ECR-MPCVD 单晶金刚石外延生长研究

张通 王御睿 张昊 张宇 付秋明 赵洪阳 马志斌^{*}
(武汉工程大学材料科学与工程学院 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室 武汉 430073)

The Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond with ECR-MPCVD

ZHANG Tong, WANG Yurui, ZHANG Hao, ZHANG Yu, FU Qiuming, ZHAO Hongyang, MA Zhibin*

(School of Material Science and Engineering, Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract In order to explore the homoepitaxial growth of single crystal diamond at low pressure and low rate by ECR-MPCVD, the real-time diagnosis of ECR microwave plasma was carried out with a high-speed optical fiber spectrometer, and the spatial distribution of plasma was studied, then the effects of pressure and methane concentration were investigated in detail on plasma emission spectrum. In the CH₄/H₂ atmosphere system, the kinds of groups in ECR microwave plasma were the same as those in the plasma operating at medium and high pressure basically. The intensity of plasma emission spectra of each group decreased along the direction of magnetic field intensity gradient decline, and the intensity of plasma emission spectra of each group was strongest in the magnetic field resonance region (875 Gs). When the substrate was placed in the magnetic field resonance region, the relative intensity of each group near the substrate showed a trend of increase at first and then decreased with the increase of the pressure, and when the pressure was near about 0.6 Pa, the H_{a} , H_{b} and H_{y} groups had the strongest emission spectra, while the intensity peaks of CH and C₂ groups appeared near about 0.8 Pa. Then keeping the working pressure at 0.8 Pa, when the methane concentration increased from 0.5% to 8%, the intensity of H_a group remained unchanged almost, and the relative intensity of the H_{β} and H_{γ} groups showed a trend of decrease at first and then invariability, and the relative intensity of the CH and C2 groups showed a trend of increase at first and then stabilization; $I(H_n)/I(C_2)$ decreased sharply at first, then slowly decreased and then tended to stabilization; $I(H_{\alpha})/I(CH)$ slowly decreased and tended to invariability; $I(CH)/I(C_2)$ and $I(H_{\alpha})/I(H_{\beta})$ remained unchanged almost. With the microwave power of 1200 W, the hydrogen flow rate of 50 mL/min, the methane concentration of 3%, the working pressure of 0.8 Pa, and the single crystal diamond seed temperature of 800 °C, step growth formed on the polished surface of single crystal diamond when growing for 10 hours, and the growth rate was 200 nm/h.

Keywords ECR microwave plasma, OES, Homoepitaxial growth of single crystal diamond

摘要 借助高速光纤光谱仪对 ECR 微波等离子体进行实时诊断, 研究了等离子体空间分布以及工作气压和甲烷浓度对 等离子体发射光谱的影响, 并在 ECR-MPCVD 设备上研究了单晶金刚石同质外延生长工艺。在 CH₄/H₂ 体系下, ECR 微波等 离子体与运行于中高气压下等离子体中所含基团种类基本相同。且等离子体各基团谱峰相对强度沿磁场强度梯度下降的方 向减弱, 在磁场共振区(875 Gs)最强, 将基片台置于磁场共振区, 则基片台附近各基团谱峰相对强度随气压的升高先增强后减 弱, *I*(H_a)、*I*(H_b)、*I*(H_v) 峰值在气压 0.6 Pa 附近, *I*(CH) 和 *I*(C₂) 峰值在 0.8 Pa 附近。保持工作气压为 0.8 Pa, 甲烷浓度从 0.5% 增 加到 8% 的过程中, *I*(H_a) 几乎不变, *I*(H_b) 和 *I*(H_v) 先降低后趋于饱和, *I*(CH) 和 *I*(C₂) 先增强后趋于饱和; *I*(H_a)/*I*(C₂) 先急剧下降 后缓慢减小再趋于饱和, *I*(H_a)/*I*(CH) 缓慢减小并趋于饱和, *I*(CH)/*I*(C₂) 和 *I*(H_v)/*I*(H_b) 基本不变。以微波功率 1200 W, 氢气流量 50 mL/min, 甲烷浓度 3%, 工作气压 0.8 Pa, 金刚石种晶温度 800℃ 的条件下生长 10 h, 在抛光的单晶金刚石表面得到了呈台 阶状生长的外延层, 生长速率为 200 nm/h。

收稿日期:2023-01-12

*联系人: E-mail: mazb@wit.edu.cn

单晶金刚石具备多项优越的物理、化学特性。 硬度高、导热性能好,具有从紫外到红外的宽波段 光透过性、较高的击穿场强和禁带宽度,其还具有 极高的载流子迁移率等性能[1-4]。目前,采用高温高 压(HPHT)法和化学气相沉积(CVD)法生长单晶金 刚石的技术已经取得了突破性的进步[5-6],而微波等 离子体化学气相沉积(MPCVD)法则被认为在高质 量、大尺寸金刚石稳定生长方面具备优势,围绕其 沉积速率和沉积质量的研究已经有大量报道,然而, 单晶金刚石关于电子器件的创新应用方面也极具 研究价值。单晶金刚石在高功率器件^[7]、量子信息 处理及通信领域具有理想的应用前景[8-10],金刚石辐 射探测器已经应用于核聚变、核工程、高能物理和 医学物理等领域[11-13]。而要实现单晶金刚石在电子 器件领域的应用,需要对其进行有效掺杂。而氮掺 杂是研究最广泛的, CVD 生长单晶金刚石过程中氮 掺杂会形成氮空位色心(NV), 而负氮位(NV)的存 在使其在量子计算、高分辨率探测器等方面的应用 成为可能[14],但对金刚石中氮杂质的含量和存在形 式皆有一定的要求, MPCVD 生长单晶金刚石过程 中采用 delta 掺杂对氮杂质浓度进行控制是具有一 定优势的^[15]。中高气压下单晶金刚石生长速率一般 为10~30 µm/h,本实验室研究人员通过降低甲烷浓 度将单晶金刚石预生长速率降至 3 μm/h, 以便对氮 杂质生长层厚度及氮杂质浓度分布进行控制,而 delta 掺杂要求掺杂层为几纳米,但在掺杂生长过程 中,运行于中高气压(1-20 kPa)下的常规 MPCVD 工 艺由于生长速率过快难以对生长气氛进行控制从 而难以满足在纳米层级上对氮杂质进行有效的 delta 掺杂^[16],因此,可以通过降低工作气压来寻求 单晶金刚石低速率稳定生长。电子回旋共振微波 等离子体化学气相沉积(ECR-MPCVD)工作气压比 常规 MPCVD 低 3 到 4 个数量级且能保持相对高密 度的大面积等离子体(约 1.0×10^{11} cm⁻³)^[17],探究其在 低气压条件下低速率同质外延生长单晶金刚石是 非常有意义的。

本文借助高速光纤光谱仪在自主设计的 ECR-MPCVD 设备上对 ECR 微波等离子体进行诊断,发 射光谱图中,基团浓度可以由谱峰强度所指代,基 团浓度的变化也可以由谱峰强度变化所反映^[18]。并 借助铠装加热丝辅助加热,解决了 ECR 微波等离子体功率密度低而自加热不能满足单晶金刚石生长 温度的问题,研究了 ECR 微波等离子体单晶金刚石 同质外延生长工艺。

1 实验

1.1 ECR-MPCVD 装置

本实验使用自主设计并调试的 ECR-MPCVD 装置研究单晶金刚石的低速率同质外延生长,该装 置主要由微波系统、磁场系统、真空系统和加热系 统组成,沉积腔室和磁场线圈位置如图1所示,便于 样品台及线圈位置的调节,设石英窗口处为z坐标 轴零点,向下为z轴正向,腔室留有观察窗 OB1 (z=130 mm), OB2(z=155 mm), OB3(z=285 mm), OB4 (z=325 mm) 以便于对 ECR 微波等离子体进行光谱 诊断。由微波源产生的微波(2.45 GHz)在矩形波导 中以 TE₁₀ 模式传输, 由模式转换天线转换后经石英 窗口耦合到圆波导中以 TM₀₁ 模式传输, 通过三销 钉阻抗调配器和模式转换天线调节优化其反射,微 波功率在 300~1200 W 内可调。磁场系统由直流电 源和轴向距离可调的 AB 两组相同线圈组成,通过 调节线圈电流和线圈位置改变真空腔室内部磁场 分布形态从而改变等离子体分布。真空系统由机





械泵和涡轮分子泵、管道及阀门组成,可获得 5.0×10⁻⁴ Pa的本底真空,进入真空腔室的气体流量 由质量流量计控制。加热系统由平面螺旋形铠装 加热丝、温控箱和水冷套组成,紧贴钼基片台且封 装于水冷套中的加热丝所需电压由温控箱提供,加 热丝表面温度最高能达到 700℃ 且能保持恒温工作, 水冷套隔绝加热丝与腔壁之间的热量传输且有支 撑基片台的作用,基片台直径 73 mm,位置可调。

1.2 实验方法

将单晶金刚石种晶置于稀硝酸(25%)中并超声 处理 15 min,洗去机械抛光过程中残留于单晶金刚 石抛光面的金属杂质;再分别用乙醇和去离子水多 次交替超声清洗,每次 5 min,直至单晶金刚石表面 无明显杂质残留。再将单晶金刚石置于基片台上, 考虑到等离子体对石英窗口的刻蚀作用,基片台位 置在 z 为 150~300 mm 之间调节。调节线圈距离和 线圈电流,控制两线圈之间最大磁场在 875 Gs 附近。 微波功率 1200 W, H₂流量在 20~50 mL/min 范围内 调节, CH₄ 浓度在 0.5%~8% 范围内调节,工作气压 控制在 0.05~5 Pa 之间。基片台位置和工作气压的 不同,等离子体自加热温度不同,再通过温控箱控 制所需辅助加热温度从而控制单晶金刚石种晶生 长温度。

使用复享 FX2000 高速光纤光谱仪通过观察窗 OB1-OB4对 ECR 微波等离子体进行诊断,光谱仪 波长测量范围为 197~847 nm, 最佳光学分辨率为 0.05 nm, 积分时间设定为 4 ms, 积分次数 500 次。 通过光学显微镜对样品外延生长面进行形貌表征, 并用千分尺对生长厚度进行测量以表征其生长速 率。样品表面平整程度会影响千分尺测量误差从 而导致速率计算误差。针对这一问题,采用以下两 种测量方法以减小速率计算误差:(1)使用高精度金 刚石抛光机对种晶进行抛光,种晶表面平整度最大 相差1µm,且生长前对种晶厚度进行拍照标记,如 图 2 所示, 生长后使用千分尺尽可能测量相同的点。 (2)确定同一种晶表面无厚度差的 A, B 两区域, 生 长过程中 A 覆盖极薄的金刚石覆盖层以阻断等离 子体与其接触从而阻止 A 区金刚石的生长, 生长后 酒精超声清洗及擦拭生长表面以除去A区可能生 长的无定形碳膜,再使用千分尺测量 A、B 两区域 的厚度差从而确定生长厚度。



图2 抛光后金刚石平整度 Fig. 2 Smoothness of polished diamond

2 结果与讨论

2.1 CH₄/H₂ ECR 微波等离子体发射光谱

图 3 为观察窗 OB1 采集 CH₄/H₂ ECR 微波等离 子体发射光谱图, 微波功率 1200 W, 工作气压 0.8 Pa, H₂ 流量 50 mL/min, CH₄ 浓度为 3%; 图 4 为本实 验室双基片台 MPCVD 装置^[19] 微波等离子体发射 光谱图,运行气压 15 kPa, 保持其他参数条件不变。



图3 0.8 Pa 低气压 ECR 微波等离子体发射光谱

Fig. 3 The emission spectrum of low pressure at 0.8 Pa of ECR microwave plasma



图4 15 kPa 中高气压双基片台微波等离子体发射光谱

Fig. 4 The emission spectroscopy of medium and high pressure at 15 kPa of double substrates stage microwave plasma

发现 CH₄/H₂体系下, ECR 微波等离子体与运行于 中高气压 15 kPa 下微波等离子体中的基团种类基 本相同,皆主要存在 H 原子 Balmer 线系 (H_a: 656.30 nm, H_p:486.25 nm, H_y:434.09 nm), CH(431.34 nm, $A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$)和 C₂ Swan 带 (471 nm, 516.54 nm, 563.10 nm)^[20]。 但有所区别的是 ECR 微波等离子体中含碳基团主 要为 CH 基团, C₂ 基团谱线强度非常弱且存在未解 离的 H₂, 认为是 ECR 微波等离子体的功率密度低, 不足以完全解离 H₂ 激发足够多的 C₂ 基团。

2.2 磁场共振区位置的调节

为减少等离子体对石英窗口的刻蚀引起的等 离子体污染,有必要将磁场共振区尽可能远离石英 窗口。为此研究了磁场线圈的位置对磁场共振区 位置的影响。为避免基片台对等离子体放电的影 响,将基片台置于距石英窗口最远距离处。将B组 线圈固定于 z=200 mm 处,调节 A 组线圈位置,当线 圈距离分别为120、130、140 mm 时磁场共振区皆 在观察窗 OB1-OB2 附近, 如图 5 所示。当线圈距离 为130mm时磁场共振区位于距离石英窗口85~190 mm 区域,利用高速光纤光谱仪分别从观察窗 OB1、 OB2、OB3、OB4 轴向对反应腔内等离子体进行光 谱测量以研究等离子体沿z轴轴向空间分布,光谱 结果如图 6 所示,处于共振区的 OB1 和 OB2 窗口 附近等离子体发射光谱较强,但 OB2 处 ECR 等离 子体中各基团强度相比于 OB1 处有所减弱, 这是由 于微波在共振区沿轴向传输的过程中微波能量被 等离子体吸收从而逐渐递减,磁场强度从 OB2 轴向 向下至 OB4 处梯度下降,等离子体中各基团强度均 呈减弱趋势,是由于活性粒子轴向向下扩散的过程 中与中性粒子的频繁碰撞而能量逐渐损失所导致 的^[21]。因此将基片台置于磁场共振区区域将更有利 于单晶金刚石的生长。将样品台置于 z=150 mm 处 磁场共振区,位于 OB1 下方,则微波能量主要聚集 于石英窗口与样品台之间,增强微波等离子体基团 强度的同时又不可避免的加剧了石英窗口的污染。 如图 5 所示,当线圈距离减小且线圈整体远离石英 窗口,磁场共振区呈远离石英窗口的趋势,且当线 圈距离为120mm时得到一个比较均匀的共振区, 此时共振区位于距离石英窗口 95~190 mm 区域, 因此通过线圈位置的调节优化磁场从而影响等离 子体的分布以减少等离子体对石英窗口的刻蚀 作用。





Fig. 5 Magnetic field resonance regions at coil distances were 120 mm, 130 mm and 140 mm





2.3 气压对等离子体发射光谱的影响

气压是影响微波等离子体中各基团浓度的重 要参数之一^[22],将样品台置于 z=150 mm 处,采用 120 mm 线圈距离所形成的磁场, 微波功率 1200 W, H₂流量 20 mL/min, 甲烷浓度为 3%, 图 7 为随着气 压升高从 OB1 窗口所采集基片台附近等离子体中 各基团谱峰相对强度的变化,各基团谱峰相对强度 皆呈先增强后减弱的趋势, H_a、H_b、H, 都在气压 0.6 Pa附近时达到峰值,而CH和C,峰值则出现在0.8 Pa附近。在谱峰相对强度增强阶段,气体平均自由 程随着气压的升高而减小,等离子体中粒子之间碰 撞几率增大,气体离解更充分,从而活性基团浓度 增加^[22];而谱峰相对强度减弱阶段,由于气压进一步 升高,反应腔内的粒子数增多,致使电子与中性粒 子的碰撞更频繁,而微波功率不变,平均电子温度 降低,进而降低了中性气体分子的离解率[23],且能观 察到随着气压的升高等离子体基本聚集于石英窗

口附近,这会对石英窗口造成更严重的刻蚀作用和 更大的冷却压力。因此,需要选择一个合适的沉积 气压。



图7 各基团谱峰相对强度随气压升高的变化



2.4 CH₄浓度对等离子体发射光谱的影响

在 CH₄/H₂体系微波等离子体沉积金刚石过程 中,甲烷作为等离子体中含碳前驱体的唯一来源, 甲烷浓度是沉积金刚石质量和速率的关键性参数^[24]。 图 8 为 H_a、H_β、H_γ、CH 和 C₂ 谱峰相对强度随甲烷 浓度变化的关系图,该图是在样品台置于 z=150mm 处,采用 120 mm 线圈距离所形成的磁场,微波 功率 1200 W, H₂ 流量 50 ml/min,工作气压 0.8 Pa 条 件下得到的。H_a 基团相对强度不随甲烷浓度的增 加而变化;甲烷浓度从 0.5% 增加到 3% 的过程中, H_β和 H_γ基团相对强度有所下降且同步变化,CH 和 C₂ 基团相对强度则呈上升趋势,甲烷浓度进一步



图8 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 、CH 和 C_2 谱峰相对强度随甲烷浓度的变化 Fig. 8 The variation of relative intensities of H_{α} , H_{β} , H_{γ} , CH and C_2 with the increase in methane concentration

增加, H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 CH 基团相对强度都不再变化, 而 C₂ 基团相对强度则还有缓慢的增强, 但直到甲烷 浓度增加到 8% 时 C₂ 相对强度仍均低于 CH 基团, 这与图 3 所得 CH 基团强于 C₂ 基团的结果一致。

金刚石生长过程中,Ha是对非金刚石相起主要 刻蚀作用的基团,但对于 CH 和 C2 何种基团为金刚 石生长的前驱体尚有争论,有研究认为C,是非金刚 石相生长的前驱体^[25],而 CH 基团则被认为是金刚石 生长的前驱体^[26-27], 图 9 为相对强度比值 *I*(H_a)/*I*(C₂)、 *I*(H_a)/*I*(CH)、*I*(CH)/*I*(C₂)、*I*(H_a)/*I*(H_b)随甲烷浓度的变 化关系。I(H₄)/I(C₅)、I(CH)/I(C₅)被认为与金刚石的 生长质量有关^[20, 28, 29], 而考虑到在 ECR 微波等离子 体中含碳基团主要为 CH 基团, 可以认为 CH 基团 与金刚石相的生长有关,故而计算 I(H_a)/I(CH); I(H,)/I(H_b)与电子温度成正比。结合图 8 可以看出, I(H_a)/I(C₂) 在甲烷浓度从 0.5% 增加到 2% 的过程中 急剧下降,随着甲烷浓度的进一步增加其值则缓慢 减小并趋于饱和,是由于在甲烷浓度低于 2% 时 C。 基团谱峰相对强度过低,随后甲烷浓度继续升高而 C, 基团相对强度缓慢增强并也趋于饱和所致; I(H_a)/I(CH)在甲烷浓度低于 3% 时呈减小趋势随后 也趋于饱和; I(CH)/I(C2) 虽有减小的趋势但变化很 小,这是由于甲烷浓度低于2%时两种基团相对强 度同步变化,而甲烷浓度高于2%时,虽然C2基团 相对强度缓慢增强但其浓度仍然较小,这结合图3 可以得到; I(H,)/I(H₆)不随甲烷浓度的升高而变化, 证明 ECR 微波等离子体电子温度不随甲烷浓度的 变化而变化。



图9 各基团谱峰相对强度比值随甲烷浓度的变化: *I*(H_a)/*I*(C₂)、 *I*(H_a)/*I*(CH)、*I*(CH)/*I*(C₂)、*I*(H_r)/*I*(H_b)

Fig. 9 The variation of ratio of relative intensity of each group with the increase in methane concentration: $I(H_{\alpha})/I(C_2)$, $I(H_{\alpha})/I(CH), I(CH)/I(C_2), I(H_{\gamma})/I(H_{\beta})$

2.5 ECR-MPCVD 单晶金刚石同质外延生长

图 10 为光学显微镜下 ECR 微波等离子体同质 外延生长单晶金刚石表面形貌,样品台位于观察窗 OB1下方 z=150 mm 处, 微波功率 1200 W, 氢气流 量 50 mL/min, 甲烷浓度 3%, 工作气压为 0.8 Pa。等 离子体自加热为 500℃ 左右, 辅助加热 650℃, 则单 晶金刚石种晶温度 800℃ 左右, 生长时间为 10 h。 如图,单晶金刚石生长面出现层状生长趋势,生长 速率为 200 nm/h, 单晶金刚石主要有层状生长、岛 状生长以及混合生长(层状/岛状生长)三种模式,而 在含碳前驱体气氛等离子体生长单晶金刚石过程 中,层状生长被认为更有利于生长出质量较好的单 晶金刚石^[30],但生长台阶结构形态不规则且金刚石 结晶状态不理想,认为是由于 ECR 微波等离子体功 率密度低造成的,后续研究可以通过增加微波功率、 寻求更精确的控温方式控制单晶金刚石种晶的生 长温度及其他参数的深入研究来优化 ECR 微波等 离子体生长单晶金刚石的工艺参数。



图10 ECR-MPCVD 同质外延单晶金刚石表面形貌 Fig. 10 Surface morphology of single crystal diamond grown

3 结论

by ECR-MPCVD

使用光谱仪对 ECR 微波等离子体进行诊断, 在 ECR-MPCVD 装置上进行了单晶金刚石的同质 外延生长,结论如下:在 CH₄/H₂体系下,ECR 微波 等离子体与运行于中高气压下等离子体中所含基 团种类相同,主要存在 Hα、Hβ、Hγ、CH 和 C₂基团, 其中含碳基团以 CH 基团为主,且等离子体各基团 谱峰相对强度在磁场共振区(875 Gs)较强,将基片 台置于磁场共振区,基片台附近各基团谱峰相对强 度随气压的升高先增强后减弱,*I*(Hα)、*I*(Hβ)、*I*(Hγ) 峰值在气压 0.6 Pa 附近, *I*(CH) 和 *I*(C₂) 峰值在 0.8 Pa附近。气压不变,随甲烷浓度的增加,*I*(H_α)几乎 不变,*I*(H_β)和*I*(H_γ)先降低后趋于饱和,*I*(CH)和 *I*(C₂)先增强后趋于饱和;同时,*I*(H_α)/*I*(C₂)先急剧下 降后缓慢减小再趋于饱和,*I*(H_α)/*I*(CH)缓慢减小并 趋于饱和,*I*(CH)/*I*(C₂)和*I*(H_γ)/*I*(H_β)基本不变。并在 抛光的单晶金刚石表面生长得到了呈台阶状的外 延层,生长速率为200 nm/h。

参考文献

- Thomas R, Rudder R, Markunas R. Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A:Vacuum, Surfaces, and Films, 1992, 10(4): 2451–2457
- [2] Wang W H, Dai B, Wang Y, et al. Recent progress of diamond optical window-related components[J]. Materials science and technology, 2020, 28(3): 42-57 (王伟华, 代 兵, 王杨, 等. 金刚石光学窗口相关元件的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(3): 42-57(in chinese))
- [3] Raynaud C, Tournier D, Morel H, et al, Comparison of high voltage and high temperature performances of wide bandgap semiconductors for vertical power devices[J]. Diamond and related materials, 2010, 19(1): 1-6
- [4] Umezawa H, Nagase M, Kato Y, et al. High temperature application of diamond power Device[J]. Diamond and related materials, 2012, 24201-205
- [5] Song Y, Fang C, Mu Y, et al. Relationship between Corelated optical centres and nitrogen impurities in large single crystals of diamond grown in Co-C system under HPHT conditions[J]. Cryst Eng Comm, 2023
- [6] Gao D, Ma Z B. Two-dimensional expansion of single crystal diamond growth by MPCVD[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2022, 42(7): 541–546 (高登, 马志斌. MPCVD二维扩大生长单晶金刚石[J]. 真空科学与技术学报, 2022, 42(7): 541–546(in chinese))
- [7] Donato N, Rouger N, Pernot J, et al. Diamond power devices: state of the art, modelling, figures of merit and future perspective[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 53(9): 093001
- [8] Achard J, Jacques V, Tallaire A. CVD diamond single crystals with nv centres: a review of material synthesis and technology for quantum sensing applications[J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 2020, 53(31): 313001
- [9] Lenzini F, Gruhler N, Walter N, et al, Diamond as a platform for integrated quantum photonics[J]. Advanced Quantum Technologies, 2018, 1(3): 1800061
- [10] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, et al, Nitrogen-vacancy

第 43 卷

centers in diamond:nanoscale sensors for physics and biology. Annu[J]. Rev. Phys. Chem, 2014, 65(1): 83-105

- [11] Marinelli M, Prestopino G, Tonnetti A, et al. A novel synthetic single crystal diamond device for in vivo dosimetry[J]. Medical Physics, 2015, 42(8): 4636–4644
- [12] Shimaoka T, Koizumi S, JH, et al, Recent progress in diamond radiation detectors[J]. Functional Diamond, 2022, 1(1): 205-220
- [13] Liao M. Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors[J]. Functional Diamond, 2022, 1(1): 29–46
- [14] Robledo L, Childress L, Bernien H, et al. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register[J]. Nature, 2011, 477(7366): 574–578
- [15] Kunze M, Vescan A, Dollinger G, et al. δ-doping in diamond[J]. Carbon, 1999, 37(5): 787–791
- [16] Heng F. Study on preparation of nitrogen-doped single crystal diamond by MPCVD[D]. Wuhan Institute of Technology, 2022 (衡凡. MPCVD制备氮掺杂单晶金刚 石的研究[D]. 湖北: 武汉工程大学, 2020(in chinese))
- Pelletier J, Anders A. Plasma-based Ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, 33(6): 1944–1959
- [18] Luo L, Wu W, Zhu Y, et al, Spectrum analysis of plasma in CH₄/H₂ and CH₄/He systems[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(6): 899-902
- [19] Xia Y H, Li Y C, Geng C W, et al. Influence of dual-substrate structure on growth of single diamond by MPCVD[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2018, 38(3): 1-5 (夏禹豪, 李艳春, 耿传文, 等. MPCVD中双 基片台结构对单晶金刚石生长的影响[J]. 金刚石与磨 料磨具工程, 2018, 38(3): 1-5(in chinese))
- [20] Wu C, Ma Z B, Gao P, et al. Growth and emission spectra analysis of single crystal diamond by MPCVD[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(10): 2734–2738 (吴超, 马志斌, 高攀, 等. MPCVD生长单晶金刚石及发射光谱分析[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2734–2738(in chinese))
- [21] Shen W L, Ma Z B, Tan B S. The effects of magnetic field configuration on the electron parameters of microwave ECR plasma[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2010, 32(9): 53-57 (沈武林, 马志斌, 谭必 松. 磁场位形对微波ECR等离子体电子参数的影响[J].

武汉工程大学学报, 2010, 32(9): 53-57(in chinese))

- [22] Huang H W, Zhang T T, Ding K J, et al. Optical emission spectroscopy analysis of diamond deposited by MPCVD[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 39-44 (黄宏伟,张田田,丁康俊,等. MPCVD制备金刚石中的光谱分析[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 39-44(in chinese))
- [23] Heng F, Liao X H, Cao W, et al. Carben nanowalls modifying single crystal diamond by ECR microwave plasma[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020, 40(1): 34–38 (衡凡, 廖学红, 曹为, 等. ECR微波等离子 体对单晶金刚石表面的碳纳米墙修饰[J]. 金刚石与磨 料磨具工程, 2020, 40(1): 34–38(in chinese))
- [24] Luo L X, Wu W D, Sun W G, et al. Diagnosis of lowpressure methane plasma by optical emission spectroscopy[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2007(3): 203–207 (罗利霞, 吴卫东, 孙卫国, 等. 低压甲烷等离子体发射光谱诊断[J]. 真空科学与技术 学报, 2007(3): 203–207(in chinese))
- [25] Han S-B. Effect of oxygen for diamond film synthesis with C-hexane in microwave plasma enhanced CVD process[J]. Journal of Electrical Engineering and Technology, 2012, 7(6): 983–989
- [26] Richley J C, Kelly M W, Ashfold M N, et al. Optical emission from microwave activated C/H/O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(38): 9447–9458
- [27] Liao Y, Li C, Ye Z, et al. Analysis of optical emission spectroscopy in diamond chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(9-10): 1716– 1721
- [28] Elliott M, May P, Petherbridge J, et al. Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH₄/CO₂ plasmas[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3-6): 311–316
- [29] Liao W H, Lin C R, Wei D H. Effect of CH₄ concentration on the growth behavior, structure, and transparent properties of ultrananocrystalline diamond films synthesized by focused microwave Ar/CH₄/H₂ plasma jets[J]. Applied Surface Science, 2013, 270324-330
- [30] 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 and related materials, 2006, 15(2-3): 304–308