

面向化学气相沉积生长单晶金刚石的高导热嵌入型 基片托盘设计及其高质量生长工艺研究

谷继腾 杨 扬 蒋春磊 石 磊 牛卉卉 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 功能薄膜材料研究中心 深圳 518055)

摘 要 针对高功率密度微波等离子体化学气相沉积法生长单晶金刚石过程中, 金刚石籽晶表面温度容易发生漂移的问题, 提出了一种新的基片托盘结构设计方法。基片托盘中采用通孔结构, 以避免籽晶底部与钼托盘的直接接触, 在基片托盘与水冷台之间、籽晶和水冷台之间添加高导热材料氮化铝片, 以保证外延沉积金刚石所需的均匀温度场环境。实验结果显示, 利用新型基片托盘可以连续工作 48 h, 并获得生长厚度达 1.66 mm 的单晶金刚石, 经过多次反复生长可实现厚度 3 mm 的高质量单晶金刚石制备。新型基片托盘能有效地抑制生长过程中石墨等大颗粒煤烟沉积引起的温度漂移现象, 满足不同条件下金刚石单晶的同质外延生长, 抑制籽晶边沿处多晶金刚石的生成, 从而保证金刚石单晶在高功率密度下长时间稳定生长, 获得高质量、大尺寸的化学气相沉积单晶金刚石。

关键词 单晶金刚石; 同质外延生长; 微波等离子体化学气相沉积; 基片托盘设计; 高功率密度
中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Study on the Synthesis of High Quality Single Crystal Diamond by Chemical Vapor Deposition Using the Embedded Type of Substrate Holder with Highly Thermal Conductivity

GU Jiteng YANG Yang JIANG Chunlei SHI Lei NIU Huihui TANG Yongbing

(Functional Thin Films Research Centre, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences,
Shenzhen 518055, China)

Abstract In this paper, a new structure was designed and tested for the substrate holder of crystal diamond seeds to solve the problems of inhomogeneously distributed temperature. A through-hole was drilled on the substrate holder, and the AlN sheets were added to the contacted areas where the diamond epitaxial growth process was carrying out. With such a substrate holder structure, direct contact between diamond seeds and substrate can be avoided, so as to ensure the essentially homogeneous temperature distributions simultaneously.

收稿日期: 2017-04-12 修回日期: 2017-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402344); 广东省创新团队项目(2013C090); 深圳市技术创新计划技术攻关项目(JSGG20160301173854530); 深圳市海外高层次人才创新创业计划(KQJSCX20160301145319); 深圳市基础研究项目(JCYJ20160122143847150)
作者简介: 谷继腾, 硕士, 研究助理, 研究方向为金刚石相关材料; 扬扬(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为薄膜及超硬涂层材料, E-mail: yang.yang1@siat.ac.cn; 蒋春磊, 博士, 研究方向为超硬涂层材料; 石磊, 硕士, 研究助理, 研究方向为 PVD 薄膜材料; 牛卉卉, 硕士研究生, 研究方向为单晶金刚石生长; 唐永炳(通讯作者), 博士生导师, 研究员, 研究方向为功能薄膜及纳米材料, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

Effect of the proposed substrate holder was verified by several experiments. The experiments related to single diamonds were carried out on the traditional and the proposed substrate holders respectively. The experimental results show that the single diamond with the thickness of 1.66 mm is obtained by continually growing of 48 h, and achieved the high quality single diamond of 3 mm by repeating the growth on the proposed substrate holder. The proposed substrate holder can restrain the occurrence of temperature drifting of large grains during the deposited process and provide a suitable environment for diamond homoepitaxial growth. The polycrystalline diamonds around diamond seeds can be suppressed and high purity chemical vapor deposition single diamonds with thickness of larger than 3 mm can be successfully fabricated by the proposed substrate holder and high power density microwave plasma chemical vapor deposition method.

Keywords single crystal diamond; homoepitaxial growth; microwave plasma chemical vapor deposition; substrate holder design; high power density

1 引言

金刚石独特的结构使其无论是在日常生活还是在科学研究中始终吸引着人们的眼球,除了其众所周知的超高硬度和优异的光学特性外,金刚石还具有极小的热膨胀系数、低的介电常数、大的带隙宽度、高的击穿电压、高的载流子迁移率和超高的热导率等特性。因此基于硼掺杂的高质量单晶金刚石是高功率、高频器件,特别是对于需要在高温环境中工作的器件的理想材料^[1-4]。另外,基于金刚石中特殊的氮-空位((Nitrogen-Vacancy, NV)色心特殊的能级结构产生的荧光发光和电子自旋相干特性,金刚石在量子信息、量子测量、高分辨率磁检测、温度探测和磁共振成像领域展现出一些新的应用^[5-11]。例如,我国科学家将含有 NV 色心的单晶金刚石材料应用到生物学单分子层面,在室温下测量到了第一张自旋标记生物蛋白分子的单分子磁共振谱^[12]。然而,天然金刚石价格昂贵,一致性差,且受制于尺寸和形状,难以应用于科学研究。高温高压法合成的金刚石尺寸较小、纯度不高、不易掺杂、含有较多的氮杂质,也无法实现上述领域的应用。因此,利用微波等离子体化学气相沉积

(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)法制备大尺寸、高质量、高纯度单晶金刚石成为实现金刚石高温半导体器件、量子计算机、新型磁共振成像等领域的重要选择。

近年来,随着 MPCVD 设备和技术的进展,大尺寸、高质量化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)金刚石单晶外延生长取得重大突破。目前, MPCVD 金刚石单晶的最高生长速率已达 150 $\mu\text{m}/\text{h}$,通过反复生长和切割抛光,最终可以获得达 10 克拉的大尺寸单晶金刚石^[13]。为了获得更加纯净的单晶金刚石,生长过程中须避免氮气的引入,其生长速率通常在 10~50 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。研究表明,高于 5 kW 的高微波功率、大于 100 Torr 的高生长气压是实现高质量外延单晶金刚石厚膜的必要条件,通常等离子中心的温度大于 3 500 K。Achard 等^[14]和 Han 等^[15]认为获得高质量金刚石单晶的关键是在生长过程中保持足够高的氢原子浓度和饱和度,并证明了实现这一目标的最有效途径是提高功率密度。Muchnikov 等^[16]的研究表明,通常单晶金刚石的生长速率和甲烷(CH_4)浓度的平方根成正比。在高功率密度等离子体中,离子化率的提高和充足的原子氢可以避免缺陷和 sp^2 相的产生。

在较高的功率密度时,可以通过高甲烷浓度的生长气氛提高单晶金刚石的生长速率。通常大尺寸单晶金刚石厚膜生长的甲烷浓度大于 10%。然而,高功率密度、高甲烷浓度条件下沉积面临着一系列的问题。例如,容易产生大量的煤烟并沉积在反应器内的石英窗处。这不仅会引起温度急剧升高从而损坏石英窗口,而且随着等离子体对石英窗的刻蚀加剧,还会在金刚石生长过程中引入大量的杂质。通过使用脉冲式 MPCVD 设备或在反应气氛中加入低热导率的氩气可以在一定程度上抑制煤烟的生成^[17,18],或者通过改进腔体结构增大功率密度也可以达到抑制煤烟生成的效果^[19]。另外,功率密度的提高会导致金刚石沉积用的钼基片托表面产生“热点”和温度不均,严重影响单晶金刚石外延生长的稳定和连续生长的工艺稳定性。由此可见,基片托盘的选择和设计是沉积生长金刚石单晶的重要环节。

目前采用的基片托盘大致可以分为两类:开放式和嵌入式。其中,开放式中的籽晶直接暴露在等离子体球之中,由于微波放电的“边缘效应”^[20-22],容易造成单晶衬底边沿的温度远高于内部区域的温度,引起金刚石边沿处多晶金刚石的生长,以及较大的内应力引起的开裂,从而严重影响 CVD 金刚石的外延质量和完整性,因此较少采用开放式基片托盘^[14]。使用嵌入式基片托盘时金刚石籽晶表面相比托盘表面略低,单晶外延生长速率会随着金刚石籽晶表面嵌入深度的增加而降低。但外延生长的表面质量,特别是籽晶边沿和侧壁容易出现的孪晶等晶体缺陷会得到有效控制。基片托盘的形状设计、尺寸和籽晶嵌入深度^[15]都会影响反应腔体中等离子体的分布,从而进一步影响金刚石的生长环境^[23-27]。但是,嵌入式基片托盘普遍存在的问题是,在较厚尺寸的单晶金刚石沉积过程中,石墨等大颗粒煤烟沉积在托盘组件的各个接触面上,特别是金刚石籽晶底部,影响金刚石与钼基片托盘之间的导热和

金刚石的高度,使金刚石籽晶的表面温度发生漂移。舒国阳等^[28]发明了一种新型基片托盘组件,通过在籽晶和托盘间直接焊接金箔的方法避免了石墨在籽晶底部的沉积和保持稳定的导热,同时在托盘衬底与基台之间添加隔热丝避免籽晶底部产生的石墨对籽晶温度的影响,以保证籽晶外延生长所需的均匀温度场环境。但是,当温度接近 1 000 °C 时,金箔会融化,限制了金刚石生长的温度范围。此外,在金刚石生长过程中,金箔可能会溅射到其表面,影响金刚石纯度。

为了克服上述金刚石籽晶表面温度漂移的问题,本文自主研发设计新型基片托盘:在基片托盘中添加方形通孔,以避免籽晶与托盘底部直接接触;并在沉积过程中,在基片托盘与水冷台之间、籽晶和水冷台之间添加高导热材料氮化铝片,以保证外延沉积金刚石所需的均匀温度场环境。同时对比了与传统基片托盘合成的金刚石单晶质量的差异,结合沉积过程分析了其原因,验证新型基片托盘可以保证金刚石沉积生长所需的温度环境,有效地减少非金刚石相等大颗粒的沉积。在此基础上,本实验采用新型基片托盘进行金刚石单晶连续生长。与多次生长实验对比发现,采用新型基片可以完成多次有效金刚石单晶外延生长,实现了高质量、大尺寸单晶金刚石的制备,为金刚石单晶生长工艺的优化提供了有效的改进措施。

2 实验设备和方法

本实验中选用籽晶作为晶种在 MPCVD 设备系统中外延生长金刚石单晶。采用光学显微镜(Nikon 80i, Japan)观察金刚石的表面形貌和缺陷,采用激光拉曼(Raman)光谱来鉴定金刚石的质量。实验测试 Raman 设备型号为 LabRAM HR 拉曼散射系统,激光波长 532 nm,氩气激发光源,扫描范围为 500~2 000 cm^{-1} ,光斑直径为

1 μm 。选用的金刚石籽晶购买于中国河南黄河旋风股份有限公司和郑州华晶金刚石股份有限公司,主要是采用高温高压法制备的金刚石单晶,尺寸大约 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。籽晶在生长之前需进行一定的预处理,以保证籽晶具有形状较规则、表面较平整的特征。预处理主要包括抛光、清洗和等离子体刻蚀步骤。其中,抛光过程主要是将籽晶放置在磨盘上进行研磨,以获得一个较为平整的生长表面。清洗的目的主要是除去金属杂质和有机油污等污染物,主要包括酸洗(硝酸:硫酸=1:3)和丙酮清洗。清洗环境均在超声环境下进行,酸洗超声时间为 30 min,丙酮清洗时间为 10 min,二者超声功率均为 100 W。等离子体刻蚀的目的是有效地降低金刚石单晶表面的缺陷密度,保证外延生长的金刚石质量,主要是氢气(H_2)、氩气等气体的等离子体刻蚀籽晶表面。本实验在单晶生长之前对籽晶进行刻蚀,刻蚀操作主要是在 MPCVD 设备中进行,采用的气体为 H_2 (纯度为 99.999%),设备输出功率为 2 200 W,腔体压强为 12 000 Pa,刻蚀时间为 2 h,具体刻蚀条件如表 1 所示。

图 1 为新型基片托盘的实物图和结构示意图。从图 1 可知,基片托盘呈圆形,材料为金属钼片,新型基片托盘的中间有一方形通孔,通孔

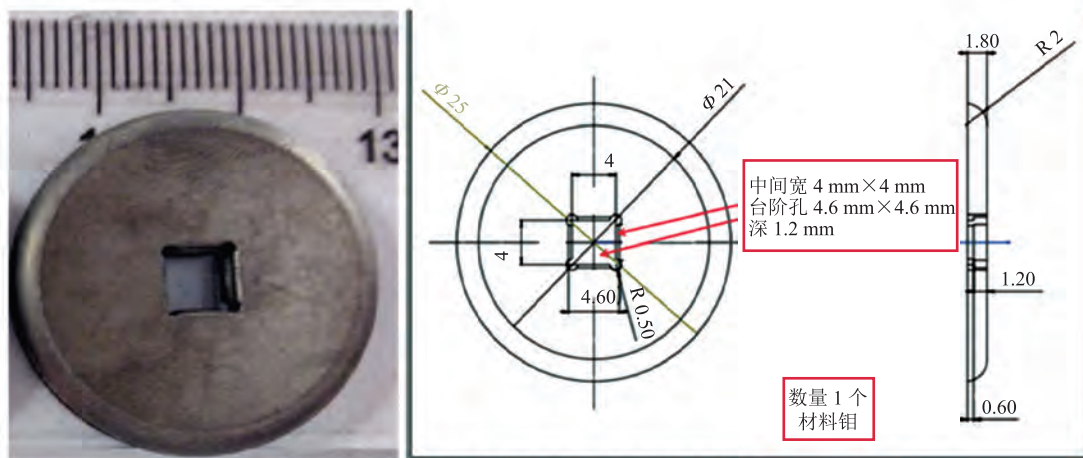


图 1 新型基片托盘实物图和结构示意图

Fig. 1 Structure chart of the invented substrate holder

的尺寸为 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$ 。图 2 为传统基片托盘(a)与新型基片托盘(b)的工作简易图。由新型基片托盘的工作简易图可知:工作时,将籽晶置于托盘通孔中,籽晶不与托盘直接接触。基片托盘与水冷台之间、籽晶和水冷台之间添加有导热性质显著、性能稳定的氮化铝片。

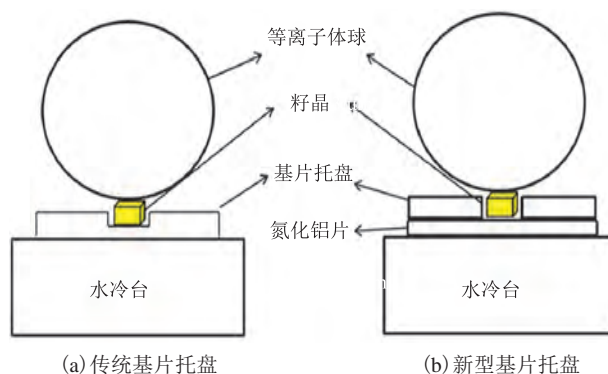


图 2 两种不同类型基片托盘工作简易图

Fig. 2 The summary pictures of the substrate holders

为进一步验证新型基片托盘可以有效地减少非金刚石相等大颗粒的沉积,保证金刚石沉积生长所需的均匀温度环境,实验选用新型基片托盘进行外延生长金刚石单晶的实验。在整个实验过程中,以 CH_4 作为碳源,并在充满 H_2 的环境中完成。最终,将连续生长和多次生长(具体实验参数见表 2)所得的金刚石单晶与传统基片托盘生长得到的金刚石单晶进行比对。

表 1 金刚石籽晶刻蚀条件

Table 1 Etching parameters of diamond crystals

氢气流量 (sccm)	压强 (Pa)	输出功率 (W)	温度 (°C)	刻蚀时间 (h)
300	12 000	2 000	750	2

表 2 新型基片托盘连续和多次沉积生长大尺寸厚金刚石单晶的参数条件

Table 2 Continuous or repeated deposition growth parameters of large and high quality single diamond on innovative substrate holder

沉积方式	甲烷浓度 (%)	氢气浓度 (%)	功率密度 (W/m ²)	腔体压强 (Pa)	衬底温度 (°C)	生长时间 (h)	生长厚度 (mm)	生长速率 (μm/h)
连续沉积	8	92	125~115	12 000	950	48	1.66	31
多次沉积	8	92	125~106	12 000	950	94	2.92	31

3 实验结果

3.1 新型基片托盘的特点分析

新型基片托盘的中间方形通孔结构的设置目的有两方面：一方面，通孔用于放置籽晶，避免籽晶与托盘底部的直接接触；另一方面，通孔的尺寸稍大于籽晶，避免了籽晶与基片托盘四周的直接接触，防止了沉积生长金刚石单晶过程中，托盘表面沉积的多晶金刚石蔓延至籽晶表面，影响单晶质量。氮化铝片作为高导热材料置于基片托盘与水冷台之间、籽晶和水冷台之间的结构设计，一方面避免了籽晶因与水冷台直接接触，导热过快而不能正常生长的现象；另一方面，隔热层的添加，在满足籽晶正常生长所需的温度外，大大地减少了界面处石墨等大颗粒煤烟物质的生成，确保了金刚石单晶生长环境的稳定。

3.2 新型基片托盘连续沉积生长金刚石单晶

使用新型基片托盘连续沉积 48 h，整个实验外延生长金刚石单晶的过程中，MPCVD 设备输出功率波动较小， $\Delta W = 10 \text{ W/cm}^3$ ，样品一直在高功率密度下生长，说明新型基片托盘能够有效地抑制石墨等大颗粒在各组件之间的沉积，单晶生长环境温度稳定。对 CVD 层单晶厚度进行测量，约为 1.66 mm，对应的沉积速度为 31 μm/h。为进一步评价新型基片托盘生长得到的金刚石单

晶质量，采用光学显微镜对金刚石单晶进行观察，实验结果如图 3 所示。从图 3(a)可看出，金刚石表面呈明显的台阶生长模式，同时向中心蔓延，表面整体平整，较为光滑。从图 3(b)可看出，金刚石表面无明显缺陷，无非外延物质出现，样品边缘部分出现缺陷，甚至有明显的缺角。这主要是因为部分碳氢活性基团在基片托盘上形核并沉积长大，生成多晶体金刚石颗粒。钼基片托盘表面形成了一层大晶粒多晶金刚石层，随着沉积过程的进行，多晶金刚石层的范围不断扩大，并向通孔内蔓延，靠近 CVD 层金刚石单晶表面，影响等离子体球的形状和微波功率密度的分布。当多晶金刚石颗粒蔓延至籽晶周围后，改变了样品周围等离子体分布，对同质外延产生负面影响，致使样品出现缺角、边缘多晶化的现象。从图 3(c)可看出，金刚石单晶经过清洗、刻蚀处理后表面变得平整、无杂质，呈清澈透明状态。从图 3(d)可看出，进一步经过激光切割抛光后的 CVD 层金刚石单晶变得无色透明。从金刚石单晶的表面形貌扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图 (图 3(e)、(f)) 可看出，金刚石单晶以明显的台阶模式外延生长。采用新型基片托盘在抑制温度漂移现象的同时，也可以实现高功率密度下金刚石单晶的稳定生长。

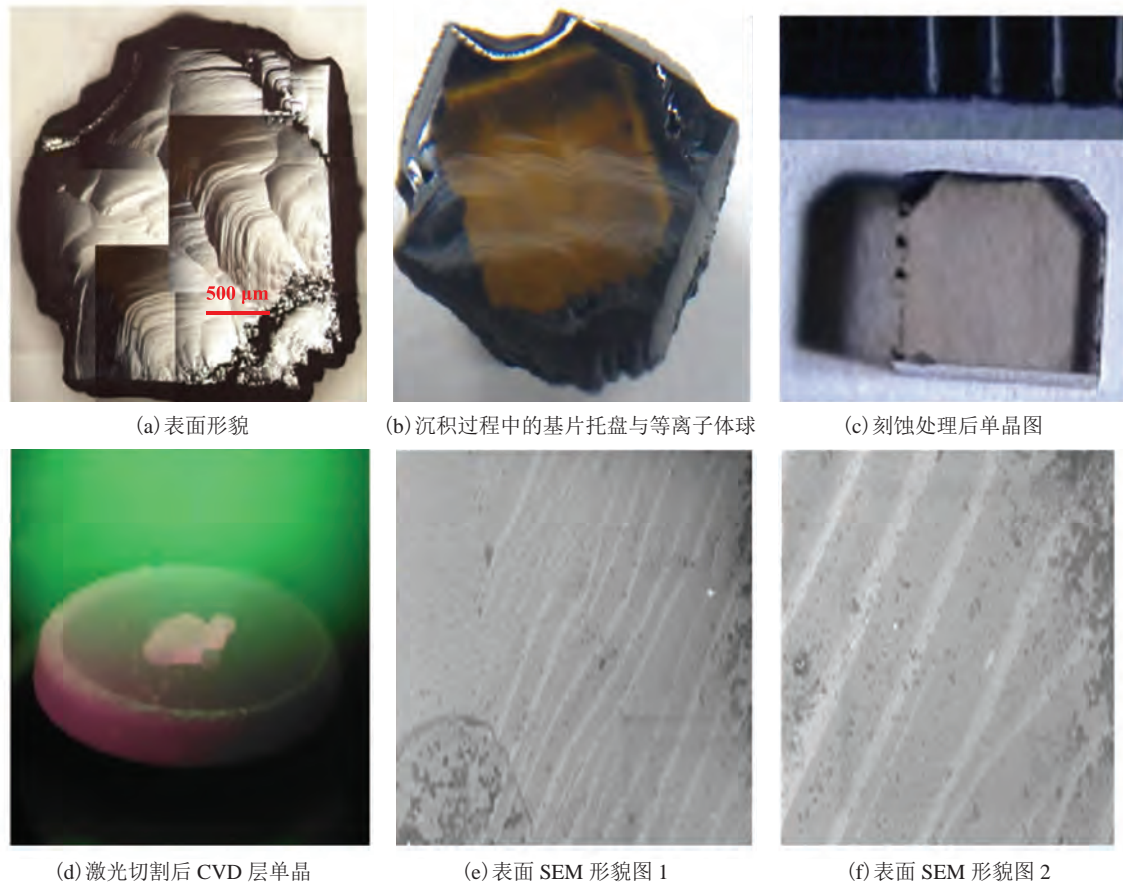


图 3 新型基片托盘连续性生长金刚石单晶图

Fig. 3 Pictures of single diamond continuously grown on innovated substrate holder

3.3 新型基片托盘多次沉积生长大厚度尺寸金刚石单晶

为避免基片托盘上沉积的多晶颗粒影响籽晶的生长, 需要及时中断金刚石生长, 将钼基片托取出进行清洗, 除去表面多晶体大颗粒。因此, 在新型基片托盘上采用多次生长的方式以获得高质量的金​​刚石单晶, 整个生长过程分 4 次重复生长, 生长时间为 94 h, 功率密度保持在 $125 \sim 106 \text{ W/cm}^3$ 。实验结束后, CVD 层金刚石单晶的厚度为 2.92 mm, 对应的生长速率为 $31 \mu\text{m/h}$ 。采用光学显微镜来观察 CVD 层金刚石表面形貌, 结果如图 4 所示。结果显示, CVD 层金刚石表面基本无重大缺陷, 表面较为平整, 呈现明显的生长台阶, 台阶密度较大, 单晶表面较为粗糙。台阶均由单晶边缘向中心生长, 主要是由于

随着沉积时间的延长, 金刚石层厚度增加, 当金刚石厚度高于籽晶托盘的高度时, 生长面直接暴露于等离子体球中。微波放电过程中“边缘效应”的存在, 使得单晶四周部分的温度偏高, 中间区域温度偏低, 另外籽晶的边缘部分缺陷密度较大。因此, 在高温情况下生长的金刚石容易产生多晶和孪晶等晶体缺陷。多晶和孪晶比中间部分生长速率快, 引起台阶逐渐向中心蔓延, 呈现山谷状。

将生长出来的 CVD 层金刚石和籽晶通过激光切割的方式进行分离, 并经过抛光和等离子体刻蚀等一系列的处理过程, 除去边缘部分多晶金刚石和石墨等物质, 实验结果如图 5 所示。结果显示, CVD 层金刚石单晶不含杂质和其他夹杂物, 整体透明, 颜色呈浅茶色, 质量较高。浅茶

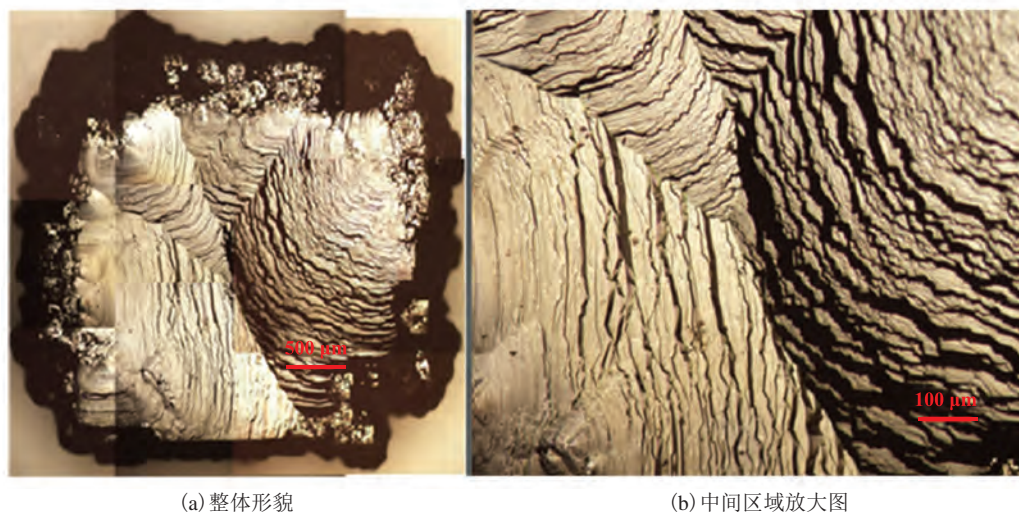


图 4 新型基片托盘多次生长金刚石的形貌图

Fig. 4 Morphologies of diamond repeatedly deposited on the innovative substrate holder

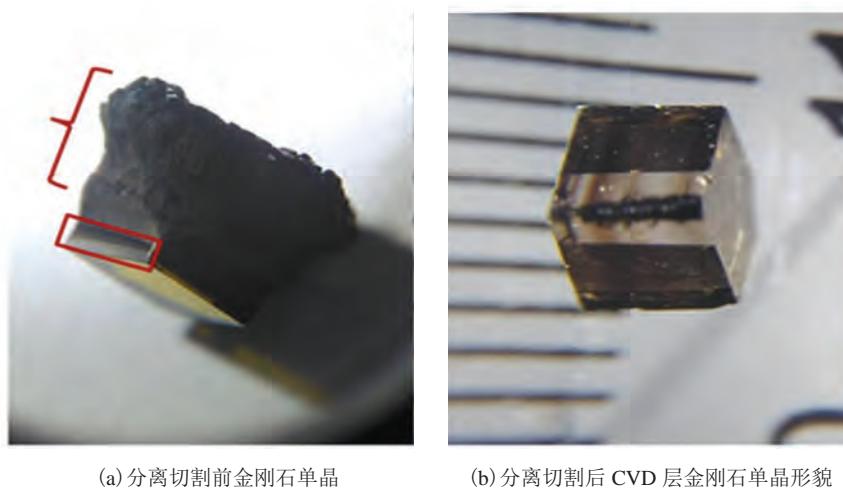


图 5 新型基片托盘生长的 CVD 层金刚石单晶与籽晶图

Fig. 5 Digital images of CVD single diamond deposited on the innovative substrate holder

色的出现主要是由于合成 CVD 金刚石所需的氢气纯度不够及仪器密闭性不太理想而引入少量氮气的原因。

3.4 新型基片托盘与传统基片托盘生长金刚石单晶的对比

采用传统基片外延生长金刚石单晶过程中，金刚石的温度容易发生漂移。为了维持金刚石生长所需的基本温度，需要不断地降低微波电源输出功率，由最初的 3 400 W 下降至 1 900 W，等

离子体球的有效半径也随之增大，导致整体功率密度显著降低(生长过程中等离子体球的情况见图 6(a)和 6(b))。经过 10 次反复沉积，累计沉积 120 h 后，最终得到的金刚石单晶如图 6(c)所示。结果显示，外延生长的 CVD 层厚度约为 3 mm，单晶边缘部分出现大量多晶层及孪晶缺陷等特征，甚至单晶表面有多晶黑点生成。采用传统基片外延生长的过程中，不能保证金刚石生长环境的稳定性，故无法得到较高厚度的高质量

单晶金刚石生长。实际上, CH_4 和 H_2 在微波作用下被激发, 气体分子之间相互作用, 反应腔体中分布有大量的碳氢活性基团, 大分子活性基团如 C_2 、 C_2H 等跃迁至衬底表面时, 容易沉积形成大颗粒煤烟沉积^[28,29]; 同时传统基片托盘一般为金属钼材料, 钼具有催化作用, 促进了石墨的生成及扩散至籽晶和基片托盘底部, 阻碍了籽晶、基片托盘和水冷台之间的导热过程, 致使温度在局部尤其是界面处的升高, 而功率密度降低, 这对于金刚石单晶的生长是有害的。

将新型基片和传统基片托盘生长的 3 mm 厚度尺寸单晶金刚石用激光切割并抛光后进行对比, 结果如图 7 所示。结果显示, 传统基片托盘

生长的单晶无色透明, 但晶体表面有大面积黑点生成, 边缘部分多晶生长严重、质量较差。而新型基片托盘生长的金刚石内部无明显的杂质和缺陷, 透明度高, 纯度明显高于传统基片托盘生长的金刚石。但是该金刚石连续生长时间较长, 生长过程中因腔体泄漏引入了微量的氮杂质, 从而导致其颜色呈浅茶色。相对而言, 传统基片托盘生长的样品因生长次数较多, 并反复进行清洗和刻蚀, 一定程度上避免了氮杂质的影响。另外, 由于使用传统基片托盘的样品经过了多次反复生长, 每次重新生长前都需要进行细致的清洗和等离子体刻蚀处理, 消除了金刚石表面微小的缺陷和杂质, 因此最终获得的单晶金刚石颜色更好。

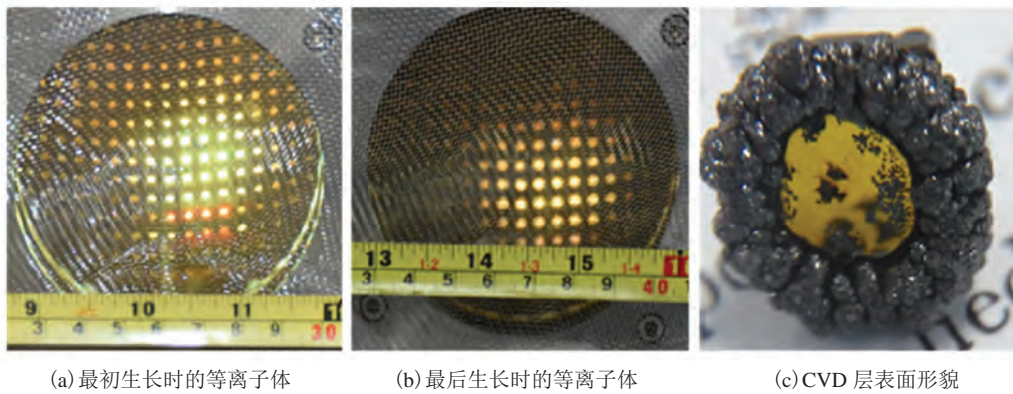


图 6 使用传统基片托盘在 950°C 、甲烷浓度 8% 的条件下沉积较厚尺寸单晶

Fig. 6 Pictures of plasmas grown on the traditional substrate holder

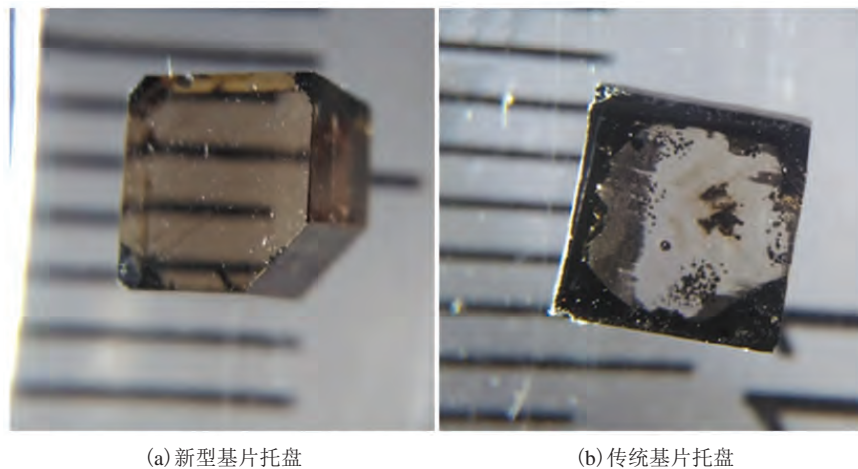


图 7 两种类型基片托盘生长的金刚石单晶图

Fig. 7 Pictures of CVD single diamond deposited on two substrate holders

对比实验结果表明,新型基片托盘能够有效地抑制单晶边缘多晶生长的现象,优化金刚石单晶生长环境,外延质量明显提高。

采用拉曼光谱仪对外延生长的金刚石单晶进行表征,实验结果如图8所示。从图8可看出,两拉曼光谱图在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处均出现典型的金刚石特征峰,峰型尖锐,无其他非金刚石相特征峰,金刚石单晶纯度较高,质量较好。而采用新型基片托盘生长的金刚石特征峰半高宽(Full Width at Half Maximum)数值较小,表明其具有较高的结晶质量;传统基片托盘上生长得到的单晶金刚石的拉曼特征峰半高宽略大,且明显地呈不对称形状,说明其单晶含有少量的晶体缺陷或杂质。

本文通过改进传统的基片托盘结构,优化籽晶外延生长的工艺条件,成功地合成大单晶金刚

石。生长工艺的关键在于单晶生长所需均匀的温度环境,氮化铝片在各个接触面的添加,确保了稳定的传热。目前,国内外普遍采用钼片作为传热材料,甚至通过改进基片托盘结构来优化温度场分布^[30,31]。虽然钼材料比氮化铝片的导热系数更高,但由于碳原子更易于在钼片表面再结晶成核,在各接触面上非金刚石碳相(如石墨)易在钼片表面长大,严重影响了系统的传热,致使温度在局部富集。而碳原子不易在光滑的氮化铝表面沉积成核生长,避免了石墨等非金刚石相在其表面的富集,保证温度场分布均匀。

4 与国内外相似研究的对比分析

对比国内外相同制备工艺(见表3),本文采用MPCVD方法,通过设计新型基片托盘,实现

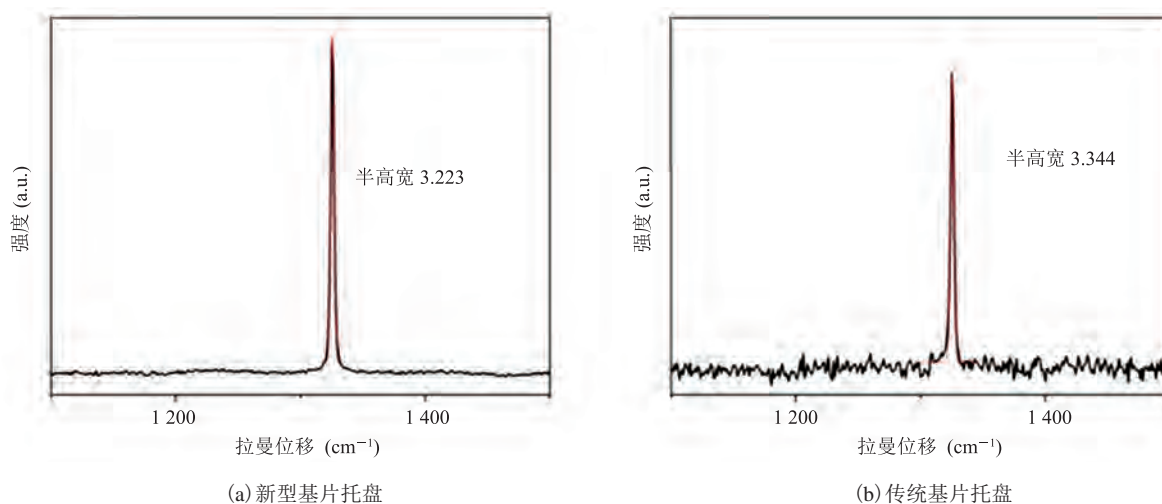


图8 两种类型基片托盘上生长的金刚石单晶拉曼光谱图

Fig. 8 Raman spectrum of single diamonds deposited on different substrate holders

表3 国内外相似研究对比

Table 3 Comparison of similar researches between domestic and overseas

基片托盘类型	输出功率 (W)	CH ₄ 浓度 (%)	生长速度 ($\mu\text{m/h}$)	生长次数(次)	生长厚度 (mm)
传统基片托盘	1 900~3 400	8	25	10	3
新型基片托盘	2 000	8	31	4	2.92
国外 Tallaire 等 ^[32]	3 000	4	5	4	0.1
国外 Mokuno 等 ^[33]	1 000~3 700	10	36	24	8.7

了连续性、高质量的大单晶金刚石的制备, 较传统基片托盘生长的单晶金刚石、国外 Tallaire 等^[32]制备的金刚石和 Mokuno 等^[33]制备的金刚石具有较为明显的优势。在新型基片托盘外延生长的过程中, 设备的输出功率稳定在 2 000 W 左右, 而采用传统基片托盘输出功率波动较大, 由最初的 3 400 W 下降至 1 900 W, Mokuno 等^[33]的输出功率波动最大, 波动范围为 1 000~3 700 W; 新型基片托盘金刚石单晶外延生长速度为 25 $\mu\text{m}/\text{h}$, 仅次于 Mokuno 等^[33]的 36 $\mu\text{m}/\text{h}$, 而 Tallaire 等^[32]的生长速度仅为 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。但新型基片托盘生长至 2.92 mm 厚度时, 连续生长次数最少, 仅为 4 次。采用新型基片托盘外延生长金刚石单晶的生长速度较大, 连续生长次数最小, 主要是因为基片托盘通孔结构的设计和氮化铝片的添加, 保证了金刚石生长所需的均匀环境。

5 结 论

本文主要针对传统基片托盘存在的导热问题设计了新型基片托盘, 介绍了新型基片托盘的设计特点及工作原理, 并与传统基片托盘合成的金刚石单晶进行比较。同时使用新型基片托盘进行大厚度尺寸单晶金刚石生长实验, 分析了形成机理。具体结论如下:

(1) 新型基片托盘的结构特点是有通孔, 添加的氮化铝垫片能够保证金刚石生长环境的稳定, 能实现金刚石在高功率密度下稳定生长;

(2) 使用两种不同类型基片托盘在相同生长条件下获得的 CVD 层金刚石单晶: 传统基片托盘生长的单晶金刚石内部和边缘有明显的多晶金刚石杂质和缺陷; 而新型基片托盘能够有效抑制 CVD 层金刚石的边缘部位多晶和孪晶等晶体缺陷的产生, 为合成高质量和更大尺寸的单晶金刚石提供了可能性;

(3) 使用新型基片托盘, 在甲烷浓度为 8%

和衬底温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 时, 分别进行籽晶连续和多次重复生长, 样品均具有纯净度高、无杂质、无夹杂物等特点, 多次生长的样品呈现淡茶色, 最终获得了厚度尺寸达 3 mm 的大尺寸单晶金刚石。

参 考 文 献

- [1] 吕反修, 黑立富, 刘杰, 等. CVD 金刚石大单晶外延生长及高技术应用前景 [J]. 热处理, 2013, 28(5): 1-11.
- [2] Balmer RS, Brandon JR, Clewes SL, et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2009, 21(36): 1-23.
- [3] 林晓棋, 满卫东, 张玮, 等. MPCVD 法合成大单晶金刚石的研究进展 [J]. 硬质合金, 2013, 30(5): 288-296.
- [4] Liang Q, Yan C, Lai J, et al. Large area single-crystal diamond synthesis by 915 MHz microwave plasma-assisted chemical vapor deposition [J]. Crystal Growth and Design, 2014, 14(7): 3234-3238.
- [5] Hausmann BJM, Khan M, Zhang Y, et al. Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications [J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(5-6): 621-629.
- [6] Babinec TM, Hausmann BJ, Khan M, et al. A diamond nanowire single-photon source [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(3): 195-199.
- [7] Steinert S, Dolde F, Neumann P, et al. High sensitivity magnetic imaging using an array of spins in diamond [J]. Review of Scientific Instruments, 2010, 81(4): 043705.
- [8] Hall LT, Beart GCG, Thomas EA, et al. High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond [J]. Scientific Reports, 2012, 2(10): 401.
- [9] Kucsko G, Maurer PC, Yao NY, et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell [J]. Nature, 2013, 500(7460): 54-58.
- [10] Steinert S, Ziem F, Hall LT, et al. Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution [J]. Nature Communications, 2013, 4(3): 1607.
- [11] Shi FZ, Zhang Q, Wang PF, et al. Protein imaging single-protein spin resonance spectroscopy under ambient conditions [J]. Science, 2015, 347(6226): 1135-1138.

- [12] Meng YF, Yan CS, Lai J, et al. Enhanced optical properties of chemical vapor deposited single crystal diamond by low-pressure/high-temperature annealing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(46): 17620-17625.
- [13] 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.
- [14] Achard J, Silva F, Tallaire A, et al. High quality MPCVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(20): 6175.
- [15] Han YS, Kim YK, Lee JY. Effects of argon and oxygen addition to the $\text{CH}_4\text{-H}_2$ feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 310(1): 39-46.
- [16] Muchnikov AB, Vikharev AL, Gorbachev AM, et al. Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPCVD reactor operation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(8): 1225-1228.
- [17] Bolshakov AP, Ralchenko VG, Yurov VY, et al. High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH_4/H_2 and $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ gas mixtures in presence of intensive soot formation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 62: 49-57.
- [18] Nad S, Asmussen J. Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPCVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 66: 36-46.
- [19] Ma Z, Wu C, Wang J, et al. Development of a plate-to-plate MPCVD reactor configuration for diamond synthesis [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 66: 135-140.
- [20] 满卫东, 翁俊, 吴宇琼, 等. MPCVD 法在基片边缘生长大颗粒金刚石的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2011, 8 (1): 53-59.
- [21] Gonon P, Gheeraert E, Deneuille A, et al. Raman study of diamond films deposited by MPCVD: effect of the substrate position [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 256(1): 13-22.
- [22] Hassouni K, Mohasseb F, Bénédict F, et al. Formation of soot particles in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ microwave discharges during nanocrystalline diamond deposition: a modeling approach [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2006, 78(6): 1127-1145.
- [23] Wu G, Chen MH, 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.
- [24] Gu YJ, Lu J, Grotjohn T, et al. Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 210-214.
- [25] Mokuno Y, Chayahara A, Soda Y, et al. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(11-12): 1743-1746.
- [26] 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(45): 8177-8182.
- [27] Nad S, Gu YJ, Asmussen J. Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 60: 26-34.
- [28] 舒国阳, 代兵, 朱嘉琦, 等. 一种同质外延生长单晶金刚石时控制表面温度的方法: 中国, CN 201510199722.9 [P]. 2015-07-15.
- [29] 江彩义, 高冀芸, 郭胜惠, 等. MPCVD 制备金刚石膜的形核与生长过程 [J]. *材料导报*, 2016, 30(11): 83-88.
- [30] 周健, 袁润章, 王念, 等. 微波等离子 CVD 金刚石设备中基片加热材料的三维温度场型研究 [J]. *人工晶体学报*, 2000, 29(3): 290-295.
- [31] 田宇迪, 汪建华, 胡晖, 等. MPCVD 装置基片台改进对金刚石薄膜均匀性的影响 [J]. *硬质合金*, 2014, 31(5): 297-301.
- [32] Tallaire A, Barjon J, Brinza O, et al. Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond [J]. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20(7): 875-881.
- [33] Mokuno Y, Chayahara A, Soda Y, et al. High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition [J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15(4-8): 455-459.