

等离子体聚焦装置下的高能量密度 单晶金刚石快速生长研究

李一村¹, 刘雪冬¹, 郝晓斌¹, 代兵¹, 吕继磊², 朱嘉琦¹

(1. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150000; 2. 湖北碳六科技有限公司, 宜昌 443000)

摘要: 单晶金刚石是一种性能优异的晶体材料, 在先进科学领域具有重要的应用价值。在微波等离子体化学气相沉积(Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)单晶金刚石生长中, 如何提高晶体的生长速率一直是研究者们关注的重点问题之一, 而采用高能量密度的等离子体是提高单晶金刚石生长速率的有效手段。在本研究中, 首先通过磁流体动力学(Magnetohydrodynamic, MHD)模型仿真计算, 优化设计了特殊的等离子体聚焦装置; 随后基于模拟结果进行生长实验, 采用光谱分析和等离子体成像对等离子体性状进行了研究, 制备了单晶金刚石生长样品; 并通过光学显微镜、拉曼光谱对生长样品进行测试。模拟结果显示, 聚焦条件下的核心电场和电子密度是普通条件下的 3 倍; 生长实验结果显示, 在常规的微波功率(3500 W)、生长气压(18 kPa)下得到的高能量密度(793.7 W/cm³)的等离子体与模型计算结果吻合。高能量密度生长条件并不会对生长形貌产生较大影响, 但加入一定量氮气能够显著改变生长形貌, 并对晶体质量产生影响。采用这种方法, 成功制备了高速率(97.5 μm/h)单晶金刚石。不同于通过增大生长气压来获得高能量密度的途径, 本研究在常规的生长气压和微波功率下也可以生长高能量密度单晶金刚石。

关键词: MPCVD 单晶金刚石生长; 高能量密度; 高生长速率; 等离子体仿真

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Rapid Growth of Single Crystal Diamond at High Energy Density by Plasma Focusing

LI Yicun¹, LIU Xuedong¹, HAO Xiaobin¹, DAI Bing¹, LYU Jilei², ZHU Jiaqi¹

(1. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China; 2. Hubei Carbon Six Science and Technology Co., Ltd, Yichang 443000, China)

Abstract: Single crystal diamond is a kind of crystal material with excellent performance, which has important application value in advanced scientific field. In the field of single crystal diamond growth by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD), improvement of crystal growth rate is still a key challenge, although current high energy density plasma has been a relatively effective method. In this work, a special plasma focusing structure was designed through magnetohydrodynamic (MHD) model simulation which then was used in the growth experiment

收稿日期: 2022-10-27; 收到修改稿日期: 2022-12-18; 网络出版日期: 2023-01-11

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

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

DAI Bing, professor. E-mail: daibinghit@vip.126.com

based on the simulation. The plasma properties were studied by means of spectral analysis and plasma imaging, and late on single crystal diamond samples were synthesized. The simulation results show that the core electric field and electron density under focusing conditions were 2 times higher than those under normal conditions. The growth experiment results show that plasma with high energy density (793.7 W/cm^3) is obtained under conventional microwave power (3500 W) and growth pressure (18 kPa), which is consistent with the model calculation results. We find that a certain amount of nitrogen instead of high energy density growth conditions can significantly change the growth morphology and affect the quality of the crystal. With those findings, we realize the growth rate of single crystal diamond up to $97.5 \mu\text{m/h}$. Different from the way to obtain high energy density by increasing the growth pressure, single crystal diamond can be synthesized with high energy density under normal growth pressure and microwave power.

Key words: MPCVD single crystal diamond growth; high energy density; high growth rate; plasma simulation

单晶金刚石是一种集众多优良性质于一身的晶体材料,在先进工业技术领域具有重要的应用价值^[1]。单晶金刚石在室温下具有 $2000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 的热导率,且具有良好的绝缘性能和较低的热膨胀系数,是半导体器件的理想散热材料;金刚石中氮原子杂质与空位形成的色心(NV color center),在室温下即可通过微波场和光学手段实现自旋量子态初始化、运算操控和状态读出,从而成为量子信息技术的研究热点^[2];同其他宝石一样,单晶金刚石也是优秀的激光晶体材料,尤其在拉曼激光器中,其具有较大的拉曼增益^[3];金刚石享有“终极半导体”材料的美誉,在电子级单晶金刚石的基础上,相应的器件、表面终端、探测器等应用研究取得重要进展^[4-7],有希望应用于深空探测、高频通讯、电动汽车快速充电等领域。

然而天然金刚石的尺寸和品质都很难满足工业应用的要求。在人造金刚石技术中,微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术因其沉积面积大且均匀、无电极材料污染等优势而成为大尺寸、高品质单晶金刚石的理想制备途径^[8-9]。但是在 MPCVD 单晶金刚石制备中,晶体生长速率较慢(数微米每小时)是长期困扰研究者的瓶颈问题之一。根据 MPCVD 单晶金刚石的生长机理,等离子体中的原子氢(H)和甲基(CH_3)是参与反应的重要基团^[10],通过增大等离子体的能量密度,促进氢气和甲烷原料气体解离,进而提高原子氢和甲基的基团浓度,是改善 MPCVD 单晶金刚石生长速率的有效途径之一^[11]。

提高等离子体能量密度主要从设备设计和工艺优化两方面入手。在早期的 MPCVD 设备中,限于当时的技术条件以及人们对其机理的认知程度,能量密度一般小于 5 W/cm^3 ,因此生长速率通常小于 $1 \mu\text{m/h}$ ^[12]。随着金属谐振腔 MPCVD 设备的出现,单

晶生长的能量密度也取得巨大突破。在新设备的基础上,研究者通常采用提高舱体气压的工艺方法来提高能量密度:Wang 等^[13]将生长气压提高至 300 Torr (40 kPa),生长速率达到 $51 \mu\text{m/h}$; Asmussen 等^[14]将生长气压提高至 400 Torr(53.3 kPa),功率密度 670 W/cm^3 ,生长速率 $28.1 \mu\text{m/h}$; 俄罗斯的学者 Bolshakov 等^[15]则将生长气压提高至准大气压的 600 Torr(80 kPa),这也是目前报道过的最高生长气压,功率密度达到 1800 W/cm^3 ,生长速率为 $57 \mu\text{m/h}$ 。然而采用高生长气压条件,等离子体的不稳定性也会加剧^[16]。

此外,设计单晶金刚石生长衬底附近的电场(例如采用特殊形状的钨制托盘)也可以获得局部增强的等离子体^[17-19]。但加入额外金属配件必然会导致整个舱体的电场谐振情况发生变化,因而需要重新设计设备,以提高等离子体聚集的效果。本研究将特殊形状的等离子体聚集装置作为谐振腔体边界条件的一部分,对 MPCVD 设备金属舱体进行设计优化,并根据计算结果搭建设备、实际验证及进行生长实验,在常规的微波功率和舱体气压条件下实现了高等离子体能量密度的单晶金刚石的快速生长。

1 实验方法

1.1 等离子体聚集的仿真设计和设备搭建

本研究采用 COMSOL 软件进行多物理场的仿真模拟,并将等离子体聚集装置作为舱体金属边界条件的一部分,计算舱内电场分布及电子密度分布。本研究将舱体的内壁尺寸、水冷台的尺寸和等离子体聚集装置的尺寸设为变量,同时考虑研究域内的平均电场强度和最大电场强度。在此双目标优化函数的条件下设计舱体和等离子体聚集装置,在保证获得最大电场强度的同时满足一定的分布均

匀性。2.45 GHz 频率的微波从微波发生器产生后通过矩形波导管以 TE 模式输送至同轴天线, 并在舱体内以 TM_{021} 模式谐振。本研究采用磁流体动力学 (MHD) 模型模拟计算等离子体宏观特性, 即将等离子体视作导电流体。

舱体内的电场分布可通过求解 Maxwell 方程得到:

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

其中, $k_0^2 = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0$, 对于 2.45 GHz 微波, $\omega = 2\pi \times 2.45 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; \mathbf{E} 为电场强度, σ 是等离子体的电导率, μ_0 是真空介电常数, μ_r 是相对介电常数, ϵ_0 是真空磁导率, ϵ_r 是相对磁导率, j 是电流密度。

流场由以下方程描述, 连续性方程为:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (2)$$

修正后的 N-S 方程为:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{V} \mathbf{V}) = \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) + \mathbf{f} \quad (3)$$

式中, ρ 、 \mathbf{V} 、 p 分别为等离子体的密度、速度、压力; \mathbf{I} 、 $\boldsymbol{\tau}$ 分别为单位张量、切应力张量; \mathbf{f} 为体积力源项, 在本计算中仅包含洛伦兹体积力。洛伦兹体积力的三个分量为:

$$\begin{aligned} f_x &= (\mathbf{j} \times \mathbf{B})_x = -j_\theta B_r^e + j_r B_\theta^s, \\ f_r &= (\mathbf{j} \times \mathbf{B})_r = -j_x B_\theta^s + j_r B_r^e, \\ f_\theta &= (\mathbf{j} \times \mathbf{B})_\theta = -j_r B_x^e + j_x B_r^e \end{aligned} \quad (4)$$

式中, \mathbf{j} 为电流密度矢量, \mathbf{B} 为外磁场矢量和内部感应磁场矢量的矢量和。

电场方程, 求解电流密度的广义欧姆定律为:

$$\mathbf{j} = \sigma (-\nabla \phi + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad (5)$$

式中, ϕ 为电势, 电流密度需满足以下连续性方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (6)$$

磁场方程, 由麦克斯韦电磁感应理论可知, 内部感应磁场 \mathbf{B}^s 可由矢量磁位法求得:

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{j} \quad (7)$$

$$\mathbf{B}^s = \nabla \times \mathbf{A} \quad (8)$$

式中, \mathbf{A} 为矢量磁位, μ_0 为磁导率。

状态方程, 根据统计热力学可知, 平衡态下等离子体满足完全气体的状态方程:

$$p = R_0 \rho T / M \quad (9)$$

式中, R_0 为气体分子常数, M 为等离子体的平均分子量, T 为绝对温度。从以上方程组可以得知, 电场及磁场通过洛伦兹体积力对流场产生影响, 反之, 流场通过广义欧姆定律对电场产生影响, 并且通过电流密度对感应磁场产生影响。电场通过焦耳热对温度场产生影响, 反之, 温度场通过电导率(强烈依

赖于温度)对电场产生影响。因此电场、磁场、流场、温度场间形成耦合关系。4 个目标方程包含密度 ρ 、速度 V 、温度 T 、压力 p 四个目标未知量, 电流密度 j 和磁场强度 B 两个辅助未知量, 这两个辅助未知量又连通电势 ϕ 、矢量磁位 A 共四个辅助未知量包含在四个辅助方程中。未知量个数与控制方程数量相等, 构成了 MHD 封闭方程组。

以优化的舱体内壁及等离子体聚集装置尺寸为基础搭建 MPCVD 金刚石生长设备。舱体采用不锈钢材质并设置水冷夹层进行冷却, 同时在合适位置加入水平及倾斜观察窗口; 等离子体聚集装置采用高纯钼材质并在中心加入可升降调节装置; 为了满足多用途使用需求, 设备的馈入天线、水冷台以及舱体下底板可调节插入深度或高度。

1.2 高能量密度单晶金刚石生长实验

以上述设计和搭建的 MPCVD 设备为基础, 本研究进行了单晶金刚石的生长实验。采用 5 mm×5 mm 大小、厚度 0.5 mm 且六面均为(100)晶面的 CVD 单晶金刚石作为籽晶(湖北碳六科技有限公司, 光学级); 样品摆放于普通钼片或聚集装置的正中心凹槽内, 所有样品的生长温度通过红外测温仪 (IR-AH, CHINO) 测量, 并通过控制样品台的高度及“凹型”籽晶托的深度将样品生长温度控制在 900 °C; 生长时间为 10 h; 生长所使用的原料气体为 190 sccm H_2 (99.99999%) 和 10 sccm CH_4 (99.999%), 并根据需求添加 300 ppm (气体体积浓度, 1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$) 的 N_2 (0.06 sccm, 99.999%); 所有样品生长时采用的微波功率均为 3500 W, 气压 18 kPa, 详细的实验条件如表 1 所示。

在实验过程中, 采用光谱仪 (OES, Maya2000, Ocean Optics, 光谱分辨率 2.4 nm) 测试等离子体的成分及含量比例; 采用等离子体成像装置 (Zyla 5.5, ANDOR) 并加装滤光片 (H_α 656 nm) 观测等离子体的分布情况, 并计算观测能量密度 ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{W_a}{V_0} \quad (10)$$

表 1 单晶金刚石样品生长实验的条件

Table 1 Conditions for the growth experiment of single crystal diamond samples

Sample	Substrate type	N_2 concentration/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	Growth rate/ ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
S1	molybdenum disk	0	9.5
S2	focusing structure	0	32.2
S3	molybdenum disk	300	20.1
S4	focusing structure	300	97.5

其中, W_a 为等离子体吸收的微波功率, V_0 为实际观测的等离子体体积(该体积的选取将在后文中讨论)。

通过测量实验前后的样品厚度计算得到单晶金刚石的生长速率, 测量厚度时采用螺旋测微计(三量 0~25 mm), 并选取样品 5 个不同位置的平均值。单晶金刚石的平均生长速率通过生长前后测得的厚度差与生长时间的比值计算得到。生长后的单晶金刚石样品通过光学显微镜(WMP-6880, 无陌光学)和拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution Raman spectrometer, HORIBA)进行测试, 其中拉曼光谱仪采用 532 nm 波长的激光激发信号, 测试斑点直径为 1 μm 。

2 结果和讨论

经过上述的设计过程, 最终得到优化的舱体内壁尺寸和等离子体聚集装置尺寸。该聚集装置为圆台形, 优化结果为下底面直径 40.38 mm、上底面直径 18.15 mm、高度 20.91 mm。为了进行对比, 本研究还计算了常规使用的圆柱形钼托盘(直径 45 mm, 高度 8 mm)的情况。为了同生长实验保持一致, 仿真计算同样采用了 3500 W 微波功率和 18 kPa 的舱体气压。图 1 展示了两种形式下的电场和电子密度分布模拟结果, 可以看出在相同的微波功率及舱体气压条件下, 等离子体聚集装置显著提高了核心电场强度和电子密度, 分别达到 4.8×10^5 V/m 和 3.4×10^{17} / m^3 , 接近普通钼片托盘的 3 倍。

等离子体能量密度计算涉及到等离子体有效边界选取的问题。在以往的研究报道中, 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作为其有效边界 ($b=I_b/I_{\text{max}}$), 例如选取最大强度的 0.15^[20]、0.66^[14]、 $1/e$ ^[15] 倍等数值。鉴于实际观测条

件加装了 H_α 滤镜, 本研究边界划定值采用 $b=1/e$ 。通过成像装置对 3500 W、18 kPa 条件下的等离子体进行实际观测, 可得到原子氢的实际空间分布情况, 并用对应像素点的光强代表该位置的原子氢含量, 再根据等离子体有效边界的划定规则, 就可以计算实际观测的等离子体有效体积和能量密度。图 2 为成像装置对两种条件下等离子体的观测结果(图 2(b, d)) 和光强值提取后的等值线绘图(图 2(a, c)), 可以看出实际观测的等离子体分布情况与模型计算相吻合。将等离子体近似为椭球后, 根据图中像素点的大小, 就可以较为精确地获得等离子体椭球的长轴和短轴的实际尺寸, 进而计算有效体积和能量密度。采用普通钼片激发的等离子体有效体积为 17.04 cm^3 , 能量密度为 205.4 W/cm^3 ; 而采用聚集装置条件的等离子体有效体积为 4.41 cm^3 , 能量密度达到 793.7 W/cm^3 , 是普通钼片条件下的 3.9 倍。由于二者的微波功率相同, 也可以认为采用聚集装置的等离子体有效体积是普通钼片的 0.26 倍。这表明在能量密度提升的同时, 也会牺牲有效的生长面积。

本研究还测定了从初始参数(900 W, 5 kPa)升至目标参数(3500 W, 18 kPa)过程中的等离子体发射光谱变化, 并选取 H_α (656 nm) 谱线作为参考, 得到了两种形式下的等离子体核心原子氢变化曲线(如图 3 所示)。原子氢在 MPCVD 单晶金刚石生长中发挥了至关重要的作用, 其不仅直接参与金刚石生长过程, 还参与了甲基基团的产生, 并能够抑制非金刚石相的生成, 所以原子氢的浓度是影响金刚石生长速率和品质的重要因素之一^[21]。对比图 3 中的两条曲线可以看出, 两种形式下等离子体核心原子氢浓度都随参数增大而不断提高, 但聚集装置条件下的等离

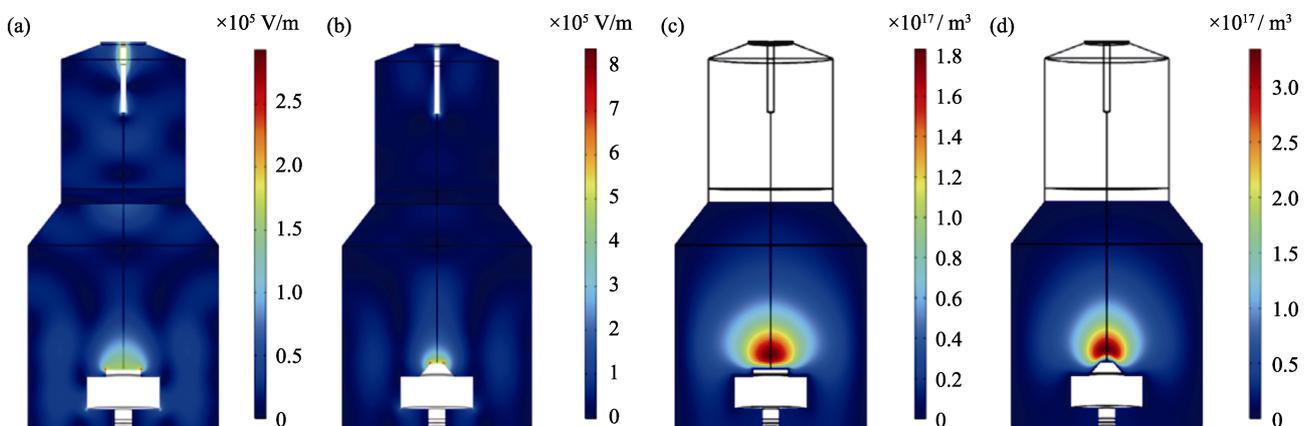


图 1 3500 W, 18 kPa 条件下舱体内电场强度和电子密度的分布情况仿真结果

Fig. 1 Simulation results of the distribution of electric field and electron density in the reaction chamber at 3500 W and 18 kPa

(a) Electric field distribution with molybdenum disk; (b) Electric field distribution with focusing structure;
(c) Electron density distribution with molybdenum disk; (d) Electron density distribution with focusing structure

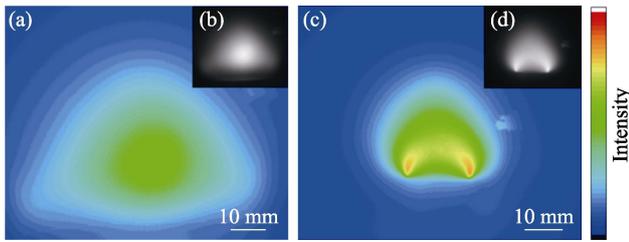


图 2 两种条件下等离子体的实际观测图(微波功率 3500 W, 舱体气压 18 kPa, 加装 H_{α} 滤镜)

Fig. 2 Observation maps of plasma under two conditions (MW power 3500 W, pressure 18 kPa, with H_{α} filter)

(a, b) Molybdenum disk condition; (c, d) Focusing structure condition; (a, c) are the light intensity contour plots of observation maps (b, d)

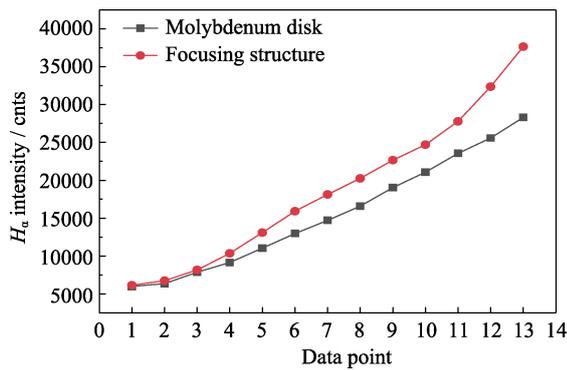


图 3 不同功率-气压条件下的等离子体核 H_{α} (656 nm)谱线强度

Fig. 3 H_{α} (656 nm) intensity of plasma under different power and pressure conditions

Data points in the horizontal axis represent different power-pressure parameters. Data point 1 is the initial parameter (900 W-5 kPa), and then the power and pressure of each data point increase by 200 W and 1 kPa successively until the final growth conditions (3500 W-18 kPa)

子体核心原子氢浓度要高于普通钼片条件。

根据上述结果, 本研究进行了两种形式的单晶金刚石生长实验, 图 4 为样品 S1 和 S2 生长时的情

况(S3 和 S4 生长情况类似), 可以看出聚集装置上方形成了高密度的等离子体, 且无次生区域产生。在 10 h 的生长实验中, S1 和 S2 样品的平均生长速率为 9.5 和 32.2 $\mu\text{m/h}$, 相较于普通钼片托盘, 采用等离子体聚集装置单晶金刚石生长速率提高约 3.3 倍, 同时微波功率和舱体气压不变。加入适量氮气同样可以提高 MPCVD 单晶金刚石的生长速率^[22]。相比于 S1 和 S2 样品, 氮气掺杂生长的 S3 和 S4 样品表现出更快的生长速率, 其中采用等离子体聚集装置并加入氮气的 S4 样品生长速率达到了 97.5 $\mu\text{m/h}$, 在 10 h 的生长实验中得到了接近 1 mm 厚的外延生长层。通过四个样品生长过程中的等离子体发射光谱(图 5)可以看出, S2 和 S4 样品的 H_{α} (656 nm)和 C_2 (516 nm)强度都要高于 S1 和 S3 样品, 这再次说明即使采用常规的生长参数, 等离子体聚集装置也可以提高能量密度并增加生长相关基团的含量, 从而导致单晶金刚石生长速率显著提升。同时在 S3 和 S4 样品中, 由于加入氮气, 光谱中也出现了 CN(388 nm)峰。

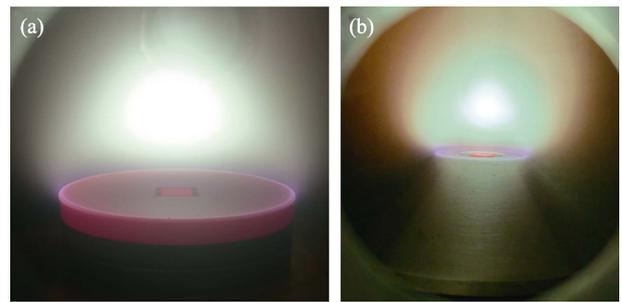


图 4 样品生长的实际情况

Fig. 4 Photos of growth of samples

(a) S1 (molybdenum disk); (b) S2 (focusing structure); The growth of S3 and S4 samples is similar

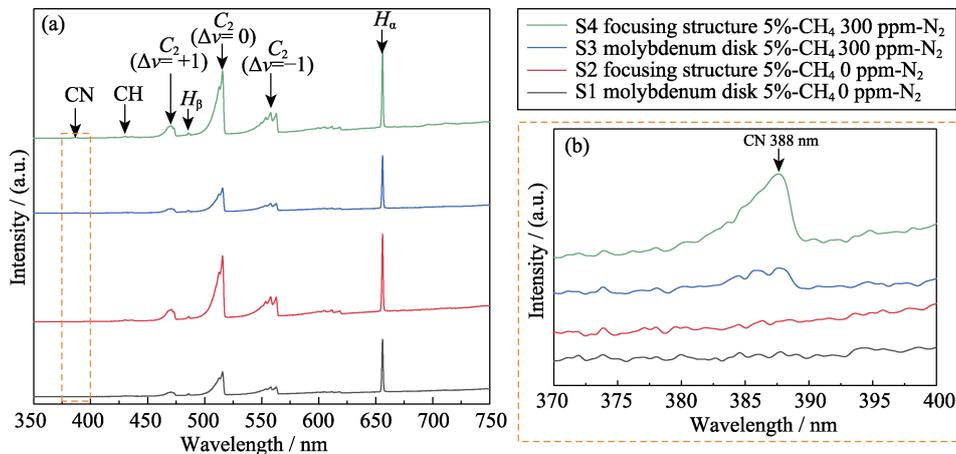


图 5 不同样品生长过程中的等离子体发射光谱

Fig. 5 OE spectra during growth of different samples

(a) OE spectra of sample S1, S2, S3 and S4 during the growth experiments; (b) Magnified OE spectra around the CN (388 nm) band; 1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$; Colorful figures are available on website

四个样品生长后表面除边缘区域外无多晶点生成,通过光学显微镜可以观察四个生长样品的表面形貌(如图 6 所示)。其中 S1 和 S2 样品表面出现单晶金刚石典型的“台阶流动”生长形貌^[23],而 S3 和 S4 样品表面则更加光滑,没有明显的生长台阶。根据以往的研究报道^[24-25],样品的生长温度和一定量的氮气掺杂都能对单晶金刚石的生长形貌产生影响,由于生长温度相同,且 S3 和 S4 样品表现出相似的形貌,因而造成生长形貌改变的主要原因为加入大量氮气,同时也可以看出在本工作的实验条件下能量密度对生长形貌的影响不大。通过 532 nm 波长的激光测试得到四个样品中心区域的拉曼光谱图(图 7),可以看出四个样品都具有尖锐的高强度金刚石一阶拉曼特征峰,同时 S3 和 S4 样品的拉曼光谱还具有明显的 NV⁰ 和 NV⁻ 荧光,这是由于掺杂氮气与晶格中的空位形成色心所致。氮气掺杂会导致单晶金刚石内应力发生变化,拉曼光谱金刚石特征峰的峰位偏移情况可以在一定程度上表征金刚石内应力的大小^[26]。S3 和 S4 样品的金刚石特征峰相较于

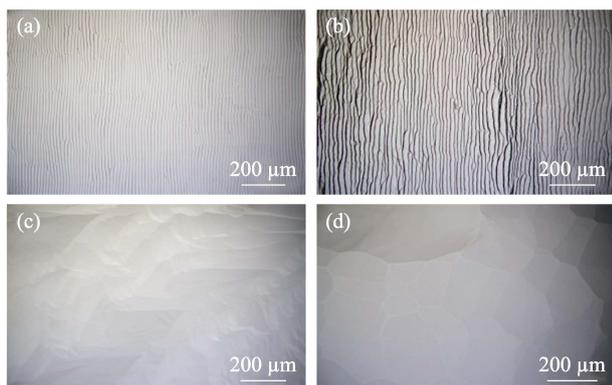


图 6 单晶金刚石样品的表面生长形貌的光学显微照片
Fig. 6 Optical microscopic images of surface morphologies of sample after growth
(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

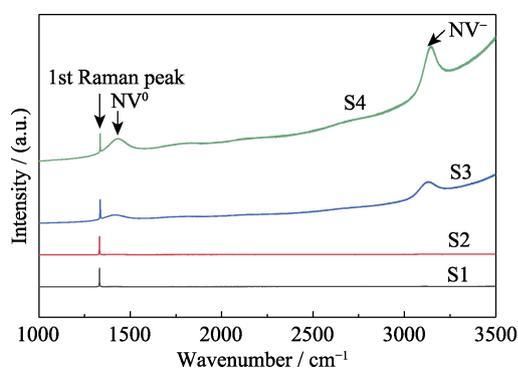


图 7 S1、S2、S3、S4 单晶金刚石生长样品的中心区域拉曼光谱
Fig. 7 Central region Raman spectra of sample S1, S2, S3, S4 after growth (excited by 532 nm wavelength laser)

理想的 1332.5 cm^{-1} 有较大偏移(分别为 1331.9 和 1331.6 cm^{-1}),而 S1 和 S2 样品的偏移则相对较小(分别为 1332.2 和 1332.3 cm^{-1})。

3 结论

本研究将圆台形等离子体聚集装置作为舱体内部边界的一部分设计、搭建和测试了 MCPVD 金刚石生长设备。根据模拟和实验测试结果,该聚集装置能够有效且稳定地聚焦等离子体,提高核心区域电场强度、电子密度和原子氢等基团的含量。并采用成像装置划定了实际观测的等离子体有效边界,最终得到在相同的微波功率和舱体气压下,使用等离子体聚集装置条件下的能量密度是普通钼片托盘的 3.9 倍。通过单晶金刚石的生长实验对比进一步表明该聚集装置能够明显提高晶体的生长速率,在该装置和氮气的共同作用下,单晶金刚石生长速率可达 $97.5 \mu\text{m/h}$ 。不同于之前通过提高生长气压来获得高能量密度的途径,本研究在常规的生长气压和微波功率下也可以生长高能量密度单晶金刚石。

参考文献:

- [1] ARNAULT J, SAADA S, RALCHENKO V. Chemical vapor deposition single-crystal diamond: a review. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2022, **16**: 2100354.
- [2] LIU K, ZHANG S, RALCHENKO V, *et al.* Tailoring of typical color centers in diamond for photonics. *Advanced Materials*, 2020, **33**: 2000891.
- [3] WILLIAMS R J, KITZLER O, BAI Z, *et al.* High power diamond Raman lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, **24**(5): 1602214.
- [4] LIU B J, DAI B, LIU K, *et al.* Alpha-voltaic battery on diamond Schottky barrier diode. *Diamond & Related Materials*, 2018, **87**: 35.
- [5] 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.
- [6] LIU K, ZHANG S, LIU B J, *et al.* Impact of positive space charge depletion layer on negatively charged and neutral centers in gold-diamond Schottky junction. *Carbon*, 2019, **153**: 381.
- [7] LIU K, LIU B J, ZHAO J W, *et al.* Application of back bias to interdigital-electrode structured diamond UV detector showing enhanced responsivity. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, **290**: 222.
- [8] 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. *Comptes Rendus Physique*, 2013, **14**(2/3): 169.
- [9] SILVA F, ACHARD J, BRINZA O, *et al.* High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth. *Diamond & Related Materials*, 2009, **18**(5): 683.
- [10] GOODWIN D G. Scaling laws for diamond chemical vapor deposition. I. Diamond surface chemistry. *Journal of Applied Physics*, 1993, **74**(11): 6888.

- [11] 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.
- [12] VITTON J P, GARENNE J J, TRUCHET S. High quality homoepitaxial growth of diamond films. *Diamond and Related Materials*, 1993, **2(5/6/7)**: 713.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] BOGDANOV S A, GORBACHEV A M, RADISHEV D B, *et al.* Contraction of microwave discharge in the reactor for chemical vapor deposition of diamond. *Technical Physics Letters*, 2019, **45(2)**: 89.
- [17] CHAYAHARA A, MOKUNO Y, *et al.* The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD. *Diamond & Related Materials*, 2004, **13**: 1954.
- [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. *Diamond & Related Materials*, 2006, **15(9)**: 1383.
- [19] YAMADA H, MOKUNO Y, CHAYAHARA A, *et al.* Predominant physical quantity dominating macroscopic surface shape of diamond synthesized by microwave plasma CVD. *Diamond & Related Materials*, 2007, **16(3)**: 576.
- [20] 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.
- [21] GICQUEL A, SILVA F, ROND C, *et al.* Ultrafast deposition of diamond by plasma-enhanced CVD. *Comprehensive Hard Materials*, 2014, **3**: 217.
- [22] 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.
- [23] ZHANG Z, SONG Y, GOU L. Evolution of surface morphology and optical transmittance of single crystal diamond film by epitaxial growth. *AIP Advances*, 2019, **9(9)**: 095048.
- [24] MOKUNO Y, CHAYAHARA A, YAMADA H, *et al.* Improving purity and size of single-crystal diamond plates produced by high-rate CVD growth and lift-off process using ion implantation. *Diamond & Related Materials*, 2009, **18(10)**: 1258.
- [25] 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.
- [26] 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. *Diamond and Related Materials*, 2016, **65**: 144.