

表面功能化

高功率微波等离子体对单晶金刚石
同质外延生长的影响

张青, 翁俊, 刘繁, 李廷洋, 汪建华, 熊礼威, 赵洪阳

(武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430205)

摘要: **目的** 为了优化单晶金刚石大批量生长的等离子体环境, 研究高功率微波等离子体环境对单晶金刚石外延生长层的影响。**方法** 利用实验室自主研发的 915 MHz-MPCVD 装置, 在 20~35 kW 高功率微波馈入的条件下, 具体研究了高功率等离子体环境中甲烷浓度、微波功率及基片温度对单晶金刚石外延生长层的影响。利用光学显微镜、激光拉曼光谱及光致发光光谱对所生长的单晶金刚石进行形貌质量表征, 利用等离子体发射光谱对高功率微波等离子体环境进行诊断。**结果** 在馈入 25 kW 的微波功率时, 将甲烷的体积分数从 6% 下降至 3%, 可以使单晶金刚石更易于出现层状生长结构; 保持甲烷体积分数为 3%, 将微波功率从 25 kW 提高到 35 kW, 可以进一步优化单晶金刚石生长的层状结构, 提高单晶金刚石的生长质量和生长速率; 保持微波功率为 35 kW, 当甲烷体积分数为 3% 时, 将基片温度从 800 °C 提高到 1 210 °C 可以明显提高单晶金刚石的生长速率, 但会易于引入非金刚石相; 保持甲烷体积分数为 3%, 将微波功率提高到 35 kW, 可以在等离子体中激发更多有利于金刚石快速生长的含碳活性基团; 当微波功率为 35 kW、甲烷体积分数为 3%、基片温度为 950 °C 时, 单晶金刚石的生长速率可达 25.6 $\mu\text{m/h}$, 且单晶金刚石的质量及颜色较好。**结论** 在高功率等离子体环境中, 即使在相对较低的甲烷浓度下, 通过大幅度提高微波功率也可以有效活化含碳基团, 在等离子体中产生有利于单晶金刚石高质量高速生长的活性基团; 基片温度对单晶金刚石中的非金刚石相及颜色具有显著影响, 在微波功率为 35 kW、甲烷体积分数为 3% 的情况下, 将基片温度控制在 950 °C 附近, 可以有效抑制非金刚石相的生成。

关键词: 单晶金刚石; 微波等离子体; 化学气相沉积; 高功率; 高速率

中图分类号: TQ164 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0364-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.035

Effect of High Microwave Power Plasma on the Homogeneous
Epitaxy Growth of Single Crystal DiamondZHANG Qing, WENG Jun, LIU Fan, LI Ting-yang, WANG Jian-hua,
XIONG Li-wei, ZHAO Hong-yang

收稿日期: 2021-08-08; 修订日期: 2022-03-25

Received: 2021-08-08; Revised: 2022-03-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51402220); 湖北省教育厅科学研究计划 (Q20201512)

Fund: The Natural Science Foundation of China (51402220); Research Plan of Hubei Provincial Department of Education (Q20201512)

作者简介: 张青 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微波等离子体。

Biography: ZHANG Qing (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: microwave plasma.

通讯作者: 翁俊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为微波等离子体。

Corresponding author: WENG Jun (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: microwave plasma.

通讯作者: 刘繁 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子体。

Corresponding author: LIU Fan (1983-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: low temperature plasma.

引文格式: 张青, 翁俊, 刘繁, 等. 高功率微波等离子体对单晶金刚石同质外延生长的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 364-373.

ZHANG Qing, WENG Jun, LIU Fan, et al. Effect of High Microwave Power Plasma on the Homogeneous Epitaxy Growth of Single Crystal Diamond[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 364-373.

(Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Plasma Chemistry and
Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430205, China)

ABSTRACT: The effect of a high-power microwave plasma environment on the epitaxial growth layer of single crystal diamond is investigated to optimize the plasma environment for the mass growth of single crystal diamond. The effects of methane concentration, microwave power, and substrate temperature on the epitaxial growth layer of single crystal diamond in a high-power plasma environment are investigated using a self-developed 915 MHz-MPCVD device by the laboratory under the conditions of 20-35 kW high-power microwave feeding. Such advanced equipment as optical microscope, laser Raman spectrum, and photoluminescence spectrum are used to characterize the morphology and quality of the grown single crystal diamond, and the plasma emission spectrum is used to diagnose the high-power microwave plasma environment in which the diamond is grown. The results show that decreasing the methane concentration from 6% to 3% in a plasma environment with microwave power of 25 kW can make the deposited single crystal diamond more prone to layered growth structure in the presence of a 25 kW microwave source. Increases in methane concentration result in a significant decrease in the offset between the peak position of the diamond characteristic peak and the value of $1\,332\text{ cm}^{-1}$, as well as a reduction in the compressive stress of the diamond, as well as a shift of the diamond characteristic peak to a low wave number. Increased microwave power from 25 kW to 35 kW when methane concentration is maintained at 3% results in the development of a layered growth morphology with complete structure, regular structure, and uniform step spacing on the growth surface of single crystal diamond. This results in an improvement in the growth quality and growth rate of single crystal diamond because increasing the power can promote more carbon containing active groups conducive to diamond growth. The intensity of the diamond impurity peak decreases gradually as the methane concentration is reduced and the microwave power is increased, demonstrating that it is capable of effectively inhibiting the formation of impurity defects in single crystal diamond and improving the epitaxial quality of single crystal diamond. The temperature of the substrate can be increased from $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1\,210\text{ }^{\circ}\text{C}$ when the microwave power is 35 kW and the methane concentration is 3%. This can significantly improve the growth rate of single crystal diamond, but it will be easy to introduce non diamond phase. When the microwave power is 35 kW, the methane concentration is 3%, and the substrate temperature is $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, the growth rate of single crystal diamond can reach $25.6\text{ }\mu\text{m/h}$, and the quality and color of single crystal diamond are improved, the growth rate of single crystal diamond can reach $25.6\text{ }\mu\text{m/h}$. The following are the findings and conclusions: It has been demonstrated that, even in the presence of low methane concentrations, carbon containing groups can be effectively activated by increasing microwave power by a factor of ten, and that active groups conducive to the high-quality and high-speed growth of single crystal diamond can be produced in the plasma. In single crystal diamond, the temperature of the substrate has a significant impact on the non-diamond phase and color of the diamond. The proper use of a microwave power of 35 kW and a methane concentration of 3% can effectively inhibit the formation of the non diamond phase when the substrate temperature is about $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

KEY WORDS: single crystal diamond; microwave plasma; chemical vapor deposition; high microwave power; high growth rate

单晶金刚石在硬度、弹性模量、热导率、光透过率、量子效应等方面表现出的性能优异^[1-3], 可在精密加工、高功率散热片、半导体器件、光学窗口、量子器件等众多领域中获得良好的应用^[4-5]。

目前, 单晶金刚石的制备方法主要分为 2 大类: 第 1 类为高温高压法 (High Temperature and High Pressure, HPHT), HPHT 技术制备单晶金刚石的工艺相对简单, 但所制备的单晶金刚石中会含有制备过程中引入的触媒和金属催化剂等杂质, 其纯度难以提高^[6], 同时, HPHT 技术合成的单晶金刚石的尺寸难以扩大, 从而限制了 HPHT 单晶金刚石在半导体领域的应用^[7]; 第 2 类为化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法, CVD 法主要是在基片表面进

行一系列化学反应而沉积出金刚石。在众多 CVD 技术中, 微波等离子体化学气相沉积 (Microwave Plasma CVD, MPCVD) 倍受青睐, 主要是由于该技术具有非常多的优点, 比如因微波放电而产生的等离子体密度较其他技术高、放电时不需要电极就可以产生等离子体、在零点几帕到几十千帕的范围内都可以运行、由微波放电而产生的等离子体无其他多余杂质等。因此, MPCVD 法被认为是大批量制备高质量单晶金刚石最有潜力的方法^[8-11]。

在 MPCVD 技术制备单晶金刚石中, 产生等离子体的微波频率主要有 2 种: 2.45 GHz 和 915 MHz。在典型的实验室生长环境中, MPCVD 腔体一般配备的是能够产生 2.45 GHz 频率微波的微波电源, 一般微

波功率控制在 6.0~10.0 kW, 通过腔体的气压来调控等离子体环境, 提高单晶金刚石的生长速率及沉积质量; 通过基片台的结构设计稳定单晶金刚石的生长温度, 提高单晶金刚石单次生长的厚度, 同时优化单晶金刚石高速生长的质量。Bolshakov 等^[12]在腔体气压为 67 kPa 的情况下, 以 57 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的生长速率制备了单晶金刚石, 并具体探究了 13~80 kPa 腔体气压下等离子体环境的状态。Vikharev 等^[13]通过对基片台进行结构设计, 提高了等离子体在单晶金刚石生长面附近的等离子体密度, 从而保证了单晶金刚石高速生长时的质量。Amanda 等^[14]通过对口袋式基片台的结构进行优化设计, 稳定了单晶金刚石在高气压环境下的生长温度, 有效抑制了单晶金刚石多晶环的生成。Yamada 等^[15]设计了一种可移动式的基片台, 以精确调控单晶金刚石表面至等离子体的距离, 从而使单晶金刚石在长时间生长时可以保持恒定的生长温度, 实现了单次生长厚度为 6 mm 的单晶金刚石。利用在 2.45 GHz 下运行的 MPCVD 系统, 虽然可以实现高质量单晶金刚石的高速生长, 但由于 2.45 GHz 的微波波长较短, 无论利用单模谐振腔还是多模谐振腔, 高功率密度等离子体的放电直径通常被限制在 100 mm 以内^[16]。因此, 利用 2.45 GHz 的 MPCVD 系统实现单晶金刚石的大批量生长, 以进一步提高单晶金刚石的生产效率具有一定难度。

将微波频率由 2.45 GHz 降低到 915 MHz, 可以有效增大微波在谐振腔中驻波形成的范围, 扩大所激发的等离子体球体积^[17], 从而可在更大的等离子体放电区域内进行单晶金刚石的生长。同时, 运行 915 MHz 的 MPCVD 系统可以实现 60 kW 以上的大功率微波能的馈入^[18], 从而保证大尺寸等离子体球可以获得较高的功率密度。因此, 915 MHz 的 MPCVD 系统长期以来被认为是实现高质量金刚石材料工业化生产的理想工具^[19]。近年来, 915 MHz-MPCVD 系统的研发工作取得了较大进展, Fraunhofer IAF、Seki、Lambda、武汉工程大学、北京科技大学等国内外的公司及科研机构均设计研发了腔体结构不同的 915 MHz-MPCVD 系统, 但国内外在利用 915 MHz 的 MPCVD 系统进行多晶金刚石膜沉积的研究相对较多^[18,20-24], 在利用 915 MHz 微波产生的大尺寸等离子体环境下, 进行单晶金刚石大批量生长的研究相对较少^[25]。为了推进单晶金刚石大批量生产的工业化进程, 有必要进一步系统研究 915 MHz 的高功率微波等离子体环境及其对单晶金刚石生长状态的影响。

文中利用实验室自主研发的运行于 915 MHz 微波频率下的 MPCVD 设备, 进行了单晶金刚石的同质外延实验, 并利用光学显微镜、激光拉曼光谱、光致发光光谱和等离子体光谱等表征技术系统研究了高功率微波等离子体环境对单晶金刚石生长的影响。

1 实验

实验在实验室自制的 915 MHz-MPCVD 装置上进行, MPCVD 设备包含有一个多模谐振腔, 该谐振腔可使 TM_{01} 与 TM_{02} 两种模式的微波相互叠加, 在基片台附近激发通入腔体内的氢气和甲烷以产生大尺寸微波等离子体球。微波谐振腔、模式转换天线、基片台等关键部位均设有高效水冷, 以保障 MPCVD 设备在高功率下长时间稳定运行。

文中所使用的单晶金刚石籽晶片为自制的<100>取向 CVD 单晶片, 尺寸为 7 mm×7 mm、10 mm×10 mm, 厚度为 (1 ± 0.3) mm, 表面粗糙度为 (2.0 ± 0.5) nm。在实验开始前, 需要对 CVD 单晶片进行预处理, 首先将衬底放置于温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 的浓硫酸与浓硝酸 [$V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3)=3:1$] 的混合溶液中清洗 180 min, 这一步的目的是去除衬底表面可能含有的金属和有机残留物; 然后将 CVD 单晶片依次在酒精、丙酮、酒精、去离子水中利用超声波清洗机 (型号为洁盟 JP-040S, 超声功率为 240 W/120 W) 进行超声清洗, 以进一步去除 CVD 单晶片表面残留的杂质, CVD 单晶片在每个溶液中超声清洗的时间控制在 15 min 以内; 经过清洗后的 CVD 单晶片在氮气气氛中干燥后放置于 MPCVD 谐振腔中。由于 CVD 单晶片在机械研磨抛光过程中无法避免地会引入缺陷^[26], 通过氢氧等离子体刻蚀的方法可以在 CVD 单晶金刚石片同质外延生长前有效地去除这些缺陷^[27]。文中使用氢氧等离子体 [其中 H_2 流量为 2 000 mL/min, $V(\text{H}_2)/V(\text{O}_2)=0.02$] 在 CVD 金刚石单晶片温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 对 CVD 金刚石单晶片刻蚀 60 min, 以去除 CVD 金刚石单晶片表面或亚表面的缺陷。

经过上述预处理的 CVD 金刚石单晶片需要在 915 MHz-MPCVD 装置上、在不同的微波功率及甲烷浓度下进行同质外延生长。实验过程中, 甲烷体积分数控制在 3%~6%, 调整微波功率在 25~35 kW, 生长时间为 72 h, 具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 经预处理后 CVD 单晶金刚石衬底进行生长的具体工艺参数

Tab.1 The specific process parameters of CVD single crystal diamond growth after pretreatment

Samples	$\text{H}_2/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	$V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$	Microwave power/kW	Chamber pressure/kPa	Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$
a	2 000	0.06	25	13.3	950
b		0.05	25		
c		0.04	25		
d		0.03	25		
e		0.03	30		
f		0.03	35		

基片温度对单晶金刚石的沉积质量与生长速率有着极大的影响^[28]。在上述实验的基础上,在基片温度为 1 210、1 080、950、800 ℃的条件下,进行了 120 h 的单晶金刚石同质外延实验。具体的工艺参数及单晶金刚石的生长速率如表 2 所示。

微波功率的变化对基片温度有较大影响。文中通

过调整基片台进水水压的方法调控不同实验条件下的基片温度,具体方法如下:在低功率条件下水压设置为 0.2 MPa,在 35 kW 高功率条件下,加大水压到 0.4~0.5 MPa,以保证在不同条件下基片温度维持在相同的 950 ℃。对于相同功率气压下不同的基片温度,也是采用该方法来进行调节。

表 2 不同基片温度条件下生长的工艺参数
Tab.2 Process parameters of growth at different substrate temperatures

Samples	Microwave power/kW	Chamber pressure/kPa	H ₂ /(mL·min ⁻¹)	CH ₄ /(mL·min ⁻¹)	Substrate temperature/℃	Average growth rate/(μm·h ⁻¹)
1	35	13.3	2 000	60	1 210	31.5
2					1 080	27.6
3					950	25.6
4					800	21.2

文中利用光学显微镜 (Nikon LV150) 对 CVD 金刚石的表面形貌进行表征, CVD 单晶金刚石的质量由 Raman 光谱 (DXR) 和光致发光光谱进行表征, 利用等离子体发射光谱 (AvaSpec-ULs4096CL-EVO) 对等离子体进行诊断, CVD 单晶金刚石的生长温度由红外测温仪 (WAHOME IS-CF1400AD) 进行测量。

2 结果与讨论

图 1 为样品 a—f 表面形貌的光学显微镜照片。从图 1 可以看出,当微波功率为 25 kW、甲烷体积分数为 6%时,单晶金刚石的生长面没有出现层状生长的表面形貌,如图 1a 所示;当保持微波功率为 25 kW、降低甲烷体积分数至 5%时,单晶金刚石的生长面开

始出现层状生长的趋势,如图 1b 所示;当微波功率为 25 kW、甲烷体积分数为 4%时,单晶金刚石的生长面出现了层状生长结构,但生长台阶不规则,且在生长台阶上还能观察到明显的非外延晶粒 (Unepitaxial Crystallites, UC)^[27,29],如图 1c 所示。随着甲烷体积分数进一步降低至 3%,单晶金刚石生长面的层状结构更为明显,生长台阶表现出更为规则的结构形态,但在生长台阶上依旧存在少量的非外延晶粒,如图 1d 所示;当保持甲烷体积分数为 3%、微波功率提高至 30 kW 时,单晶金刚石的生长面上出现了形态结构规则且均匀的生长台阶,生长台阶上出现的非外延晶粒数量也明显降低;当甲烷体积分数为 3%、微波功率为 35 kW 时,单晶金刚石的生长面表现出形态完整、结构规则且台阶间距均匀的层状生长形貌。

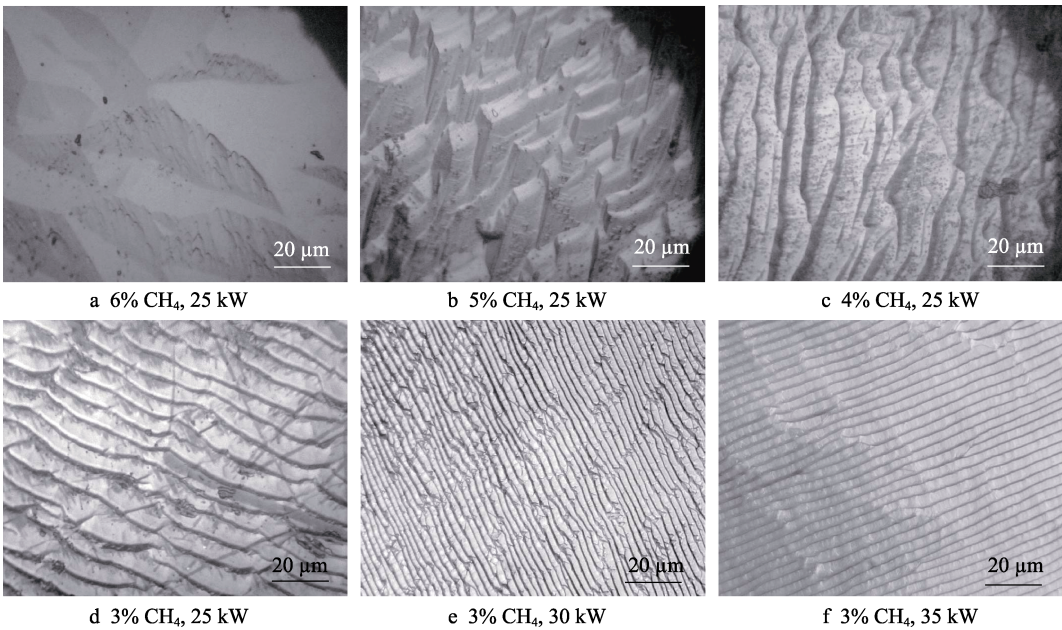


图 1 不同生长条件下单晶金刚石的表面形貌
Fig.1 Surface morphology images of single crystal diamond under different growth conditions:
a) 6vol.% CH₄, 25 kW; b) 5vol.% CH₄, 25 kW; c) 4vol.% CH₄, 25 kW;
d) 3vol.% CH₄, 25 kW; e) 3vol.% CH₄, 30 kW; f) 3vol.% CH₄, 35 kW

单晶金刚石的生长主要有3种模式：层状生长、岛状生长以及层状/岛状生长（混合生长）^[30]。在含碳基团等离子体气氛下的沉积过程中，层状生长是一种比较理想的生长模式，有利于外延生长出质量较好的单晶金刚石^[31-32]。

Tomellini 等^[33]提出了一个通过 CVD 技术描述固体表面成核的动力学模型，该模型指出，当激发的气体生成的原子以各种角度入射到要生长物体的表面时，该原子的垂直动量消失，水平动量使该原子在固体表面的二维方向移动，但当该原子移动方向上有台阶或者缺陷时，该原子会碰撞上缺陷或者台阶从而停止移动，这就表现出二维台阶生长比三维生长需要更低的能量。当甲烷体积分数为 6% 时，含碳的活性基团浓度过高，导致其成核率较高，生长以层状/岛状混合生长模式为主，台阶来不及形成就被覆盖，导致其台阶密度较小、生长速率较快但生长质量较低，如图 1a 所示；当甲烷体积分数降低到 3%、功率升高到 35 kW 时，此条件下含碳活性基团的浓度正好合适，但成核率较低，生长以层状生长模式为主，此时台阶密度较大，生长速率较慢但生长质量较好，如图 1f 所示。

氮的含量是影响层状生长结构的一个关键因素。由于金刚石原子间结合非常紧密，如果杂质原子进入金刚石的晶格中取代碳原子，则会释放出较大的晶格畸变能。同时，金刚石不同晶面掺杂的能力不同，一般来说，(100) 面的掺杂效率要低于 (111) 面。降低等离子体环境中氮的含量，有利于单晶金刚石以层状生长模式进行外延生长^[34]。文中氮的引入主要来自于腔体的漏气率及气源中的含氮杂质这 2 个方面。文中所用到氢气纯度为 99.999 99%，而甲烷纯度为 99.999%，甲烷纯度比氢气纯度低了 2 个数量级，可以认为在实验中的氮除了由腔体及管道本身固定漏气带来之外主要为由甲烷气体带来，可以忽略由氢气带来的氮的影响。因此在腔体漏气率一定的情况下，甲烷浓度降低，在一定程度上降低了等离子体中氮的含量，促使了单晶金刚石以层状生长的模式进行外延生长。同时，提高微波等离子体的功率密度可以促进金刚石相的生长，改善金刚石的生长质量^[8]。因此在甲烷体积分数为 3% 的情况下，提高输入的微波功率，可以抑制单晶金刚石在同质外延过程中杂质的生成，为出现较为理想的层状结构提供良好的等离子体环境。样品 a—f 生长面形貌的变化表明，在本实验条件下，适当降低甲烷浓度同时提高微波功率有利于单晶金刚石以层状生长模式进行同质外延生长。

值得一提的是，在一定的沉积条件下，通入的甲烷流量增加，被微波激发的甲烷形成的碳离子的浓度也会增加，这就使单晶金刚石的外延生长速率随碳离子浓度的增加而升高，但通入的甲烷超过一定的量后，沉积出来的单晶金刚石的质量却开始下降^[29]。同

时，馈入进 MPCVD 装置反应腔内部的微波功率对反应腔内等离子体中的活性氢原子和各种含碳基团的浓度有着较大影响，同时对单晶金刚石沉积过程中的结晶质量、生长速率以及非金刚石相的含量也会产生较大的影响。图 2 显示了样品 a—f 的平均生长速率与甲烷体积分数和微波功率的关系。

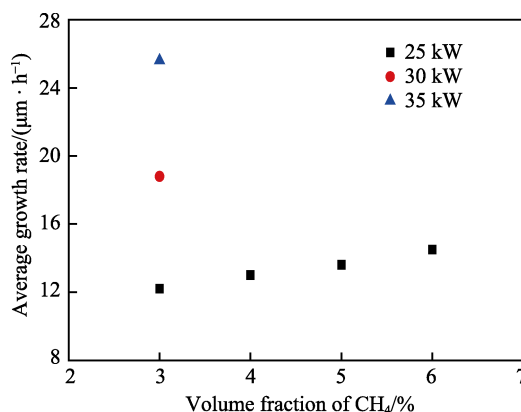


图 2 样品 a—f 的生长速率与甲烷体积分数和微波功率的关系图
Fig.2 Variation of growth rate of Sample a—Sample f with the change of methane concentration and microwave power

从图 2 可以看出，当微波功率一定时，随着甲烷体积分从 3% 逐渐升高到 6%，单晶金刚石同质外延的生长速率随着甲烷浓度的升高而增加。沉积速率的变化趋势基本符合 CVD 金刚石的生长规律^[35]，但生长速率的提高程度不明显，当甲烷体积分数从 3% 提高到 6% 时，平均生长速率仅增加了约 2.3 μm/h。当甲烷体积分数保持在 3% 时，提高微波功率则可以显著增加单晶金刚石同质外延的生长速率。当甲烷体积分数为 3%、微波功率为 35 kW 时，单晶金刚石同质外延的生长速率可以达到 25.6 μm/h，相较于甲烷体积分数为 3%、微波功率为 25 kW 时，单晶金刚石的生长速率提高了约 13.4 μm/h。

在同质外延单晶金刚石的过程中，氮气的添加可以有效提高单晶金刚石生长表面的过饱和度，从而提高单晶金刚石的生长速率。因此，当单晶金刚石在含氮等离子体中外延生长时，可以较为容易地获得 10 μm/h 以上的较高生长速率^[36]。但氮气的添加会破坏单晶金刚石层状生长的模式，降低单晶金刚石外延生长的质量^[37]。提高腔体气压也是一种提高单晶金刚石生长速率的有效方法^[38]。通过提高腔体气压，等离子体球的体积会明显缩小，从而增加了等离子体的功率密度，实现生长速率的提高，但会降低单晶金刚石批量生长的数量。单晶金刚石的高质量生长主要依赖于因甲烷吸收微波能量而电离形成的含碳活性基团^[39-40]，因此，提高微波的馈入能量有利于高效地活化等离子体中的含碳工作气体，激发单晶金刚石同质外

延所需的含碳活性基团。在高功率微波等离子体中, 活性基团与基片表面的作用会更为激烈, 这促进了金刚石相的生成^[8], 因而可以有效提高单晶金刚石的外延速率。同时, 在高功率微波等离子体中, 单晶金刚石的外延质量也会有显著提高。因此, 保持甲烷体积分数为 3%, 对不同功率条件下的等离子体环境进行诊断, 结果如图 3 所示。

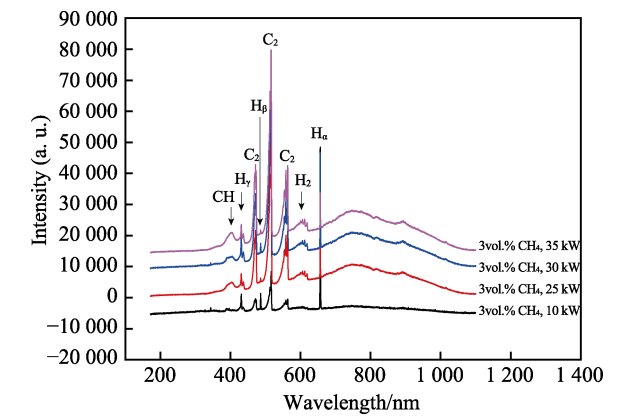


图 3 微波功率为 10、25、30、35 kW 条件下的等离子体光谱图
Fig.3 Plasma spectrogram at microwave power of 10 kW, 25 kW, 30 kW and 35 kW

图 3 为不同功率下碳氢混合气体所产生的等离子体发射光谱, 所探测到的主要基团有 H_{α} (656.3 nm)、 H_{β} (486.1 nm)、 H_{γ} (436.1 nm)、 C_2 (471.1 nm, 516.0 nm, 558.0 nm) 及 CH (430.8 nm)。当微波功率为 10 kW 时, 等离子体发射光谱中 H_{α} 谱线的相对强度最强, CH 及 C_2 峰的强度相对较弱。这种发射光谱的特征与 6.0 kW (2.45 GHz) MPCVD 设备中激发产生的等离子体发射光谱的特征相似。随着微波功率的升高, 等离子体发射光谱中 C_2 峰的相对强度逐渐增强。在微波功率为 35 kW 时, C_2 峰获得了最强的相对强度。这一光谱特征说明, 当保持甲烷体积分数为 3%、腔体气压为 13.3 kPa、微波功率为 35 kW 时, 所产生的等离子体具备了单晶金刚石高质量高速生长的基本条件^[19]。同时, 从图 3 还可以看出, 随着微波功率的升高, 等离子体发射光谱的基线出现了非常明显上凸型基线特征, 这一基线的形状特征主要在高甲烷浓度或含 Ar 的等离子体发射光谱中出现^[41]。提高甲烷浓度或通入 Ar 主要是为了在等离子体中产生高浓度的 C_2 基团^[42], C_2 基团的增加是提高单晶金刚石的生长速率和沉积质量的必要条件之一。在 35 kW 微波等离子体的放电条件下, 当通入的甲烷体积分数为 3% 时, 可观察到具有这类特性的发射光谱, 进一步说明了充分提高微波功率可以有效活化含碳工作气体, 产生有利于高质量单晶金刚石高速生长的活性基团。同时, 对样品 a—f 进行激光拉曼光谱表征, 表征结果如图 4 所示。

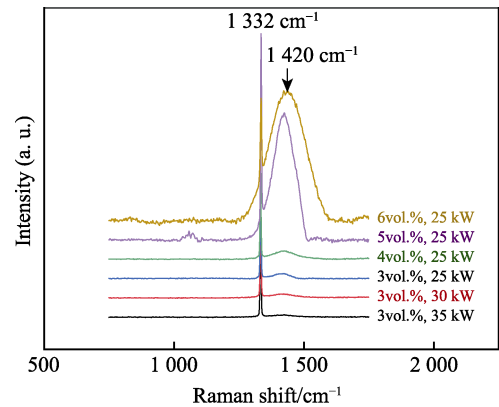


图 4 样品 a—f 的激光拉曼光谱图
Fig.4 Laser Raman spectra of sample a—Sample f

从图 4 可以看出, 1 332 cm^{-1} 附近的金刚石特征峰在样品 a—f 的 Raman 光谱中均有出现, 同时也在 1 420 cm^{-1} 附近出现了不属于单晶金刚石的杂质峰。当微波功率较低时, 随着甲烷体积分数从 6% 降低到 3%, 拉曼光谱显示, 金刚石杂质峰的强度随着甲烷浓度的降低而逐渐减弱。当保持较低的甲烷浓度, 逐渐升高微波功率时, 金刚石杂质峰的强度表现出进一步减弱的趋势。在单晶金刚石的 Raman 光谱中, 出现在 1 420 cm^{-1} 处的拉曼峰一般被认为是晶粒边界反聚乙炔模式或氮空位缺陷^[37,43-46]。在 CVD 外延单晶金刚石的过程中, 外部空气或者气源中微量氮气可能会进入到等离子体, 并参与到单晶金刚石的生长过程中, 杂质氮取代金刚石中的碳原子形成氮空位。虽然掺入氮的量非常少, 但在采集拉曼散射光的同时可能会采集到 $[N-V]^0$ 缺陷中心所反射回来的荧光。因此, 在对 CVD 单晶金刚石进行拉曼光谱表征时, 1 420 cm^{-1} 峰一般被认为是 $[N-V]^0$ 缺陷中心激发所产生的荧光峰。

在本实验条件下, 杂质可能来自于气源中的含氮杂质气体以及单晶金刚石生长时所产生的缺陷, 但通过降低含碳气体的浓度, 提高微波的馈入功率, 可以有效抑制杂质缺陷在单晶金刚石中的生成, 提高单晶金刚石的生长质量。对样品 a—f 的拉曼光谱进行拟合后, 计算金刚石特征峰的半高宽以及峰位, 其结果如表 3 所示。

表 3 样品 a—f 拉曼光谱图的半高宽及峰位
Tab.3 FWHM and peak position of Raman spectra of sample a—Sample f

Samples	FWHM/ cm^{-1}	Peak position/ cm^{-1}
a	10.6	1 334.4
b	9.1	1 334.4
c	3.7	1 332.5
d	3.5	1 332.5
e	3.6	1 332.3
f	3.2	1 332.4

从表3可以看出,当微波功率为25 kW时,随着甲烷的体积分数从6%下降至3%,单晶金刚石的拉曼光谱中金刚石特征峰的半高宽由 10.6 cm^{-1} 下降至 3.5 cm^{-1} 。当甲烷的体积分数保持在3%时,将微波功率从25 kW升高至35 kW,可以使单晶金刚石的拉曼光谱中金刚石特征峰的半高宽进一步下降至 3.2 cm^{-1} 。由此可见,适当降低甲烷浓度、提高微波功率可以明显改善单晶金刚石的生长质量。这可能是因为甲烷浓度的降低减少了等离子体环境中氮的含量,微波功率的提高可以更有效地激发电离,产生有利于金刚石生长的活性基团,因此在高功率及相对较低的甲烷浓度的沉积条件下,单晶金刚石的结晶性良好,生长质量较高。

从表3还可以看出,随着甲烷浓度的降低,样品a—f金刚石特征峰的峰位与 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 的偏移量明显减小,但当保持甲烷浓度一定时,微波功率的提高对金刚石特征峰峰位的偏移量影响并不明显。在金刚石拉曼光谱中,金刚石特征峰的偏移量主要与金刚石生长过程中的应力状态有关。当甲烷浓度较高时,没有被充分活化的含碳混合气体可能会以 sp^3 的成键方式参与到金刚石的同质外延生长过程中,金刚石中被引入的非晶相会使金刚石表现出压应力,从而导致金刚石特征峰向高波数偏移^[44]。当甲烷浓度逐渐下降时,含碳混合气体被充分活化的概率增大,金刚石中非晶相的含量也会随之降低,从而导致金刚石的压应力减弱,这在Raman光谱中就表现为金刚石特征峰向低波数偏移。在保持甲烷浓度较低的情况下提高微波功

率,可以进一步活化含碳混合气体,产生更多种类或更高浓度的活性基团,提高单晶金刚石中金刚石相的含量,因此,在高功率低甲烷的环境下,单晶金刚石应力的变化相对较弱。另一方面,沉积过程中氮气的进入也会使单晶金刚石呈现出压应力。氮原子进入金刚石晶格中取代碳原子而形成 sp^3 的C—N键,使原本的C—C键被改变,其键长和键角也相对地被改变,这一改变使原本的金刚石晶格发生膨胀,这也表现出金刚石拉曼峰向高波数偏移,从而表现出压应力^[47-48]。随着甲烷浓度的降低与微波功率的提高,进入腔体内参与反应的氮变少,使单晶金刚石的应力变化较弱。

造成单晶金刚石应力的另一个可能原因为单晶金刚石同质外延过程中产生了多晶相。图5为单晶金刚石表面形成多晶相后,继续生长120 h的表面形貌及实物照片。从图5a可以看出,单晶金刚石的表面出现了明显的多晶相。多晶相的出现扰乱了单晶金刚石正常的生长台阶,从而在单晶金刚石内部形成了生长缺陷,进而增加了单晶金刚石的应力。在单晶金刚石进行长时间的外延生长时,应力的积累会造成单晶金刚石沿生长缺陷的方向萌生裂纹^[48],进而使单晶金刚石产生裂痕,如图5b所示。因此需要在长时间同质外延单晶金刚石的过程中,尽可能地减少非晶相及多晶相在单晶金刚石中的生成。

图6为基片温度在1 210、1 080、950、800 °C条件下,进行了120 h的单晶金刚石同质外延实验的样品。

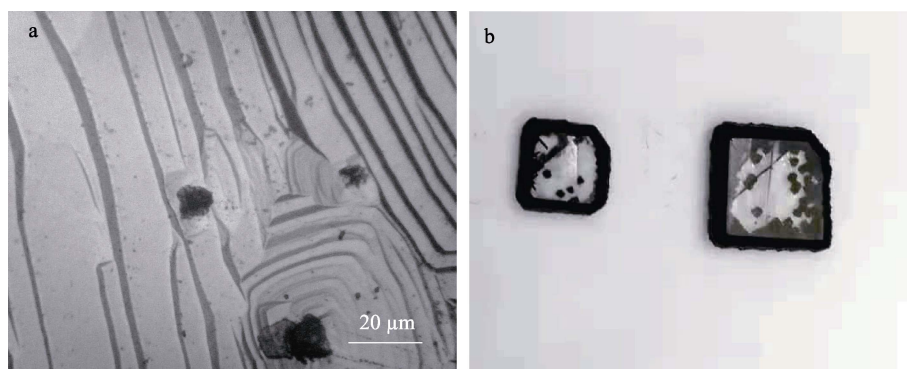


图5 单晶金刚石表面出现多晶相的形貌图及实物照片
Fig.5 Morphology and photos of polycrystalline phase on the surface of single crystal diamond

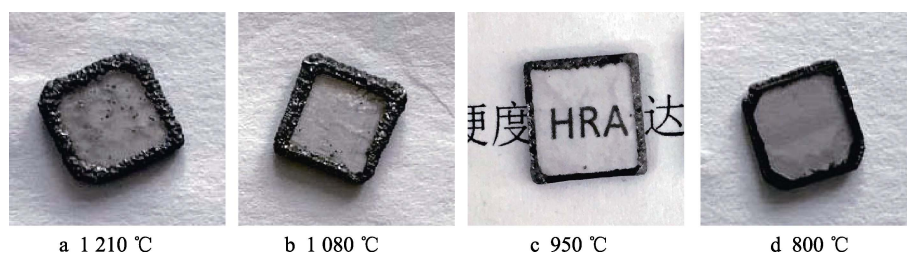


图6 不同基片温度下的沉积样品实物
Fig.6 Physical drawing of deposited samples with substrate temperature

从图 6 可以看出,即使在较低的甲烷浓度及较高的微波功率下,当基片温度很高时,也会导致单晶金刚石的颜色呈现出灰色,并产生多晶相,如图 6a 所示。其可能的原因在于,很高的基片温度促使金刚石更容易石墨化^[49-51];同时在很高的温度下,金刚石表面的碳过饱和度也相对较低,这促使在单晶金刚石中比较容易形成非金刚石相,且微小的缺陷很容易形成多晶相的形核点,随着外延时间的延长,多晶相逐渐成核长大。随着基片温度的降低,单晶金刚石的颜色逐渐变得透明,多晶相出现的概率也显著下降,如图 6b 和 c 所示。同时也可以发现,当基片温度控制在 950 °C 左右时,单晶金刚石不但透明,而且边缘的多晶环生长也较慢,这可能与单晶金刚石的生长速率降低有关。当基片温度进一步降低至 800 °C 时,虽然单晶金刚石中没有出现明显的多晶相,单晶金刚石周围的多晶环也得到了较好的抑制,但单晶金刚石的颜色呈现出了灰色。其原因在于,当基片温度太低时,单晶金刚石表面的碳过饱和度增加,活性碳更易在基片表面团聚,形成结构较为复杂的聚集体,降低金刚石的质量^[52]。氮的引入可以进一步增强复杂聚集体在单晶金刚石中的形成,从而影响单晶金刚石的质量。由此可见,等离子体环境中的氮对单晶金刚石的颜色有较大影响,主要表现为氮直接进入金刚石晶格中,一部分形成杂质缺陷,另一部分氮以不同的聚集方式取代碳原子与金刚石本征缺陷结合形成复合缺陷,从而形成各种色心^[53-56],所以,进入腔体内参与反应的氮杂质含量的多少与沉积出的单晶金刚石颜色有着极大的关系。选取 800 °C 和 1 210 °C 条件下沉积出来的样品进行光致发光光谱测试,光谱测试结果如图 7 所示。

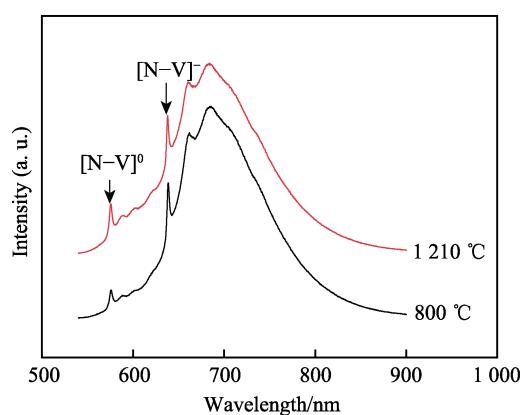


图 7 不同温度下单晶金刚石的光致发光光谱

Fig.7 PL spectra of single crystal diamond at different temperatures

图 7 为在 800 °C 和 1 210 °C 条件下的金刚石光致发光光谱 (PL 光谱) 图,其中 552、575、637 nm 处都有较强的峰,分别对应金刚石的拉曼峰、[N-V]⁰ 特征峰、[N-V] 特征峰,而位于 695 nm 附近很强的

宽带则是源于与 N-V 相关的联合声子伴线^[57]。从图 7 可以非常明显地观察到,PL 光谱表现出了较强的 [N-V]⁰ 特征峰和 [N-V] 特征峰以及 695 nm 附近的宽带,这说明样品中有非常多的氮存在。同时,1 210 °C 条件下 PL 光谱中的特征峰峰强要比 800 °C 时高,样品颜色也相对较深。这可能是因为更高温度下,氮原子的扩散加快,使 [N-V]⁰ 特征峰和 [N-V] 特征峰峰强增高,单晶金刚石颜色加深,这也说明了氮对单晶金刚石颜色的影响。

上述实验结果说明,当保持合适的基片温度时,适当降低甲烷浓度、提高微波功率可以同时提高单晶金刚石同质外延的质量和速率。

在利用 915 MHz 的高功率 MPCVD 设备进行大批量的单晶金刚石生长时,还需要系统研究大面积金刚石批量生长时的均匀性及控制条件。在接下来的研究工作中,将进一步从等离子体参数的分布、温度场、气流场等方面,对大批量单晶金刚石生长所需的高功率微波等离子体环境进行优化。

3 结论

利用实验室自制的 915 MHz-MPCVD 设备系统研究了高功率微波等离子体环境对单晶金刚石生长状态的影响,并利用光学显微镜、激光拉曼光谱、光致发光光谱和等离子体发射光谱等对单晶金刚石的形貌、质量以及高功率微波等离子体环境进行了表征,获得了如下结论。

1) 在高功率微波等离子体环境下,适当降低甲烷浓度,有利于单晶的生长面出现层状生长的结构。在本实验条件下,当微波功率为 35 kW、甲烷体积分数为 3% 时,单晶金刚石的生长面表现出较好的层状生长结构。

2) 相较于甲烷浓度的提高,微波功率的提高可以更为显著地增加单晶金刚石的平均生长速率。保证通入的甲烷体积分数为 3%,将微波功率从 25 kW 提高到 35 kW 后,单晶金刚石的生长速率增加了 13.4 μm/h,获得了 25.6 μm/h 的较高生长速率。

3) 在较高的微波等离子体环境下,适当降低甲烷浓度可以使单晶金刚石在保持较高的同质外延速率的同时获得较高的生长质量。

4) 在 35 kW 的高功率微波等离子体环境中,基片温度对单晶金刚石的生长速率、沉积质量及表面形貌存在显著影响。在保持微波功率为 35 kW、甲烷体积分数为 3%、基片温度为 950 °C 时,可制备得到质量较高、颜色较好的单晶金刚石。

5) 在相对较低的甲烷浓度下,大幅提高微波的馈入功率,可以有效激发出有利于单晶金刚石快速高质量生长的活性基团。

参考文献:

- [1] MCHARGUE C J. Mechanical Properties of Diamond and Diamond-Like Films[J]. *Materials Science Monographs*, 1991, 73: 113-120.
- [2] 王春蕾, 张纪法. 金刚石膜热学性质研究[J]. *薄膜科学与技术*, 1995, 8(1): 73-76.
WANG Chun-lei, ZHANG Ji-fa. Study on Thermal Characteristics of Diamond Films[J]. *Thin Film Science and Technology*, 1995, 8(1): 73-76.
- [3] PONIZIL P, OHLIDAL I, JANCA J. Optical Properties of Diamond-Like Carbon Films[J]. *Thin Solid Films*, 1990, 190(1): 65-72.
- [4] TERAJI T, ITO T. Homoepitaxial Diamond Growth by High-Power Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 271(3): 409-419.
- [5] CICALA G, VELARDI L, SENESI G, et al. Electrical Current at Micro-/Macro-Scale of Undoped and Nitrogen-Doped MWPECVD Diamond Films[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 456-465.
- [6] 周祥, 汪建华, 熊礼威, 等. 单晶金刚石制备研究进展[J]. *硬质合金*, 2012, 29(3): 182-189.
ZHOU Xiang, WANG Jian-hua, XIONG Li-wei, et al. Research Progress on Preparation of Single-Crystal Diamond[J]. *Cemented Carbide*, 2012, 29(3): 182-189.
- [7] 李一. MPCVD 法合成单晶金刚石的种晶影响研究[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2016: 3-4.
LI Yi. The Effect of Seed Crystals on MPCVD Single Crystal Diamond[D]. Shijiazhuang: Hebei GEO University, 2016: 3-4.
- [8] 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: A Europhysics Journal*, 2007, 40(20): 6175-6188.
- [9] FRIEL I, CLEWES S, DHILLON H, et al. Control of Surface and Bulk Crystalline Quality in Single Crystal Diamond Grown by Chemical Vapour Deposition[J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, 18(5): 808-815.
- [10] ACHARD J, TALLAIRE A, MILLE V, et al. Improvement of Dislocation Density in Thick CVD Single Crystal Diamond Films by Coupling H_2/O_2 Plasma Etching and Chemo-Mechanical or ICP Treatment of HPHT Substrates[J]. *Physica Status Solidi*, 2014, 211(10): 2264-2267.
- [11] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y. Effect of Ar Addition on Uniformity of Diamond Growth by Using Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Diamond & Related Materials*, 2018, 87: 143-148.
- [12] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, SHU G, et al. Single Crystal Diamond Growth by MPCVD at Subatmospheric Pressures[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101635.
- [13] VIKHAREV A, LOBAEV M, GORBACHEV A, et al. Investigation of Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD Providing High Growth Rate and High Quality of Diamond Simultaneously[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22(C): 100816.
- [14] AMANDA C, SHREYA N, JES A. Exploring Constant Substrate Temperature and Constant High Pressure SCD Growth Using Variable Pocket Holder Depths[J]. *Diamond and Related Materials*, 2017(76): 58-67.
- [15] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y. Method to Increase the Thickness and Quality of Diamond Layers Using Plasma Chemical Vapor Deposition under (H,C,N, O) System[J]. *Diamond & Related Materials*, 2020, 101(C): 107652.
- [16] LU J, GU Y, GROTHJOHN T, et al. Experimentally Defining the Safe and Efficient, High Pressure Microwave Plasma Assisted CVD Operating Regime for Single Crystal Diamond Synthesis[J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 37: 17-28.
- [17] KING D, YARAN M, SCHUELKE T. Scaling the Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Diamond Deposition Process to 150-200 mm Substrates[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4/5): 520-524.
- [18] KOBASHI K, NISHIBAYASHI Y, YOKOTA Y, et al. R&D of Diamond Films in the Frontier Carbon Technology Project and Related Topics[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3/4/5/6/7): 233-240.
- [19] TACHIBANA T, ANDO Y, WATANABE A, et al. Diamond Films Grown by a 60-kW Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition System[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(9/10): 1569-1572.
- [20] FÜNER M, WILD C, KOIDL P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(10): 1149-1151.
- [21] ANDO Y, YOKOTA Y, TACHIBANA T, et al. Large Area Deposition of Textured Diamond Films by a 60-kW Microwave Plasma CVD Reactor[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3/4/5/6): 596-600.
- [22] MALLIK A K, PAL K S, 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 & Related Materials*, 2012, 30: 53-61.
- [23] MALLIK A K, BYSAKH S, DUTTA S, et al. Correlation between Optical Emission Spectra and the Process Parameters of a 915 MHz Microwave Plasma CVD Reactor Used for Depositing Polycrystalline Diamond Coatings [J]. *Sadhana (Bangalore)*, 2014, 39(4): 957-970.
- [24] MALLIK, BYSAKH, PAL, et al. Large Area Deposition of Polycrystalline Diamond Coatings by Microwave Plasma CVD[J]. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2013, 72(4): 225-232.
- [25] SCHRECK M, ASMUSSEN J, SHIKATA S, et al. Large-

- Area High-Quality Single Crystal Diamond[J]. MRS Bulletin, 2014, 39(6): 504-510.
- [26] TALLAIRE A, KASU M, UEDA K, et al. Origin of Growth Defects in CVD Diamond Epitaxial Films[J]. Diamond & Related Materials, 2007, 17(1): 60-65.
- [27] 丁康俊. 单晶金刚石外延生长的缺陷研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018: 23-24.
DING Kang-jun. Research on the Defects of the Epitaxial Growth of Single Crystal Diamond[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018: 23-24.
- [28] 宋修曦, 马志斌, 耿传文, 等. 不同温度下同质外生长单晶金刚石的应力分析[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(5): 942-947.
SONG Xiu-xi, MA Zhi-bin, GENG Chuan-wen, et al. Stress Analysis of Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond at Different Temperatures[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(5): 942-947.
- [29] 熊刚. MPCVD 法外延生长单晶金刚石的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018: 47-49.
XIONG Gang. Investigation on Homoepitaxial Single Crystal Diamond by MPCVD[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018: 47-49.
- [30] 吴冰欣. 甲烷浓度对金刚石单晶生长的影响和金刚石刻蚀坑的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 25-26.
WU Bing-xin. The Influence of Methane Content on the Growth of Single Crystal Diamonds and the Study of Etch-Pit on the Diamond[D]. Changchun: Jilin University, 2015: 25-26.
- [31] 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): 396-405.
- [32] TYAGI P K, MISRA A, UNNI K N, et al. Step Growth in Single Crystal Diamond Grown by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. Diamond & Related Materials, 2005, 15(2): 304-308.
- [33] TOMELLINI M, POLINI R, SESSA V. A Model Kinetics for Nucleation at a Solid Surface with Application to Diamond Deposition from the Gas Phase[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(12): 7573-7578.
- [34] 耿传文, 马志斌, 夏禹豪, 等. 低浓度氮气对单晶金刚石生长质量的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(5): 384-389.
GENG Chuan-wen, MA Zhi-bin, XIA Yu-hao, et al. Effect of Low Concentration of Nitrogen on Growth of Single Crystal Diamond[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2018, 38(5): 384-389.
- [35] 林晓棋. MPCVD 技术合成工具级单晶金刚石的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015: 24-26.
LIN Xiao-qi. Research on Synthesis of Mechanical Grade Single Crystal Diamond by MPCVD[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015: 24-26.
- [36] 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[J]. Diamond & Related Materials, 2006, 16(4): 685-689.
- [37] 赵云. MPCVD 合成周期性掺氮单晶金刚石及其力学性能[D]. 北京: 北京科技大学, 2020: 17-18.
ZHAO Yun. Synthesis and Mechanical Properties of Periodic Nitrogen-Doped Single Crystal Diamond by MPCVD [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020: 17-18.
- [38] 严垒, 马志斌, 陈林, 等. MPCVD 法同质外生长单晶金刚石[J]. 新型炭材料, 2017, 32(1): 92-96.
YAN Lei, MA Zhi-bin, CHEN Lin, et al. Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. New Carbon Materials, 2017, 32(1): 92-96.
- [39] GICQUEL A, HASSOUNI K, SILVA F, et al. CVD Diamond Films: From Growth to Applications[J]. Current Applied Physics, 2001, 1(6): 479-496.
- [40] GICQUEL A, DERKAOUI N, ROND C, et al. Quantitative Analysis of Diamond Deposition Reactor Efficiency[J]. Chemical Physics, 2012, 398: 239-247.
- [41] ELLIOTT M, MAY P, PETHERBRIDGE J, et al. Optical Emission Spectroscopic Studies of Microwave Enhanced Diamond CVD Using CH_4/CO_2 Plasmas[J]. Diamond & Related Materials, 2000, 9(3): 311-316.
- [42] BOLSHAKOV A, RALCHENKO V, YUROV V, 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 & Related Materials, 2016, 62: 49-57.
- [43] 朱瑞华, 刘金龙, 陈良贤, 等. 金刚石自支撑膜拉曼光谱 1420 cm^{-1} 特征峰研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(4): 867-871.
ZHU Rui-hua, LIU Jin-long, CHEN Liang-xian, et al. Research on 1420 cm^{-1} Characteristic Peak of Free-Standing Diamond Films in Raman Spectrum[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(4): 867-871.
- [44] 叶永权, 匡同春, 雷淑梅, 等. 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, 27(5): 17-21.
YE Yong-quan, KUANG Tong-chun, LEI Shu-mei, et al. Technique Progress in Raman Spectroscopy Characterization of Diamond or Diamond Film[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2007, 27(5): 17-21.
- [45] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman Spectroscopy in Carbons: From Nanotubes to Diamond[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, 362(1824): 2269-2270.