异质外延单晶金刚石的研究进展

王伟华¹, 代兵^{1*}, 王杨¹, 舒国阳¹, 刘本建¹, 赵继文¹, 李一村¹, 刘康¹, 房诗舒¹,
杨世林¹, 杨磊², 韩杰才¹, 朱嘉琦^{1,3*}

1. 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学分析测试中心, 哈尔滨 150001;

3. 哈尔滨工业大学微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150001

* E-mail: daib@hit.edu.cn; zhujq@hit.edu.cn

收稿日期: 2020-03-21; 接受日期: 2020-05-28; 网络版发表日期: 2020-07-06

国家杰出青年科学基金(批准号: 51625201)、国家自然科学基金(批准号: 51911530123, 51702066)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFE0201600)资助项目

摘要 单晶金刚石具有优异的力、声、热、光、电等性质, 而异质外延工艺是制备大尺寸单晶金刚石的一种重要手段. 本文以CVD工艺所采用的c-BN、Pt、Si、SiC、Ir复合衬底等不同类型异质衬底为主线, 以国内外开展该研究的代表性团队所取得主要成果为基础, 对该领域多年来的发展历程、最新进展开展评述, 主要涉及偏压增强形核技术及晶种处理后高温退火技术等高密度外延金刚石形核工艺及机理, 基于台阶流动和向错形成机理的织构生长晶界湮灭过程与工艺调控, 横向外延过度生长和离轴衬底生长等用于位错密度降低的工艺等内容, 并在最后对该领域的未来发展做出展望.

关键词 异质外延, 单晶金刚石, Ir复合衬底, 大尺寸, 横向外延过度生长, 离轴衬底生长

1 引言

1.1 单晶金刚石的性质及应用

金刚石为典型的面心立方结构, 是原子排列最紧密的材料. 得益于这种结构, 金刚石具有优异的力、声、热、电、光等性质^[1~5], 表现为极高的硬度($1.0 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)与杨氏模量(1050 GPa), 极高的纵波声速($1.8 \sim 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 较低的热膨胀系数(室温下为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与极高的热导率(室温下为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 较宽的透过波段(从 $0.23 \mu\text{m}$ 到微波波段除了在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$

范围内有本征吸收峰以外完全透明), 较大的禁带宽度(5.47 eV)、极高的载流子迁移率(电子与空穴最高分别是 $4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、较低的介电常数(5.7). 根据是否存在晶界, 金刚石又可以分为多晶金刚石与单晶金刚石. 一般情况下, 多晶金刚石在热沉、红外和微波窗口、耐磨涂层等方面可以满足应用要求^[6], 但是要想真正发挥金刚石的优异电学性能, 以求在以探测器(例如紫外探测器、辐射探测器)、功率器件(例如场效应晶体管、二极管)等关键领域有所建树^[7~10], 多晶金刚石就无法与单晶金刚石相匹敌. 这主

引用格式: 王伟华, 代兵, 王杨, 等. 异质外延单晶金刚石的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 831–848

Wang W H, Dai B, Wang Y, et al. Recent progress in hetero-epitaxial growth of the single-crystal diamond (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 831–848, doi: 10.1360/SST-2020-0118

要是因为多晶内晶界的存在导致载流子迁移率以及电荷收集效率大幅度降低, 使得其所制备的电子器件性能受到严重抑制。

1.2 单晶金刚石的制备方法

大尺寸天然单晶金刚石极其稀少并且价格昂贵, 要想应用基本不可能, 所以为了真正将单晶金刚石的优异电学性质应用于相关的军用民用领域, 制备大尺寸高质量的单晶金刚石是必须要解决的技术问题。

1955年, Bundy等人^[11]在*Nature*上发文称采用高温高压法(high-temperature high-pressure, HPHT)成功制备了人造单晶金刚石, 标志着合成金刚石实现了从无到有的跨越。所谓HPHT法主要是指为了克服常温常压下在C相图中石墨是稳定相的难题, 模拟天然金刚石的生长环境, 采用静态超高压和高温技术创造金刚石相稳定环境, 通过石墨等碳原料在某些金属触媒的作用下来合成金刚石的一种方法。但是HPHT法制备的单晶金刚石一般含有氮杂质, 影响金刚石质量, 尺寸较小(一般为几毫米大小), 成本昂贵, 技术要求苛刻, 这些缺点直接决定HPHT金刚石一般满足于低端领域, 而在高新技术领域无法满足需求。

除了HPHT法, 另外一种工艺是化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)。1968年, Angus等人^[12]发现在CVD沉积环境里氢等离子体会选择性地刻蚀石墨, 而不是金刚石。1982年, Matsumoto等人^[13]搭建了首台热灯丝化学气相沉积装置(hot filament chemical vapor deposition, HFCVD), 并且在异质金刚石衬底上制备了(多晶)金刚石膜。随后, Kamo等人^[14]采用微波化学气相沉积装置(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)同样制备了金刚石膜。自此以后研究者又发明了燃烧火焰沉积、射频等离子体CVD、激光诱导等离子体CVD、直流热阴极等离子体CVD、直流电弧等离子体CVD等多种不同类型的CVD装置, CVD工艺也逐渐成为了主流的制备工艺^[15]。

CVD工艺根据衬底的种类可以分为同质衬底生长与异质衬底生长^[16]。同质衬底生长一般是指在单晶金刚石衬底上外延生长单晶金刚石的工艺, 通常称作同质外延生长^[17]。异质衬底生长则可以分为异质衬底外延生长与异质衬底非外延生长。前者一般称为异质外延生长^[18-21], 主要指界面处衬底原子与金刚石原子的排列是一致的, 目前是生长单晶金刚石(或者金刚石

马赛克晶体或高定向金刚石膜)的重要手段; 后者一般用于多晶金刚石(也包括微晶、纳米晶等自支撑膜或者涂层)生长^[22], 同样涉及异质衬底表面预处理后控制织构生长获得高定向金刚石膜的情况。CVD工艺根据所制备的金刚石是否是单晶可以分为单晶CVD工艺与多晶CVD工艺。前者包括上文中提及的同质外延生长与异质外延生长。

对于同质外延单晶金刚石生长的研究最先来自于1988年Kamo等人^[23]的报道。随后的30年里, 研究者主要致力于高速率、高质量、大厚度、大尺寸生长^[24]。在高速率生长方面, 随着生长设备的更新换代, 通过提高微波功率与腔体内气压、掺入N₂等手段, 目前实现了50~150 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 和165 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 的生长速率^[25,26]。在大厚度方面, 由于长期生长过程中内部应力逐渐累积导致出现开裂等现象, 所以目前报道的通过该方法制备的金刚石厚度虽然已超过10 mm, 但最大只有17 mm^[27,28]。大尺寸生长法包括重复拼接法、三维生长法、马赛克拼接法三种。2009年, Mokuno等人^[29]采用三维生长法制备出尺寸达到12.6 mm×13.3 mm×3.7 mm的单晶金刚石, 但质量较差, 这是因为生长过程不断中断产生了大量位错, 影响了晶体质量。2008年, Asmussen等人^[30]采用频率为915 MHz的微波激发, 控制微波功率为11.5 kW, 气压为125 Torr, CH₄气体体积分数为5%~8%, 生长温度为1200℃左右, 采用马赛克拼接法将70块尺寸为3.5 mm×3.5 mm的HPHT单晶金刚石籽晶拼接起来获得了大面积外延单晶金刚石膜。2014年, 日本Yamada等人^[31]制备了目前采用该方法制备的最大尺寸的40 mm×60 mm的单晶金刚石。

异质衬底生长过程最早可以追溯到1976年, Dering等人^[32]在非金刚石实现了金刚石的生长。但是对于异质外延金刚石生长, 是于1990年Koizumi等人^[33]在c-BN (111)衬底上实现的, 而异质外延单晶金刚石膜的获得则最先是由德国奥格斯堡大学的Schreck等人^[34]在Ir/SrTiO₃ (001)复合衬底上通过偏压增强形核工艺(bias enhanced nucleation, BEN)结合后期织构生长过程来实现的, 金刚石膜的厚度为34 μm 。

为了准确把握异质外延单晶金刚石领域的未来发展方向, 本文将以CVD工艺所采用的不同种类异质衬底为主线, 以国内外开展该研究的代表性团队所取得代表性成果为基础, 以该领域突破所需要解决的关键科学基础问题为指引, 对该领域近30年的发展历程、

最新进展展开评述, 主要包括高密度外延金刚石形核工艺与机理, 后续织构生长、晶界湮灭过程与解释, 及降低位错密度获得高质量金刚石膜的方法等内容, 并在最后对该领域的未来发展做出展望.

2 异质外延单晶金刚石的衬底

2.1 异质衬底的选择

要实现CVD环境里金刚石的大尺寸外延生长, 异质衬底在选择上必须要满足几个基本条件^[16,35]: (1) 高质量大尺寸的衬底容易获得; (2) 在CVD生长环境中性质保持稳定; (3) 与金刚石之间晶格匹配性优异, 以减少界面处失配位错的产生; (4) 与金刚石之间热膨胀系数匹配性优异, 以降低热应力的产生; (5) 与C原子之间的相互作用不对金刚石外延形核与长大过程产生不利影响, 这一点对于异质外延过程至关重要.

2.2 异质衬底晶面的选择

目前来看, 不同的金刚石晶面生长质量与生长速率各不相同, 以主要的晶面为例^[27]: (1) (001)晶面: 该晶面是最适合于生产高质量外延薄膜的, 因为通过控制工艺条件内部缺陷可以得到控制进而导致一个稳定的生长; (2) (110)晶面: 该晶面的生长速率最快, 因此该晶面将会很快消失. 并且晶体质量相比(001)面而言也会低很多; (3) (111)晶面: 由于孪晶、杂质或者缺陷, (111)面的生长非常困难, 且与传统的(001)面相比会导致低的载流子迁移率.

2.3 提高形核密度的工艺

金刚石膜在异质衬底上的生长从形核开始, 即首先需要在衬底上形成一个大于临界尺寸的金刚石晶核, 随后才是晶核的粗化长大过程. 如果在长大的过程中通过控制织构生长工艺使得相邻的晶粒间达到了小角度晶界, 促进了晶粒合并并最终导致晶界湮灭, 这就为形成大尺寸的连续单晶金刚石膜奠定了基础^[36].

由于金刚石与异质衬底之间的表面能差别一般较大, 金刚石形核势垒会非常高, 因此在没有经过预处理的光滑衬底表面实现金刚石形核需要经历一个相当长的“孕育期”. 但是即使度过了形核“孕育期”要真正实现单晶金刚石膜的生长, 低的形核密度也是非常不利的. 换言之, 高密度外延形核是制备单晶金刚石膜的

必要条件, 这也是目前Ir (001)衬底上无BEN处理直接生长但从未有外延金刚石膜成功被制备的研究被报道过的主要原因^[37].

为了缩短金刚石膜形核“孕育期”和提高金刚石形核密度, 通常需要在沉积前对异质衬底进行预处理. 最简单有效的方法是用金刚石粉末作为晶种预处理衬底表面, 例如使用粒度在微米级别的金刚石膏研磨或者用纳米晶金刚石悬浮液超声处理衬底表面. 但是衬底表面预处理会对表面产生损伤, 进而造成金刚石晶核取向混乱, 这就直接制约了外延金刚石晶核的形成, 更是对接下来单晶金刚石膜的获得十分不利. 但是, 对于Pt (111)等衬底上晶种处理后进行高温退火, 也可产生外延的金刚石晶核, 则是基于晶粒的溶解-析出和晶粒的自发旋转, 这部分内容将会在下文中阐述^[38,39].

偏压增强形核技术最早是由Yugo等人^[40]在1991年引入到MPCVD工艺当中的, 他们控制温度为900°C, 微波功率为350 W, CH₄气体体积分数为1%到40%, 将+100 V到-200 V的直流偏压施加到未预处理的Si (001)衬底上, 处理时间为2~15 min, 最终在偏压大小为-70 V时获得了 10^{10} cm^{-2} 的形核密度, 但是外延形核比例并不高. 后来, BEN工艺被施加到HFCVD工艺中^[41,42], 同样提高了形核密度. 1996年, 日本DEEE的Ohtsuka等人^[43]采用直流等离子体(DC plasma) CVD工艺结合离子辐照技术(ion irradiation, 与BEN类似), 首次在Ir/MgO (001)衬底上获得密度为 10^8 cm^{-2} 的锥形外延金刚石晶粒, 随后多年该团队也一直致力于通过该方式进行增强形核. 1996年, Geier等人^[44]同样采用MPCVD装置, 在CH₄/H₂混合气体中, 控制偏压为-200 V, 气压为45 mbar, H₂/CH₄气体流量比为180 sccm/17.5 sccm, 微波功率为1300 W, 时间为1~5 min, 完成了不同温度下的形核过程. 目前关于BEN过程, Vaissiere等人^[45]总结主要包括四个基本步骤: (1) 氢等离子体清洗衬底表面; (2) 通入CH₄与H₂混合均匀稳定衬底表面温度; (3) 施加偏压进行增强形核; (4) 短期织构生长晶界湮灭, 获得连续金刚石薄膜. 关于BEN的机理可以解释如下: Lifshitz等人^[46-48]认为, BEN形核过程是高能过热粒子的亚表面注入过程, 即施加偏压后, CVD等离子体内部的碳正离子在电场的作用下加速, 获得巨大的动能成为高能粒子, 然后轰击衬底表面增强了碳原子在样品表面的扩散注入能力, 并且具有足够的能量取代表面的sp²碳原子转变为sp³原子, 进而促进了金刚石形核

过程, 而晶核外延取向的实现则是基于衬底的“模板效应”。

除了以上两种主流的提高形核密度的工艺之外, 还有一些其他的工艺, 但是不能导致有效的外延形核, 在此不做阐述。

3 异质外延单晶金刚石的生长

本部分将以CVD工艺所采用的c-BN、Pt、Si、SiC、Ir复合衬底等不同种类异质衬底为主线, 以德国Schreck团队、德国Jiang团队、法国Arnault团队、法国Achard团队、日本Yaita团队、日本Sawabe团队、美国Golding团队、日本Tachibana团队等国内外开展该研究的代表性团队所取得代表性成果为基础, 以该领域突破所需要解决的关键科学基础问题为指引, 对近30年该领域的研究进展进行详细阐述。

3.1 c-BN衬底

之所以选择c-BN衬底主要是其具有明显的优势:

(1) c-BN晶格常数为 $3.615 \text{ \AA}$, 金刚石晶格常数为 $3.567 \text{ \AA}$, 二者之间的晶格错配度只有1.45%; (2) 其他物理性质, 比如密度、键长、热导率、热膨胀系数都非常相似; (3) c-BN (111)与金刚石(111)面的表面能差别不大, 对于外延(111)面金刚石十分有利。

因此正如上文中提及的, 1990年, Koizumi等人^[33]采用直流等离子体CVD工艺, 在c-BN (111)衬底上首次实现了异质外延金刚石生长, 并且通过Raman、SEM和RHEED证实了外延生长过程。不过, 前期的报道中衬底并没有经过晶种预处理或者偏压处理。关于二者界面处如何进行金刚石形核长大的机理, Argoitia等人^[49]进行了阐述, 即首先进行三维岛状形核, 然后岛状合并形成连续金刚石膜, 其厚度为 $10 \mu\text{m}$ 。2015年, Chen等人^[50]实现了c-BN上(111)面外延金刚石的高温高压法合成, 发现界面晶格失配可以通过形成连续堆垛的缺陷网络来缓解, 而这些缺陷网络则是由周期性排列的六角形位错环所连接。

但是, c-BN目前尺寸非常小, 而大面积高质量的单晶制备技术也没有获得突破, 这就使得以c-BN为衬底的外延大尺寸单晶金刚石仍然停留在初级阶段, 因此要真正实现c-BN衬底上单晶金刚石大面积外延生长仍需要研究者不懈的努力。

3.2 Pt衬底

Pt ($a=3.923 \text{ \AA}$)与Ir ($a=3.839 \text{ \AA}$)相比, 二者都与金刚石($a=3.567 \text{ \AA}$)晶体结构相同, 晶格常数接近, 物理性质相似, 是替代Ir衬底的主要选择^[51]。晶种处理、高温退火、织构生长被认为是Pt (111)衬底上制备高定向(111)金刚石的主要工艺。自从1996年, Shitani^[52]最先提出在该衬底上能生长出高定向金刚石外延膜之后, Tachibana等人^[38,39,53,54]在该方面开展了许多研究, 不仅通过TEM界面分析确定了确实是外延取向关系, 也认为当无化学键形成并且晶粒足够小时, 晶粒之间的旋转和转变是外延形核的主要机理。另外, Pt具有催化作用并且不形成碳化物, 而是形成Pt-C-H固溶体, 也是其优势。对于Ni衬底上制备外延取向的金刚石晶核也存在同样的情况^[55,56]: 晶种处理后进行 950°C 的 H_2 气氛下的高温退火除去衬底表面的氧化层; 随后升温到 1200°C 保持1 min, 金刚石晶种开始溶解进入Ni晶格中, 确保在C与Ni之间的相互作用下金刚石晶核重新与四周的Ni的取向排列一致, 最后降温到 950°C 进行金刚石生长。Pt上外延形核具体机理, 也就是溶解-重结晶机理, 如图1所示^[38]。(1) 经过金刚石悬浮液超声处理的微晶金刚石包裹植入在Pt表面; (2) 金刚石晶粒经过自发旋转移动与熔融的Pt衬底取向一致; (3) 部分金刚石晶粒溶解进入Pt形成Pt-C-H混合物; (4) 另一方面, $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 反应气体产生的等离子体在Pt表面形成Pt-C-H混合物, 促进金刚石形核; (5) 大部分金刚石晶核与Pt衬底外延取向分布; (6) 外延晶核通过织构生长长大, (111)晶面晶粒自发合并。

目前在Pt衬底或者Ni衬底上通过晶种处理结合高温退火工艺已经能获得质量一般的外延金刚石膜, 但是BEN工艺进行上述衬底增强形核还没得到细致研究。考虑到衬底与C原子之间相互作用的特殊性, 通过两步法在Pt衬底上外延金刚石膜后再转变为单晶金刚石膜应该引起研究者更多的关注。

3.3 Si衬底

单晶Si片容易获得, 也是最重要的第一代半导体材料, 自然引起了研究者的广泛兴趣。1993年, 德国Jiang等人^[57]在Yugo提出BEN之后, 首次通过MPCVD法在Si (001)上制备了高定向的金刚石外延膜, 其中取向关系为diamond(001)[110]||Si(001)[110]; 并且对Si

图 1 晶种预处理结合退火处理Pt衬底上外延金刚石晶核过程示意图^[38]

Figure 1 The illustration of hetero-epitaxial diamond nucleation on Pt substrate adopting pretreatment with diamond seeds and in situ annealing ^[38].

(111)和(110)晶面也进行了生长金刚石的研究,认为Si与金刚石之间形成化学键导致了取向关系. 同年,美英两国的Wolter等人及Stoner等人^[58,59]通过原位渗碳工艺结合BEN工艺,制备了高定向金刚石,推测渗碳过程是形成了SiC层;但是发现金刚石马赛克度很大,摇摆曲线/方位扫描对应的半高宽FWHM(与下文中倾斜度tilt与扭转度twist含义相同)在 $9^{\circ}\sim 13^{\circ}$. 1994年开始, Schreck等人^[60-62]广泛开展了相关研究,在Si (001)和(111)衬底上通过BEN工艺获得了高比例的外延取向晶粒,但是tilt值分别为 8° 和 12° ,膜质量很差,并且存在孪晶;随后根据Van der Drift机理,通过改善衬底温度及CH₄气体体积分数等工艺条件实现了织构生长,通过极图分析,发现该工艺减少了金刚石内部孪晶的形成,并且改善了取向关系;研究了BEN工艺中偏压大小与时间对形核过程的影响,发现存在一个偏压大小与时间窗口,也就是当工艺条件处于这个窗口之外时,外延金刚石膜的结晶质量会骤转急下.

关于BEN的作用, Jiang等人^[63-65]认为在硅衬底上引入金刚石原位定向成核的偏压预处理工艺,是实现金刚石薄膜异质外延沉积的重要步骤,而外延形核后晶粒要粗化长大进而获得高定向甚至马赛克或单晶金刚石膜,必须要在织构生长阶段通过控制生长工艺在外延晶粒与非外延晶粒的竞争生长过程中实现外延晶粒对非外延晶粒的过度生长,具体形核长大过程及机理如图2所示^[66]. 其中,①表示金刚石在改性的Si表面直接外延形核;②表示金刚石在高度缺陷的纳米 β -SiC上外延形核;③表示在偏压作用下离子轰击对金刚石

晶核产生缺陷;④表示外延形核后偏压电场强度的增强过程;⑤表示织构生长过程.

Lee等人^[66]采用HRTEM、HRSEM等手段,直接观察了Si上BEN形核过程,发现不同的工艺条件下: (1) 金刚石可以直接在Si衬底上外延形核,获得外延取向的晶粒,不存在晶态SiC过渡层; (2) 金刚石也可以任意取向地在Si衬底上形核长大; (3) 金刚石会先形成高度缺陷的SiC层,然后再在上面形核长大. 关于Si衬底上外延金刚石的高马赛克度, Hessmer等人^[67]认为主要是BEN过程强烈的正离子轰击衬底表面导致产生大量缺陷所致.

目前报道的Si (001)上外延金刚石最低的tilt值是 3.9° ^[67,68],这意味着Si并不是一个直接生长单晶金刚石的有效衬底. 目前最大的形核密度可以达到 10^{11} cm^{-2} ,

图 2 Si衬底上外延金刚石过程及机理示意图^[66]

Figure 2 The process and mechanism of hetero-epitaxial diamond nucleation and growth on Si substrate ^[66].

但是外延晶粒只是1%, 也就是 10^9 cm^{-2} , 因此, 只有当tilt低于 1° 向错才会替代晶界, 实现晶界湮灭, 所以台阶流动机制是晶粒粗化长大的主要机制, 这一点与3.5节中即将提到的向错代替晶界机理不同^[68]. Si与金刚石之间晶格失配度大、表面能差异大(Si和金刚石(001)面表面能分别是 1.51 和 $5.6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)以及偏压作用下离子轰击对衬底表面会产生破坏, 目前被认为是导致金刚石马赛克度高、质量低的主要原因。

3.4 SiC衬底

由于晶格失配及表面能差异, Si上直接生长金刚石时晶粒之间不能有效合并, 只能以单个的晶粒形式进行粗化生长, 所制备的金刚石膜马赛克度高, 不适合单晶金刚石制备。

1989年, Meilunas等人^[69]在MPCVD设备中, 在Si上制备了多晶金刚石, 发现形成了碳化物层。1993年, Stoner等人^[59]在Si上采用两步法生长外延金刚石, 即先生成 β -SiC层, 再施加BEN工艺, 最终在SiC上得到100%外延取向的晶粒。1995年, 德国Jiang和Jia^[63]在研究Si上外延金刚石的过程中, 采用BEN工艺以及织构生长, 获得了一定厚度的金刚石膜, 通过HRTEM表征界面原子结构发现, 金刚石直接在Si上形核, 并无SiC过渡层出现。1997年, Wittorf等人^[70]通过MBE的方法, 在Si上制备了非晶 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 过渡层, 然后在过渡层上制备金刚石, 发现在过渡层上提前形成了 β -SiC前驱体。总之, 在Si与 β -SiC上, 均可直接形成外延金刚石晶粒。

同一时期, 日本Kawarada等人^[71]通过BEN工艺在3C-SiC/Si衬底上制备了 $300 \mu\text{m}$ 厚的连续金刚石膜, 马赛克度为 0.64° , 远低于Si上金刚石的马赛克度 3.9° , 但是与HPHT法制备的Ia型单晶金刚石所表现的 0.002° (7arcs)相比还是很高。近年来, 来自法国CEA的Arnault等人^[72-76]采用MPCVD工艺, 通过一系列分析测试手段, 研究了Si上金刚石沉积过程中 β -SiC/3C-SiC的形成及金刚石外延过程。2007年Arnault等人^[72]通过原位观察3C-SiC(001)/Si衬底上金刚石沉积的最初阶段, 进而解释了金刚石形核的机理; 为了提高形核密度进而改善外延金刚石质量, 同年该团队^[73]通过XPS、XAES、FESEM等手段, 研究了金刚石在富Si和富C晶面上生长金刚石对金刚石形核的影响, 发现富C面更容易形核, 该发现对于提高外延形核密度很有益处。

为了提高3C-SiC(001)面形核密度, 日本东京工业

大学的Yaita等人^[77]于2015年通过研发AE-MPCVD设备, 将微波电场集中于CVD天线附近, 大幅度提高等离子体密度; 控制偏压为 -100 V , 维持功率密度分别在 $250, 1100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$, 发现低功率下获得多晶晶核, 高功率下获得沿[001]方向排列的金刚石晶核。通过两步法生长工艺, 得到 $75 \mu\text{m}$ 厚的金刚石膜, 摇摆曲线(004)半高宽FWHM仅为 0.52° , 低于1997年的数据(0.64°)。关于3C-SiC (001)上外延和非外延金刚石的界面结构及原子排布^[78], 该团队发现在外延界面处产生了失配位错, 导致9个3C-SiC晶胞构成的超胞($9 \times 4.36 \text{ \AA} = 39.24 \text{ \AA}$)与11个金刚石晶胞构成的超胞($11 \times 3.56 \text{ \AA} = 39.16 \text{ \AA}$)存在晶格匹配。

后来, Suto等人^[79]在3C-SiC/Si (111)衬底上, 研究了高定向(111)金刚石的沉积, 发现采用短时脉冲BEN工艺结合 O_2 加入刻蚀非外延晶粒, 最终获得了高定向外延金刚石膜; 但通过方位扫描发现金刚石膜存在孪晶。2019年, Yaita等人^[80]发现在3C-SiC/Si (111)衬底上所沉积的金刚石内部NV色心的择优分布, 发现色心沿着[111]方向择优分布; 另外SiV色心的引入会降低传感器的灵敏度, 而通过引入 O_2 能抑制这种色心的产生。

总的来看, 目前制备的 $75 \mu\text{m}$ 厚的金刚石膜, 摇摆曲线(004)半高宽FWHM仅为 0.52° ^[77], 远低于在Si上直接外延的金刚石膜的数值(3.9°), 虽然与HPHT制备的Ia型金刚石所表现的 0.002° (7arc)相比还是很高。研究者认为限制金刚石膜质量的主要因素是形核密度, 因此一些通过提高形核密度来改善质量的工艺被探究, 比如研制AE-MPCVD设备提高功率密度进而提高生长质量^[77]。除了(001)晶面, 研究者还开展了在3C-SiC (111)衬底上生长(111)金刚石的研究, 结果发现金刚石膜存在孪晶, 马赛克度较高; 但是也发现了NV色心择优取向分布的现象。

3.5 Ir复合衬底

在长期寻找合适的衬底用于异质外延高质量单晶金刚石膜制备之后, Ir最终被认为是一种最优的选择。Ir属于Pt族金属, 具有高的熔点, 因此在CVD生长条件下很稳定。另外, 在Ir衬底表面通过施加BEN条件可以完成高密度金刚石外延晶核。块状Ir金属单晶由于价格昂贵在经济上并不实惠, 且制备工艺复杂在技术上也不可行, 因此研究者提出了一种折中的方案, 即在一些化学与物理性质稳定的单晶金属氧化物上通过镀

膜工艺生长马赛克度较低的单晶Ir膜, 这样使得将Ir金属的优异原子排列结构及其CVD条件下稳定存在及大尺寸的易获得等优点有机结合起来, 充当用于异质外延单晶金刚石膜制备的多层复合衬底^[34,35].

正如2.2小节中所提及, 在1996年, 日本DEEE的Ohtsuka和Sawabe^[43]采用DC Plasma CVD工艺结合离子辐照技术, 在Ir/MgO (001)衬底表面首次获得密度为 10^8 cm^{-2} 的呈锥形形貌的外延金刚石晶粒, 该工艺与在Si上和Pt、Ni上生长外延金刚石晶粒的现象不同. 后来所在团队Saito等人^[81]采用MPCVD工艺, 在Ir/MgO衬底, 控制-150 V的直流偏压, 3%的 CH_4 体积分数, 15 min的处理时间, 获得了形核密度在 $1.5 \times 10^8 \sim 1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 的外延金刚石晶粒, 并且外延区域面积为 1 mm^2 .

1999年, 德国Schreck等人^[82]首次报道在Ir/SrTiO₃ (001)衬底上制备了外延金刚石膜, 在随后10年时间里, 该团队通过多种表征测试手段, 研究了不同的工艺条件对在Ir/SrTiO₃衬底上外延金刚石行为的影响, 也对BEN形核和织构生长的过程和机理进行了深刻阐述.

2001年, 该团队^[34]以Ir/SrTiO₃为复合衬底, 通过控制BEN工艺($U=-250 \text{ V}$, $T=700^\circ\text{C}$, $\text{HP}=30 \text{ mbar}$, $\text{MW}=1100 \text{ W}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2=5\%$)结合织构生长工艺($\text{CH}_4/\text{H}_2=1\%$, $\text{N}_2=30\sim 50 \text{ ppm}$)获得了单晶金刚石膜. 采用极图分析确认复合衬底取向关系为 $\text{Ir}(001)[100]||\text{SrTiO}_3(001)[100]$; 随后进行X射线摇摆曲线、方位扫描测试, 确定了 $8 \mu\text{m}$ 厚的金刚石膜的tilt和twist分别为 0.34° 和 0.65° ; 研究了膜厚度变化对金刚石马赛克度的影响, 发现随着厚度增加, 金刚石膜tilt和twist逐渐减小到 0.17° 和 0.38° , 金刚石膜质量进一步改善. 可以发现: 在 $0.6 \mu\text{m}$ 和 $8 \mu\text{m}$, 由TEM表面结构分析可知, 其仍然存在紧密的晶界网络, 是多晶; $34 \mu\text{m}$ 时, 不再存在晶界网络而是转变为单晶层, 绝大部分缺陷集中于有限的延伸区域. 该研究首次阐述了Ir复合衬底上制备外延单晶金刚石膜的过程, 也是首次在非金刚石衬底上通过异质外延的工艺获得单晶金刚石的报道.

随后, 同一实验室的Bauer和Gsell等人在Ir/SrTiO₃复合衬底的基础上, 发展了Ir/SrTiO₃/Si复合衬底^[83]、Ir/YSZ/Si复合衬底^[84], 从BEN工艺优化、BEN形核层表征、有限元模拟等方面, 对整个BEN形核过程及织构生长过程进行了阐述.

Hörmann等人在Schreck工作的基础上^[85,86]研究了

金刚石BEN形核阶段, 发现金刚石在刻蚀条件下形核, 通过SEM变化对形核层表面进行分析, 提出了BEN形核过程中出现“畴”结构, 而金刚石形核只发生在这些区域; 在“畴”外部, 形核密度要比内部低几个数量级. 金刚石形核前驱体为非晶氢化碳a-C:H并且很稳定, 甚至在 1000°C 下高温处理后仍然保持稳定, 但是, 高于 1000°C 则会导致形核层完全破坏^[87].

与此同时, Bauer等人^[88]发现了BEN过程会对衬底Ir表面进行改性的现象, Ir (001)晶面经过BEN改性变得粗糙, 但(111)面表面则保持结构稳定. 研究发现表面结构形状、区域大小及晶体取向取都可以通过气体中 CH_4 体积分数等工艺条件进行控制, 并且Brescia等人^[89]对上述“畴”之间的相互作用采用有限元进行模拟, 理论上解释了“畴”的变化过程及区域大小的限制. 另外, Schreck等人^[90]通过TEM观察了金刚石BEN形核层表面和断面, 发现非晶碳层a-C:H为 1 nm 左右; 在BEN停止后很短时间内非晶碳层a-C:H完全被刻蚀.

通过AFM-SEM分析^[91], 观察了金刚石BEN形核层, 发现“畴”的形成是一个连续的过程, 开始于局部形核, 而后续通过晶核之间的相互作用发生“畴”之间的横向扩展. 通过比较电子衍射对BEN“畴”内部进行分析, 衍射花样验证了金刚石晶体结构的存在.

对于晶界湮灭, 该团队提出了向错代替晶界实现晶界湮灭的机理, 并且根据模拟结果对马赛克度随厚度增加而减小的机理进行了解释^[68]. 单位晶界面积的小角度晶界能量可以表示为式(1):

$$\gamma^{gb} = \frac{Gb\omega}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \left(\frac{\alpha}{2\pi\omega} \right) + 1 \right], \quad (1)$$

其中, 剪切模量 $G=533 \text{ GPa}$, 泊松比 $\nu=0.07$, 常数 $\alpha=2$, 柏氏矢量 $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, 晶格常数 $a=0.35 \text{ nm}$.

假设金刚石晶核经过短期织构生长成为圆柱形晶粒, R 代表晶粒的上下表面半径, l 代表晶粒的高度, 其中 $2Rl$ 代表小角度晶界的面积, 则小角度晶界所具有的弹性能可以表示为式(2):

$$E^{gb} = \frac{Gb\omega}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \left(\frac{\alpha}{2\pi\omega} \right) + 1 \right] \times 2Rl. \quad (2)$$

同时可以推导出形成楔形向错时所具有的弹性能, 如式(3)所示:

$$E^{dis} = \frac{G}{16\pi(1-\nu)}\omega^2 R^2 l + \frac{1}{2}E^{gb}. \quad (3)$$

为了求出小角度晶界转变为向错的临界条件, 通过式(4), 很容易推导出式(5), 其中, ω_{crit} 代表小角度晶界的临界取向差:

$$E^{gb} - E^{dis} = 0, \quad (4)$$

$$R = \frac{4b}{\omega_{crit}}[1 - \ln(\pi\omega_{crit})]. \quad (5)$$

通过计算结果不难发现, 晶粒形成小角度晶界时相邻晶粒的尺寸 R 越大, 要求晶粒之间的取向差越小; 尺寸 R 越小, 则晶粒的取向差就可以大一些, 这也从理论上证实了高密度外延形核的必要性. 对于Si上生长金刚石, 尽管BEN形核密度可以高达 10^{11} cm^{-2} , 但是最大的外延晶粒密度是 10^9 cm^{-2} , 对应的晶粒尺寸为300 nm. 因此, 低于 1° 的tilt才会用向错代替小角度晶界, 而报道的Si上外延形核晶粒之间取向差高于 5° (600 nm厚的金刚石对应的tilt与twist分别高达 10° 与 $5^\circ \sim 6^\circ$), 因此不会产生向错; 相反, 基于相邻晶粒之间的横向过度生长, 也就是台阶流动机制控制了晶粒粗化长大. 对于Ir衬底上的过程可以发现, 外延高密度形核比例接近100%, 当金刚石膜厚度增加到600 nm时, 马赛克度为 1° 左右, 这要求晶粒尺寸必须小于300 nm, 而此时的晶粒尺寸正处于这个范围, 因此随着膜厚增加到34 μm , 金刚石膜马赛克度继续降低到低于 0.2° , 这也证实了向错形成理论的正确性.

2012年至今, Schreck等人^[92-98]在Ir/YSZ/Si(001)上主要研究: (1) 外延金刚石层内部应力的形成过程、分布规律及相关机理; (2) 外延金刚石层位错的产生及增殖过程与相互作用机理; (3) 金刚石内位错密度随厚度的变化规律; (4) 金刚石内缺陷结构与金刚石膜表面形貌的关系; (5) 采用离轴衬底促进位错的重新分布进而降低金刚石膜位错密度. 2017年, Schreck带领团队在*Scientific Reports*上^[99]报道在Ir/YSZ/Si(001)衬底上, 通过BEN生长出世界上最大(尺寸为92 mm, 厚度为1.6 mm, 重量为155克拉)的单晶金刚石, 生长速率为 $1 \sim 2 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. 与此同时, 该团队^[100,101]还研究了Ir/YSZ/Si(111)无孪晶金刚石膜的制备方法, 以及有无离轴异质衬底上外延单晶金刚石过程中位错的增殖行为及对应力形成的机理.

除了Schreck等人, 来自法国LSPM的Achard和CEA的Arnault所领衔的两个团队^[42,45,75,102-112]也在Ir上

外延单晶金刚石膜方面做了许多独立或合作性研究工作. 2000~2005年间, 上述团队在对Si上通过划痕法预处理提高形核密度工艺及原理进行深入研究的基础上, 也将研究方向转向到Ir衬底外延金刚石膜及纳米金刚石膜的研究上, 当时采用的是HFCVD工艺; 2005年以来, 采用MPCVD工艺开展研究, 可以发现该团队主要致力于通过XPS、AES、Nano-Auger等手段进行表面分析.

首先在2000年, Pecoraro等人^[102]采用HFCVD研究了Ir层表面的形貌变化, 发现大概 7 ± 2 单分子层厚的石墨层迅速形成, 然后石墨被H等离子体迅速刻蚀改性, sp^2 重新杂化形成 sp^3 键, 为后续金刚石形核提供形核点. 随后该实验室^[42,105,106]通过Raman和NanoAuger探针分析了HFCVD中BEN形核过程, 通过XPS和AES发现BEN形成的亮色“畴”区里, 很大比例是 sp^3 键, 而周围环境里是 sp^2 键.

2009年, Arnault等人^[75]采用MPCVD工艺, 通过HREELS手段比较了不同衬底(3C-SiC, Ir)上进行BEN形核后表面的稳定性, 仅在Ir衬底上发现了“畴”的形成, 而在SiC衬底上是无法观察到, 这证明了Ir衬底的特殊性. 2011年, Chavanne等人^[108]通过XPS和AES发现, 施加 CH_4 后迅速形成了石墨层, 可能是溶解的碳高温下冷却析出的缘故; 同时, 一旦施加BEN工艺, Ir表面就会裸露出来, 紧接着由于C偏析及亚注入过程而在表面形成更厚的非晶碳层, 而金刚石形核过程则发生在非晶碳层1 nm深度范围内.

2012年, Chavanne等人^[109]认为, 根据BEN条件的不同(偏压时间与偏压大小)存在两种形核机理, 对于研究外延形核密度对后续织构生长的影响很有帮助. 第一种就是单个金刚石晶粒外延形核, 高密度晶核里只有大概1%的比例属于外延生长, 这点与在Si衬底上BEN形核过程类似; 第二种是形成金刚石“畴”状, 这种情况只在Ir衬底上出现, 且接近100%的晶粒都是外延生长.

来自密歇根州立大学的Golding和Dai等人^[113-117], 从2003年开始对Ir/ Al_2O_3 (1120)上外延单晶金刚石进行研究.

该课题组^[114]认为蓝宝石在H等离子体中具有优异的界面稳定性, 可以替代MgO和 SrTiO_3 进行单晶Ir膜外延生长, 因此采用电子束蒸发法制备了Ir/ Al_2O_3 (1120)衬底, 外延关系为 $\text{Ir}(100)[011] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3(1120)$

[1100], Ir (200)摇摆曲线半高宽FWHM仅为0.2°; 采用BEN工艺后形成了平均尺寸在20~40 nm的金刚石晶粒, 随后进行60 min的短期织构生长, 通过晶界湮灭及过度生长, 完成晶粒的合并, 在该衬底上制备了0.6 μm 厚的外延金刚石膜; 同年, Golding等人^[115]还发现了形成“畴”结构的图形化形核现象, 通过调整偏压时间, 研究了BEN机理. 2016年, Tang等人^[117]通过横向外延过度生长工艺, 通过Raman手段对高质量外延单晶金刚石进行了应力调控, 发现180 μm 厚的金刚石膜表面张力仅为0±0.16 GPa; 值得一提的是, 该研究也直接证实了其具有生长异质外延单晶金刚石膜的能力.

来自日本DEEE实验室的Sawabe等人^[118~123]致力于在Ir/MgO衬底上采用图形化生长技术, 通过横向外延过度生长工艺制备低缺陷密度的外延金刚石样品, 下文中将详细阐述其实现过程.

实际上, 为了弄清Ir衬底的特殊优异性, 对Ir上偏压增强形核过程中所存在的一些特殊现象进行阐释是必要的, 主要表现如下^[27,99]. (1) 虽然Ir与C之间不会形成碳化物, 但是在BEN开始的前几分钟时间里, Ir表面会迅速形成一层厚度在1 nm左右的含氢非晶碳层a-C:H, 非晶碳层的厚度一般与BEN时间无关. (2) 由于浓度起伏与成分起伏, 一般认为初级晶核是在Ir与非晶碳层a-C:H的界面处产生的, 随后在初级晶核的周围产生大量的次级晶核. 这些大量晶核存在的区域称为“晶畴”, 可以通过带有In-lens的SEM观察到不同的形貌特征. 有报道称, 通过低电场强度的SEM二次电子成像同样可以观察到“晶畴”形貌. HRTEM无法观察到“晶畴”区域的金刚石晶核结构, 而通过X射线光电子衍射(XRD)却发现金刚石衍射花样. “晶畴”的形状与BEN工艺条件有关, 并且对后续金刚石晶粒粗化长大产生影响. (3) 在BEN停止后很短时间内, a-C:H层完全被刻蚀. 生长开始后, “晶畴”内部的大量单个金刚石晶核首先长大为尺寸在几十纳米的晶粒. 晶粒继续三维生长形成柱状晶形貌的连续金刚石膜, 这时柱状晶高度在10 μm 以下. 金刚石膜内部由于晶粒间tilt与twist角度不足以发生晶界湮灭, 因此在该厚度下仍然为多晶结构. (4) 随后继续生长达到30 μm 厚度左右, 晶粒间取向差减小达到小角度晶界, 为实现晶界湮灭创造热力学条件, 该过程伴随产生大量的位错. 总之, Ir衬底上BEN作用下金刚石形核及单晶金刚石膜生长过程如图3所示^[99], 被称为离子轰击诱导-掩埋横向生长过程(ion

bombardment induced- buried lateral growth), 即含有大量sp³键的a:C-H(图中右侧1.7 nm厚度区域III)逐渐被金刚石外延形核层(图中左侧0.9 nm厚度区域I)所替代实现横向生长的过程, 其中II区为过度区域. 值得一提的是, I区一般是不稳定的, 往往会分裂成能够包含大量晶核的单个区域, 这种情况在BEN初期经过改性的Ir衬底表面尤为显著.

总结一下不难发现, 目前开展该领域研究的主要是德国的Schreck团队, 法国的Arnault团队, 美国Golding和日本的Sawabe团队. 研究的复合衬底, 从Ir/MgO(001), Ir/SrTiO₃(001), Ir/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)逐渐过渡到Ir/SrTiO₃/Si(001)和Ir/YSZ/Si(001)复合衬底. 近年来, 由于(111)面易于掺杂的原因, Ir/YSZ/Si(111)复合衬底上制备(111)金刚石也有报道. 目前最大尺寸是在Ir/YSZ/Si(001)上获得, 生长时间120 h, 92 mm, 厚度1.6 mm, 摇摆曲线(004)半高宽FWHM/倾斜角tilt为0.064°左右, 远低于Si和3C-SiC上的样品. 多年来研究的内容主要包括: (1) BEN工艺及织构生长工艺; (2) BEN形核层的形成、表征及机理分析; (3) 通过制备大尺寸衬底/使用离轴衬底/研究位错的形成、相互作用、增殖行为, 以及研究残余应力的消除, 横向外延过度生长技术, 进而获取大尺寸高质量(马赛克度低于0.064°)单晶膜的制备; (4) 生长过程中不同元素的掺杂行为及色心的研究.

图3 (网络版彩图)Ir衬底上BEN作用下金刚石外延形核过程: 离子轰击诱导-掩埋横向生长机理^[99]

Figure 3 (Color online) The hetero-epitaxial nucleation process on Ir substrate under BEN: the ion bombardment induced-buried lateral growth mechanism [99].

3.6 国内研究进展

具体到国内,开展异质外延金刚石及单晶金刚石研究最早可以追溯到上世纪90年代,在2000年前后掀起了一股热潮,随后10多年一直处于研究低谷,而在近几年又再次引起了诸多研究者的兴趣。

吉林大学是开展异质外延金刚石生长研究较早的单位,尤其以邹广田院士团队领衔。早在1994年,该团队^[125]就通过HFCVD设备在c-BN (001)和(111)衬底上开展了工艺探究。2019年,赵德鹏^[126]开展了金刚石/c-BN异质外延界面的第一性原理研究,对(001)和(111)晶面上的金刚石/c-BN异质外延界面处不同成键构型方式进行了结构优化及其相应的电荷转移和能带结构等半导体性能方面的计算,对外延生长实验过程的机理进行验证和一定的预测。北京科技大学长期致力于大尺寸金刚石生长研究,在国内具有较大影响力。从发表的成果看,唐伟忠等人^[127]曾开展了Ir衬底上偏压加强MPCVD工艺异质外延形核研究,已经使得外延形核密度达到 $10^8\sim 10^9\text{ cm}^{-2}$ 。除此之外,上海交通大学、兰州大学、重庆大学、西安交通大学等其他单位^[128~130]也有相关报道。

本团队从事金刚石制备、应用等领域研究,近年来尤其致力于异质外延单晶金刚石设备研发、工艺优化工作,已经搭建了具备BEN功能的MPCVD装置和DC plasma装置,通过自行研制的晶体薄膜沉积装置在Si衬底上制备了大尺寸高质量的Ir复合衬底,结合

BEN工艺和织构生长工艺,在大尺寸单晶金刚石膜异质外延制备方面已经取得了突破性进展。与此同时,也开展了模拟研究工作,比如基于第一性原理对Ir等金属与C原子之间的相互作用进行了分析,结果发现Ir与Cu和Ni等其他衬底不同,模拟结果为Ir上外延金刚石形核的优异性与特殊性提供了一种新的解释,同时为寻找新型替代衬底提供了理论基础。

3.7 小结

通过对比目前实现异质外延衬底上金刚石的形核与长大机理、过程不难发现,Ir复合衬底是最适宜单晶金刚石生长的衬底,也是目前唯一报道的获得大尺寸大厚度单晶金刚石膜的衬底,具体结果比较如图4和表1所示。由图4可知,目前在Si (001)上制备的金刚

图4 (网络版彩图)不同衬底上外延(单晶)金刚石与HPHT金刚石摇摆曲线半高宽比较

Figure 4 (Color online) The FWHM of (004) rocking curve of hetero-epitaxial single crystal diamond on different substrates with HPHT diamond.

表1 不同Ir复合衬底上外延单晶金刚石膜质量比较

Table 1 The crystal quality of single crystal diamond on different Ir-multilayer substrates

Ir复合衬底体系	金刚石膜厚度	单晶完整度(004) tilt/(311) twist	年份	团队	参考文献
Ir/YSZ/Si(001)	1.6±0.25 mm	0.064±0.011°/0.12±0.04°	2017	Schreck	[99]
Ir/SrTiO ₃ /Si(001)	16.5 μm	0.38°/0.98°	2005	Schreck	[83]
Ir/YSZ/Si(001)	45 μm	0.27°/0.59°	2004	Schreck	[84]
Ir/SrTiO ₃ (001)	34 μm	0.17°/0.41°	2001	Schreck	[34]
	0.6 μm	0.91°/1.02°			
	8 μm	0.34°/0.65°			
Ir/SrTiO ₃ (001)	0.6 μm	1°/1°	1999	Schreck	[82]
	60 μm	0.077°/0.082°			
Ir/MgO(001)	100 μm	0.17°/0.51°	2019	Sawabe	[123]
	100 μm	0.064°/0.043°			
Ir/SrTiO ₃ /Si(001)	240 μm	0.52°/-	2020	Arnault	[110]
Ir/SrTiO ₃ /Si(001)	320 μm	0.61°/-	2016	Arnault	[112]

石马赛克度/tilt最小为 3.9° , 在3C-SiC (001)衬底上制备的金刚石马赛克度/tilt最小为 0.52° , Ir (001)衬底上制备的金刚石马赛克度为 0.064° . 换言之, Ir (001)目前是唯一在报道过程中实现了单晶金刚石制备的衬底, 其他衬底外延的金刚石多为马赛克晶体或者高定向晶体. 由表1可知, 外延金刚石膜的马赛克度与金刚石的厚度密切相关, Schreck团队目前仍然保持着制备尺寸最大为92 mm厚度为1.6 mm的最优记录, 尽管日本Sawabe团队已经通过横向外延过度生长工艺实现了金刚石膜厚度为100 μm 而马赛克度为 0.064° 的突破, 但是大厚度大尺寸目前还未见报道.

4 异质外延单晶金刚石最新进展

4.1 横向外延过度生长降低位错密度

横向外延过度生长(epitaxial lateral overgrowth, ELO)^[131]是一种能够进一步降低位错密度的有效途径, 而BEN层图形化能够显著降低初期生长阶段的位错密度. 金刚石膜中的缺陷主要为贯穿位错, 同时贯穿位错有向上延伸的趋势, 若能抑制或减少贯穿位错的向上延伸, 则能够降低外延层的缺陷. 采用横向过度生长技术时, 当形成过度生长即产生横向生长后, 掩膜区的贯穿位错在横向生长区被截断而消失, 窗口区的部分贯穿位错向横向生长区弯曲 90° , 使得贯穿位错不能到达薄膜表面.

2016年, 美国的Tang和Golding^[117]在Ir/ α - Al_2O_3 复合衬底上, 以Au为掩模板, 实现了外延金刚石层的图形化, 发现横向外延过度生长技术可以调控金刚石膜的应力分布. 根据Raman结果发现180 μm 厚的金刚石膜表面应力只有 0 ± 0.16 GPa. 2012年, 来自日本DEEE实验室的Sawabe等人^[118~123]致力于在Ir/MgO衬底上采用图形化技术, 通过横向外延生长工艺制备低缺陷密度的外延金刚石样品, 其中在横向生长区域的Raman峰半高宽为 2.73 cm^{-1} , 远低于垂直生长过程获得的 7.87 cm^{-1} . 2017年, Ichikawa等人^[122]发现图形化的形状与晶向会影响生长过程中位错的增殖过程, 通过调控晶向可以大幅度降低位错密度. 2019年, 该团队^[123]通过横向外延过度生长技术获得100 μm 厚的金刚石膜, 并且摇摆曲线与方位扫描半高宽得到tilt与twist分别为 0.064° 和 0.043° , 局部位错密度最低达到 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 值得一提的是, Aida等人^[124]曾提出通过热

化学刻蚀反应完成了HPHT金刚石衬底微针的制备, 并研究了在其上通过横向外延过度生长技术生长金刚石的过程, 展示了一种新的Ir/MgO异质衬底外延自支撑金刚石的概念.

4.2 离轴衬底外延生长降低位错密度

在金刚石同质外延生长过程中, 离轴衬底外延生长经常被报道. Schreck等人^[94]发现, 以偏离[001]晶向几度的Ib型高温高压金刚石为籽晶, 在几百微米的生长厚度范围内, 可以抑制籽晶表面非外延晶粒的产生, 并且能够提高生长速率; 但是随着厚度的增加, 这种影响逐渐减小, 主要是因为表面的上半部分速率低于下部分的生长速率, 因此随着生长时间的增加, 角度逐渐减小, 生长表面逐渐变平, 外延单晶生长恢复到(001)晶面的生长速率. Kaneko等人^[132]同样发现离轴生长对于减少外延金刚石过程中的异常生长具有明显的作用.

选择在邻晶面衬底上生长金刚石对于优化异质外延过程同样是一个非常常见的概念. 在离轴(off-axis, OA)衬底上生长可以促进生长过程中的台阶流动, 进而提高生长速率稳定生长表面, 抑制非外延晶粒生长, 实现结晶质量和掺杂行为的改善. 对于离轴Ir衬底, 外延的金刚石晶粒则优先会在这些台阶的表面形核^[95,97].

4.3 改进设备工艺提高速率扩大尺寸

据Schreck报道^[99], 在Ir/SrTiO₃(001)上外延金刚石的过程中, 要实现金刚石形核后长大的过程中晶界湮灭形成连续的单晶金刚石膜, 膜厚至少要达到34 μm 以上, 而生长时间需要长达90 h, 并且在整个生长过程还添加了30~50 ppm的N₂用于提高速率, 即使如此生长速率也仅为 $0.38 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. 2017年报道的在Ir/YSZ/Si(001)衬底上制备的直径为92 mm的厚度为1.6 mm的金刚石膜, 则需要5 d的生长, 生长速率也只有 $13 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. 因此, 在保证质量的前提下持续地提高生长速率就成为了研究热点.

实际上要实现大尺寸金刚石的生长, 这对CVD设备的要求要高很多. 制备4英寸以上的单晶金刚石片是金刚石电学应用的前提, 因此目前的设备由于受到自身能力的限制将不能发挥主要的作用, 这就要求研发新型的设备以满足需求. 以2.45 GHz的MPCVD设备

为例, 受限于微波波长, 其最大的衬底面积只有2~3英寸(即直径在50~75 mm). 因此制备大尺寸金刚石的一种解决方案就是选择低频率的微波作为激发波进而扩大等离子球的尺寸, 当然设备腔体尺寸以及样品台尺寸也会伴随增大. 除了Schreck等报道的用915 MHz设备外, 也有Liang等人^[133]在同质外延金刚石生长领域开展了相关工作. 具体到国内, 目前已有研究机构^[134]能够利用915 MHz的设备制备出4英寸的多晶金刚石片. 但是不可否认的是, 微波频率的降低虽然对于提高微波波长十分有效, 但也会导致等离子体球尺寸异常增大进而引起功率密度降低. 因此为了提高功率密度达到目前2.45 GHz设备的应用效果, 必须输入至少40 kW的微波功率.

另外, Yoshikawa等人^[135]通过设计金属环固定在不导电的异质衬底上, 一方面增强了复合衬底的导电性, 另一方面提高了腔体内等离子体在复合衬底表面的有效面积, 进而扩大了金刚石生长尺寸.

4.4 控制工艺实现生长过程原位掺杂

与许多其他半导体材料相比, 金刚石通过扩散或离子注入掺杂不能产生令人满意的结果. 因此, 掺杂金刚石通常是在生长过程中原位进行的. 以三甲基硼为前驱体, Sartori等人^[136]研究了金刚石的原位掺杂, 对金刚石薄膜的等离子体发射、生长速率进行了原位分析, 并对薄膜的B掺入和结构性能进行了原位研究. 最后, 对电化学和电子性质进行了研究, 并与其他国家研究所的伙伴合作发展了p-n结结构.

4.5 研究外延单晶金刚石的电学应用

电子级单晶金刚石往往代表着位错、杂质、应力等的浓度足够低. 根据英国元素六公司的介绍, 该公司所提供的电子级金刚石氮含量低于5 ppb而NV色心含量低于0.03 ppb, 可用于中子探测和束流检测用辐射粒子探测器的研制、磁场传感与量子计算等量子应用^[137].

目前报道的异质外延单晶金刚石中位错密度仍然处于 $10^7 \sim 10^9$ 之间, 远远大于HPHT单晶金刚石与同质外延单晶金刚石中的数值, 因此其能否应用于功率器件仍然需要进一步研究. 2019年, Berdermann等人^[138]对Ir/YSZ/Si衬底上外延的金刚石的电学性质进行了研究, 在奥格斯堡大学用实验室的 α 和 β 源、达姆施塔特的重离子同步加速器SIS的快速离子以及胡利希的

Cooler-SYnchro COSY的相对论质子对各种样品进行了研究. 通过I-E(V)研究、瞬态电流技术(TCT)、 α -光谱和重离子飞行时间(ToF)测量得到的结果与商业上可用的电子级多晶和单晶CVD金刚石传感器的结果进行了对比, 发现异质外延金刚石探测器不仅在性能上与同质外延单晶金刚石探测器性能相近, 并且优于多晶金刚石探测器的性能.

5 总结与展望

本文对德、日、法、美等国内外主要团队在c-BN、Pt、Si、SiC、Ir衬底上外延金刚石尤其是单晶金刚石的研究成果进行了综述, 对近年来的最新成果进行了总结. 但仍然存在一些基础性问题, 尚未完全解释清楚, 值得研究者继续深入研究, 具体如下.

(1) 目前研究者主要把界面处Ir与金刚石C原子之间强烈的键合作用以及C原子在Ir中低的溶解度和非碳化物的形成作为解释Ir衬底优异性与特殊性的主要原因, 不过对具体如何导致Ir衬底上在BEN作用下产生刻蚀条件下形核、形成“晶畴”等一系列现象目前并没有阐述清楚, 这也成为了寻找其他替代性衬底的瓶颈.

(2) 离子辐照被认为是与BEN过程一样在衬底表面实现金刚石形核的一种工艺, 但目前报道发现其工艺过程相对简单, 似乎不像传统所认知BEN过程那样要实现高密度外延形核往往存在偏压窗口, 尤其三电极法在DC plasma设备中应用广泛. 因此考虑到DC plasma设备装置简单, 改良直流等离子体设备并结合离子辐照技术也许会成为突破更大尺寸外延单晶金刚石膜制备目标的重要方法.

(3) Ir衬底上BEN形核过程出现的典型现象是形成一定厚度的非晶碳层a:C-H, 目前认识到这种过渡层含有大量的 sp^3 键, 属于类金刚石结构, 因此研究过渡层的结构成分等内容进而采用多步法形核沉积也会是一个很有趣的课题. Pt、Ni等衬底经过晶种预处理然后在CVD环境下高温退火形成固溶体进而实现晶粒旋转, 是区别于Ir、Si、SiC衬底通过BEN实现外延形核的另外一种工艺, 但是在近年来并未被更深入地研究.

(4) 横向外延过度生长技术结合离轴衬底外延生长技术, 目前是降低外延金刚石位错密度提高金刚石质量的主要工艺, 但是位错密度目前仍然高于HPHT

和同质外延金刚石, 这对于其在功率器件、探测器等电学方面的应用仍是挑战, 尚需新的工艺去突破位错密度降低瓶颈.

(5) 生长过程掺杂法相比离子注入法不会导致晶

体损伤, 因此原位掺杂技术目前是解决金刚石N型与P型掺杂的一种重要方法. 通过异质外延工艺, 在(111)等其他晶面上外延高质量金刚石膜的同时实现原位掺杂就成为了目前的研究热点.

参考文献

- 1 Zhu J Q, Dai B, Han J C. Low-dimensional Diamond Materials and Optoelectronic Devices (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [朱嘉琦, 代兵, 韩杰才. 低维度金刚石及其光电器件. 北京: 科学出版社, 2018]
- 2 Lv F X. Preparation and Application of Diamond film (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [吕反修. 金刚石膜制备与应用. 北京: 科学出版社, 2014]
- 3 Isberg J, Hammersberg J, Johansson E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond. *Science*, 2002, 297: 1670–1672
- 4 Coe S E, Sussmann R S. Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond. *Diamond Related Mater*, 2000, 9: 1726–1729
- 5 Field J E. Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press, 1992
- 6 Harris D C. Properties of diamond for window and dome applications. *Proc of SPIE*, 1994, 2286: 218–228
- 7 Sussmann R S. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2009. 185–206
- 8 Balmer R S, Brandon J R, Clewes S L, et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications. *J Phys-Condens Matter*, 2009, 21: 364221
- 9 May P W. Diamond thin films: A 21st-century material. *Philos Trans R Soc London Ser A-Math Phys Eng Sci*, 2000, 358: 473–495
- 10 Shikata S. Single crystal diamond wafers for high power electronics. *Diamond Related Mater*, 2016, 65: 168–175
- 11 Bundy F P, Hall H T, Strong H M, et al. Man-made diamonds. *Nature*, 1955, 176: 51–55
- 12 Angus J C, Will H A, Stanko W S. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *J Appl Phys*, 1968, 39: 2915–2922
- 13 Matsumoto S, Sato Y, Tsutsumi M, et al. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *J Mater Sci*, 1982, 17: 3106–3112
- 14 Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, et al. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *J Cryst Growth*, 1983, 62: 642–644
- 15 Schwander M, Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond Related Mater*, 2011, 20: 1287–1301
- 16 Das D, Singh R N. A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films. *Int Mater Rev*, 2007, 52: 29–64
- 17 Teraji T. Chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond films. *Phys Stat Sol (a)*, 2006, 203: 3324–3357
- 18 Inuzuka T, Koizumi S, Suzuki K. Epitaxial growth of diamond thin films on foreign substrates. *Diamond Related Mater*, 1992, 1: 175–179
- 19 Koizumi S. Initial growth process of epitaxial diamond thin films on c-BN single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 9A
- 20 Jiang X, Klages C P. Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon. *Diamond Related Mater*, 1993, 2: 1112–1113
- 21 Suzuki T, Yagi M, Shibuki K. Growth of oriented diamond on single crystal of silicon carbide (0001). *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 557–559
- 22 Kawarada M, Kurihara K, Sasaki K. Diamond synthesis on a metal substrate. *Diamond Related Mater*, 1993, 2: 1083–1089
- 23 Kamo M, Yurimoto H, Sato Y. Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD. *Appl Surf Sci*, 1988, 33-34: 553–560
- 24 Ho S S, Yan C S, Liu Z, et al. Prospects for large single crystal diamond. *Ind Diamond Rev*, 2006, 66: 28–32
- 25 Yan C S, Vohra Y K, Mao H K, et al. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12523–12525
- 26 Liang Q, Chin C Y, Lai J, et al. Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 024103
- 27 Koizumi S, Umezawa H, Pernot J, et al. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. Duxford: Elsevier, 2018
- 28 Mokuno Y, Chayahara A, Soda Y, et al. High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition. *Diamond Related Mater*, 2006, 15: 455–459
- 29 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 Mater*, 2009, 18: 1258–1261
- 30 Asmussen J, Grotjohn T A, Schuelke T, et al. Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond

- synthesis. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 31502
- 31 Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 102110
- 32 Deragin V B, Spitsyn B V, Builov L. Synthesis of diamond on non-diamond substrates. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1976, 231: 333
- 33 Koizumi S, Murakami T, Inuzuka T, et al. Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 563–565
- 34 Schreck M, Hörmann F, Roll H, et al. Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 192–194
- 35 Verstraete M J, Charlier J C. Why is iridium the best substrate for single crystal diamond growth? *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 191917
- 36 Jiang X, Schiffmann K, Klages C P, et al. Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001). *J Appl Phys*, 1998, 83: 2511–2518
- 37 Liu H, Dandy D S. Studies on nucleation process in diamond CVD: An overview of recent developments. *Diamond Related Mater*, 1995, 4: 1173–1188
- 38 Tachibana T, Yokota Y, Miyata K, et al. Diamond films heteroepitaxially grown on platinum (111). *Phys Rev B*, 1997, 56: 15967–15981
- 39 Tachibana T, Yokota Y, Miyata K, et al. Heteroepitaxial diamond growth process on platinum (111). *Diamond Related Mater*, 1997, 6: 266–271
- 40 Yugo S, Kanai T, Kimura T, et al. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1036–1038
- 41 Stubhan F, Ferguson M, Füsser H, et al. Heteroepitaxial nucleation of diamond on Si (001) in hot filament chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1900–1902
- 42 Arnault J C, Vonau F, Faerber J, et al. Early stages of diamond BEN-HFCVD on iridium. *Phys Stat Sol (a)*, 2003, 199: 27–32
- 43 Ohtsuka K, Suzuki K, Sawabe A, et al. Epitaxial growth of diamond on iridium. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L1072–L1074
- 44 Geier S, Hessmer R, Preckwinkel U, et al. Study of the initial growth phase of chemical vapor deposited diamond on silicon (001) by synchrotron radiation. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1907–1910
- 45 Vaissiere N, Saada S, Bouttemy M, et al. Heteroepitaxial diamond on iridium: New insights on domain formation. *Diamond Related Mater*, 2013, 36: 16–25
- 46 Lifshitz Y. The mechanism of diamond nucleation from energetic species. *Science*, 2002, 297: 1531–1533
- 47 Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 1290–1293
- 48 Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W, et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. *Phys Rev B*, 1990, 41: 10468–10480
- 49 Argoitia A, Angus J C, Ma J S, et al. Heteroepitaxy of diamond on c-BN: Growth mechanisms and defect characterization. *J Mater Res*, 1994, 9: 1849–1865
- 50 Chen C, Wang Z, Kato T, et al. Misfit accommodation mechanism at the heterointerface between diamond and cubic boron nitride. *Nat Commun*, 2015, 6: 6327–6332
- 51 Gsell S, Fischer M, Schreck M, et al. Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si (111). *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3731–3736
- 52 Shintani Y. Growth of highly (111)-oriented, highly coalesced diamond films on platinum (111) surface: A possibility of heteroepitaxy. *J Mater Res*, 1996, 11: 2955–2956
- 53 Tachibana T, Yokota Y, Hayashi K, et al. Growth of {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire. *Diamond Related Mater*, 2001, 10: 1633–1636
- 54 Tachibana T, Yokota Y, Kobashi K, et al. Heteroepitaxial growth of {111}-oriented diamond films on platinum{111}/sapphire{0001} substrates. *J Cryst Growth*, 1999, 205: 163–168
- 55 Sitar Z, Liu W, Yang P C, et al. Heteroepitaxial nucleation of diamond on nickel. *Diamond Related Mater*, 1998, 7: 276–282
- 56 Yang P C, Liu W, Schlessner R, et al. Surface melting in the heteroepitaxial nucleation of diamond on Ni. *J Cryst Growth*, 1998, 187: 81–88
- 57 Jiang X, Klages C P, R sler M, et al. Deposition and characterization of diamond epitaxial thin films on silicon substrates. *Appl Phys A*, 1993, 57: 483–489
- 58 Wolter S D, Stoner B R, Glass J T, et al. Textured growth of diamond on silicon via *in situ* carburization and bias-enhanced nucleation. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 1215–1217

- 59 Stoner B R, Sahaida S R, Bade J P, et al. Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth. *J Mater Res*, 1993, 8: 1334–1340
- 60 Schreck M, Hessmer R, Geier S, et al. Structural characterization of diamond films grown epitaxially on silicon. *Diamond Related Mater*, 1994, 3: 510–514
- 61 Schreck M, Baur T, Fehling R, et al. Modification of diamond film growth by a negative bias voltage in microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond Related Mater*, 1998, 7: 293–298
- 62 Schreck M, Thürrer K H, Christensen C, et al. Effect of oxygen on the bias-enhanced nucleation of diamond on silicon. *Diamond Related Mater*, 1999, 8: 160–165
- 63 Jiang X, Jia C L. Diamond epitaxy on (001) silicon: An interface investigation. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 1197–1199
- 64 Jiang X, Klages C P. Heteroepitaxy of diamond on silicon. *Ceramics Int*, 1996, 22: 443–448
- 65 Jiang X, Jia C L. Direct local epitaxy of diamond on Si (100) and surface-roughening-induced crystal misorientation. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 3658–3661
- 66 Lee S T, Peng H Y, Zhou X T, et al. A Nucleation site and mechanism leading to epitaxial growth of diamond films. *Science*, 2000, 287: 104–106
- 67 Hessmer R, Schreck M, Geier S, et al. The influence of the growth process on the film texture of epitaxially nucleated diamond on silicon (001). *Diamond Related Mater*, 1995, 4: 410–415
- 68 Schreck M, Schury A, Hörmann F, et al. Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimental results and numerical simulations. *J Appl Phys*, 2002, 91: 676–685
- 69 Meilunas R, Wong M S, Sheng K C, et al. Early stages of plasma synthesis of diamond films. *Appl Phys Lett*, 1989, 54: 2204–2206
- 70 Wittorf D, Jäger W, Urban K, et al. Microstructure and growth of MWCVD diamond on $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ buffer layers. *Diamond Related Mater*, 1997, 6: 649–653
- 71 Kawarada H, Wild C, Herres N, et al. Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide. *J Appl Phys*, 1997, 81: 3490–3493
- 72 Arnault J C, Saada S, Delclos S, et al. *In situ* study of the initial stages of diamond deposition on 3C-SiC (100) surfaces: Towards the mechanisms of diamond nucleation. *Diamond Related Mater*, 2007, 16: 690–694
- 73 Arnault J C, Intiso L, Saada S, et al. Effect of 3C-SiC (100) initial surface stoichiometry on bias enhanced diamond nucleation. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 044101
- 74 Arnault J C, Saada S, Michaelson S, et al. Bias enhanced diamond nucleation onto 3C-SiC (100) surfaces studied by high resolution X-ray photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopies. *Diamond Related Mater*, 2008, 17: 377–382
- 75 Hoffman A, Michaelson S, Akhvediani R, et al. Comparison of diamond bias enhanced nucleation on Ir and 3C-SiC: A high resolution electron energy loss spectroscopy study. *Phys Status Solidi (a)*, 2009, 206: 1972–1977
- 76 Arnault J C, Saada S, Delclos S, et al. Surface science contribution to the BEN control on Si (100) and 3C-SiC (100): Towards ultrathin nanocrystalline diamond films. *Chem Vap Deposition*, 2010, 14: 187–195
- 77 Yaita J, Iwasaki T, Natal M, et al. Heteroepitaxial growth of diamond films on 3C-SiC/Si substrates with utilization of antenna-edge microwave plasma CVD for nucleation. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 04DH13
- 78 Yaita J, Natal M, Sadow S E, et al. Influence of high-power density plasma on heteroepitaxial diamond nucleation on 3C-SiC surface. *Appl Phys Express*, 2017, 10: 45502
- 79 Suto T, Yaita J, Iwasaki T, et al. Highly oriented diamond (111) films synthesized by pulse bias-enhanced nucleation and epitaxial grain selection on a 3C-SiC/Si (111) substrate. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 62101–62102
- 80 Yaita J, Tsuji T, Hatano M, et al. Preferentially aligned nitrogen-vacancy centers in heteroepitaxial (111) diamonds on Si substrates via 3C-SiC intermediate layers. *Appl Phys Express*, 2018, 11: 45501
- 81 Saito T, Tsuruga S, Ohya N, et al. Epitaxial nucleation of diamond on an iridium substrate by bias treatment, for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond Related Mater*, 1998, 7: 1381–1384
- 82 Schreck M, Roll H, Stritzker B. Diamond/Ir/SrTiO₃: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 650–652
- 83 Bauer T, Gsell S, Schreck M, et al. Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO₃ buffer layers. *Diamond Related Mater*, 2005, 14:

314–317

- 84 Gsell S, Bauer T, Goldfuß J, et al. A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4541–4543
- 85 Hörmann F, Schreck M, Stritzker B. First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers. *Diamond Related Mater*, 2001, 10: 1617–1621
- 86 Schreck M, Bauer T, Gsell S, et al. Domain formation in diamond nucleation on iridium. *Diamond Related Mater*, 2003, 12: 262–267
- 87 Gsell S, Schreck M, Bauer T, et al. The nucleation centers formed during bias-enhanced nucleation of diamond on iridium: Structure and stability. *Diamond Related Mater*, 2005, 14: 328–334
- 88 Bauer T, Gsell S, Hörmann F, et al. Surface modifications and first stages of heteroepitaxial diamond growth on iridium. *Diamond Related Mater*, 2003, 13: 335–341
- 89 Brescia R, Schreck M, Michler J, et al. Interaction of small diamond islands on iridium: A finite element simulation study. *Diamond Related Mater*, 2007, 16: 705–710
- 90 Schreck M, Hörmann F, Gsell S, et al. Transmission electron microscopy study of the diamond nucleation layer on iridium. *Diamond Related Mater*, 2005, 15: 460–464
- 91 Gsell S, Schreck M, Benstetter G, et al. Combined AFM–SEM study of the diamond nucleation layer on Ir(001). *Diamond Related Mater*, 2007, 16: 665–670
- 92 Gallheber B C, Klein O, Fischer M, et al. Propagation of threading dislocations in heteroepitaxial diamond films with (111) orientation and their role in the formation of intrinsic stress. *J Appl Phys*, 2017, 121: 225301
- 93 Gallheber B C, Fischer M, Klein O, et al. Formation of huge in-plane anisotropy of intrinsic stress by off-axis growth of diamond. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 141907
- 94 Schreck M, Mayr M, Klein O, et al. Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: A brief review. *Physica Status Solidi*, 2016, 213: 2028–20351
- 95 Klein O, Mayr M, Fischer M, et al. Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films. *Diamond Related Mater*, 2016, 65: 53–58
- 96 Mayr M, Fischer M, Klein O, et al. Interaction between surface structures and threading dislocations during epitaxial diamond growth. *Phys Status Solidi A*, 2015, 212: 2480–2486
- 97 Mayr M, Stehl C, Fischer M, et al. Correlation between surface morphology and defect structure of heteroepitaxial diamond grown on off-axis substrates. *Phys Status Solidi A*, 2014, 211: 2257–2263
- 98 Fischer M, Gsell S, Schreck M, et al. Growth sector dependence and mechanism of stress formation in epitaxial diamond growth. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 656
- 99 Schreck M, Gsell S, Brescia R, et al. Ion bombardment induced buried lateral growth: The key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers. *Sci Rep*, 2017, 7: 44462
- 100 Fischer M, Brescia R, Gsell S, et al. Growth of twin-free heteroepitaxial diamond On Ir/YSZ/Si (111). *J Appl Phys*, 2008, 104: 316–320
- 101 Gallheber B C, Fischer M, Mayr M, et al. Growth, stress, and defects of heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111). *J Appl Phys*, 2018, 123: 225302
- 102 Pecoraro S, Le Normand F, Arnault J C. Behaviour of textured Ir layers exposed to the HFCVD environment of diamond. *Surf Sci*, 2000, 461: 129–136
- 103 Arnault J C, Pecoraro S, Giorgio S. Nanodiffraction and HRTEM imaging of diamond in the first stages of the HFCVD deposition. *Phys Stat Sol (a)*, 2004, 201: 2467–2472
- 104 Arnault J C, Vonau F, Mermoux M, et al. Surface study of iridium buffer layers during the diamond bias enhanced nucleation in a HFCVD reactor. *Diamond Related Mater*, 2004, 13: 401–413
- 105 Arnault J C, Vonau F, Wyczisk F, et al. Bias enhanced nucleation of diamond on iridium buffer layers studied by a NanoAuger probe. *Diamond Related Mater*, 2004, 13: 261–265
- 106 Arnault J C, Schull G, Mermoux M, et al. BEN-HFCVD effects on diamond nucleation on iridium: A Raman imaging study. *Phys Stat Sol (a)*, 2005, 202: 2073–2078
- 107 Arnault J C, Schull G, Polini R, et al. Effects of the bias enhanced nucleation hot-filament chemical-vapor deposition parameters on diamond nucleation on iridium. *J Appl Phys*, 2005, 98: 33521

- 108 Chavanne A, Arnault J C, Barjon J, et al. Bias-enhanced nucleation of diamond on iridium: A comprehensive study of the first stages by sequential surface analysis. *Surf Sci*, 2011, 605: 564–569
- 109 Chavanne A, Barjon J, Vilquin B, et al. Surface investigations on different nucleation pathways for diamond heteroepitaxial growth on iridium. *Diamond Related Mater*, 2012, 22: 52–58
- 110 Arnault J C, Lee K H, Delchevalrie J, et al. Diamond on Ir/ SrTiO₃/Si (001): From sequential material characterizations to fabrication of lateral Schottky diodes. *Diamond Related Mater*, 2020, 105: 107768
- 111 Lee K H, Saada S, Arnault J C, et al. Epitaxy of iridium on SrTiO₃/Si (001): A promising scalable substrate for diamond heteroepitaxy. *Diamond Related Mater*, 2016, 66: 67–76
- 112 Bensalah H, Stenger I, Sakr G, et al. Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium. *Diamond Related Mater*, 2016, 66: 188–195
- 113 Bednarski C, Dai Z, Li A P, et al. Studies of heteroepitaxial growth of diamond. *Diamond Related Mater*, 2003, 12: 241–245
- 114 Dai Z, Bednarski-Meinke C, Golding B. Heteroepitaxial diamond film growth: The a-plane sapphire-iridium system. *Diamond Related Mater*, 2004, 13: 552–556
- 115 Golding B, Bednarski-Meinke C, Dai Z. Diamond heteroepitaxy: Pattern formation and mechanisms. *Diamond Related Mater*, 2004, 13: 545–551
- 116 Tang Y H, Bi B, Golding B. Diamond heteroepitaxial lateral overgrowth. *Mrs Proceedings*, 2015, 1734: r05-04
- 117 Tang Y H, Golding B. Stress engineering of high-quality single crystal diamond by heteroepitaxial lateral overgrowth. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 52101
- 118 Ando Y, Kuwabara J, Suzuki K, et al. Patterned growth of heteroepitaxial diamond. *Diamond Related Mater*, 2004, 13: 1975–1979
- 119 Washiyama S, Mita S, Suzuki K, et al. Coalescence of epitaxial lateral overgrowth-diamond on stripe-patterned nucleation on Ir/MgO (001). *Appl Phys Express*, 2011, 4: 095502
- 120 Ando Y, Kamano T, Suzuki K, et al. Epitaxial lateral overgrowth of diamonds on iridium by patterned nucleation and growth method. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51: 090101
- 121 Yoshikawa T, Kodama H, Kono S, et al. Wafer bowing control of free-standing heteroepitaxial diamond (100) films grown on Ir (100) substrates via patterned nucleation growth. *Thin Solid Films*, 2015, 594: 120–128
- 122 Ichikawa K, Kodama H, Suzuki K, et al. Effect of stripe orientation on dislocation propagation in epitaxial lateral overgrowth diamond on Ir. *Diamond Related Mater*, 2017, 72: 114–118
- 123 Ichikawa K, Kurone K, Kodama H, et al. High crystalline quality heteroepitaxial diamond using grid-patterned nucleation and growth on Ir. *Diamond Related Mater*, 2019, 94: 92–100
- 124 Aida H, Ikejiri K, Kim S W, et al. Overgrowth of diamond layers on diamond microneedles: New concept for freestanding diamond substrate by heteroepitaxy. *Diamond Related Mater*, 2016, 66: 77–82
- 125 Jin Z S, Lv X Y, Zou G T. Heteroepitaxial growth of diamond on C-BN substrate (in Chinese). *Chin High Tech Lett*, 1994, 4: 15–17 [金曾孙, 吕宪义, 邹广田. C-BN衬底上金刚石的异质外延生长研究. 高技术通讯. 1994, 4: 15–17]
- 126 Zhao D H. First Principle study of diamond/ c-BN heteroepitaxy interface (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Changchun: Jilin University, 2019 [赵德鹤. 金刚石/立方氮化硼异质外延界面的第一性原理研究. 硕士学位论文. 长春: 吉林大学, 2019]
- 127 Li Y F, She J M, Tang W Z, et al. Heteroepitaxial nucleation of diamond on Ir (100)/MgO (100) substrate by bias enhanced microwave plasma chemical vapor deposition method (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2015, 44: 896–901 [李义锋, 余建民, 唐伟忠, 等. 偏压加强MPCVD法Ir(100)/MgO(100)基片上金刚石异质外延形核. 人工晶体学报, 2015, 44: 896–901]
- 128 He X C, Shen H S, Zhang Z M, et al. Heteroepitaxial diamond growth on pre-deposited β -SiC oriented layer on Si (001) substrate (in Chinese). *Acta Physica Sinica*, 2000, 49: 532–537 [何贤昶, 沈荷生, 张志明, 等. 在硅(001)上预沉积 β -SiC定向层后金刚石薄膜的定向生长. 物理学报, 2000, 49: 532–537]
- 129 Liao K J, Wang W L. Effect of nucleation density on heteroepitaxial diamond films growth on Si(100) (in Chinese). *Microfabrication Technology*, 1997, 4: 37–42 [廖克俊, 王万录. 核化密度对硅上生长异质外延金刚石膜的影响. 微细加工技术, 1997, 4: 37–42]
- 130 Wang W L, Liao K J, Zhang Z G, et al. Effect of bias voltage on diamond nucleation process (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1996, 41: 894–896 [王万录, 廖克俊, 张振刚, 等. 偏压对金刚石膜成核过程的影响. 科学通报, 1996, 41: 894–896]
- 131 Zhao G C. Research of GaN material epitaxial growth on PSS (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Xi'an: Xidian University, 2010

- [赵广才. 图形衬底上GaN材料的外延生长研究. 硕士学位论文. 西安: 西安电子科技大学, 2010]
- 132 Kaneko J H, Fujita F, Konno Y, et al. Growth and evaluation of self-standing CVD diamond single crystals on off-axis (001) surface of HP/HT type IIa substrates. *Diamond Related Mater*, 2012, 26: 45–49
- 133 Liang Q, Yan C, Lai J, et al. Large area single-crystal diamond synthesis by 915 MHz microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 3234–3238
- 134 Li Y F, Tang W Z, Jiang L, et al. Large area high quality diamond films deposition by 915 MHz high power MPCVD reactor (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2019, 48: 1262–1267 [李义锋, 唐伟忠, 姜龙, 等. 915 MHz高功率MPCVD装置制备大面积高品质金刚石膜. *人工晶体学报*, 2019, 48: 1262–1267]
- 135 Yoshikawa T, Herrling D, Meyer F, et al. Influence of substrate holder configurations on bias enhanced nucleation area for diamond heteroepitaxy: Toward wafer-scale single-crystalline diamond synthesis. *J Vacuum Sci Tech B*, 2019, 37: 021207
- 136 Sartori A F, Fischer M, Gsell S, et al. *In situ* boron doping during heteroepitaxial growth of diamond on Ir/YSZ/Si. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209: 1643–1650
- 137 Nelz R, Görlitz J, Herrmann D, et al. Toward wafer-scale diamond nano- and quantum technologies. *APL Materials*, 2019, 7: 11108
- 138 Berdermann E, Afanaciev K, Ciobanu M, et al. Progress in detector properties of heteroepitaxial diamond grown by chemical vapor deposition on Ir/YSZ/Si (001) wafers. *Diamond Related Mater*, 2019, 97: 107420

Recent progress in hetero-epitaxial growth of the single-crystal diamond

WANG WeiHua¹, DAI Bing¹, WANG Yang¹, SHU GuoYang¹, LIU BenJian¹, ZHAO JiWen¹, LI YiCun¹, LIU Kang¹, FANG ShiShu¹, YANG ShiLin¹, YANG Lei², HAN JieCai¹ & ZHU JiaQi^{1,3}

¹ National Key Laboratory of Special Environment of Composite Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

² Center of Analysis Measurement, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

³ Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing for Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Single-crystal diamonds have excellent mechanical, thermal, optical, and electrical properties, and heteroepitaxy is a critical method for preparing large-scale single-crystal diamonds. Considering different types of substrates, such as c-BN, Pt, Si, SiC and Ir multilayer substrate used in the CVD process as the mainline and based on the key findings of the main teams at home and abroad, this paper reviews the development course and the latest progress in this field, mainly involving high-density epitaxial diamond nucleation processes and mechanisms, such as bias-enhanced nucleation and high-temperature annealing after seed treatment, grain boundary annihilation and texture growth processes based on step-flow and the disclination formation mechanism, epitaxial lateral overgrowth and off-axis growth for reducing dislocation. Finally, the current status is summarized and future development is proposed.

heteroepitaxy, single crystal diamond, Ir multilayer substrate, large-scale, epitaxial lateral overgrowth, off-axis growth

doi: [10.1360/SST-2020-0118](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0118)