

自支撑 CVD 金刚石膜光学性能与热学性能相关性研究

贾鑫, 闫雄伯, 安康, 魏俊俊, 陈良贤, 刘金龙, 李成明

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: **目的** 通过等离子体喷射制备不同质量 CVD 金刚石膜并研究其光学及热学性能, 试图建立起两种性能的相互关联性。**方法** 采用光学显微镜、X 射线衍射仪、激光拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪和 NETZSCH LFA467 导热仪检测 CVD 金刚石膜的表面形貌、晶粒尺寸、结构特征和红外光学性能、热学性能。**结果** 金刚石自支撑膜的光学性能及热学性能密切相关, 本质上取决于氮和非金刚石相的含量。当金刚石膜内氮质量分数大于 0.009% 时, 氮含量是决定光学性能及热学性能的关键因素, 且两者随着氮含量的增加呈线性衰减趋势; 当氮质量分数小于 0.009% 时, 氮的影响相对较小, 晶粒尺寸成为影响金刚石膜热导率的主要因素, 此时晶粒尺寸对金刚石膜红外透过率影响较小。此外, 金刚石中 C—H 吸收与非金刚石相含量正相关, 其对金刚石光学及热学性能影响规律与 N 杂质基本一致。**结论** CVD 金刚石膜的热导率和红外透过率随着金刚石膜的氮杂质含量和 C—H 吸收系数的降低而逐渐提高, 当达到一定程度, 红外透过率相对热导率的增加表现出滞后性。

关键词: 等离子体喷射; 自支撑金刚石膜; 热学性能; 光学性能; 相互关系

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0011-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.002

Correlation between Optical Property and Thermal Property of Free-standing CVD Diamond Films

JIA Xin, YAN Xiong-bo, AN Kang, WEI Jun-jun, CHEN Liang-xian, LIU Jin-long, LI Cheng-ming

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to establish interconnectedness between optical property and thermal property by studying the two properties of CVD diamond films of different weight prepared by DC arc plasma jet. Surface morphology, grain size, structure feature, infrared optical property and thermal property of CVD diamond films were examined with optical microscope, X-ray diffractometer, Raman spectrometer, Fourier-transform infrared spectroscope and NETZSCH LFA467. The optical property was closely related to thermal property of free-standing diamond films. The two properties mainly depended on content of N and non-diamond phase. As N content of the films exceeded 0.009%, N content was the key factor affecting both properties, and

收稿日期: 2017-12-13; 修订日期: 2018-02-02

Received: 2017-12-13; Revised: 2018-02-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51272024); 装备预研基金项目 (614280301031704)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51272024); The Project of Equipment Advanced Research Fund (614280301031704)

作者简介: 贾鑫 (1989—), 男, 博士生, 主要从事金刚石膜研究。

Biography: JIA Xin (1989—), Male, Ph. D. student, Research focus: diamond film.

通讯作者: 魏俊俊 (1981—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事薄膜及真空技术。

Corresponding author: WEI Jun-jun (1981—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: thin film and vacuum technology.

both exhibited linear attenuation trend. As N content was below 0.009%, N content had slight effects, grain size became the main factor affecting thermal conductivity of the diamond films, and grain size had slight effects on IR transmittance of the diamond films. In addition, C—H absorption was positively correlated with content of non-diamond phase, its law of influence on thermal conductivity and IR transmittance of the diamond films was basically consistent with that of N impurity. Thermal conductivity and IR transmittance of diamond films gradually increase with the decrease of N impurity content and C—H absorption coefficient, and the thermal conductivity is more sensitive than thermal transmittance when the N impurity content and C—H absorption coefficient decrease to certain level.

KEY WORDS: DC arc plasma jet; free-standing diamond films; thermal property; optical property; correlation

高质量 CVD 金刚石薄膜具有十分优良的光学性能, 除 3~6 μm 范围内的双声子区域存在晶格振动而产生的本征吸收峰外, 室温下, 从紫外至远红外, 甚至微波段, 都有很高的透过性, 理论透过率高达 71.6%^[1-3]。此外, CVD 金刚石材料也具有非常高的机械强度以及热导率 (最高可达 2000 W/(m·K)), 使其能够抵抗超声速热冲击导致的热应力以及热变形, 从而减小光透过失真现象。这些特性使金刚石膜成为超音速飞行器长波红外窗口的不二之选^[4-8]。因此, 合成兼顾高光学质量和热学质量的 CVD 金刚石材料, 是实现 CVD 金刚石光学窗口材料应用的关键所在。

一般来讲, CVD 金刚石膜的热导率和红外透过性之间存在正相关性。不过, 从微观角度分析, CVD 金刚石膜的光学质量主要是由材料对光子的吸收能力决定, 自支撑 CVD 金刚石膜微观结构、粗糙表面效应、自由载流子吸收、厚度、纯度、致密度、晶粒度、杂质都会对金刚石膜的光学质量产生影响^[9-11]。而自支撑 CVD 金刚石膜热学性能通常由声子的平均自由程决定, 声子平均自由程主要受到如晶界 (晶粒尺寸)、化学杂质、位错、空位等影响^[12-14]。因此, 影响光学性能和热学性能的因素不尽相同, 这就导致

两者性能之间的关系不能简单地描述为线性关系。在绝对理想化 CVD 金刚石材料难以制备的情况下, 找出 CVD 金刚石光学性能及热学性能之间的关联性, 并对关键影响因素进行分析, 有利于推进 CVD 金刚石窗口材料的实际应用。

基于以上目的, 本文采用直流电弧等离子体喷射 CVD 法制备一系列不同质量的自支撑金刚石薄膜, 系统研究影响热导率与红外透过性的重要因素及两种性能之间的内在联系。

1 实验方法

以镀钛的石墨为衬底, 在 100 kW 级直流电弧等离子体喷射化学气相沉积系统中制备多晶 CVD 金刚石薄膜。该系统在之前的文献中已详细介绍^[15], 表 1 列出了主要沉积参数, 通过调节功率及腔室压力使温度稳定在 850~900 $^{\circ}\text{C}$, 稳定沉积时间大于 200 h 后, 获得厚度均大于 1.5 mm 的多晶 CVD 金刚石膜。剥离石墨衬底后, 采用自有的研磨和抛光设备对金刚石膜进行抛光, 最后获得金刚石膜厚度均为~0.6 mm, 表面粗糙度 $Ra < 10 \text{ nm}$, 最终得到 7 种不同质量的金刚石膜。

表 1 直流电弧等离子体喷射制备金刚石膜的主要工艺参数
Tab.1 The main deposition parameters of diamond films by DC arc plasma jet CVD

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Power/kW	P_c/kPa	Duration/h	$\text{H}_2(\text{slm})$	Ar (slm)	$\text{CH}_4(\text{sccm})$	$\text{N}_2(\text{sccm})$
850~900	20~30	3.0~3.5	>200	~7.5	~4.0	120	0~50

金刚石膜的热导率利用 NETZSCH LFA467 导热仪测量^[16-17]。采用激光闪射法测量金刚石膜热扩散系数和热导率, 每组样品测量 3 个, 取平均值。利用傅里叶变换红外光谱仪 (Excalibur 3100) 在中红外区域 (400~4000 cm^{-1}) 对金刚石膜的光学性能进行分析 (分辨率为 4 cm^{-1})。采用显微共聚焦拉曼光谱仪 inVia-Reflex (532nm) 对金刚石膜的晶体质量进行分析。利用超景深 3D 光学显微镜 (VHX-6000) 对金刚石膜的表面形貌、晶粒尺寸及晶界分布进行表征。

2 结果与讨论

2.1 金刚石膜的性质

表 2 为激光拉曼光谱中获得 1332 cm^{-1} 金刚石特征峰的半高宽, 其值为 4.5~7.5 cm^{-1} , 说明制备的金刚石膜品质存在较大差异。图 1 为抛光后金刚石膜的 XRD, 由图 1 可以看出主要是 (111)、(220) 和 (311) 择优取向, 但是均以 (111) 方向衍射强度最高, 其取向基本一致。抛光后的金刚石膜表面平整, 粗糙度

表 2 试样的金刚石拉曼特征峰 (1332.5 cm⁻¹) FWHM
Tab.2 Sample diamond Raman peak (1332.5 cm⁻¹) FWHM

Sample number	1	2	3	4	5	6	7
Raman FWHM /cm ⁻¹	7.45	7.35	6.47	5.62	5.52	5.37	4.64

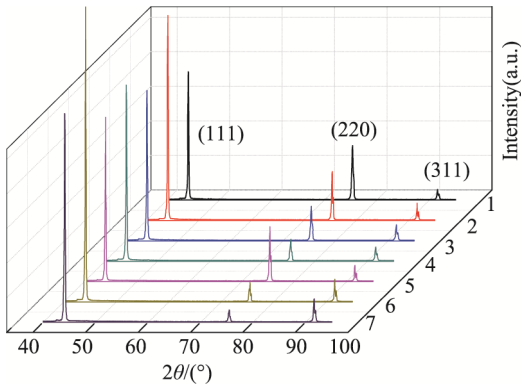


图 1 不同金刚石膜的生长面 XRD 图谱
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) pattern of growth surfaces of diamond films.

$Ra < 10\text{ nm}$ 。图 2 为抛光后金刚石膜的宏观形貌和微观形貌。由图 2 可以看出，膜内部存在黑色缺陷，生长面存在少量凹坑，大致沿晶界分布。

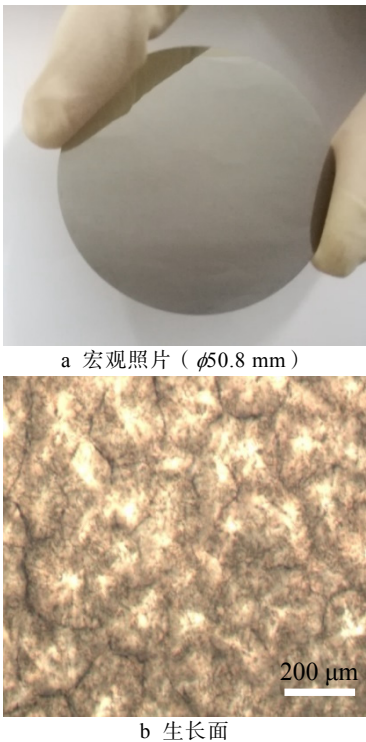


图 2 典型的金刚石自支撑膜形貌

Fig.2 Morphology of a typical free-standing diamond films:
a) macro morphology (φ50.8 mm); (b) growth surface

2.2 金刚石膜的光学性能与热学性能关系

金刚石膜 8~12 μm 的平均透过率及热导率测试结果如图 3 所示。从图中可以看出，8~12 μm 处的平均透过率与热导率基本呈正相关关系，热导率和红外透过率都出现一个迅速增加并且逐渐缓和的过程。热

导率从最低的 1387 W/(m·K)提高到 1734 W/(m·K)，增加了 25%左右；8~12 μm 处的透过率从最低的 47.78%提高到 55.36%，增加了 15.86%。本研究中合成的 CVD 金刚石膜质量之所以存在较大差异，主要在于沉积参数的差异，特别是人为引入了氮气，实现了不同质量金刚石膜的合成。因此，金刚石膜内的氮杂质及由于氮杂质含量不同引起的晶粒尺寸变化，可能是对热导率和红外透过率产生影响的关键因素。

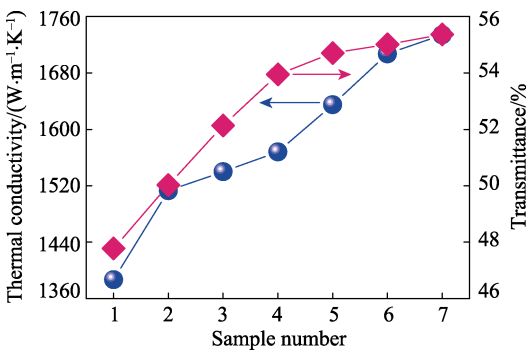


图 3 热导率和 8~12 μm 平均透过率
Fig.3 Thermal conductivity and the average transmittance of 8~12 μm

为了验证猜想，另外计算了金刚石膜的红外吸收系数，发现在红外吸收谱中存在一个波数小于 1333 cm⁻¹ 的无序单声子吸收带，并且在单声子区域的 1130 cm⁻¹ 附近存在较明显的吸收峰(与文献[18]结果类似，如图 4)。而中红外光谱中 1100~1400 cm⁻¹ 波段吸收主要是 C—N 键的振动吸收，由于氮杂质的吸收在低频区重叠，很难准确区分吸收特征的来源^[19]，但这在多晶 CVD 金刚石膜中主要是由单独氮原子替代引起的。为了衡量膜内氮杂质水平，根据目前已有衡量氮杂质的方法，选取中红外光谱中 C—N 振动吸收峰 1130 cm⁻¹ (8.85 μm) 处的吸收系数进行估算，根据经验公式 (1) 计算各个试样的氮含量^[20]：

$$N=22\alpha_{1130} \tag{1}$$

经计算后得到 1[#]—7[#]试样(试样编号同图 3 所示)的氮含量分别为 0.011%、0.0109%、0.0096%、0.009%、0.009%、0.0078%、0.0075% (质量分数，后同)。由此可以看出试样中的氮含量逐渐降低。试样的氮含量从 0.011%降低到 0.0075%，降低了 31.7%，热导率增加了 25%左右，8~12 μm 处的透过率为 15.86% (图 3)，说明金刚石膜中氮的存在对金刚石膜的热导率和红外光学透过性能存在很大影响。

此外发现，4[#]试样貌似是一个金刚石膜红外透过率的分界点 (图 5)，从实验数据得到，与 1[#]试样相

比, 金刚石膜的热导率和红外透过率分别提高了 13.04% 和 12.89%。此时薄膜内的氮含量也从 0.011% 降低到 0.009%, 共降低了 18.05%。但是当试样的氮含量从 0.009% 降低到 0.0075% 时, 氮含量降低了

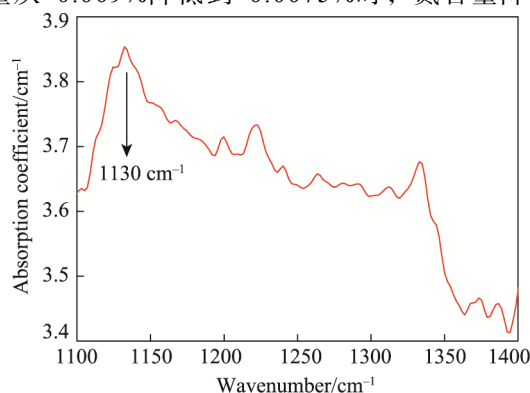


图4 典型的金刚石膜中氮杂质红外吸收谱
Fig.4 The typical nitrogen infrared absorption spectrum of the diamond film

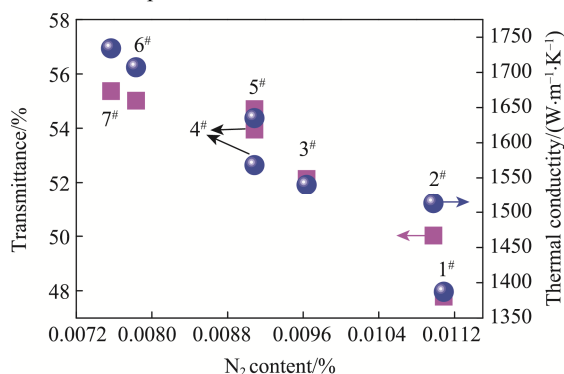


图5 热导率和平均透过率随氮含量的变化关系
Fig.5 Thermal conductivity and average transmittance change with nitrogen content

16.7%, 金刚石膜的热导率依然提高了 10.58%, 而红外透过率仅仅提高了 2.6%。因此, 分析认为这可能是氮杂质含量对金刚石膜的热导率和红外透过率具有不同的贡献程度。

上述氮含量的增加导致一系列现象发生, 对声子的影响表现为降低声子平均自由程, 增加声子散射几率, 因此氮含量降低会使声子通过晶界的概率提高, 对光子的吸收和散射降低, 提高金刚石膜的热导率和光学透过率。氮的存在会使晶粒细化, 晶界退化, 晶界纹路模糊, 恶化晶界分布状态, 严重降低声子通过晶界的概率^[21]。同时氮杂质还会以替代形式在金刚石晶格中存在, 这能够引起金刚石的表面重构以及产生较多的 sp^2 碳成分^[22], 这可以从表 2 中金刚石膜的拉曼半高宽中得到反映, 这也使得发生二次形核的几率增大, 使金刚石晶粒的结构疏松。总之, 氮杂质的增加使金刚石膜内的非金刚石碳含量呈线性增加, 使得金刚石膜的光学透过性和热导率均降低。

另外, 对金刚石膜的晶粒尺寸及晶界分布进行了表征。为了更好地观察金刚石膜的晶粒形貌及晶界分布状态, 将抛光后的试样在微波等离子体环境中进行氢刻蚀处理, 采用超景深 3D 光学显微镜观察试样的表面形貌 (图 6), 采用截距法测量晶粒尺寸^[23], 算出各试样的晶粒尺寸分别约为 30、40、45、50、74、100、120 μm 。晶粒尺寸结果表明, 氮含量的降低也影响着膜内晶粒尺寸的大小。从图 5 看出, 由于氮含量降低, 晶粒尺寸增大, 晶界纹路清晰, 黑色缺陷部分所占区域减少, 金刚石膜质量大幅度提高, 这种双重变化效应都将对金刚石膜的性能产生重要影响。

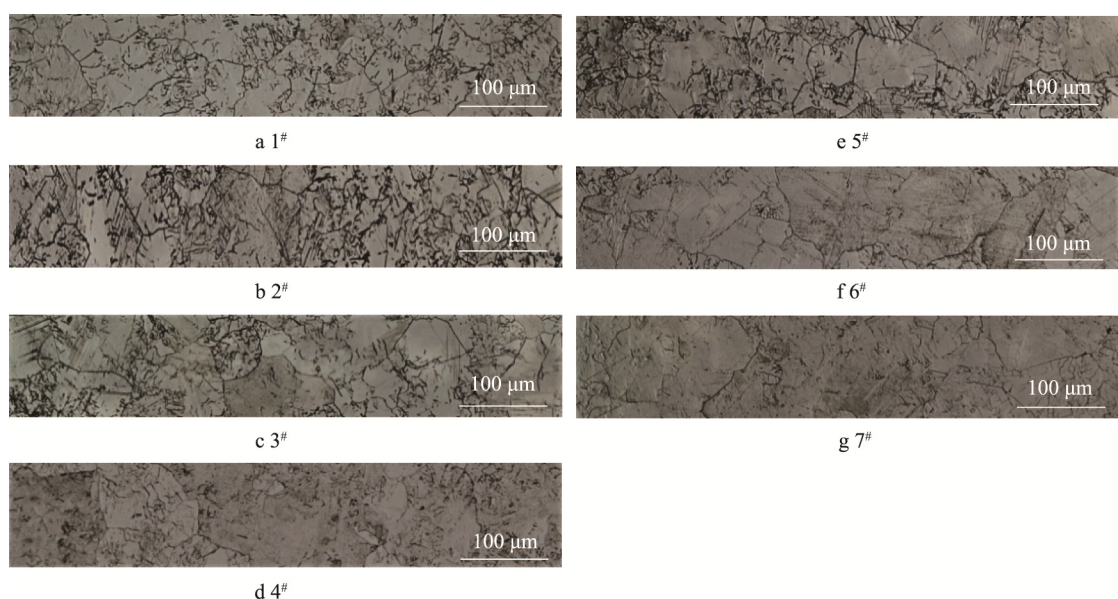


图6 金刚石膜的生长面微观形貌
Fig.6 Growth surface morphology of diamond films

分析发现试样 1[#]—3[#]的红外透过率和热导率明显提升,这得益于杂质氮含量的持续减少、金刚石膜质量的提高。晶界处杂质和黑色缺陷减少,不仅提高声子平均自由程,热传导过程中因声子散射形成的热阻也得以降低,进一步提高热导率。同时杂质和黑色缺陷的含量和尺寸对光子的吸收和散射效应降低,红外透过率得以提高。因此氮杂质含量大于 0.009%,金刚石膜内质量较低,热导率小于 1550 W/(m·K)时,氮杂质对金刚石膜的热导率和红外透过率的影响占主导地位,晶粒尺寸对热导率和红外透过率的作用是次要的。

然而当金刚石膜内的氮含量降低至 0.009%附近后,试样的热导率在 1550~1700 W/(m·K)范围内,CVD 金刚石膜红外透过率增加趋势放缓。从计算得到的金刚石的氮含量可以看出,此时氮含量也达到一个较稳定的水平,透过率增加趋势放缓是由氮含量相近所致。此时杂质氮和缺陷的含量对光子的吸收和散射效果相近,对光子的散射影响已经不明显,红外透过率增加并不明显。但是试样的晶粒尺寸依然增加,晶界密度降低(图 6a、b、c),晶界对声子的散射水平进一步降低,热导率也大幅增加。红外透过率并未得到大幅度提升,并且红外透过性比热导率的提高表现出滞后现象。所以,此时热导率受晶粒尺寸的影响较大,而晶粒尺寸增大对红外透过率的影响不明显,可能是红外透过率的主要影响因素已发生改变才导致其增加趋势放缓。此后,6[#]、7[#]试样的热导率仍大幅度提高,而红外透过率增加不明显,原因在于金刚石膜内氮含量持续降低,晶粒尺寸增加(图 6e、f、g),晶界密度降低,氮含量和晶粒尺寸对热导率的影响依然较大,而氮杂质含量和晶粒尺寸与红外透过率的关联性变得越来越微弱。

此外,红外光谱中 3.3~3.6 μm (2780~3030 cm^{-1}) 波段存在 C—H 振动吸收^[24-26],有两个明显的吸收峰,分别为 2834 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 波段处(图 7)。这是由于在 2834 cm^{-1} 附近的吸收峰与晶体中氢被限制在缺陷处有关,而 2920 cm^{-1} 附近的吸收峰与 sp^2 碳有关,这些氢杂质和 sp^2 碳的存在都对金刚石膜的热导率和红外透过率产生不利影响。从图 8 中可以发现(试样编号同图 3 所示),2834 cm^{-1} 处的吸收系数与透过率和热导率呈反比关系变化,并且热导率和吸收系数之间呈现较好的线性关系,这主要是由于 C—H 键和非金刚石碳具有一定的关联性。红外透过率在 C—H 键吸收系数较高时,与之呈现良好的线性关系,但是当 C—H 吸收系数减小到 5.5 cm^{-1} 后,C—H 键吸收系数和红外透过率的相关性变弱。这可能是和氮杂质含量与红外透过率之间相互关系的原因类似,金刚石膜质量提高后,影响红外透过率的因素发生变化。

综上所述,金刚石膜热导率和红外透过率除了具

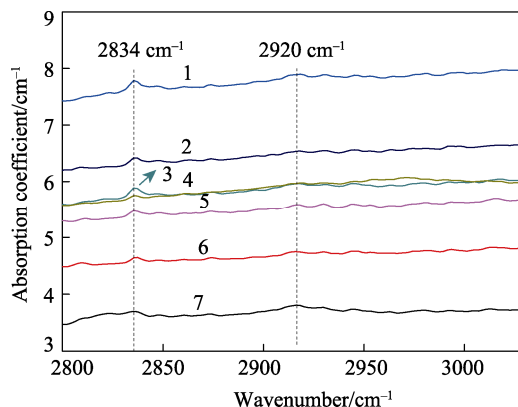


图 7 3.30~3.6 μm 波段的 C—H 伸缩振动的吸收系数
Fig.7 Absorption coefficient for the C—H (stretch) absorption peaks in 3.30~3.6 μm

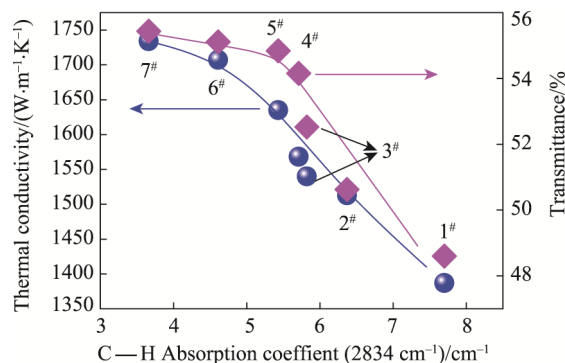


图 8 热导率和平均红外透过率随 2834 cm^{-1} 吸收系数的变化

Fig.8 Thermal conductivity and average infrared transmittance change with the 2834 cm^{-1} absorption coefficient

有一定的正相关性外,它们之间的内在联系主要由 CVD 金刚石膜内的氮杂质水平决定,膜内的氮杂质水平影响金刚石膜的品质、晶粒尺寸、C—H 振动等特征,这些特征相互叠加影响金刚石膜的热学性能和光学性能。然而这些特征对金刚石膜热学及光学性能的影响程度不尽相同,因此使得两者的变化并不完全同步,光学较热学性能对氮含量的敏感性滞后。

3 结论

1) CVD 金刚石膜的热导率和红外透过率变化并非完全同步,金刚石膜的氮杂质含量、晶粒尺寸、非金刚石碳含量是影响两者性能的主要因素。

2) 当金刚石膜内的氮含量大于 0.009%时,影响热导率和红外透过率的主要影响因素为金刚石膜内的氮杂质含量水平,热导率和红外透过率表现出同步增加方式;当金刚石膜内氮含量小于 0.009%时,金刚石膜内氮杂质含量和质量达到相对稳定水平后,晶粒尺寸及氮含量对热导率的影响比对红外透过率的影响明显,红外透过率的增加相对热导率提高表现出

滞后性,影响金刚石膜红外透过率的因素发生改变。

3) 在中红外波段光谱中的 $3.3\sim 3.6\ \mu\text{m}$ ($2780\sim 3030\ \text{cm}^{-1}$) 处存在 C—H 伸缩振动吸收,其来源于金刚石膜内存在氢杂质和 sp^2 碳。并且当 $2834\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收系数大于 $5.5\ \text{cm}^{-1}$ 时,这些因素会导致热导率和红外透过率降低;当 $2834\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收系数小于 $5.5\ \text{cm}^{-1}$ 时,影响红外透过率的主要因素发生变化,红外透过性变化不大。因此在一定范围内,红外透过率可以成为一种快速判断金刚石膜热导率的方法。

参考文献:

- [1] YIN Z, AKKERMAN Z, YANG B X, et al. Optical Properties and Microstructure of CVD Diamond Films[J]. *Diamond & Related Materials*, 1997, 6(1): 153-158.
- [2] 黑立富, 闫雄伯, 朱瑞华, 等. 金刚石自支撑膜的高温红外透过性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(2): 1-6.
HEI Li-fu, YAN Xiong-bo, ZHU Rui-hua, et al. High-temperature Infrared Transmission of Free-standing Diamond Films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(2): 1-6.
- [3] 朱瑞华. CVD 金刚石自支撑膜的制备与热物理性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
ZHU Rui-hua. Preparation and Thermophysical Characteristics of Self-standing Diamond Films[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [4] KUTSAY O M, GONTAR A G, NOVIKOV N V, et al. Diamond-like Carbon Films in Multilayered Interference Coatings for IR Optical Elements[J]. *Diamond & Related Materials*, 2001, 10(9-10): 1846-1849.
- [5] LEWIS K L. Recent Advances in the Quality of CVD Diamond Optical Components[J]. *Proceedings of SPIE the International Society for Optical Engineering*, 1999, 3705: 119-128.
- [6] LU F X, GUO H B, GUO S B, et al. Magnetron Sputtered Oxidation Resistant and Antireflection Protective Coatings for Freestanding Diamond Film IR Windows[J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, 18(2): 244-248.
- [7] NEWNAM B E. CVD-grown Diamond: A New Material for High-power CO_2 Lasers[J]. *Proceedings of SPIE the International Society for Optical Engineering*, 1996, 2714: 177-184.
- [8] SEAL M. Thermal and Optical Applications of Thin Film Diamond[M]. Netherlands: Thin Film Diamond, 1994: 313-322.
- [9] COE S E, SUSSMANN R S. Optical, Thermal and Mechanical Properties of CVD Diamond[J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(9): 1726-1729.
- [10] YIN Z, AKKERMAN Z, YANG B X, et al. Optical Properties and Microstructure of CVD Diamond Films[J]. *Diamond & Related Materials*, 1997, 6(1): 153-158.
- [11] ZAITSEV A M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook[M]. Netherlands: Science & Business Media, 2013.
- [12] COE S E, SUSSMANN R S. Optical, Thermal and Mechanical Properties of CVD Diamond[J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(9): 1726-1729.
- [13] STEEDS J W, GILMORE A, BUSSMANN K M, et al. On the Nature of Grain Boundary Defects in High Quality CVD Diamond Films and Their Influence on Physical Properties[J]. *Diamond & Related Materials*, 1999, 8(6): 996-1005.
- [14] 郭世斌, 吕反修, 王耀华, 等. 大面积高质量金刚石自支撑膜热导率的影响因素研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(12): 1935-1937.
GUO Shi-bin, LYU Fan-xiu, WANG Yao-hua, et al. Study on Influencing Factor of Thermal Conductivity of Large Area High Quality Free-standing Diamond Films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(12): 1935-1937.
- [15] LU F X, TANG W Z, HUANG T B, et al. Large Area High Quality Diamond Film Deposition by High Power DC Arc Plasma Jet Operating at Gas Recycling Mode[J]. *Diamond & Related Materials*, 2001, 10(9): 1551-1558.
- [16] ZHU R H, MIAO J Y, LIU J L, et al. High Temperature Thermal Conductivity of Free-standing Diamond Films Prepared by DC Arc Plasma Jet CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2014, 50: 55-59.
- [17] VLASOV A, RALCHENKO V, GORDEEV S, et al. Thermal Properties of Diamond/Carbon Composites[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3): 1104-1109.
- [18] COUDERC P, CATHERINE Y. Structure and Physical Properties of Plasma-grown Amorphous Hydrogenated Carbon Films[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 146(1): 93-107.
- [19] TANG C J, NEVES A J, CARMO M C. Infrared Absorption Study of Hydrogen Incorporation in Thick Nanocrystalline Diamond Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(22): 223107.
- [20] TANG W, LIU J, HUANG T, et al. Preparation of Diamond Wafers by DC Arc Jet Plasma Process under a Gas Recycling Mode[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3): 327-331.
- [21] YANG J X, ZHANG H D, LI C M, et al. Effects of Nitrogen Addition on Morphology and Mechanical Property of DC Arc Plasma Jet CVD Diamond Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(1): 139-144.
- [22] VAN R T, LARSSON K. Effect of Substitutional N on the Diamond CVD Growth Process: A Theoretical Approach[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(7): 1076-1079.
- [23] ABRAMS H. Grain Size Measurement by the Intercept Method[J]. *Metallography*, 1971, 4(1): 59-78.
- [24] TWITCHEN D J, PICKLES C S J, COE S E, et al. Thermal Conductivity Measurements on CVD Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3): 731-735.
- [25] RALCHENKO V, PIMENOV S, KONOV V, et al. Nitrogenated Nanocrystalline Diamond Films: Thermal and Optical Properties[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(12): 2067-2073.
- [26] MOLLART T P, LEWIS K L. The Infrared Optical Properties of CVD Diamond at Elevated Temperatures[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2001, 186(2): 309-318.