离子体尺寸条件下, 可以沿选定等温线向

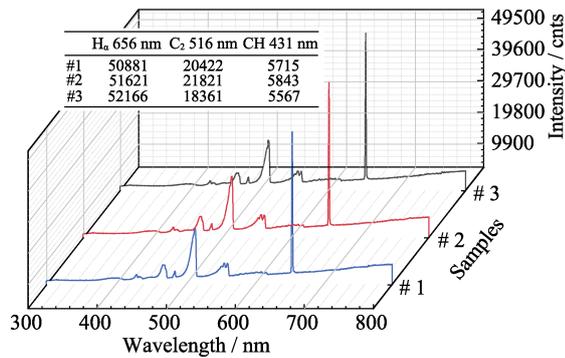


图 9 单晶金刚石样品生长过程中的等离子体发射光谱
Fig. 9 Plasma emission spectra in the growth of single crystal diamond
#1, #2 and #3 correspond to samples 1, 2, and 3, respectively

有效长轴尺寸缩小的方向选择参数。同时,为了提高微波能量的利用效率,在选择参数点时也应靠近最佳吸收匹配线。

3 结论

本研究基于等离子体发射光谱分析和等离子体成像技术,通过研究压力-功率-等离子体性状-样品温度的耦合特性和定量关系,提出了一套 MPCVD 单晶金刚石生长工艺预测方法。对于一套 MPCVD 金刚石生长系统,压力和功率这两个核心参数具有不同的匹配模式且存在使反射功率最小的最佳吸收匹配。在一定范围内,通过等离子体的收缩特性在高压、低功率条件下反而能获得更高的等离子体能量密度。单晶金刚石的生长实验不仅验证了该套方法所得到的工艺预测图谱的准确性,同时也论证了生长工艺的选取原则,即在相同的生长温度并维持满足生长所需等离子体尺寸的条件下,可以通过提高压力并降低功率的手段获得更高能量密度的等离子体,这样在提升微波能量利用率的同时也能提高单晶金刚石的生长速率。

参考文献:

[1] ARNAULT J, SAADA S, RALCHENKO V. CVD grown single crystal diamond: a review. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2022, **16**: 2100354.
[2] ZHENG Y, CHENGMING L I, LIU J, *et al.* Chemical vapor deposited diamond with versatile grades: from gemstone to quantum electronics. *Frontiers of Materials Science*, 2022, **16**: 220590.
[3] LIU K, ZHANG S, RALCHENKO V, *et al.* Tailoring of typical color centers in diamond for photonics. *Advanced Materials*, 2021, **33**: 2000891.
[4] LIU K, ZHANG S, LIU B J, *et al.* Investigating the energetic band diagrams of oxygen-terminated CVD grown e6 electronic grade diamond. *Carbon*, 2020, **169**: 440.

[5] MOKUNO Y, CHAYAHARA A, YAMADA H. Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process. *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**(4/5): 415.
[6] YAN C S, VOHRA Y K, MAO H K *et al.* Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, **99**(20): 12523.
[7] MUEHLE M, ASMUSSEN J, BECKER M F, *et al.* Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr. *Diamond and Related Materials*, 2017, **79**: 150.
[8] 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. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(2): 12523.
[9] ACHARD J, TALLAIRE A, SUSSMANN R, *et al.* The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **284**(3/4): 396.
[10] TALLAIRE A, ACHARD J, SILVA F, *et al.* Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters. *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**(3): 249.
[11] SILVA F, ACHARD J, BRINZA O, *et al.* High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth. *Diamond & Related Materials*, 2009, **18**(5): 683.
[12] GICQUEL A, SILVA F, ROND C, *et al.* Ultrafast deposition of diamond by plasma-enhanced CVD. *Comprehensive Hard Materials*, 2014, **3**: 217.
[13] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y, *et al.* Modeling and numerical analyses of microwave plasmas for optimizations of a reactor design and its operating conditions. *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**(11): 1776.
[14] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y. Simplified description of microwave plasma discharge for chemical vapor deposition of diamond. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**: 063302.
[15] SU J J, LI Y F, LI X L, *et al.* A novel microwave plasma reactor with a unique structure for chemical vapor deposition of diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2014, **42**: 28.
[16] FÜNER M, WILD C, KOIDL P. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition. *Surface & Coatings Technology*, 1999, **116–119**: 853.
[17] LI Y F, SU J J, LIU Y Q, *et al.* Design of a new TM₀₂₁ mode cavity type MPCVD reactor for diamond film deposition. *Diamond and Related Materials*, 2014, **44**: 88.
[18] SILVA F, HASSOUNI K, BONNIN X, *et al.* Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, **21**(36): 364202.
[19] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, SHU G Y, *et al.* Single crystal diamond growth by MPCVD at subatmospheric pressures. *Materials Today Communications*, 2020, **25**: 101635.
[20] GICQUEL A, DERKAOUI N, ROND C, *et al.* Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency. *Chemical Physics*, 2012, **398**: 239.
[21] LOBAEV M A, BOGDANOV S A, RADISHEV D B, *et al.* Method of power density determination in microwave discharge, sustained in hydrogen–methane gas mixture. *Diamond & Related Materials*, 2016, **66**: 177.
[22] BUSHUEV E V, YUROV V YU, BOLSHAKOV A P, *et al.* Express *in situ* measurement of epitaxial CVD diamond film growth kinetics. *Diamond and Related Materials*, 2017, **72**: 61.
[23] 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. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(4–7): 685.
[24] WANG X, DUAN P, CAO Z, *et al.* Homoepitaxy growth of single crystal diamond under 300 torr pressure in the MPCVD system. *Materials*, 2019, **12**: 3953.
[25] MUCHNIKOV A B, VIKHAREV A L, GORBACHEV A M, *et al.* Homoepitaxial single crystal diamond growth at different gas pressures and MPACVD reactor configurations. *Diamond and Related Materials*, 2010, **19**(5/6): 43.