

分类号: TQ164
密 级: 公 开

学校代码: 10363
学 号: 2220110103



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 MPCVD 柱形腔沉积装置数值模
拟及实验研究

论 文 作 者 祝铭辉
指 导 教 师 陈玉 副教授
学 科 (专 业) 机械
研 究 方 向 智能制造系统

论文提交日期: 2025 年 5 月 20 日

分类号：TQ164

单位代码：10363

密 级：公 开

学 号：2220110103

MPCVD 柱形腔沉积装置数值模拟及实验研究

NUMERICAL SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MPCVD CYLINDRICAL CAVITY DEPOSITION EQUIPMENT

学生姓名	祝铭辉
校内导师	陈玉 副教授
校外导师	陈根
专 业	机械
研究方向	智能制造系统

论文答辩日期：2025 年 5 月 9 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：祝铭辉

日期：2025 年 5 月 20 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在_____年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：祝铭辉

指导教师签名：

陈玉

日期：2025 年 5 月 20 日

日期：2025 年 5 月 20 日

MPCVD 柱形腔沉积装置数值模拟及实验研究

摘 要

多晶金刚石薄膜具有超高硬度、优异耐磨性、高热导率和良好的化学稳定性，因此广泛应用于切削工具、耐磨涂层及散热材料。该材料在高温、腐蚀等严苛环境下依然性能稳定，展现出广阔的应用潜力。

MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) 微波等离子体化学气相沉积法通过微波能量维持等离子体，无需使用金属电极放电，有效避免了沉积过程中的电极污染。此外，其放电区域比较集中，不仅能产生高密度的等离子体活性基团，而且放电过程即为稳定，因此，MPCVD 成为国内制备金刚石膜的首选技术。首先本研究以 Seki 公司生产的圆柱腔为基础，采用 HFSS 三维电磁仿真软件和 COMSOL 多物理场仿真平台对 MPCVD 反应器尺寸进行优化。同时，通过对比 HFSS 与 COMSOL 相同模型的仿真结果，验证了 COMSOL 内置电磁求解器的可靠性，并证实二维轴对称模型在保持精度的条件下能显著提升计算效率。

其次，本研究在简化二维轴对称模型基础上对 MPCVD 柱形腔内的电子密度、气体温度及表面电场进行数值模拟，研究了输入功率、压强、基片高度、基片倒角以及钨托与基片相对高度等参数对腔体内特征量及表面径向电场均匀性的影响。模拟结果表明，功率和压强协同调控是维持等离

子体球稳定的关键因素，基片表面温度峰值和轴向温度均匀性受压强影响较大。选择合适的基片高度可以提高表面电场均匀性，基片倒角可以在一定程度上降低边缘电场但钼托的使用可显著改善边缘放电问题，使得基片表面径向电场分布更加均匀，变异系数大幅降低。

最后，基于上述优化结果，研制出了频率为 2.45GHz 的 TM_{013} 型 MPCVD 装置，并开展了金刚石膜沉积实验。实验结果表明，在沉积过程中，甲烷浓度与基片温度对金刚石膜的生长速率和晶粒质量均有显著影响，通过优化参数，能够有效提高金刚石膜的质量和致密性；此外，钼托的应用解决了基片表面边缘放电现象，确保了沉积多晶金刚石膜表面晶粒尺寸整体均匀性。

综上所述，本研究通过多参数优化和多物理场耦合仿真，系统实现了 MPCVD 反应器 TM_{013} 模式下电场及等离子体特性的理论仿真分析，也为高质量多晶金刚石膜的制备提供了理论指导和实验依据。

关键词：MPCVD 柱形腔，多晶金刚石膜，氢等离子体，数值模拟，均匀性

NUMERICAL SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MPCVD CYLINDRICAL CAVITY DEPOSITION EQUIPMENT

ABSTRACT

Polycrystalline diamond films exhibit exceptional hardness, outstanding wear resistance, high thermal conductivity, and excellent chemical stability. These properties make them ideal for applications in cutting tools, wear-resistant coatings, and thermal management materials. Even under harsh conditions such as high temperatures and corrosive environments, these films maintain stable performance, demonstrating significant application potential. MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) maintains plasma through microwave energy without using metal electrode discharge, effectively avoiding electrode contamination during the deposition process. Additionally, the discharge region is well-confined, enabling the generation of high-density reactive plasma species while maintaining discharge stability. As a result, MPCVD has become the preferred technique in China for diamond film fabrication. This study first takes the cylindrical cavity produced by Seki as a basis and utilizes HFSS (High Frequency Structure Simulator) and COMSOL Multiphysics platforms to optimize the dimensions of the MPCVD reactor. By comparing simulation results from HFSS and COMSOL for identical models, the reliability of COMSOL's built-in electromagnetic solver is validated, and it is confirmed that a two-dimensional axisymmetric model significantly improves computational efficiency while maintaining accuracy.

Furthermore, based on the simplified 2D axisymmetric model, numerical simulations were conducted to analyze the electron density, gas temperature, and surface electric field within the cylindrical MPCVD cavity. The study investigates how input power, chamber pressure, substrate height, substrate chamfer, and the relative height between the molybdenum holder and the substrate influence key physical quantities and the uniformity of the radial surface electric field. The simulation results reveal that coordinated control of power and pressure is critical for maintaining plasma ball stability. The peak surface temperature and axial temperature uniformity are strongly influenced by pressure. Proper substrate height improves surface electric field uniformity, while substrate chamfer can partially reduce edge field intensity. More significantly, the use of a molybdenum holder effectively suppresses edge discharges, resulting in a more uniform radial electric field distribution and a significant reduction in the coefficient of variation.

Finally, based on the optimized results, a TM_{013} mode MPCVD system operating at 2.45 GHz was developed, and diamond film deposition experiments were conducted. The experimental results indicate that methane concentration and substrate temperature significantly influence both the growth rate and grain quality of the diamond films. By optimizing these parameters, film quality and density can be effectively improved. Additionally, the implementation of a molybdenum holder resolved the edge discharge phenomenon at the substrate surface, ensuring uniform grain size across the polycrystalline diamond film.

In summary, this study systematically explores the electric field and plasma characteristics of the TM_{013} mode MPCVD reactor through multi-parameter optimization and Multiphysics-coupled simulations. It provides both theoretical guidance and experimental validation for the fabrication of high-quality polycrystalline diamond films.

KEY WORDS: MPCVD cylindrical cavity, Polycrystalline diamond film, Hydrogen plasma, Numerical simulation, Homogeneity

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	VI
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 金刚石的制法及其应用	3
1.2.1 金刚石的结构	3
1.2.2 金刚石膜的制法	3
1.2.3 金刚石的应用	5
1.3 MPCVD 装置等离子体模拟现状	6
1.4 论文的课题支撑及研究内容	11
1.4.1 论文课题支撑项目	11
1.4.2 论文研究内容安排	11
第 2 章 数值模拟及表征方法	13
2.1 数值模拟软件简介	13
2.1.1 COMSOL Multiphysics	13
2.1.2 Ansys HFSS	14
2.2 软件边界条件与网格划分	15
2.3 微波计算理论	17
2.4 等离子体计算理论	18
2.4.1 基于电子漂移扩散近似的方法	18
2.4.2 MPCVD 装置中简化的 H ₂ 等离子体反应	19
2.4.3 MPCVD 等离子体模型的参数设置	20
2.5 金刚石膜表征方法	21
2.5.1 拉曼光谱	21
2.5.2 扫描电子显微镜	21
第 3 章 MPCVD TM ₀₁₃ 的优化设计	23

3.1 MPCVD 谐振腔设计理论	23
3.2 MPCVD 装置的优化	24
3.2.1 上下腔体高度对电场的影响	25
3.2.2 矩形波导对电场的影响	27
3.2.3 优化尺寸后电场仿真以及模型验证	28
3.3 装置内等离子体的计算以及模拟优化	29
3.4 装置可调谐性的验证	31
3.5 本章小结	31
第 4 章 MPCVD 中等离子体特征量仿真分析	33
4.1 输入功率对特征量影响	33
4.2 输入压强对特征量影响	36
4.3 基片高度及倒角对径向电场均匀性影响	38
4.4 钼托相对高度对径向电场均匀性影响	41
4.5 本章小结	44
第 5 章 MPCVD 装置建立与金刚石沉积实验研究	46
5.1 MPCVD 柱形腔装置建立	46
5.2 多晶金刚石膜对照实验	47
5.2.1 碳氢比对沉积多晶金刚石影响	48
5.2.2 基片表面温度对薄膜沉积影响	51
5.2.3 钼托对沉积多晶薄膜影响	52
5.3 优化工艺后多晶金刚石制备	55
5.4 本章小结	57
第 6 章 总结与展望	58
6.1 总结	58
6.2 展望	59
参考文献	60
攻读学位期间发表的学术论文	69
致谢	70

第1章 绪 论

1.1 研究背景与意义

金刚石具有极高硬度、超高弹性模量、极高导热率和低热膨胀系数，在市场上被广泛应用于耐磨刀具、X 射线窗口、高性能传感器和高功率半导体器件等领域；同时金刚石因其宽禁带、高载流子迁移率、低介电常数能力，被视为最具潜力的高温宽禁带第四代半导体，远超 Si、Ge、GaAs、GaN 和 SiC 等半导体，在高功率高温环境下具备广泛应用前景^[1-6]。由于大尺寸天然金刚石稀缺昂贵，开采难度大，人工合成高品质金刚石膜已成为研究热点。20 世纪中期，美国通用电气 Bundy 利用高温高压法（HTHP）首次实现人工合成金刚石，但初期产品因金属介质参与而存在杂质，性能略逊于天然金刚石^[7]。随后，苏联科学家利用热丝法（HFCVD），采用加热气体方式合成金刚石薄膜，开启了 CVD 合成金刚石的新思路^[8, 9]。继而发展出等离子体激发方式如微波等离子体化学气相沉积（MPCVD）、辉光放电等离子体 CVD 等多种技术^[10-12]。等离子体可以使用电或电磁两种方式激发，不同激发方式导致沉积金刚石在电极污染、沉积速率、薄膜质量及面积等方面存在明显差异。MPCVD 采用非电极激发方式，装置结构简单且运行稳定，能激发出高密度等离子体，因而被广泛应用于大尺寸高品质金刚石膜的制备^[13-15]。

目前，国内外广泛应用的 MPCVD 设备所采用的微波频率主要集中在 915MHz 与 2.45GHz 两个区段。相比之下，915MHz 波段对应的波长更长，有助于激发出尺寸更大的等离子体区域。然而，以 915MHz 运行的 MPCVD 设备需要更高的功率，这使得设备的结构和细节更加复杂，对维持真空条件构成了重大挑战^[16]。另一方面，在 2.45GHz 下运行的 MPCVD 可以实现高等离子体密度和沉积速率，并已被广泛采用^[17]。近年来，为了沉积大面积多晶金刚石，国内外学者针对 2.45GHz 设备进行了大量研究，先后研制了圆柱形，椭球形和非圆柱形等多种装置^[18-20]。相较其他类型的谐振腔，圆柱形单模谐振腔具有微波电场稳定度高、结构简单、易于加工等优势，成为各大高校和研究所针对 CVD 金刚石膜进行基础研究的首选装置^[21]。

在 MPCVD 装置发展初期，其结构设计多依靠经验积累和大量试验过程进行调

整。随着计算技术的不断进步,数值仿真逐渐成为优化 MPCVD 腔体的重要手段^[22]。MPCVD 设备中当谐振频率的微波输入腔体时,会发生谐振,从而产生高强度电场。可以通过修改腔体的大小和形状来调整该电场,以实现最佳电场分布并在特定位置产生等离子体球,同时这也需要高精度的腔体加工。MPCVD 设备由于结构和材料限制,功率上限较低,沉积过程中易出现等离子体刻蚀石英、污染金刚石的问题;同时,微波放电对反应腔内气压要求严格,低气压易引入大气中的氮气,导致金刚石中出现氮杂质。因此,对现有 MPCVD 装置进行优化,使其在较高功率和压强下稳定运行显得尤为必要^[23]。由于反应器内电磁场、等离子体、气流及温度场等多物理场复杂耦合,必须以微波及等离子体仿真实理论为支撑,才能准确评估功率、气压等工艺参数对等离子体特性(如电场强度、电子密度和气体温度)的影响。所以为了优化谐振腔的设计,有必要耦合多物理场并计算等离子体分布^[24, 25]。

目前大面积、高质量金刚石的生长主要分为同质外延和异质外延两种方法^[26, 27],其中针对多晶金刚石的研究主要采用异质外延方法。高质量多晶金刚石薄膜的生长过程受许多参数的影响,包括衬底选择、微波功率、腔室压力、气体成分、腔室温度、等离子体球密度和钼托结构^[28-33]。合理调整工艺参数可促使等离子体中的离子(包括氢离子和碳基活性团离子)迅速撞击衬底表面,从而促进衬底表面高密集形核,并进一步提升沉积的质量与速率^[34]。此外在高电场条件下沉积多晶金刚石时,基片边缘容易发生放电,导致等离子体分布不均,边缘电子密度聚集,从而影响膜的均匀性和可用面积^[35]。为实现大面积高均匀性金刚石膜的沉积,必须对腔体内等离子体分布状态进行分析,并结合工艺改进。目前已有研究通过设计新型 MPCVD 设备、改变气体流动方式或改善基台结构来提升沉积均匀性,但这些方法成本高、周期长且复杂。针对多晶金刚石边缘放电问题国内也有很多学者使用简化物理模型对氢等离子体特性进行研究,或使用单一物理场研究基片表面均匀性^[36, 37]。本文采用电子漂移扩散近似的多物理场纯氢放电二维数值模型,探索基片高度,基片倒角和钼托对沉积过程中表面电场分布均匀性的影响,具有重要的理论和实际意义。

1.2 金刚石的制法及其应用

1.2.1 金刚石的结构

金刚石被认为是碳元素的一种同素异构类型，其晶体结构属于高度有序的原子晶体，展现出典型的共价键特性，其晶胞结构如图 1-1 所示。在该结构中，单个碳原子通过 sp^3 杂化方式，与周围四个碳形成共价键联结，排列构成四面体结构的稳定晶体框架，键角约为 $109^\circ 28'$ 。该结构由两组面心立方布拉菲格子沿体对角线相互偏移 $1/4$ 形成，晶格点位上均为碳原子。硅的晶体结构与金刚石相似，但由于碳原子的半径小于硅原子，使得金刚石的键能更高，硬度也更大。根据晶体形态，金刚石可分为立方金刚石与六方金刚石。前者属于面心立方结构，其晶格为复式格子，单胞中除了八个顶角原子与六个面心原子外，还包含四个位于空间对角线 $1/4$ 处的碳原子。

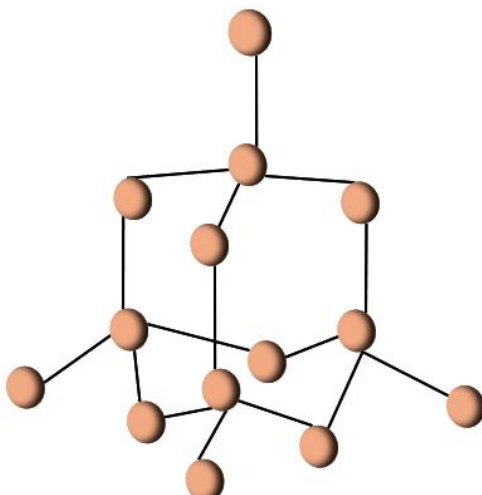


图 1-1 金刚石晶胞结构图

1.2.2 金刚石膜的制法

制备金刚石的方法主要分为高温高压（HTHP）和高温低压法（CVD）两种^[7, 38, 39]。然而受限于高压条件设备以及制备原理，高温高压法制备金刚石一般偏小且还会引入金属杂质，降低了金刚石的质量^[40]。1982 年，日本学者利用热钨丝对氢气与碳氢化合物混合气体进行加热，成功制备出金刚石膜，从而拉开了 CVD 金刚石膜合成技术的序幕^[41]。目前国内外制备金刚石膜的主要方法有热丝 CVD (HFCVD)、微波等离子体 CVD (MPCVD)、直流电弧等离子体喷射 CVD (DCPJ CVD) 以及直流热阴极 CVD (DCCVD)^[41-43]，图 1-2 展示了几种制备方法的设备原理图。这些方法的核心在于反应气体中

必须含有碳源，并确保其被有效激活。此外，反应环境需具备足够高浓度的前驱物，以选择性刻蚀石墨相，同时还需具备足够的驱动力，使含碳气团能够从气相迁移至基片表面。其不同点主要在于沉积时激活方法不同，沉积速率不同，沉积面积不同^[44]。

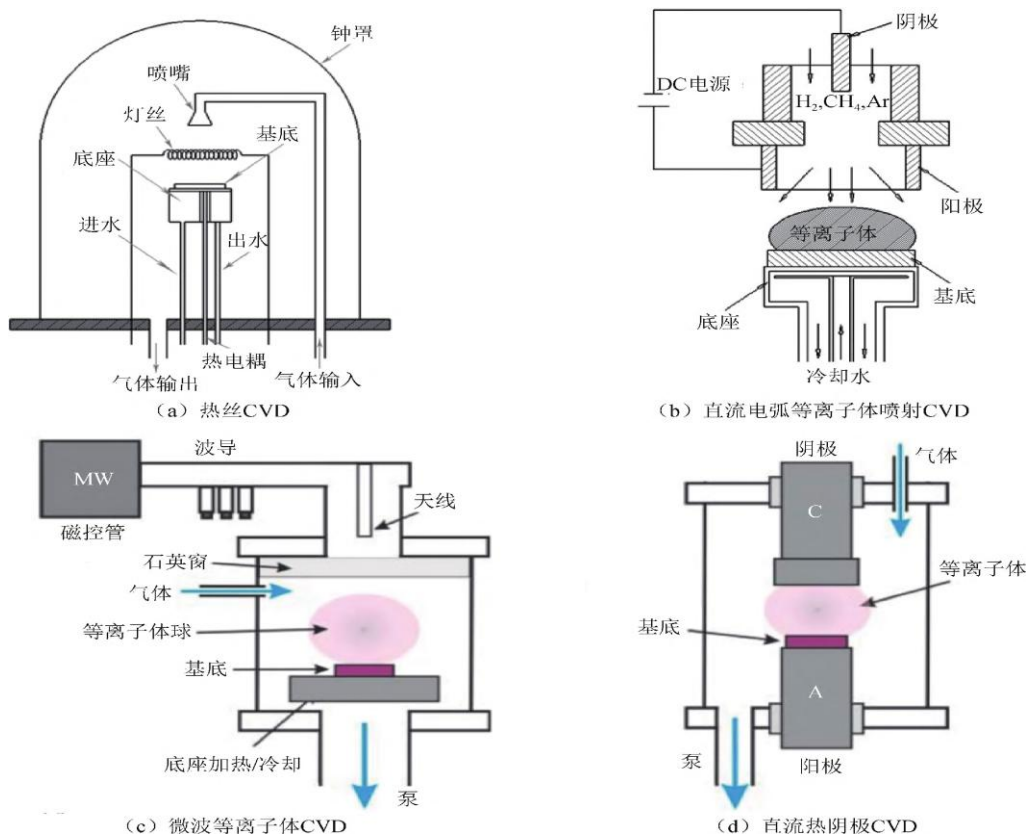


图 1-2 不同沉积 CVD 装置示意图^[44]

热丝 CVD 技术借助热丝产生的超过 2000°C 的高温，使碳源（如甲烷）及其他气体发生分解，生成含碳基团和原子氢；这些反应产物在相互作用下形成金刚石中 sp^3 杂化的 C-C 键，进而促使金刚石膜生长^[45]。该方法的优势在于设备构造相对简便，不足之处在于加热灯丝寿命较短，通常每完成一次生长过程就需更换。目前，热丝法多用于涂层工具、大面积热沉片及电化学电极等对质量要求不高的应用场景^[46]。

直流等离子体喷射 CVD(DCPJ CVD)技术的基本原理是在阳极与棒状阴极之间通入沉积气体，通过直流电弧产生的高温等离子体使气体离解，从而在衬底上促使金刚石膜的形成^[47]。这种等离子体接近热平衡，相较于其他类型，其气体温度极高、能量密度大且离化率较高；在激发过程中，等离子体密度和气体加热温度均处于较高水平，理论上可实现高质量金刚石膜的高效沉积^[13, 48]。虽然该方法在沉积速率上具有明显优势，但由于电极因素及采用气体循环技术以降低成本，制备出的金刚石膜中往往伴有

杂质和缺陷^[49]。鉴于沉积速度、成膜质量及成本控制方面的优势，直流电弧等离子体喷射 CVD 制备的金刚石产品正逐步获得市场认可，并已在切削工具、拉丝模心、大面积散热片以及电化学电极等领域得到广泛应用^[50]。

目前，利用微波激发等离子体进行化学气相沉积（MPCVD）已成为合成光学级金刚石材料的主流方式之一。原理是微波源先产生微波，然后经过波导管进入反应器，将通入的甲烷和氢混合气体电离，产生等离子体，最后在衬底上沉积得到金刚石膜^[51]。由于无电极污染、放电集中，且工艺过程可以添加多种辅助气体，因此 MPCVD 是制备高品质金刚石膜以及可控掺杂的理想方法^[52]。MPCVD 法沉积金刚石膜适合于加工工具和光学窗口等各品级金刚石膜的制备，能够满足下一代超宽禁带金刚石半导体晶圆的制备需求^[53, 54]。

直流热阴极 CVD(DCCVD)采用辉光放电技术激发气体生成等离子体^[55, 56]，是实现气体放电与等离子体点燃的最简便方法之一。然而，直流热阴极 CVD 与热丝 CVD 相比，在沉积面积上不占优势；与直流电弧 CVD 比，其生长速率较低，而与 MPCVD 相比，所制金刚石膜的品质不足。目前为止，该方法的研究和应用规模及产业化进程都远不及其他三种^[44]。

1.2.3 金刚石的应用

金刚石的硬度、热导率、声速均比任何已知材料要高，同时它的压缩系数和体积模量均比其他材料低。研究表明，通过 CVD 法制备的金刚石薄膜，其力学、热学和光学等物理特性已实现或趋近于天然金刚石的水平，因此在许多领域都有应用^[33, 57]。

在超硬、耐磨、抗蚀涂层方面，由于金刚石膜具有几乎与天然金刚石相同的硬度，因而可用作工具和涂层，大大延长了它们的使用寿命，尤其是形状复杂的工具与工件，更是金刚石膜涂层最具应用潜力的领域^[58]。如图 1-3 所示金刚石涂层技术也在新能源汽车领域得到应用，可用于提高汽车零部件的耐磨性、抗冲击性能和寿命。

同时金刚石膜具有热传导率大，电绝缘性好，热膨胀系数与器件材料的热膨胀系数基本相同，与热传导性、电传导性优良的金属粘附性好，因此是热沉应用的优质材料^[59]。如图 1-4 所示金刚石可用作超大规模集成电路、高功率电子器件的芯片散热。



图 1-3 金刚石涂层

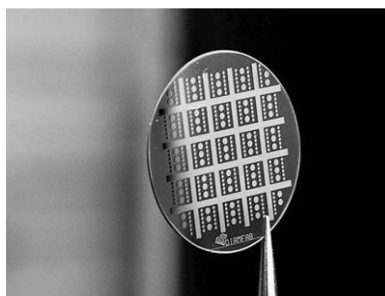
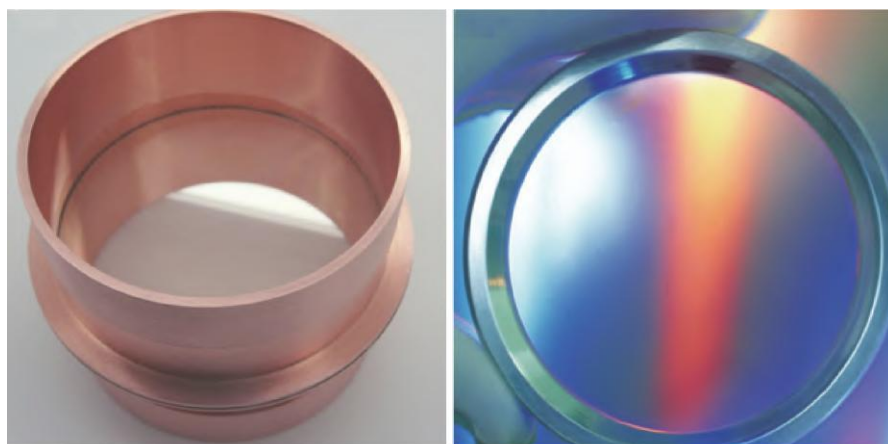


图 1-4 集成电路散热衬底

此外金刚石由于有良好的透光性、耐热冲击性、高的耐化学腐蚀性，抗固体颗粒和水的冲击性等性能使得它在光学领域也得到广泛的重视^[60]。光学级的金刚石自支撑膜在航空上已经成为了理想的飞行器头罩窗口材料，可以承受高速的气流、颗粒的冲刷腐蚀。如图 1-5 所示在核聚变兆瓦级以及激光能量输出窗口都采用了金刚石材料。

图 1-5 光学级金刚石窗口^[44]

1.3 MPCVD 装置等离子体模拟现状

MPCVD 被广泛应用于金刚石薄膜的制备，该技术涉及复杂的物理和化学过程，包括电磁波与等离子体的相互作用、化学反应过程、热传递和流体动力学等多个物理

场的耦合。因此，如何准确模拟 MPCVD 装置内的等离子体分布、电场强度、电子密度及气体温度，成为优化设备结构和提升金刚石薄膜质量的重要研究方向。近年来，国内外研究者围绕 MPCVD 等离子体模拟展开了大量研究，并提出了从简化模型到高精度自洽耦合模型的不同计算方法，以求更准确地揭示等离子体的行为特征。早在 1995 年德国科学家 M. Fünér^[61]率先提出了一种简化的等离子体计算模型，用于计算 MPCVD 反应腔内的电磁场和等离子体密度分布，能够快速预测等离子体在反应腔内的位置和形状，可应用于线性等离子体系统以及 MPCVD 的 TM₀₁ 模式反应器。该方法将反应腔中的等离子体视为一种介电材料，并利用其介电参数实现微波场与等离子体的相互耦合；随后通过不断更新与多次迭代电磁场求解结果，直至模拟数据趋于稳定，从而获得腔体内电磁场与等离子体分布的自洽解^[34]。其中在使用麦克斯韦方程获得电场分布后，再利用线性关系迭代计算电子密度，电子密度由下方方程得到：

$$n_e = \begin{cases} \gamma(E - E_M) + n_{emin} \\ 0 \end{cases} \quad (1-1)$$

在方程中， E_M 表示维持放电所需的电场强度，其数值通常取为激发电场强度的一半； n_{emin} 为剩余电子密度； γ 则是与气体电离难度相关的常数(即 Fünér 系数)； n_e 为电子密度。可以看到，该方程呈现完全的线性关系，即电子密度与电场强度直接成正比反比，这样处理大大减小了计算量，但这种纯线性的关系显然与实际的情况相差较大。此外忽略了麦克斯韦方程组的时间依赖性也难以模拟出次生等离子体的转化过程，因此该方程的解往往不会呈现出平滑的状态^[22]。1999 年 Fünér^[62]在此基础上开发了一套数值计算程序，实现了电磁场和等离子体模块的耦合求解，并首次成功将其应用于 MPCVD 圆柱型微波反应腔的模拟中。他的研究发现，等离子体的形态对微波电磁场分布具有显著影响，因此在优化设备结构时，必须同时考虑等离子体分布对微波功率吸收的影响，这一系列研究为后续更复杂的模型奠定了基础。

在 2002 年 E. Pleuler^[63]等人在 M. Fünér 基础上改进了方程，得到了以下的偏微分方程(简称为唯像法)：

$$\nabla \cdot (-D_e \nabla n_e) + R_{vr} \cdot n_e^2 + R_a \cdot n_e = R_i \cdot E^2 \cdot n_e \quad (1-2)$$

该方程认为，空间任一点的电子密度源于电子扩散、生成与消失之间的平衡结果，式中 D_e 是电子的双极扩散系数， R_i 是电子产生的速率常数， R_{vr} 是电子与离子的复合速率常数， R_0 是电子与中性粒子的碰撞速率^[22]。由于方程中没有求解电子能量，所

以无法求出电子的双极扩散系数。为了避免这个问题，可以用氢离子的扩散系数来代替双极扩散系数^[64]。

对比其他方程虽然计算量有所增加，但是其优点也非常明显：首先，该方程的解非常平滑；其次，该方程可以模拟出 MPCVD 装置中次生等离子体转化过程；第三，更多的系数使得该方程可以根据实际的实验结果灵活调整^[22]。由于这些优点，唯像法被许多研究者使用^[65-67]。但唯像法的另一个明显缺点是其无法预测等离子体的体积随气压增加而发生的变化。众所周知，当 MPCVD 装置内的气压增加时，其等离子体的体积会减小，而唯像法无法很好地模拟该特点。图 1-6 中列出了 G. J. M. Hagelaar^[68]等开发的模型唯像法的计算结果，从图中可以看出在气压较低 1.5kPa 时出现次生等离子体，随着压强增大在 2.5kPa-5.5kPa 范围内等离子体球体积有所减小，但当气压升高超过 5.5kPa 时等离子体球体积没有减小趋势，这显然与实际情况不符。

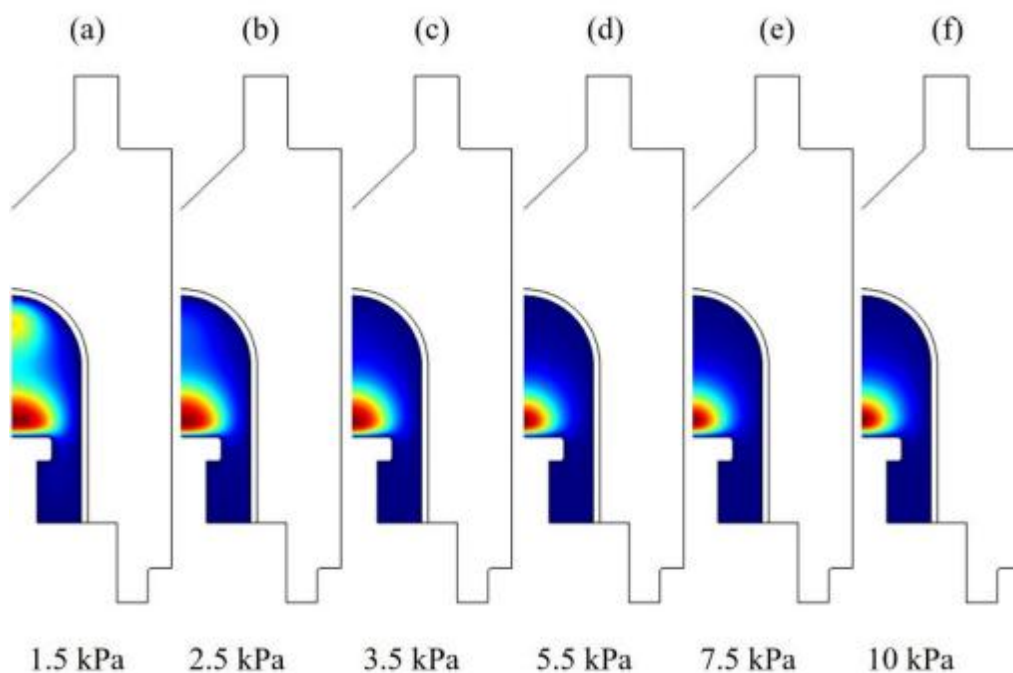


图 1-6 功率为 400W 唯像法的电子密度计算结果^[22]

在 2009 年 O. Geoffroy^[69]等使用了 M. Fünér 方程的偏微分方程版本，理论上来说，方程拥有更好的收敛性，并且电子密度的解也更加平滑，但上述工作中并未考虑电子能量方程。

因为电子密度分布可能是决定生长速率沉积质量的重要因素之一，所以 Fünér 等人专注于电子数密度的分布。这种简化计算的模型可以很好地模拟等离子体分布对气

体压力和施加微波功率的依赖性。但为了更好模拟腔内电子温度分布,可以使用相对准确的等离子体流体模型来研究电子和中性粒子以及离子之间的非弹性碰撞。但即使是包含中性粒子、离子和电子的所有守恒方程以及 Maxwell 方程的完善流体模型也需要大量的计算资源。在 2005 年日本的研究学者 Yamada^[70]为了解决电子温度和计算速度慢的问题,采用了麦克斯韦方程与电子守恒方程耦合求解,通过简化的电子能量守恒方程(只有一个微分方程)来求解电子温度值,从而解决了计算速度和精度之间的矛盾。在 2006 年 Yamada^[71]在上述简化模型的基础上,使用 FLUENT 软件研究金刚石衬底附近区域的温度和气流分布, Yamada 在能量守恒方程中将等离子体吸收微波能量的能量密度函数视作内热源函数,并据此进行耦合求解。然而,其提出的方法并未实现自洽,在求解电磁场与等离子体模型时,假设反应腔内的压力 P_g 和温度 T_g 始终保持恒定计算模型碰撞频率、等离子体介电常数等参数。

在 2016 年美国普渡大学的 Shivkumar^[72]在 Fünner 提出的电子密度线性模型基础上,结合 Seki AX5200S 设备,构建了一种适用于纯氢等离子体的二维自洽模型。该模型采用线性耦合方法,将等离子体的介电常数与电导率关联至电场与电子密度,并利用 Yamada 提出的简化电子能量守恒方程进行计算电子温度。随后,将电子温度被引入气体传热方程,实现自洽求解。在保持电子密度方程求解的基础上,进一步添加电子能量方程及流体传热方程,使仿真结果与实验数据较为吻合。然而,电场、电子密度及电子温度的模拟结果仍存在一定程度的非平滑性,模拟结果如图 1-7 所示。

法国学者从动力学模型角度出发, K. Hassouni 团队从 1994 年开始,对 MPCVD 装置中的氢等离子体模拟进行了系统研究^[73]。他们首先建立了零维化学动力学模型,研究了气体温度和电子温度对氢原子生成速率的影响。随后在 1999 年, Hassouni 等人基于有限差分域(FDTD)方法,构建了自洽的电磁场和等离子体动力学模型^[74]。他们将电磁场的演化与等离子体的动力学过程耦合在一起,首次实现了二维自洽模拟。在 2.45 GHz 的微波激发下,分析等离子体内的电子密度、温度分布及其与微波场的相互作用,并在等离子体动力学模型中考虑了包括 H_2 、 H 、 $H(n=2)$ 、 $H(n=3)$ 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 、 H^- 和电子等 9 种物质及 35 个反应过程。该模型能够精确预测电子温度、电子密度、氢原子分布、微波吸收功率及电场分布,其模拟结果与实验数据高度吻合。在 2010 年 K. Hassouni 等人进一步改进了模型,提出了一种新的非自洽方法,将化学反应和电磁场的相互作用考虑在内^[75]。相比于早期模型,2010 年的模型引入了化学反应机

制，精确模拟了氢气在等离子并结合实验数据对模型进行了验证，仿真部分特征量结果如图 1-8 所示。

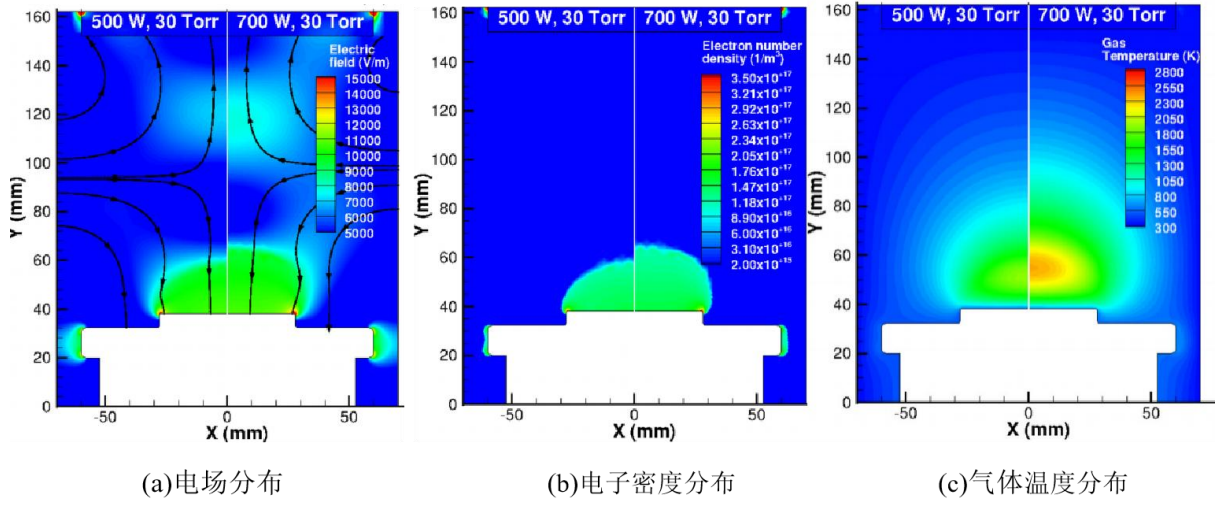


图 1-7 G. Shivkumar 等的仿真结果^[72]

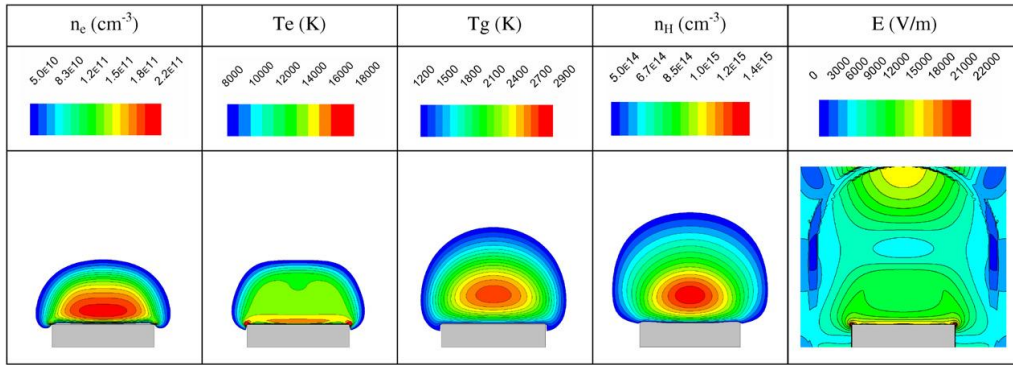


图 1-8 K. Hassouni 模拟等离子体放电不同特征量^[75]

国内方面，北京科技大学等研究团队在 MPCVD 装置的等离子体模拟方面也开展了大量工作，他们主要采用简化的计算模型，将微波电场、等离子体和气体温度的求解分别建立为偏微分方程，并通过耦合计算获得反应腔内各物理场的分布情况^[76]。

$$\nabla \times \mu_r (\nabla \times \vec{E}) - k_0^2 \epsilon_r \vec{E} = 0 \quad (1-3)$$

$$\nabla(-D_e \nabla n_e) - R_{vr} n_e^2 - R_a n_e^2 = R_i E^2 n_e \quad (1-4)$$

$$\nabla \cdot (-k \nabla T_g) = Q_h \quad (1-5)$$

式中 (1-3) 和 (1-4) 用来建立微波电场与等离子体之间的联系，式 (1-5) 方程用于计算流体传热部分。

杭州电子科技大学谷昊周使用上述唯象法方法来计算电子密度设计腔体，采用热传导模块和层流模块来研究气体温度和气体流动^[77]；哈尔滨工业大学在金帅、杨迪等

人在 G. Shivkumar 基础上使用 COMSOL 建立了纯氢激发产生等离子体的多物理耦合模型，计算了沉积压力和微波输入功率对氢等离子体主要特性的影响,等离子体模型包括了控制方程和不同粒子的连续性、动量和能量方程，在等离子体模块中的计算使用了一种流体近似，有限元法求解偏微分方程计算电子温度等^[34, 78]。太原理工大学张一卓在设计 TM_{012} 腔体时使用电子漂移扩散理论方法计算电子密度，考虑了 20 种电子碰撞反应和 18 种重物质反应，与其他方法相比较虽然增加了计算量，但计算结果实际偏差不大^[22]。

综上所述，MPCVD 等离子体仿真模型在经过数十年的持续发展与完善后，已建立起较为成熟的理论体系并达到了较高的研究水平，但为了提高模拟的准确性与可靠性，我们在计算时应该避免使用简化方程和电子碰撞反应来计算模型，这于腔体设计是实用的，但在分析等离子体特征量方面可能存在一定的局限性；此外在多物理场耦合计算时不可忽略等离子体中反应消耗的微波能量，直接将气体热源设置为等离子体吸收能量的功率密度。

1.4 论文的课题支撑及研究内容

1.4.1 论文课题支撑项目

本论文由以下科研项目支撑：

- (1)国家自然科学基金青年项目（12205004）。
- (2)安徽省优秀青年教师培育项目重点项目（YQZD2024018）。
- (3)安徽省博士后科研项目（2024C976）。
- (4)安徽工程大学-鸠江区产业协同创新专项基金项目（2022cyxtb8）的资助。

1.4.2 论文研究内容安排

综上所述，为了制备品质优良面积较大多晶金刚石薄膜，需要针对设备和工艺进行合理优化和探索。本文在传统 2.45GHz Seki 设备基础上，使用 HFSS 和 COMSOL 软件模拟了微波电场和等离子体来优化腔体的结构，实现装置的强电场聚焦、高等离子体密度以及灵活调谐；在此基础上使用简化二维轴对称模型对耦合多物理场等离子体的特征量进行分析并对多晶金刚石边缘放电现象进行探索；最后在模拟结果的基础上搭建装置并进行金刚石膜沉积实验。

本论文的结构安排如下：

第一章：绪论部分，简单概述了金刚石的应用领域，并对 MPCVD 设备的模拟研究现状进行了介绍。

第二章：数值模拟及表征方法，本章介绍 MPCVD 装置优化过程中使用的 COMSOL 和 HFSS 两款软件。在阐述电磁场、等离子体、流体传热多物理场耦合理论依据的同时对模型的边界条件与网格划分进行了合理设置，以提高仿真精度与计算效率。同时，介绍了用于金刚石薄膜性能表征的实验设备，为实验结果的验证提供了支持。

第三章：装置优化，使用 HFSS 优化了 MPCVD 装置电场分布，结合 COMSOL 三维和二维轴对称模拟结果进行比较，验证二维模型计算等离子体可行性。在电场计算基础上模拟了高功率运行时腔体等离子体分布状态进一步优化腔体，最后在合理尺寸下对装置的可调谐性进行验证。

第四章：MPCVD 装置内等离子体特征量仿真分析，在简化二维轴对称模型基础上，通过耦合多物理场对纯氢放电状态下腔体内特征量进行仿真分析，研究不同输入特性（功率、压强）腔体内特征量分布，探索基片高度倒角以及钼托使用对耦合多物理场后表面电场均匀性影响。

第五章：装置的建立与沉积实验，根据模拟结果建立了新型装置，研究了碳氢比，衬底温度以及有无钼托对沉积金刚石薄膜带来的影响，并在高功率条件下沉积获得了高品质的金刚石膜。

第六章：结论与展望，对全文内容进行了归纳总结，并对未来研究方向和后续工作进行了展望。

第2章 数值模拟及表征方法

随着科技的不断进步，金刚石相关研究相较以往取得了显著发展，在计算机技术领域，研究人员可借助仿真软件对 MPCVD 装置进行建模与结构优化，从而减少大量重复试错，节约科研时间与成本。同时，实验仪器的精密化也显著提高了实验研究的准确性与可靠性。本章主要介绍 MPCVD 装置的仿真工具（Ansys HFSS、COMSOL Multiphysics）软件、多物理场仿真相关理论、网格参数设置以及实验表征设备。

2.1 数值模拟软件简介

2.1.1 COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics 是一款基于有限元方法（FEM）的多物理场仿真软件，广泛应用于电磁学、热传导、流体动力学和等离子体物理等多个领域。其模块化设计允许用户根据具体需求选择合适的物理场，并支持多物理场耦合分析，以模拟复杂的物理过程。此外，COMSOL 还支持与 MATLAB 无缝对接，便于数据处理和自定义建模。凭借直观的用户界面和广泛的应用场景，该软件已成为科学研究与工程设计中不可或缺的仿真工具。其模拟流程大致如下：

(1)根据自身的仿真需求选择空间维度二维、三维或则轴对称。再添加物理场，如本文需要添加微波电磁场，等离子体场，流体传热以及层流进行耦合，求解器类型可选择稳态和瞬态。

(2)创建几何模型。可以在 COMSOL 软件内设置尺寸建模，还支持导入 CAD 和 SolidWorks 模型。

(3)添加材料。材料可以在 COMSOL 自建库添加，如果默认材料库中没有合适材料，可自定义介电常数、热导率、密度、折射率等参数，将材料赋予相应的几何区域，完成材料设置。

(4)设定边界条件与初始值。设定初始值如输入功率、谐振频率、选择物理场边界如边界温度，电场边界，进出气口等。

(5)划分网格。选择自由网格可以自动生成，结构化网格需要手动调整单元大小，对于微波等离子体仿真，应选择较精细网格提高计算精度。

(6)求解模型 求解前需仔细检查边界条件，模型不收敛时可以调节容差来解决，同时求解多个参数可以采用参数化扫描设置。

(7)后处理。COMSOL 后处理非常便捷，可以在结果中选择维数查看不同参数仿真结果，同时支持导出高分辨率图片。

本研究借助 COMSOL 软件对三维电场分布进行数值模拟，考虑到三维模拟等离子体计算量大且不容易收敛，于是在三维基础上通过耦合电磁场，等离子体和流体传热多物理场对简化二维轴对称模型进行分析。

2.1.2 Ansys HFSS

HFSS (High-Frequency Structure Simulator) 是一款基于有限元方法 (FEM) 的高频电磁仿真软件，广泛应用于天线设计、电磁兼容分析、高速电路仿真及微波器件优化。该软件能够精确求解电磁场分布，支持 S 参数分析、电场与磁场可视化。HFSS 采用自适应网格划分技术，提高计算精度的同时优化计算效率，以实现多物理场耦合分析。凭借其强大的建模能力与精确的计算结果，HFSS 已成为高频电磁领域的重要仿真工具。图 2-1 给出了 HFSS 求解问题的基本流程。

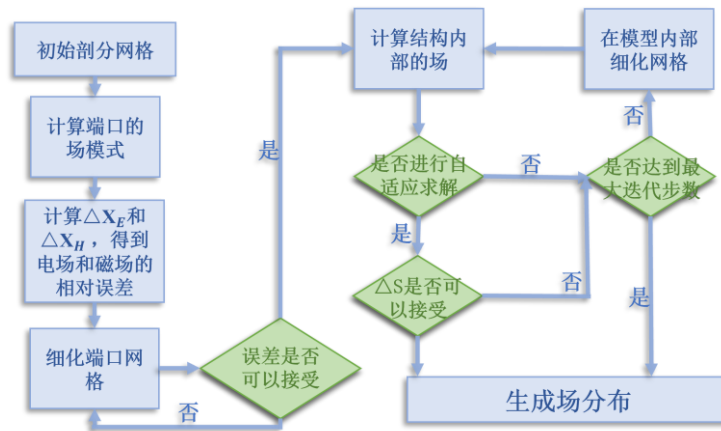


图 2-1 HFSS 软件对电磁场分布模拟流程图

在优化腔体过程中，使用 HFSS 软件优化腔体大致尺寸并结合 HFSS 和 COMSOL 两款软件对装置内部的三维电场分布进行分析，通过对比两者的模拟结果来提高计算的准确性和可靠性。

2.2 软件边界条件与网格划分

使用 HFSS 和 COMSOL 进行三维电场仿真时,添加材料主要分为二个区域,其中石英玻璃的相对介电常数为 3.87,其余部分设置成真空状态。HFSS 自动将 PEC 分配给所有边界作为默认设置,为了表明微波被传送到波导中,设置将一个微波端口边界条件分配给了矩形波导的右端。HFSS 将根据波导的尺寸和入射微波的频率自动获得适当的端口模式。COMSOL 中三维模拟的边界条件与 HFSS 中分配的相同,除了端口部分设置。COMSOL 与 HFSS 具有相同微波端口,但端口模式、入射功率需要手动设置,在本文中设置了一个 TE-10 矩形端口,入射功率为 1W,图 2-2 分别给出了 HFSS 和 COMSOL 三维模型端口设置。

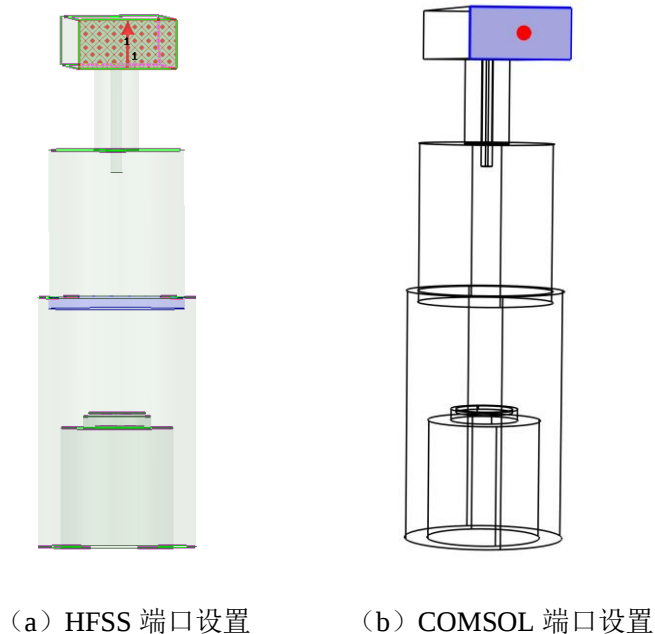


图 2-2 三维微波端口设置

三维网格划分方面由于仅仅计算电场 HFSS 中的网格划分按照默认设置即可,在 COMSOL 中三维网格划分需要手动构建网格,网格尺寸较细,而迭代次数和容差则由 COMSOL 自行管理。网格方法是选择自由四面体,对于三维域,COMSOL 会根据网格尺寸用四面体填充内部体积,图 2-3 给出了 COMSOL 三维网格划分图。

COMSOL 二维轴对称模型中计算域电场覆盖整个模型,微波在端口处选择同轴输入,腔体内壁边界条件设置为理想电导体;等离子体的计算域是在石英玻璃下方腔体

进行，在计算等离子体时需要将下半腔体内壁设置为接地，同时还需要考虑边界处的表面反应，表 2-1 给出了表面反应及黏附系数。

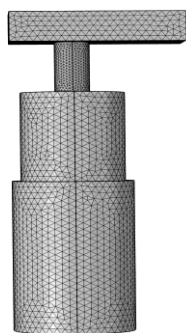


图 2-3 COMSOL 三维网格划分

表 2-1 表面反应数据

表面反应	黏附系数
$H \Rightarrow 0.5H_2$	0.02
$Hn_2 \Rightarrow H$	1
$Hn_3 \Rightarrow H$	1
$H^+ \Rightarrow H$	1
$H_2^+ \Rightarrow H_2$	1
$H_3^+ \Rightarrow H_2 + H$	1

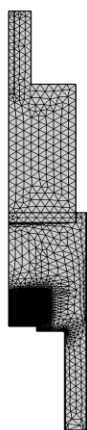


图 2-4 二维轴对称模型网格划分

在流体传热方程中，基片表面的温度设定根据实际微波功率和气压数值来设定，通常生长设置在 1100K 左右，其余的边界设定为 400K；COMSOL 二维轴对称的等离子体模型在在网格划分时，需要将等离子体区域内的所有内壁设定边界层网格，以保

证方程的收敛性，同时使用更精细自由三角形进行划分，其中最小质量为 0.05mm，平均质量为 0.862mm。边界层属性包括拉伸因子为 1.2 的 3 个边界层，最后等离子体室边界也进行了细化，图 2-4 给出了二维轴对称网格划分图。

2.3 微波计算理论

MPCVD 装置内部的微波电场分布可通过求解麦克斯韦方程获得：

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times E) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) E = 0 \quad (2-1)$$

在公式（2-1）中 E 是电场， ω 和 k_0 分别为电磁波的角频率和波数， ϵ_0 是真空介电常数， μ_r 是材料的相对磁导率、 ϵ_r 为相对介电常数、电导率为 σ 、 j 为虚部单位。下腔体为电离区域，由于电离后形成等离子体会改变放电区域的介电性质，其电导率和等离子体的相对介电常数由下式给出：

$$\sigma = \frac{n_e q^2}{m_e (\nu_e + j\omega)} \quad (2-2)$$

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \nu_m^2)} \quad (2-3)$$

ω_p 的计算式为：

$$\omega_p = \sqrt{\frac{q^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2-4)$$

式中 ν_e 代表电子与粒子之间的碰撞频率 q 和 m_e 分别是电子的电荷量与质量，电子密度为 n_e 。

电子热源公式为：

$$Q_{\text{in}} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}^*) \quad (2-5)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2-6)$$

公式（2-5）和（2-6）中 $\mathbf{E}^*$ 是 $\mathbf{E}$ 的复共轭， $\text{Re}()$ 表示求表达式的实部， σ 为等离子体的电导率。

2.4 等离子体计算理论

不同于微波电场计算，等离子体的模拟比较复杂，相比较于线性求解和唯象法，漂移扩散是一种较为准确的方法，本节简述了等离子体计算理论，给出了简化氢气等离子体反应，对模型参数设置也给出了详细说明。

2.4.1 基于电子漂移扩散近似的方法

漂移-扩散近似方法通过对等离子体宏观物理量的描述来简化计算过程，假设电子能量分布函数为麦克斯韦形式，可以推导出等离子体的漂移和扩散行为。下面给出了求解电子密度变化率，电子能密度变化率等控制方程：

$$\partial n_e / \partial t + \nabla \cdot [-n_e \cdot (\mu_e \cdot E) - D_e \cdot \nabla n_e] = R_e \quad (2-7)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_e + \mathbf{E} \cdot \Gamma_e = R_e + \frac{Q_{th} + Q_{gen}}{q} \quad (2-8)$$

在方程（2-7）和（2-8）中 μ_e 是电子迁移率， D_e 是电子扩散率， n_e 是电子能量密度， Γ_e 是电子通量， R_e 是电子的来源， R_e 是由非弹性碰撞引起的能量变化。

$$D_e = \mu_e T_e \quad (2-9)$$

$$\mu_e = \frac{5}{3} \mu_e \quad (2-10)$$

$$D_e = \mu_e T_e \quad (2-11)$$

上式三个物理量可以使用爱因斯坦关系计算，在此基础上可以求解电子通量以及电子能量通量。

电子源定义为：

$$R_e = \sum_{j=1}^M x_j k_j N_n n_e \quad (2-12)$$

其中 x_j 是反应 j 的目标物质的摩尔分数， k_j 是反应 j 的速率系数， N_n 是总中性数密度，电子能量损失是通过将所有反应的碰撞能量损失相加而获得的。

$$R_e = \sum_{j=1}^p x_j k_j N_n n_e \Delta \varepsilon_j \quad (2-13)$$

需要指出的是，漂移扩散理论适用于气压不低于 1.33Pa 且约化电场低于 500Td 的条件；而在 MPCVD 装置中，气压通常超过 100Pa，且约化电场一般低于 200Td，因此该理论能够较准确地描述实际工况^[22]。

在高温高压条件下，MPCVD 系统中的 H₂等离子体模拟与低温低压等离子体的建模方式存在差异。低温低压环境下，气体温度对反应影响较小，模拟过程中通常无需求解流体传热方程。而在 MPCVD 系统的数值模拟中，流体传热方程的求解至关重要，气体温度分布在传热方程中忽略对流效应对传热方程的影响，气体传热主要依靠氢气的热传导，具体公式如下：

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T_g) = Q \quad (2-14)$$

式中 k 是气体的热导率， Q 是气体热源。

若添加温度场三个场耦合，在不考虑对流情况下气体的传热主要依靠氢气的热传导，在该公式中 $Q = Q_{gen}$ 为传递给中性粒子的能量，通过上述（2-8）电子能变化率方程可以实现温度场和等离子体场的耦合；同理电子从微波吸收能量可以由电子热源公式 Q_{th} 求解， Q_{th} 与方程（2-6）和（2-8）结合即可实现电场与等离子体场之间耦合，相关多物理场之间耦合关系如图 2-5 所示。

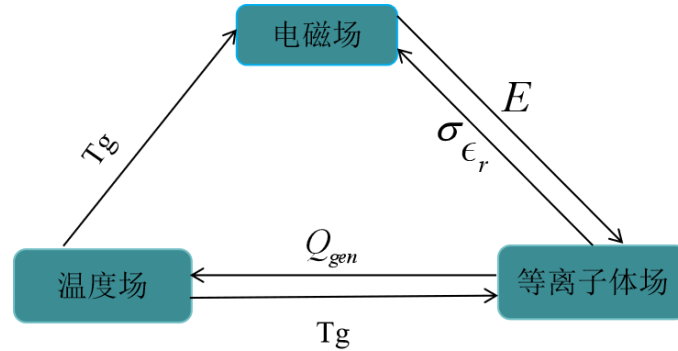


图 2-5 多物理场耦合示意图

2.4.2 MPCVD 装置中简化的 H₂ 等离子体反应

本文使用的简化等离子体化学反应体系来自 K. Hassouni 的工作^[75]。生成 8 种物质分别为 e, H₂, H, H(n=2), H(n=3), H⁺, H₂⁺, H₃⁺。考虑了多种电子碰撞反应，相应的碰撞截面数据从 LXCat 数据库中获取^[79]。一共考虑了 35 个电子碰撞反应以及 7 个重物质反应，表 2-2 给出了部分简化电子碰撞反应。

表 2-2 简化电子碰撞反应

编号	反应	碰撞类型
1	$e + H_2 \rightarrow 2e + H_2^+$	电离
2	$e + H_2 \rightarrow e + 2H$	解离激发
3	$e + H_2 \rightarrow e + H_2$	弹性碰撞
4	$e + H \rightarrow 2e + H^+$	电离
5	$e + H_2 \rightarrow e + Hn_2$	激发
6	$e + H_2 \rightarrow H + Hn_3$	复合

腔体内重物质的运输过程通过质量守恒方程描述，描述形式如下：

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)w_i = \nabla \cdot \Gamma_i + R_i \quad (2-15)$$

表 2-3 为重物质反应方程式

表 2-3 重物质反应方程式

编号	反应
1	$Hn_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + e$
2	$Hn_3 + H_2 \rightarrow H_3^+ + e$
3	$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$
4	$H_2 + H_2 \rightarrow 2H + H_2$
5	$2H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$
6	$H_2 + H \rightarrow 3H$
7	$3H \rightarrow H_2 + H$

2.4.3 MPCVD 等离子体模型的参数设置

电子碰撞反应速率和计算时间也是计算等离子体的重要参数。在本文电子碰撞反应中，使用了反应碰撞截面数据和电子能量分布函数(简称 EEDF)进行反应的速率计算，计算反应速率时服从 Maxwellian 分布。为了使仿真更加精确，在 H2 未放电状态下初始电子离子数密度值应该接近 0，气体温度在一开始应设为室温，但是这样的初始值可能会使模型不收敛计算难度增加。经过反复测试和借鉴其他学者工作^[80]，本文将各物理量的初始值设定为：初始电子密度为 $1E13[1/m^3]$ ，初始电子平均能量为

4[V], 粒子 H_2^+ , H^+ 初始数密度设置为 $1E7[1/m^3]$, H_3^+ 来自电中性约束, 由于初始气体呈现电中性, 所以 H_3^+ 初始数密度与初始电子密度一致, H 初始摩尔分数 $1E-5$, $H(n=2)$ 为 $1E-8$, $H(n=3)$ 为 $1E-10$, H_2 设置为来自质量约束。

其次多物理场仿真计算时间设置起始时间是 $1e-9s$, 结束时间为 $1s$, 每十倍频率的步数设置成 3。我们确定网格后, 通过计算在不同时间下腔体的平均电子密度和腔体电子密度峰值, 发现在 $0.4s$ 左右腔体平均密度和电子密度峰值趋于稳定, 于是将时间设置成 $1s$ 。

2.5 金刚石膜表征方法

2.5.1 拉曼光谱

激光拉曼光谱已成为表征金刚石薄膜品质的关键技术之一。拉曼光谱 (Laser Raman Spectroscopy) 是一种通过分析光照射化合物分子后散射光与入射光之间的能量差异, 从而研究分子转动和振动特性的技术^[81]。拉曼谱线的数量、强度以及位移的大小取决于分子振动和转动的能级分布, 因此可借助拉曼光谱获取分子运动的相关信息。由于不同物质具有独特的分子结构, 其本征振动频率存在差异, 这使得拉曼光谱能够用于识别物质的组成及结构特征。例如, 在金刚石材料的表征中, 拉曼光谱对 sp^2 杂化的非金刚石相极为敏感, 其灵敏度远高于对金刚石相的检测。通常, 金刚石相的拉曼特征峰位于 1332 cm^{-1} 左右, 因此, 通过观察拉曼位移, 可以有效评估金刚石膜的质量。

2.5.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 是用于进一步表征沉积样品表面形态的重要工具, 其成像原理是通过聚焦极细的电子束逐点扫描样品表面, 并收集多种电子信号进行放大, 如二次电子、吸收电子等, 二次电子信号为主要成像来源。与传统光学金相显微镜相比, 扫描电镜具有诸多优势。首先, 其景深较大, 能够观测更广阔的视野; 其次, 其放大倍数范围广泛 (20 倍到 20 万倍不等), 最高分辨率可达 $2nm$, 远超光学显微镜百倍以上; 此外, SEM 成像具有极强的立体感, 可清晰展现样品表面的凹凸结构; 并且试样制备相对简单。对导电材料表面可直接观察, 但对于导电性较差的金刚石薄膜样品, 通常需在表面镀膜后再进行测试。通过 SEM 表征,

可以分析金刚石薄膜的晶粒尺寸、形貌、取向以及断面等特性，因而成为 CVD 金刚石膜研究中不可替代的表征手段。

第3章 MPCVD TM₀₁₃ 的优化设计

在 Seki 公司生产 MPCVD 设备基础上对沉积装置尺寸进行优化,使其能在高功率下稳定沉积,本章首先简述谐振腔的设计理论,然后使用 COMSOL 和 HFSS 对装置模型尺寸进行优化,最后对腔体失谐进行验证得出装置的大致尺寸。

3.1 MPCVD 谐振腔设计理论

当向谐振腔内输入相匹配微波时,微波在腔体内反射谐振最终在基片表面形成驻波产生电场从而激发等离子体。要想在谐振腔内形成等离子体的关键是微波产生的电场要达到等离子体的激发场强。此外,腔体内的电场分布具有一定规律,可以通过调整几何结构来优化电场,确保等离子体在指定区域内稳定产生。

在设计谐振腔前首先要确定谐振频率以及谐振模式。首先对于谐振频率而言,为使腔体能够有效激发谐振,目前设计主流都是选取频率为 2450MHz 和 915MHz,这两种频率对应波长不一样,腔体尺寸也会有所差异,考虑到加工成本我们选取 2450MHz 作为输入频率。其次根据应用需求选择合适的谐振模式,例如 TE、TM 或 TEM 模式。TE 模式下电场完全垂直于传播方向,磁场具有纵向分量。由于电场在 z 方向上不存在分量,金属腔壁会强烈约束电场,导致金属表面附近的电场强度接近 0 不利于等离子体形成。因此这种模式适用于波导传输,常见的 TE 模式如 TE₁₀ 在矩形波导中被广泛使用。TEM 模式是电磁波中电场和磁场均无传播方向分量,该模式主要存在于同轴线、平行板波导等结构,适用于模式之间转换而非谐振腔。TM 模式指的是磁场完全垂直于传播方向,电场具有纵向分量,在 TM 模式下,电场可以穿透腔体表面并在某些区域形成高强度分布,使得该模式特别适用于微波等离子体激发。MPCVD 系统通常采用 TM_{0mn} 模式,第一个脚注 0 表示轴对称分布,使等离子体形态呈球形或半球形; m 代表轴向(z 方向)变化数, n 代表径向(r 方向)变化数。在图 3-1 中展示了 TM_{0mn} 模式的电场分布^[52],其中 m 指数范围为 1~3, n 为 0~3。

在明确腔体的谐振频率和模式后可据此适当计算腔体尺寸。谐振频率为 2.45GHz 时,通过计算波长 λ 为 122.4mm,通常情况下,圆柱形结构的半径约为 $m\lambda/2$,而高度则接近 $n\lambda$,这里的高度指的是 TM 模式下电场分布的主要区域,而非整个腔体的总高度^[22]。此外,等离子体的存在也会影响腔体内微波谐振状态^[82],因此除了计算电场分

布，还需模拟等离子体的分布情况，以进一步验证结构优化的有效性。如果计算结果表明等离子体分布不符合预期，例如在石英玻璃处出现次生等离子体，则需结合电场模拟尺寸对腔体结构进行微调。

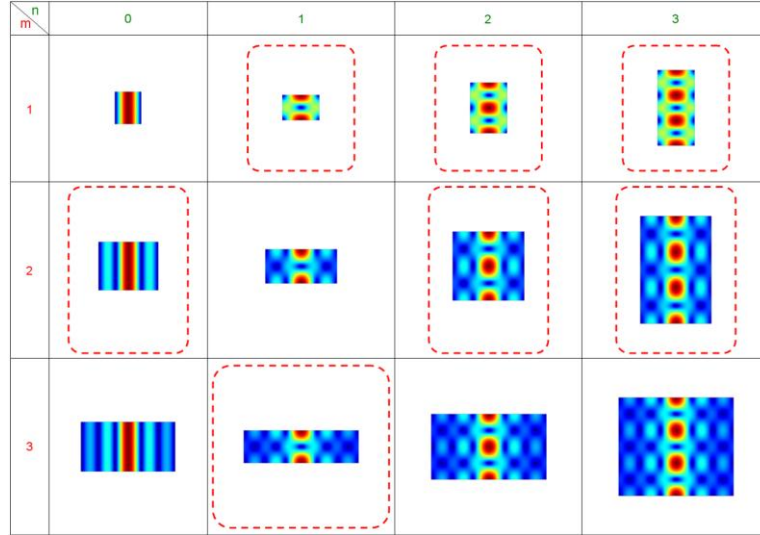


图 3-1 TM_{0mn} 电场分布， m 和 n 的范围分别为 1~3 和 0~3

3.2 MPCVD 装置的优化

具有代表性的石英平板式装置为 Seki 公司生产的型号 SEKI AX5200S MPCVD,其输出功率高达 1.5KW(2.45GHz)，这种 MPCVD 装置的优点是结构简单便于调谐，等离子体能量密度大^[72]。缺点也比较明显，在 TM_{013} 模式下若靠近石英玻璃位置处的电场强度与基片上方电场强度比值较大，则容易在石英玻璃处出现次生等离子体刻蚀石英，导致等离子体不能持续激发，给相关生产企业造成了极大的经济损失和困扰。图 3-2 和图 3-3 分别给出了 SEKI 生产的 MPCVD 设备实物图以及相关尺寸。

根据微波谐振腔的设计原理可知 TM_{013} 腔体下腔体半径大概为 70mm，上腔体大概为 60mm，HFSS 作为专业的电磁仿真软件在电场仿真方面还是比较准确，针对这个尺寸固定不变使用 HFSS 软件优化装置尺寸来提高装置电场聚焦能力。 TM_{013} 腔体结构主要优化天线长度、石英玻璃厚度、同轴外导长度、上下腔体高度以及矩形波导(TE10)等,使用软件优化时输入功率均为 1W。前期工作通过参数化扫描得出在天线长度为 94mm，玻璃厚度 10mm，同轴外导长度为 75mm、半径 20mm 条件下电场分布最佳，因此优化工作主要是针对上下腔体高度以及矩形波导参数。

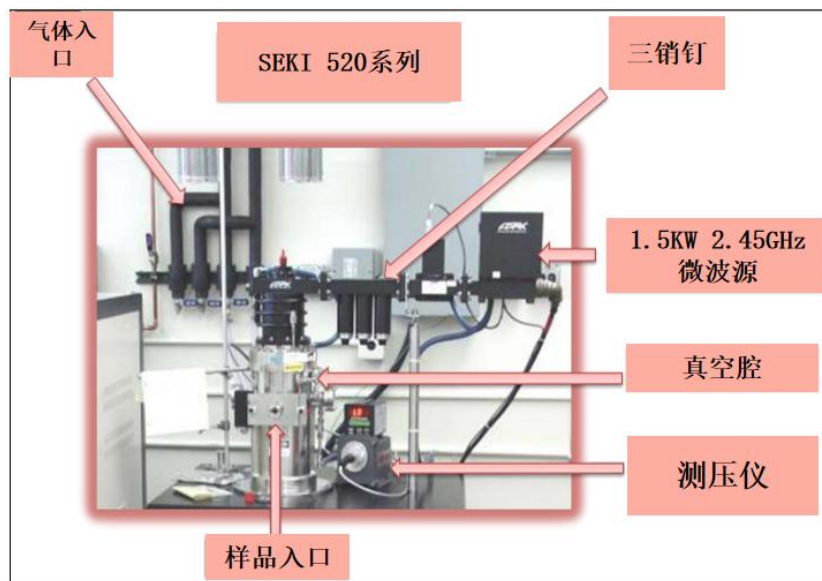


图 3-2 SEKI 生产 MPCVD 设备实物图

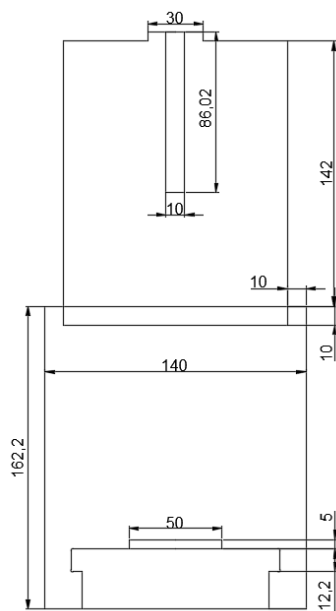
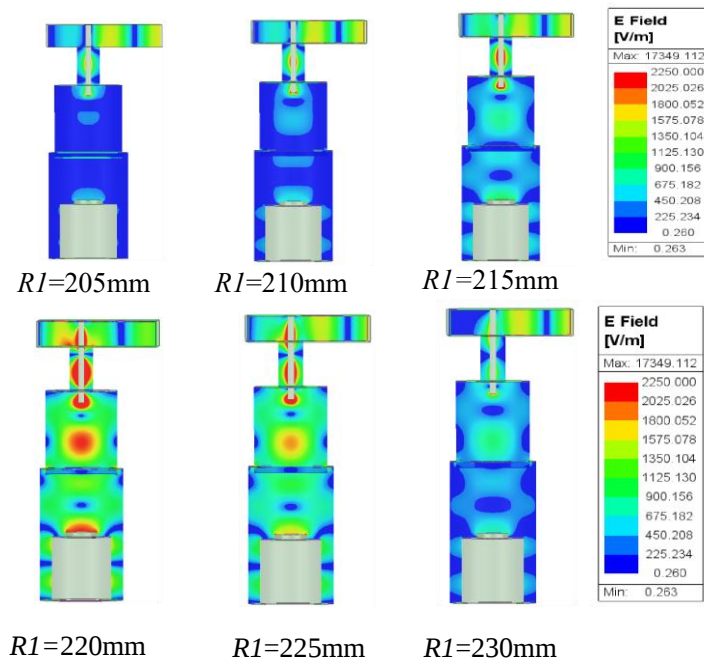
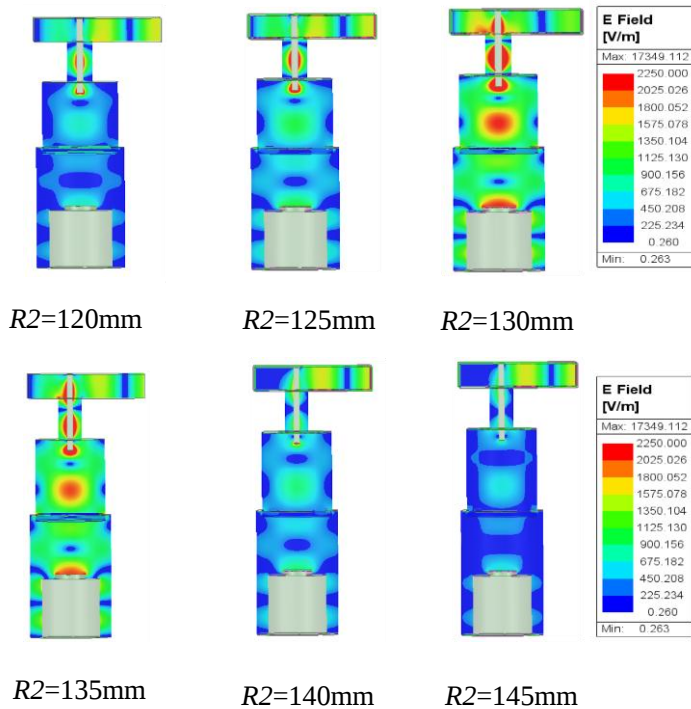


图 3-3 SEKI 设备尺寸图

3.2.1 上下腔体高度对电场的影响

下腔体高度是 MPCVD 装置的重要参数，在其余尺寸固定不变情况下，下腔体优化高度 $R1=205-230\text{mm}$ ，步长为 5mm ，图 3-4 为下腔体高度变化电场分布图，从图中可以看出随着高度增加，基片表面电场强度呈现先上升后下降趋势，在下腔体高度为 220mm 时电场分布达到最佳。

图 3-4 下腔体高度变化电场分布图 ($R1=205\text{-}230\text{mm}$)图 3-5 上腔体高度变化电场分布图 ($R2=120\text{-}145\text{mm}$)

在确定下腔体高度为 220mm 后，上腔体优化范围为 $R2=120\text{-}145\text{mm}$ ，步长 5mm，图 3-5 给出了电场分布图，从图中可以看出其余参数不变情况下，下腔体高度为 130mm 时基片表面电场强度最大，继续增加上腔体高度后基片表面电场强度呈现下降趋势。

3.2.2 矩形波导对电场的影响

传统同轴波导转化器往往采用悬空式波导变化作为研究对象（如图 3-6 所示），该结构主要由矩形波导和同轴天线组成，同轴天线插入矩形波导。其中 L 表示活塞与同轴天线中心轴的间距， r 代表同轴天线的半径， h 为同轴天线插入矩形波导的高度^[83]。模式之间的转换靠内导体天线来传输，矩形波导以 TE₁₀ 模式传输，通过内导体转变成 TEM 模式最终转换成 TM 波在腔体平稳放电。我们设备矩形波导拟采取 BJ26 型号，长宽呈现两倍关系，前期计算结果显示在矩形波导中 L 对腔体电场强度影响较大，因此在上述优化结果的基础上，对参数 L 进行了扫描分析以进一步观察电场分布特性，扫描范围（70-80mm），步长设置为 2mm，电场计算结果如图 3-7 所示，从图中可以看出在 $L=72\text{mm}$ 时基片表面电场强度呈现最佳分布。

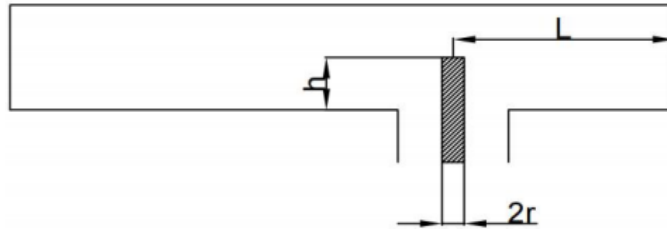


图 3-6 悬空式波导结构^[83]

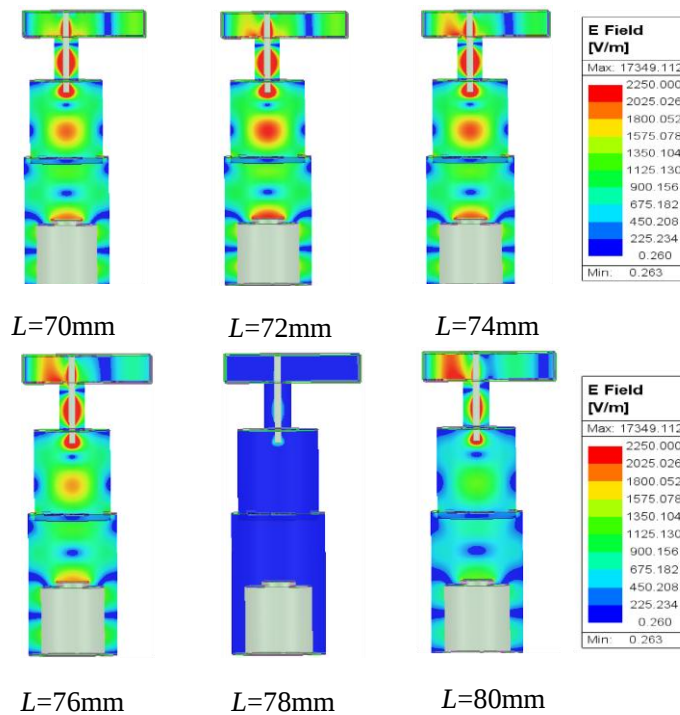


图 3-7 矩形波导中 L 改变电场强度分布图（ $L=70-80\text{mm}$ ）

3.2.3 优化尺寸后电场仿真以及模型验证

根据前面内容优化装置尺寸后得到的电场分布图如图 3-8 所示,在 1W 功率下基片表面电场强度达到 2255V,基片表面电场分布均匀且强度较大。但由于该结论是使用 HFSS 软件三维计算,为了验证其可靠性,将使用 COMSOL 软件对三维以及简化二维轴对称模拟其电场分布,将其三者的计算结果进行比对,在计算过程中输入功率均统一设定为 1W。

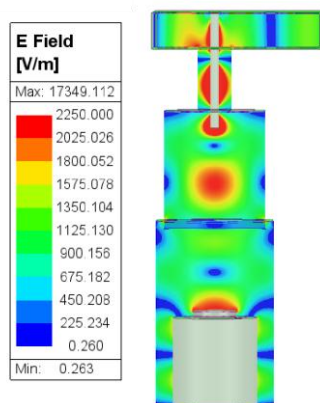


图 3-8 三维最优尺寸的电场强度分布 (1W)

图 3-9、图 3-10、图 3-11 分别是两个软件计算得到的电场分布结果,通过对比发现, HFSS 与 COMSOL 在三个截面的电场分布高度一致,均在基片表面呈现唯一的场强。尽管两者在电场强度上存在一定差异,但整体波动幅度控制在 10%以内。二维模拟结果在场强集中度与三维模拟结果定性一致,证实了在二维轴对称模型内模拟电磁场的可能性。

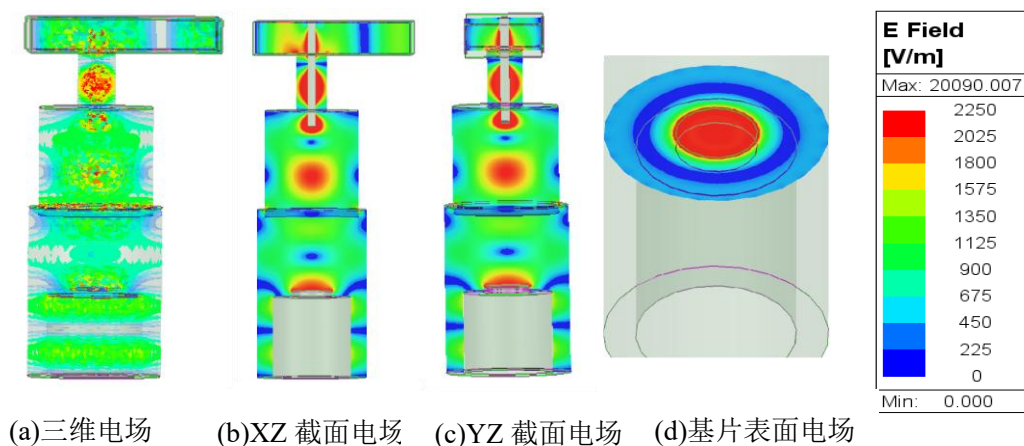


图 3-9 HFSS 模拟三维电场分布图

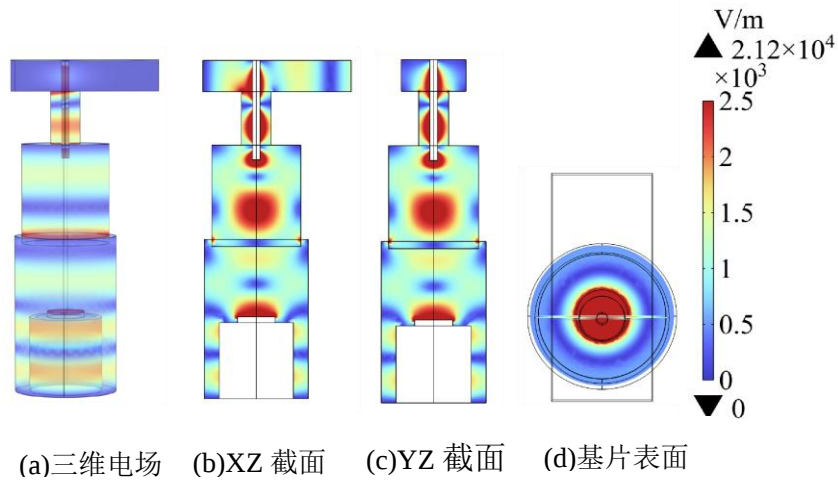


图 3-10 COMSOL 三维电场分布图

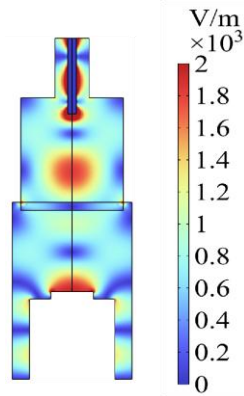


图 3-11 COMSOL 二维轴对称电场分布图

3.3 装置内等离子体的计算以及模拟优化

使用电场优化 TM_{013} 装置可能会出现一定局限性，虽然基片表面在 1W 功率下能够激发较大电场，但是不能保证靠近石英玻璃处的次生电场在其他功率压强工况下不会激发等离子体。在实际使用 TM_{013} 设备时，在升温降温阶段要求功率和压强要相适配，压强过小或则功率过大都会出现跳模现象。为了更加贴近实际情况，在前期电场优化腔体尺寸基础上进行等离子体仿真计算。其中功率为 4000w，压强设定为 16-22kPa,仿真结果如图 3-12 所示,从图中可以看到在前期优化电场尺寸基础上模拟电子密度早在 4000W 16kPa 工况下便出现了跳模现象，石英玻璃附近有明显的等离子体球存在，有必要对前期腔体尺寸进行微调来改善这一现象。

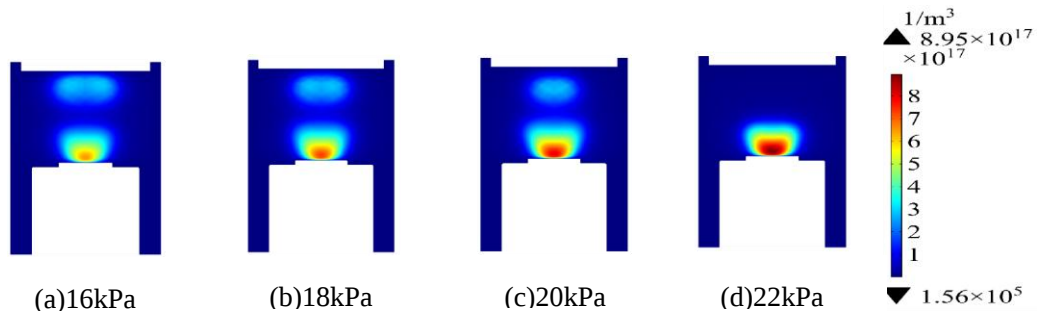


图 3-12 最佳尺寸压强变化电子密度分布图

由于跳模现象会破坏装置，在二维轴对称基础上调整了天线长度进行优化，天线优化范围为(74-99mm)，其轴向电场变化如图 3-13 所示，可以看出在天线长度为 94mm 时虽然基片表面电场较大，但是靠近石英玻璃处的电场达到了 1000V/m ，石英玻璃附近电场强度太大可能会达到等离子体的激发场强产生次生等离子体刻蚀石英玻璃。于是为了避免这种现象发生将天线长度设置成 84mm 降低次生电场。同时应注意天线也不能过短，如将天线长度降低至 74mm，虽然能避免次生电场，但电场下降过多可能会导致基片上方在高气压下无法激发等离子体。天线调整后对腔体电子密度进行仿真，仿真结果如图 3-14 所示，从图中可以看出在 16kPa 工况下未出现跳模现象，表明适当降低腔体次生电场强度能够改善跳模使装置稳定运行。

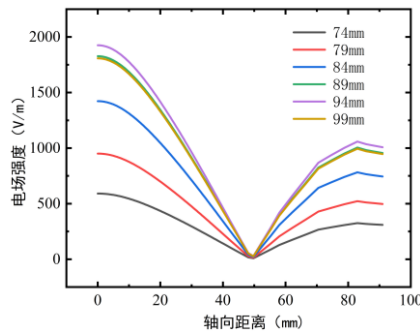


图 3-13 不同天线长度轴向电场变化图（74-99mm）

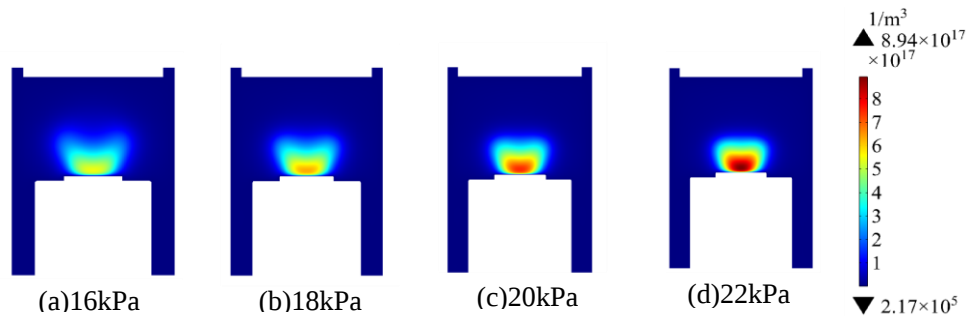


图 3-14 调整天线后不同气压下电子密度分布图

3.4 装置可调谐性的验证

在设计 MPCVD 装置时微波频率设置为固定的 2.45GHz，在实际应用中，微波源输出的实际频率往往与谐振腔的本征频率存在一定偏差，两者并不总是完全一致，可能的原因包括：(1)即便是性能优良的微波源，其输出频率也可能存在约 ± 10 MHz 的波动范围^[84]；(2)磁控管在高功率工作条件下，其激发频率具有随功率变化而产生波动的特性；(3)腔体中等离子体的存在也会对其原有的谐振频率产生干扰。考虑上述因素后，为验证 MPCVD 系统的调谐能力，本研究选取了 2.43GHz 至 2.48GHz 范围内的微波频率，步进为 0.01GHz。图 3-15 呈现了不同频率下谐振腔中电子密度的分布(计算时功率为 4000W 压强 20kPa)，对比仿真结果可以看出在圆柱腔内等离子体分布比较稳定，电子密度峰值也没有出现较大变化。腔体在频率波动时具有良好的适应性，能够在沉积过程中平稳激发等离子体。

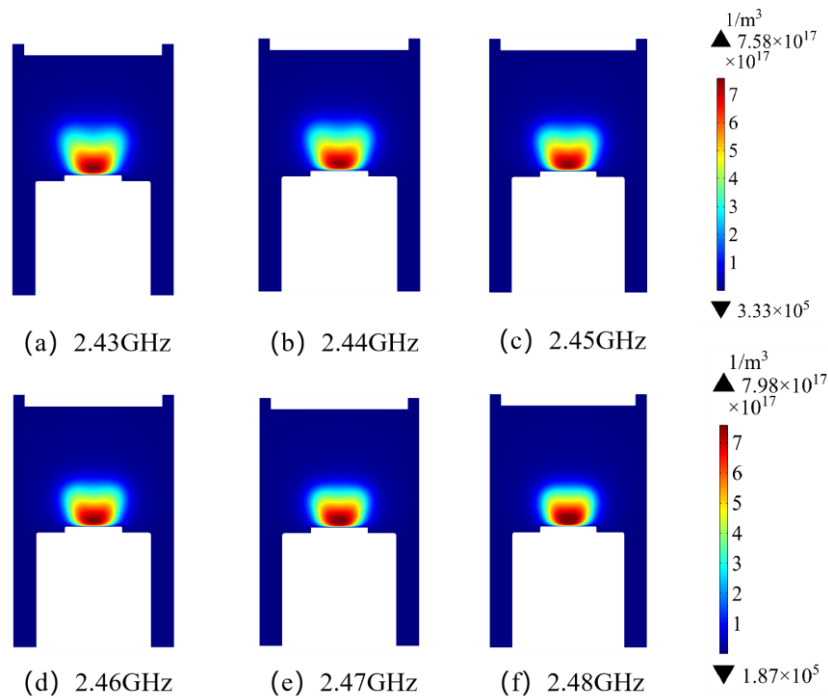


图 3-15 频率变化电子密度分布图

3.5 本章小结

在 Seki 公司生产的圆柱腔基础上，使用 HFSS 三维电磁仿真软件和 COMSOL 对 TM₀₁₃ 进行优化,得出以下结论：

(1) 使用 HFSS 软件优化了装置谐振腔的三个尺寸参数。在输入功率均为 1W 工况下对上下腔体高度以及矩形波导(TE₁₀)优化等, 在合理尺寸下基片上方的聚焦电场强度达到最大值, 最大值超过 2255V/m。

(2) 通过将 HFSS 的仿真结果与 COMSOL 使用相同计算模型进行比较, 测试了 COMSOL 内置的电磁求解器的可靠性, 同时也证实了在 COMSOL 中进行二维轴对称模拟多物理场是一个更好的选择。

(3) 在最佳尺寸上使用简化二维轴对称模型耦合多物理场对高功率不同压强下的电子密度进行分析, 早在 16kPa 工况条件下出现跳模现象, 通过缩短天线长度对尺寸进行微调改善了这一现象。

(4) 在不同输入频率条件下计算腔体内电子密度分布, 模拟结果显示在 2.43GHz ~2.48GHz 频率范围内基片上方等离子体球分布稳定没有出现跳模现象, 说明该腔体对频率变化有一定适应性。

第4章 MPCVD 中等离子体特征量仿真分析

本章采用数值模拟方法在简化多物理场模型基础上对腔体内等离子体特征量进行分析，主要探索了不同输入功率（600-1600W）和压强（6-11kPa）工况下等离子体电子密度以及温度的变化规律，同时对耦合多物理场后基片表面电场径向分布进行评估，为后续实现高均匀性的金刚石膜沉积过程奠定了基础。

4.1 输入功率对特征量影响

设置压强不变（8kPa），功率设置为 600-1600W，功率增加电子密度分布如图 4-1 所示。从中可以看出随着功率增加等离子体球的体积在不断增加，腔体内电子密度峰值出现了先增大后减小现象，在 600W-1000W 电子密度峰值不断增加，1000W 时腔体内电子密度峰值达到最大，随后随着功率增加峰值开始下降。这是因为在腔体内微波功率是激发等离子体产生电子的主要能量来源，随着功率增加，气体分子获得的能量也会增加，气体的电离程度加剧导致电子密度峰值增加。然而，当功率超过某个阈值时，可能会由于其他效应（如电子参与复合、电子被腔壁吸收等）导致电子密度增长放缓或达到饱和，电子密度可能达到一个局部最大值。本研究在电子碰撞反应考虑了复合反应，当电子密度峰值达到一个极值后，随着功率增加，电子会和气体反应产生氢原子消耗电子，因此这是一个动态平衡的反应过程。

图 4-2 给出了功率改变不同工况条件下温度分布图，从图中可以看出随着功率增加高温区域在逐渐增大，腔体内温度峰值也在不断增加。这是因为电子从微波吸收到的能量主要应用于两个方面，其一是通过等离子体中的反应消耗掉一部分能量，其二是通过碰撞过程传递给中性粒子^[78]。等离子体中的自由电子在持续碰撞过程中，将自身能量逐步传递至中性粒子，这一能量传递的宏观表现形式即为沉积腔内气体温度的升高。随着功率的增加，整体电子数量会增加进而导致碰撞更加频繁，故气体温度峰值会不断增加。

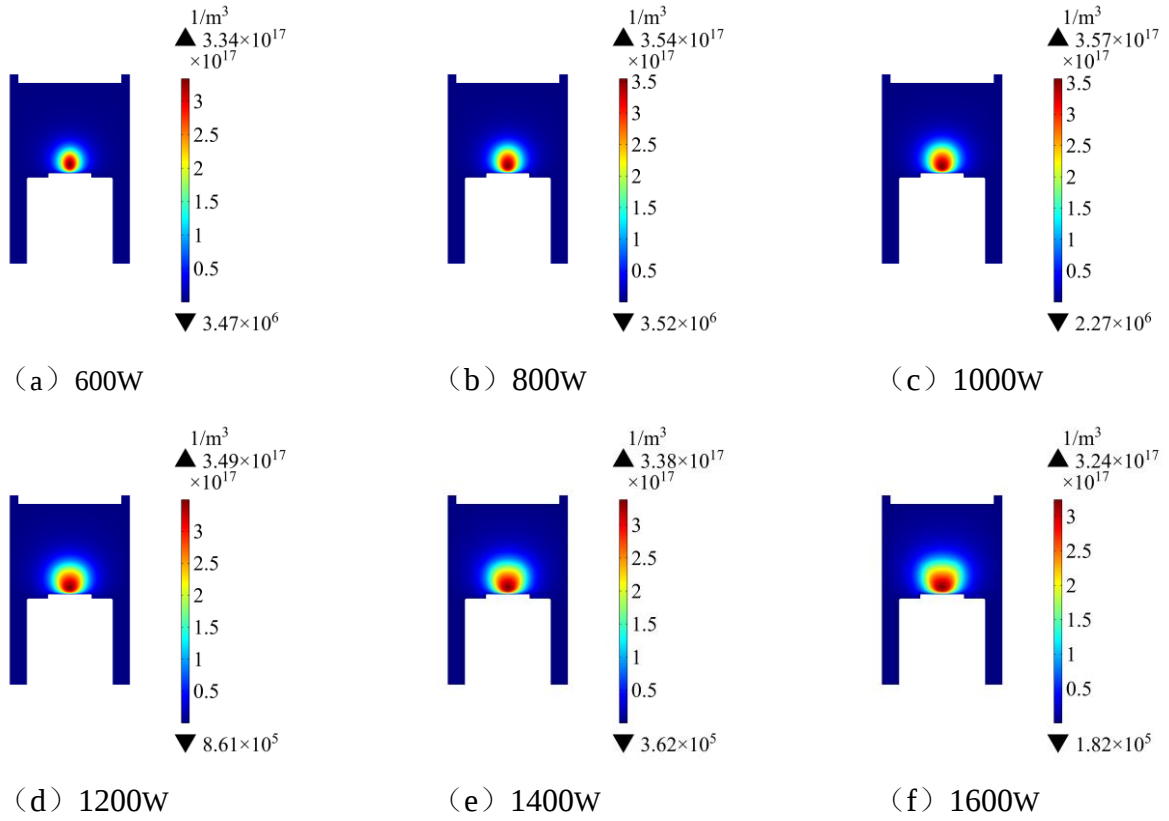


图 4-1 功率改变电子密度分布图

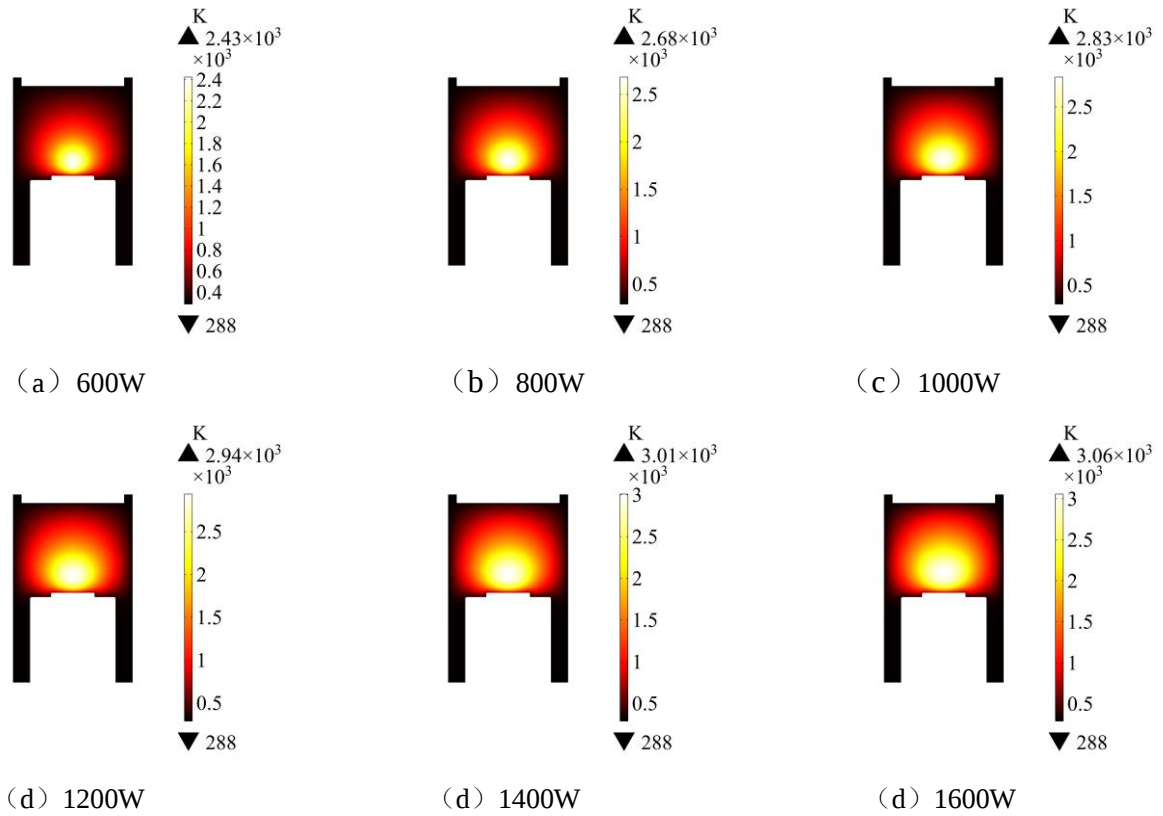
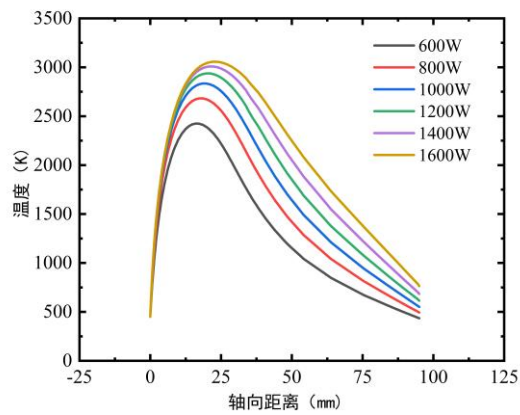
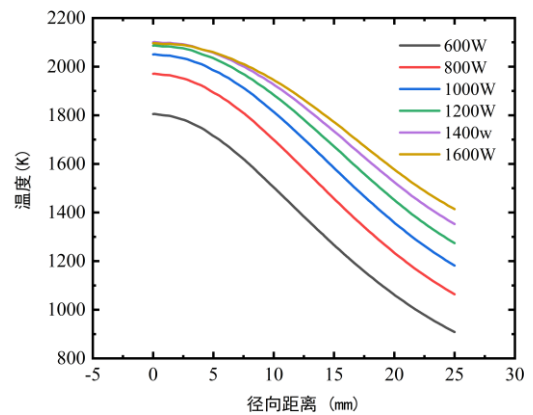


图 4-2 功率改变气体温度分布图

在图 4-3 给出了腔体内功率改变轴向温度变化（基片表面正中心）以及径向温度变化（距离基片表面 5mm 位置处），温度在轴向方向呈现先上升后下降趋势，变化不明显，说明增加功率对轴向方向的电子密度梯度影响较小，同时伴随着功率增加腔体峰值位置也慢慢远离基台；径向方向在 0-25mm 范围内基片表面的温度逐渐减小，径向温度均匀性变化不大，在 600W-1000W 时基片中温度峰值变化明显，而 1200W-1600W 温度峰值变化不大在 2100K 左右，说明后期功率变化对基片表面径向温度峰值影响不大，在该工作中功率增加 1000W 径向温度峰值提高了 300K 左右。



(a) 轴向温度变化图



(b) 径向温度变化图

图 4-3 功率改变轴向径向温度分布图

图 4-4 给出了随着功率增加腔体内等离子体平均电子密度以及腔体内平均气体温度,可以看出在恒定的压强下,功率增加腔体内等离子体球的体积以及高温区域面积不断增大,导致腔体平均电子密度以及气体温度也呈现增大趋势。

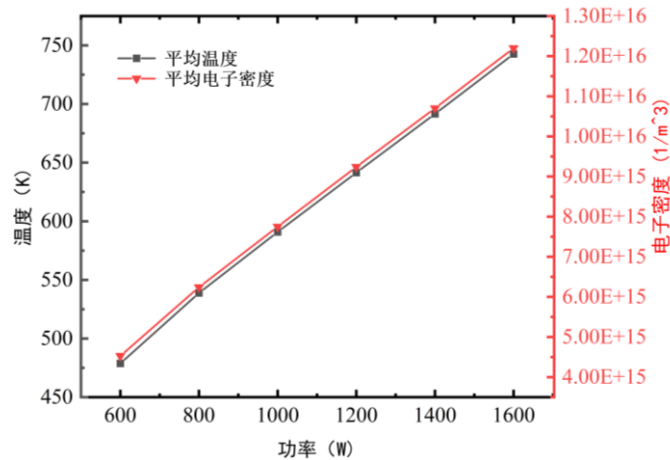


图 4-4 功率改变腔体平均电子密度和温度变化图

4.2 输入压强对特征量影响

设置功率不变（1800W），压强设置为 6-11kPa，功率恒定腔体内压强增大通常会导致腔体内气体分子密度的增加，进而增加电子与气体分子的碰撞频率，从而在一定程度上提高沉积速率。图 4-5 给出了压强增加电子密度分布图，由微波等离子体激发的相关理论可知，只有当微波产生电场的均方根值大于反应气体的击穿场强时，才能使气体分子的核外电子脱离轨道，从而进一步形成等离子体^[85]，也就是说要达到激发等离子体条件，微波激发的电场要和击穿场强相匹配，当压强小而功率大时，激发等离子体相对容易。从下图可以看出压强增加，腔体内等离子体球的体积在不断减小激发等离子体越来越困难，而腔体内电子密度峰值在不断增大。这是因为随着压强的增大，增加了电子与气体分子之间的碰撞频率，碰撞频率的增加有利于电离过程的进行，进而产生更多的电子和离子，导致电子密度峰值逐渐增大。同时这也意味着等离子体内轴向电子密度梯度比较大，对均匀性有一定影响。

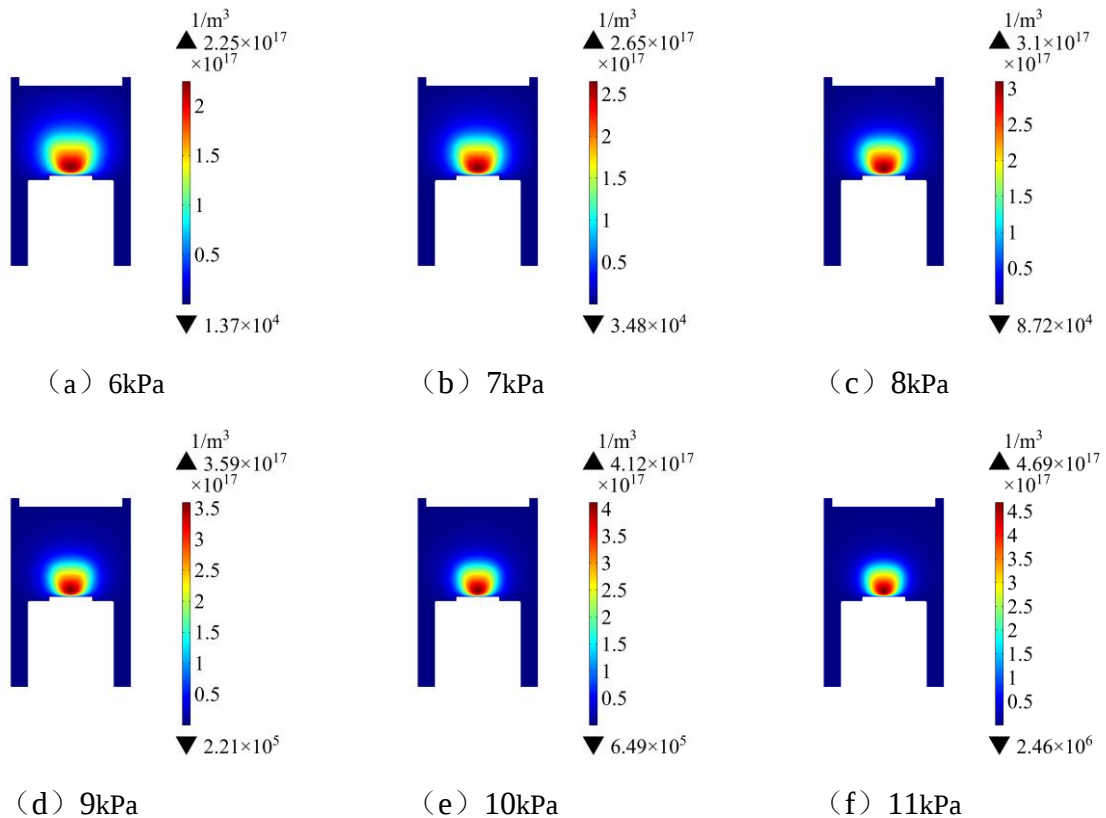


图 4-5 压强改变电子密度分布图

在保持功率不变的前提下，提高气体压强缩短了粒子间的平均自由程，其中平均自由程为粒子相互碰撞所需要通过的平均距离^[78]，对于气体分子的平均自由为：

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (4-1)$$

由上式可见平均自由程与压力之间呈反比关系。缩短粒子间的平均自由程会增加粒子间相互碰撞频率，故气体分子从自由电子处获得的能量增加，也会相应的增加气体温度^[78]。压强改变腔体温度在轴向以及径向变化如图 4-7 下所示，其中轴向位置选取的是基片中心位置，轴向温度变化表现为先增大后减小，但是随着压强增大在轴向到达峰值位置开始下降的速度不断增大，压强越大轴向峰值下降越陡，其均匀性也相对下降；径向位置选取的位置距离基片表面 5mm 位置处，从图中可以看出径向 0-25mm 范围内温度变化同功率改变一致在逐渐减小，其径向温度均匀性变化不明显。压强从 6kPa 变化至 11kPa 过程中，温度峰值变化明显，表面温度峰值提高了 650K 左右，这说明调控压强能够有效提高表面径向温度峰值。

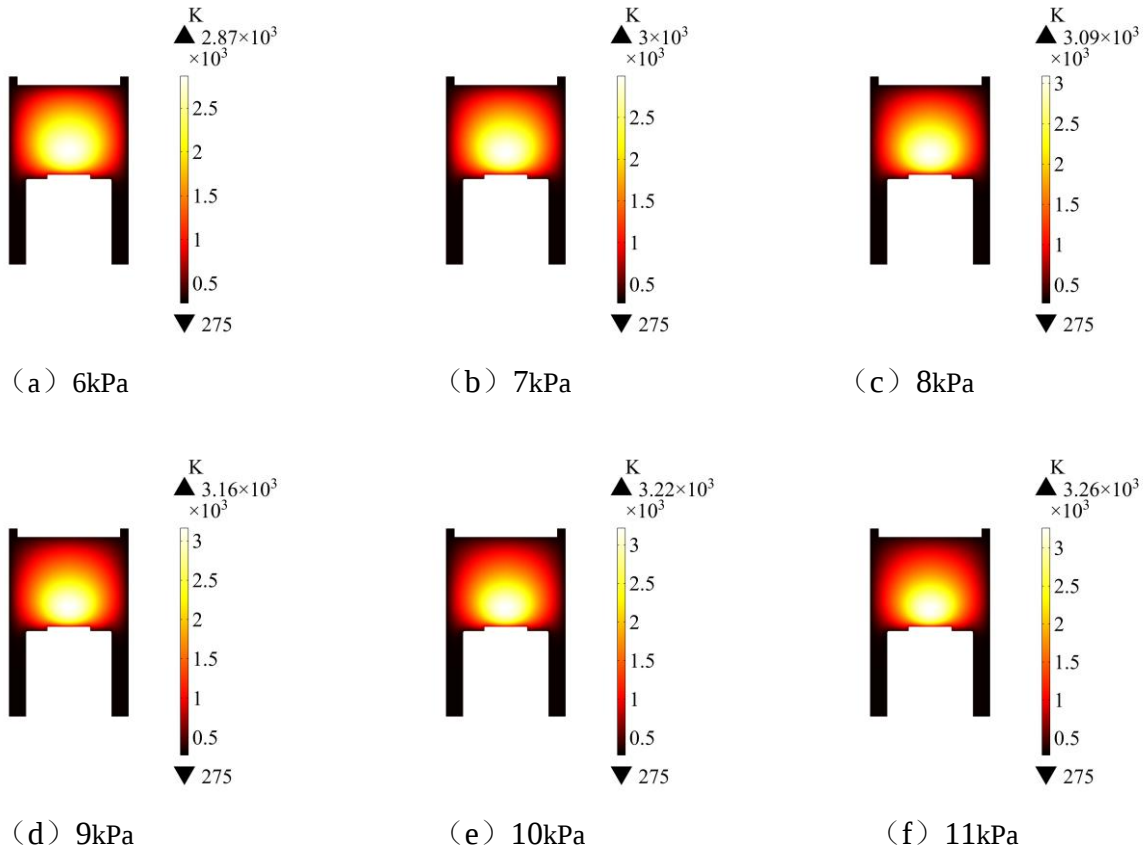


图 4-6 压强改变腔体温度分布图

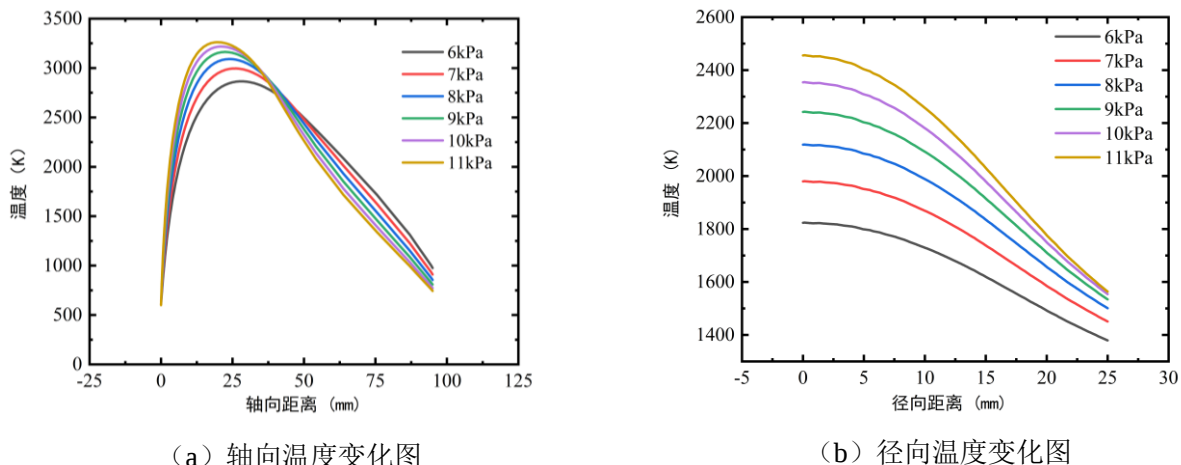


图 4-7 压强改变轴向径向温度分布图

图 4-8 给出了压强变化 (6kPa-11kPa) 腔体内参数平均值, 可以看出在恒定的功率下, 压强增加腔体平均电子密度以及平均温度都在不断减小, 这是因为压强增加, 腔体内等离子球体积以及高温区域面积不断减小导致平均值呈现减小趋势。

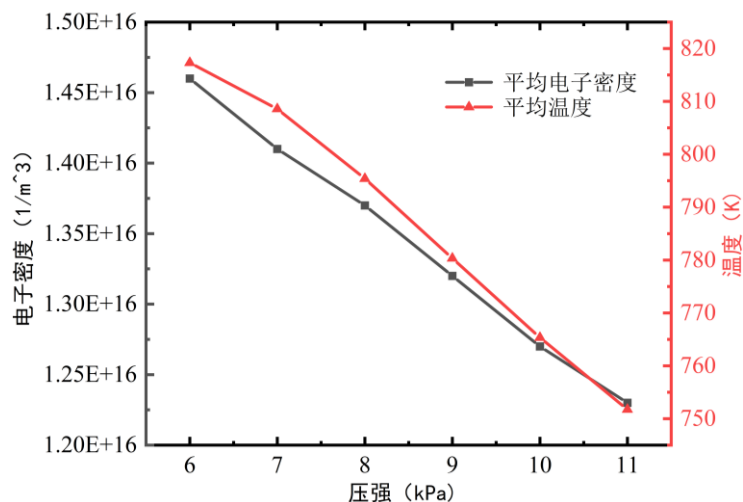


图 4-8 压强改变平均电子密度和温度变化图

4.3 基片高度及倒角对径向电场均匀性影响

在实际沉积金刚石过程中由于尖端放电影响往往会出现边缘放电现象, 这会在一定程度上减小多晶金刚石的有效面积, 不同基片高度以及基片的倒角大小可能对基片表面径向分布均匀性有一定影响。首先在软件中设置功率为 3200W 压强 15kPa, 氢气流量 350sccm 工况下, 仿真过程中基台高度不变, 基片温度 1000K, 基片半径 25mm, 基片高度分别设置为 $H1=2mm, H2=5mm, H3=8mm$ 。选择不同高度的基片 (均无倒角) 添加等离子体和温度多物理场对表面径向电场均匀性进行研究。图 4-9 给出了未倒角

三种不同高度工况下电场分布图,从图中可以看出基片高度 2mm 时边缘放电现象存在但不是很明显,随着基片高度增加,基片边缘处电场激增现象越来越明显。为了更加直观看出来径向表面均匀性,后处理截取了基片表面 0.5mm 位置处电场强度分布,结果如图 4-10 所示。

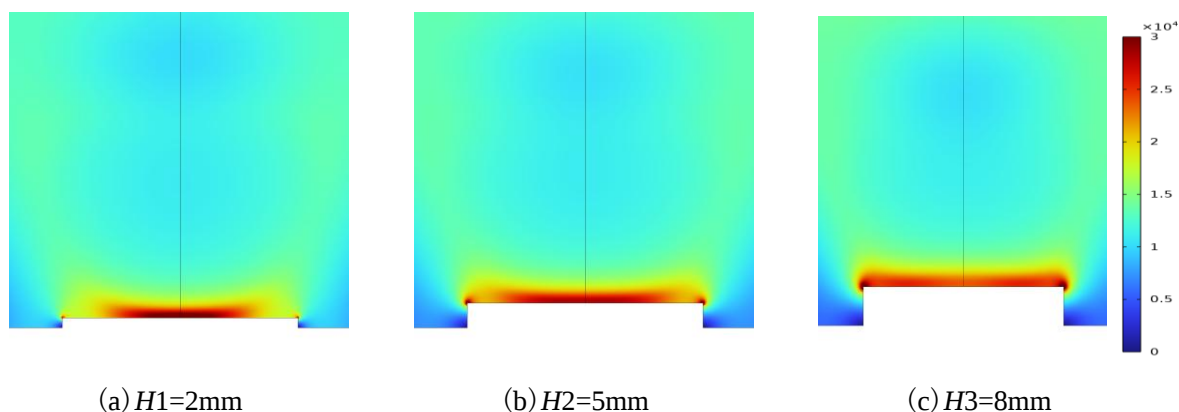


图 4-9 基片高度改变电场分布

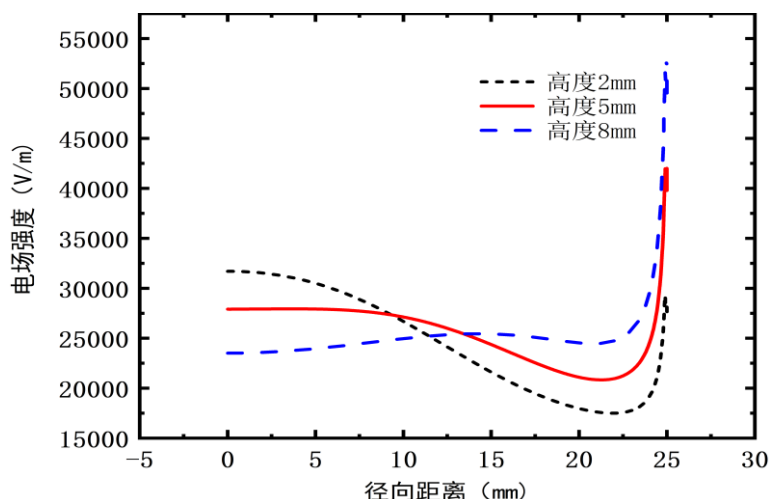


图 4-10 基片高度改变径向电场分布图

从图中可以看出边缘 25mm 位置处电场强度数值是逐渐增加的,由此可以看出不管基片高度多高,边缘始终会出现电场强度激增现象,只不过高度低会减缓边缘放电趋势,而高度较高这种放电趋势会更加明显。基片高度在 2mm 时虽然边缘放电现象不明显,但是靠近边缘附近的电场强度下降较快;基片高度在 8mm 工况时靠近边缘处数值也比较均匀,但是边缘放电现象太明显也会影响其表面整体均匀性。为了进一步定性研究基片高度变化对径向电场分布均匀性的影响,通过采用变异系数计算方法对各组电场的均匀性进行评价。变异系数是一组数据的标准差与其相应的平均值之比,主

要用于比较不同组别数据的离散程度，在通过计算截线上电场强度的标准差和平均值，可以得到变异数。变异系数越小，其表面径向均匀性越好^[86]，计算公式为：

$$C_v = \frac{\sigma}{\mu} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中： C_v 为变异系数， σ 为标准差， μ 为平均值。

通过计算不同基片高度电场数据得到其变异系数如表 4-1 所示。

表 4-1 不同基片高度电场数据

高度	最大值	线平均值	标准差	变异系数
2mm	31702.311	24531.928	5117.241	20.86%
5mm	42008.211	25713.234	3416.089	13.29%
8mm	53132.748	25694.691	4172.600	16.24%

变异系数表示电场沿着平均值波动的幅度比例，表格数据显示基片高度较低或较高时变异系数较大，这表面径向电场分布不均匀，在高度为 5mm 时虽然存在边缘电场强度较大现象，但相比较于 2mm 和 8mm 其均匀性适中。

在分析完基片高度对径向电场均匀性影响后，仿真分析基片边缘倒角对边缘放电带来的影响,基片倒角对整个腔体的电场分布影响不大，但对边缘局部电场会有一定影响。当边缘未进行倒角处理时，基片边缘处的电场强度可能会急剧上升，从而吸引大量等离子体向该区域聚集。边缘处含碳基团浓度高，生长速率快，氢气对石墨相的刻蚀可能不完全，导致生长的金刚石内部存在非金刚石相，降低晶体质量^[87]。

同样分析功率为 3200W 压强 15kPa，氢气流量 350sccm 工况，仿真过程中基台高度不变，基片温度 1000K，基片高度 8mm、半径 25mm,倒角分别设置为无倒角、倒角 0.5mm、倒角 0.8mm 三种工况，通过添加等离子体和温度多物理场对表面径向电场均匀性进行研究。数值模拟得到了不同倒角的电场分布情况，仿真结果如图 4-11 所示。可以看出在边缘 25mm 位置处均出现了电场强度激升现象，从图中不容易评价表面均匀性，后处理截取了表面 0.5mm 位置处的电场径向分布图如图 4-12 所示。可以看出在不同倒角工况下，径向电场在 0-22.5mm 范围内波动不大，在未倒角基片边缘附近的电场强度达到了 55000V/m,随着倒角数值增大边缘电场极值有了下降趋势，当倒角为 0.8mm 时边缘电场下降至 40000V/m 左右，这对径向整体均匀性也有一定改善，此外不同倒角电场数据如下表 4-2 所示。

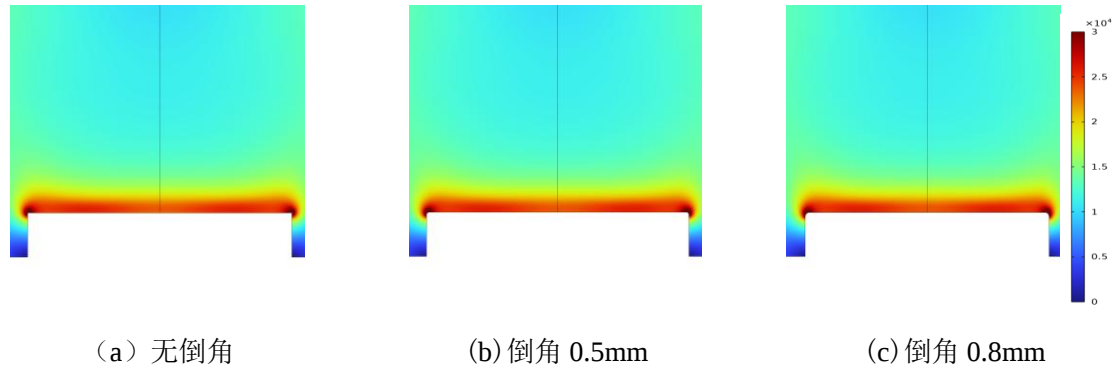


图 4-11 不同倒角工况下电场分布图

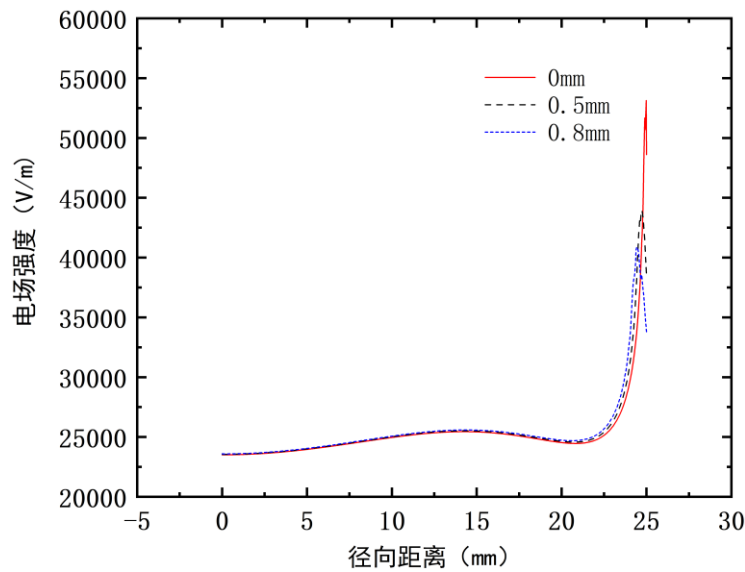


图 4-12 不同倒角工况下径向电场分布图

表 4-2 不同倒角电场数据

倒角	最大值	线平均值	标准差	变异系数
无倒角	53132.748	25694.691	4172.600	16.24%
0.5mm	43943.195	25899.179	3991.909	15.41%
0.8mm	40886.589	25667.903	3157.724	12.30%

表格数据显示倒角在 0.8mm 工况下均匀性较好, 相比较于无倒角工况选择对基片边缘进行合适倒角可以适当减缓边缘放电, 改善多晶金刚石表面均匀性。

4.4 钼托相对高度对径向电场均匀性影响

在研究完基片高度以及基片倒角后, 发现选择合适高度基片以及边缘倒角能够在一定程度上改善边缘放电现象, 提升表面均匀性。但是在实际沉积金刚石过程中不好观测等离子体球放电状态, 选择较高基片高度虽然边缘放电但能保证等离子体完全覆盖基片, 倘若在基片边缘处倒角会影响多晶金刚石沉积的有效面积, 所以有必要解决

基片高度较高且边缘无倒角工况下径向电场均匀性问题。为了改善边缘放电现象，设计了钼托组件，其直径为 54mm,高度 8mm,边缘倒角 0.5mm,钼托基片组合简化图如图 4-13 所示，本文通过添加不同高度基片来调整钼托与基片相对高度，其中基片半径 25mm 无倒角，基片高度分别为 7mm、7.8mm、8mm、8.2mm、9mm，钼托与基片之间相对高度分别为 $\Delta h1=-1\text{mm}$ (凹)、 $\Delta h2=-0.2\text{mm}$ (凹)、 $\Delta h3=0\text{mm}$ (持平)、 $\Delta h4=0.2\text{mm}$ (凸)、 $\Delta h5=1\text{mm}$ (凸)五种工况，对 3200W 15kPa 工况下基片表面径向电场均匀性进行分析，仿真过程中基台高度保持不变，将其仿真结果图和无钼托工况下进行比对，添加等离子体和温度场后电场仿真结果如图 4-14 所示。



图 4-13 钼托基片组件

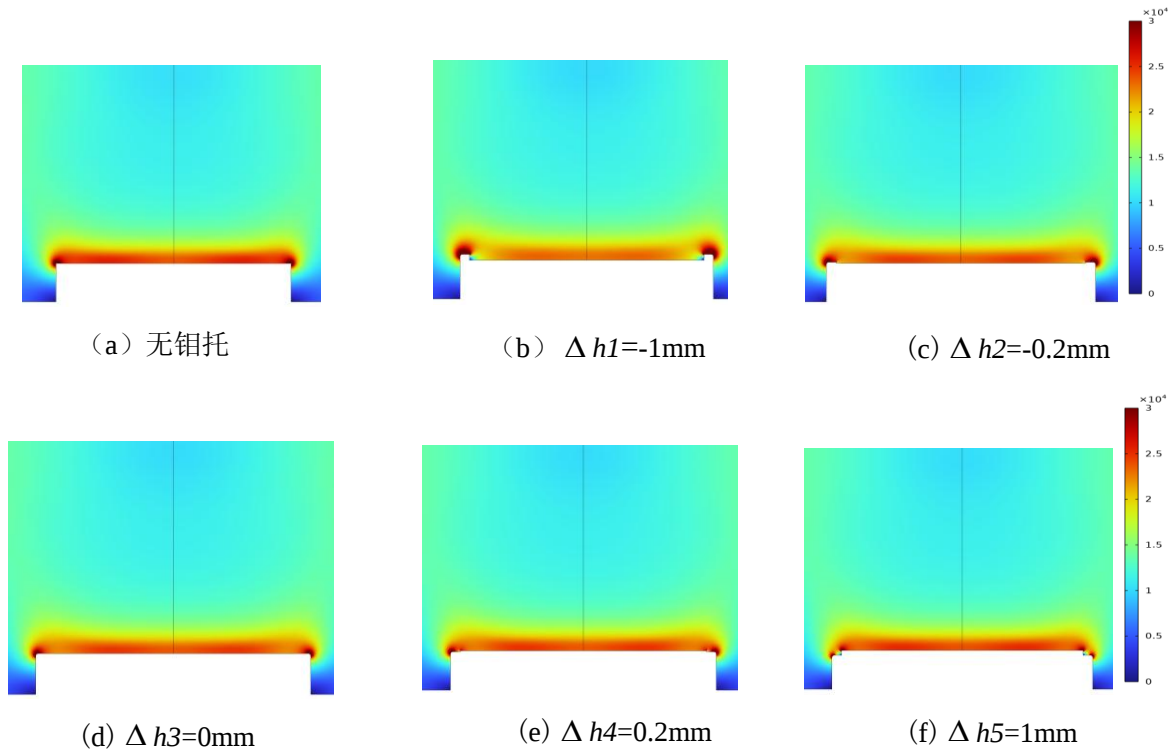


图 4-14 相对高度改变电场分布图

从图中可以看出当 Δh 小于 0 时，边缘电场最大值出现在钼托边缘附近，基片边缘处未出现边缘放电现象，添加钼托改善了基片边缘放电现象，但是在该工况下可以看到基片边缘处的电场比较稀薄，出现了基片边缘电场急剧下降现象，在 $\Delta h1=-1\text{mm}$ 时

基片边缘电场下降更为明显，基片中心与边缘电场强度相差较大， $\Delta h_2=-0.2\text{mm}$ 时基片边缘电场下降趋势有所降低，相比较于 $\Delta h_1=-1\text{mm}$ 工况其基片表面均匀性有所改善；当 Δh 等于 0 时可以看出基片表面电场整体均匀性较好，局部电场最大值出现在钼托边缘处；在相对高度大于 0 时，可以看出局部电场强度最大值出现在钼托边缘以及基片边缘处，可以观察到 $\Delta h_4=0.2\text{mm}$ 基片边缘处存在边缘放电现象但是相比较于钼托边缘处强度较小，相对高度增加至 $\Delta h_5=1\text{mm}$ 时，可以看出基片边缘电场强度陡增而其钼托边缘放电现象相对降低，基片表面均匀性也相对下降。后处理截取了距离表面 0.5mm 的径向电场强度分布图如图 4-15 所示。

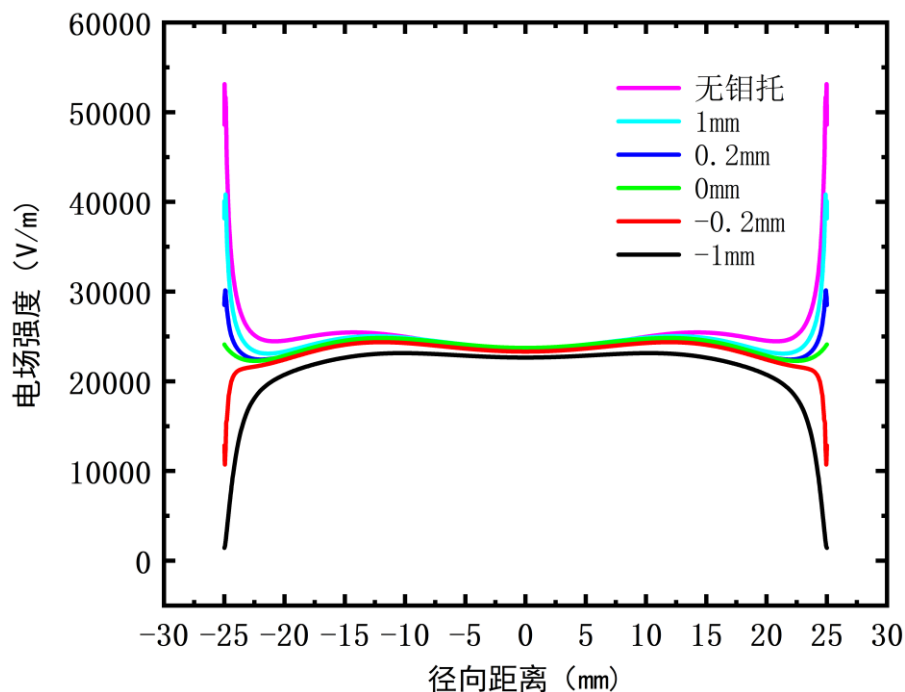


图 4-15 相对高度改变径向电场分布图

从图中可以看出相比较于无钼托工况，添加钼托后当基片边缘与钼托边缘持平时基片表面径向均匀性在径向 50mm 范围内电场没有较大波动，其整体均匀性最佳。添加钼托后当处于下凹工况时 ($\Delta h < 0$) 基片边缘未出现电场强度显著增强的现象，反而在边缘区域观察到电场强度有所减弱的趋势；在 $\Delta h_1=-1\text{mm}$ 时电场强度下降接近 0V/m, 基片边缘电场下降太快也会影响其整体均匀性。当处于上凸工况时 ($\Delta h > 0$)，基片边缘放电现象存在但是相当于无钼托工况均匀性也有了一定改善，在 $\Delta h_4=0.2\text{mm}$ 时边缘电场为 30000V/m 左右，当 $\Delta h_5=1\text{mm}$ 边缘电场上升至 40000V/mm 左右，可以看出相对高度凸出越多边缘放电越明显。此外径向电场强度原始数据如表 4-3 所示。

表 4-3 相对高度改变电场原始数据

名称	最大值	线平均值	标准差	变异系数
无钼托	53132.748	25694.691	4172.6	16.239%
-1mm (凹)	23142.898	21247.825	3732.809	17.568%
-0.2mm (凹)	24361.995	23157.613	1634.953	7.06%
0mm 平	24832.821	23893.186	784.641	3.284%
0.2mm(凸)	30145.193	24022.402	1126.172	4.688%
1mm(凸)	40838.882	24779.892	2472.656	9.978%

从表格数据可以看出，在无钼托工况条件下变异系数为 16.239%，添加钼托后当钼托和基片高度在持平附近（-0.2mm-0.2mm）能够在一定程度上改善表面电场均匀性，解决其边缘尖端放电问题，其中当钼托和基片高度持平时变异系数达到最低为 3.284%均匀性达到最佳。当钼托与基片相对高度相差较大， $\Delta h_5=1\text{mm}$ 和 $\Delta h_1=-1\text{mm}$ 工况时变异系数开始上升，其中在 $\Delta h_1=-1\text{mm}$ 工况时变异系数为 17.568%，其均匀性和线平均值也是最低。

以上数据表明添加钼托改善表面均匀性也应注意钼托与基片相对高度，同时应注意钼托和基片持平并不意味着可以等效于直接扩大了基片的直径进行沉积，由于是二维轴对称仿真，简化将钼托和基片设置成紧贴，实际上钼托和基片是可以相对滑动的。若等效扩大面积生长这会导致薄膜边缘放电影响生长质量，同时边缘生长过快可能在衬底上形成“包边”，导致薄膜整体应力不均匀出现易碎情况，不方便后续研磨抛光处理。其次钼托和基片组合能够增强热传导与散热：一体式散热和组合散热能力有一定区别，钼托与基片的结合有助于改善热传导路径，使得生长过程中产生的热量能够更快速地通过钼基台水冷散发出去，避免局部过热现象的发生。

4.5 本章小结

采用数值模拟方法对简化二维轴对称模型内特征量进行研究（电子密度，腔体温度以及电场），在其他参数不变的情况下，研究了在不同输入特性（功率 压强）工况下内腔体电子密度和温度分布；为了改善边缘放电现象，对耦合等离子体和温度场后的表面电场径向均匀性进行分析，主要探索基片高度，基片倒角以及钼托与基片相对高度改变对径向电场分布带来的影响，并使用变异系数来评价表面径向均匀性。

(1) 输入特性（功率压强）：等离子体球的体积受到功率和压强的影响较大，当工作气压保持不变时（8kPa），功率增加等离子体球体积和高温区域增大；当微波功率保持不变时（1800W），沉积气压越高，等离子体球体积和高温区域减小，因此要想在等离子体球体积保持不变前提下提高功率密度，需要功率压强同时调控。功率增加，腔体内电子密度峰值呈现先增大后减小，这可能是功率过饱和加快了复合反应消耗了电子；压强增加电子密度峰值逐渐增大。功率压强增加腔体内气体温度峰值都逐渐增加，相比较于功率改变压强会导致轴向温度梯度增加，影响轴向温度均匀性，功率改变基片表面温度峰值变化较小，基片表面温度对压强变化更加敏感；腔体平均电子密度以及气体温度随功率增加也呈现增大趋势，压强增加腔体平均电子密度以及平均温度都在不断减小。

(2) 基片高度及倒角：选取三个不同高度无倒角基片研究表面径向电场均匀性，研究发现基片在较高或较低位置时均出现边缘位置电场激升现象，高度较低边缘电场激增现象不明显，基片越高边缘放电现象越明显。基片高度较低或较高时变异系数较大其表面径向电场分布不均匀，在高度为5mm时虽然存在边缘放电，但相比较于2mm和8mm其均匀性适中，因此沉积金刚石时应选择合适的基片高度。基片在无倒角时边缘放电现象最明显，对基片倒角能够在一定程度上减缓边缘放电现象改善多晶金刚石表面均匀性。

(3) 钼托的添加能够有效改善基片表面径向电场分布，解决边缘尖端放电问题。在不同相对高度下，钼托与基片相对高度在0mm附近能够提高表面径向电场均匀性，增加钼托相对高度持平时变异系数为3.284%，相比较于无钼托工况条件下均匀性有了大幅提升。

第5章 MPCVD 装置建立与金刚石沉积实验研究

为实现沉积高生长速率、均匀性良好的大面积金刚石，需要深入理解其生长机理，以优化工艺参数并提升薄膜质量。在 MPCVD 设备中，金刚石薄膜的微观结构受沉积工艺参数的影响较大，其成分、晶界及杂质含量等因素直接决定其宏观性能，表面缺陷越少薄膜质量越优异。我们在上述腔体优化基础上，搭建了 MPCVD 装置，通过调控 CH_4/H_2 流速比、衬底温度及基片钼托位置等关键变量，探索最佳沉积工艺参数，并利用 SEM、拉曼光谱分析表征其微观结构和质量。

5.1 MPCVD 柱形腔装置建立

MPCVD 设备简化图如图 5-1 所示，系统由微波源、波导传输系统、微波反应腔体、样品基台、真空系统、气体流量系统、电控系统等部分组成。石英玻璃放置在两个圆柱体中间，磁控管输出的微波经由矩形波导以主模 TE_{10} 波传输，通过 TEM 模式转换成腔体内 TM_{013} 模式在基片上方形成电场平稳放电。

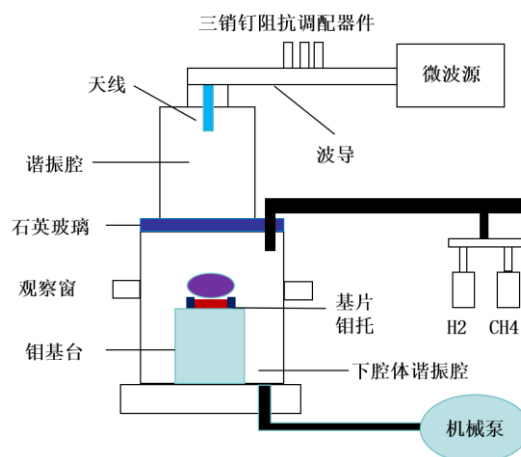


图 5-1 MPCVD 设备简化图

图 5-2 是课题组搭建的 MPCVD 装置实物图，装置的微波系统采用德国 MUEGGE 5kW/2450MHz 微波源，能够在 0.5~25kPa 气压范围内稳定放电；由高性能微波环行器、三销钉调配器、带反射波取水的水负载、连接波导、模式变换器、短路活塞等组成。三销钉调配器、水负载、模式变换器等部件采用铝合金精密加工，保证微波功率的最佳传输。模式变换器采用先进的结构设计，保证更高效率地把微波功率耦合给等离子体放电腔。腔体上备有两个观察窗和一个测温窗口，采用在等离子体放电腔体正前面开设仓门的方式进出物料，可在 50mm 直径范围内实现沉积。选用机械泵来抽取真

空，静态密封均采用硅橡胶和金属密封，动态密封采用金属波纹管结构，腔体气压可自动控制。采用日本品牌气体质量流量控制器及阀门，确保气体控制精确，同时系统配备的气体过滤器确保系统的洁净度。由于腔体内温度较高，为了防止跳模破坏腔体，在装置的基台、石英玻璃处等关键部件都采用了循环水冷。使用外置红外测温仪来测量温度，温度量程 300~1400℃，同时配备的水冷罐以及空压机如图 5-3、图 5-4 所示。

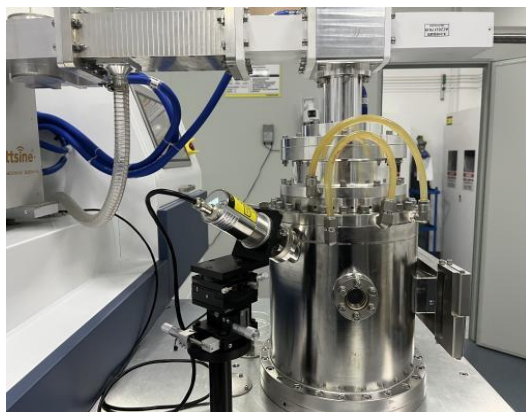


图 5-2 MPCVD 装置的实物图



图 5-3 空气压缩机



图 5-4 水冷系统

5.2 多晶金刚石膜对照实验

利用上述搭建的 MPCVD 设备，对多晶金刚石在不同工艺条件下的生长行为进行探索。使用直径为 50mm、厚度为 3mm 的单面抛光硅(100)晶片作为沉积基片，钼托沿用上述设计，采用纯度 99.9999%甲烷和氢气 99.9999%作为反应气体。图 5-5 中描述了沉积多晶金刚石流程图：1) 在沉积金刚石膜前将加工好的基片和钼托放入超声清洗机超声清洗 15 分钟进行预处理工作；2) 用粒径为 0.5 微米金刚石粉末研磨基片表面衬底 25min，衬底表面形成均匀的一致性划痕，这些划痕、表面损伤会为金刚石的多晶生长提供生长环境，提高沉积时的形核率，之后在无水乙醇和去离子水中分别超声清

洗 20min 去除污染物，用氮气吹干并放置于钼托上备用；3) 将基片和钼托组合平稳送入炉子内，确保放置在基台正中心位置；4) 位置正确后开始启辉升温，升温过程中尽量提高输入功率和气压提升薄膜生长速率；5) 升温的过程中，加大气的流量 350 sccm，然后到达刻蚀温度后刻蚀 1h；6) 前期的形核气体通是氢气和甲烷气体流量，慢慢通入甲烷，形核温度控制在一定范围内，形核至 2 小时表面有一层白膜；7) 开始生长，观察等离子体球是否完整覆盖基片表面，利用红外测温仪测量边缘和中心的温度，温度差不可超过 100℃；8) 生长结束的时候缓慢减少气体的通入，为了避免由于温度的影响导致应力太大薄膜开裂，降温过程应缓慢进行来逐步释放金刚石薄膜应力。降温结束后关闭 MPCVD 设备，破真空取出样品。

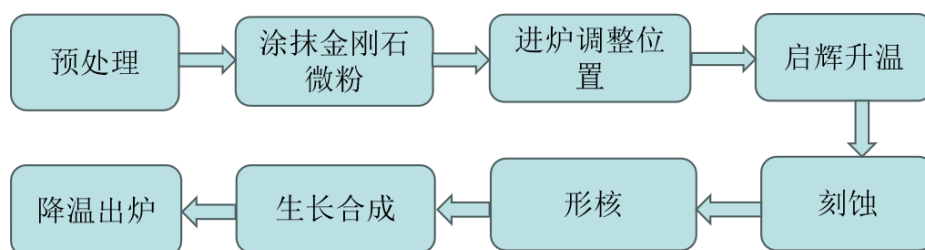


图 5-5 沉积多晶金刚石流程图

5.2.1 碳氢比对沉积多晶金刚石影响

氢气在金刚石薄膜沉积过程中扮演着至关重要的角色。一方面在相同微波功率下，氢气比甲烷更容易在微波等离子环境下被激发形成等离子体，这些高能氢等离子体能够进一步裂解甲烷，使其分解成碳活性基团（如 CH_3 、 C_2 等），为金刚石生长提供必要的前驱物。另一方面，原子氢对石墨等非金刚石相具有强烈的刻蚀作用。通过选择性刻蚀，氢气有助于抑制非金刚石相的形成，促进金刚石相的稳定生长。在沉积过程中，由于石墨的生成速率远高于金刚石，为了弥补这一差异，甲烷-氢气混合气体中通常需要引入大量氢气，通常是甲烷流量的几十到几百倍。如果氢气供应不足，甲烷浓度过高，将显著降低最终薄膜的质量^[88]。此外，原子氢如果占比过高在刻蚀完非金刚石相后可能会对金刚石进行刻蚀，含量过高时可能会导致刻蚀金刚石的速度超过其生长速度，导致薄膜无法继续生长，甚至可能破坏已沉积的金刚石层。因此，在使用 MPCVD 设备合成多晶金刚石时，精确控制碳氢比至关重要，本文研究碳氢比时具体工艺参数如表 5-1 所示。

表 5-1 碳氢比改变工艺参数

样品编号	甲烷流量	氢气流量	碳氢比	基片温度	沉积时间
a	7sccm	350sccm	2%	930-935℃	15h
b	14sccm	350sccm	4%	930-935℃	15h
c	21sccm	350sccm	6%	930-935℃	15h

研究过程中，氢气流量设定为 350sccm，同时调节甲烷流量（mL/min）。实验条件包括微波功率控制在 3200-4200W 之间，沉积气压控制在 16kPa~18kPa，沉积过程持续 15 小时。实验结束后，选取连续沉积 15 小时的三个样品，并利用扫描电子显微镜对其表面形貌进行分析表征，扫描时均选取的是基片中心位置，扫描电镜结果如图 5-6 所示。

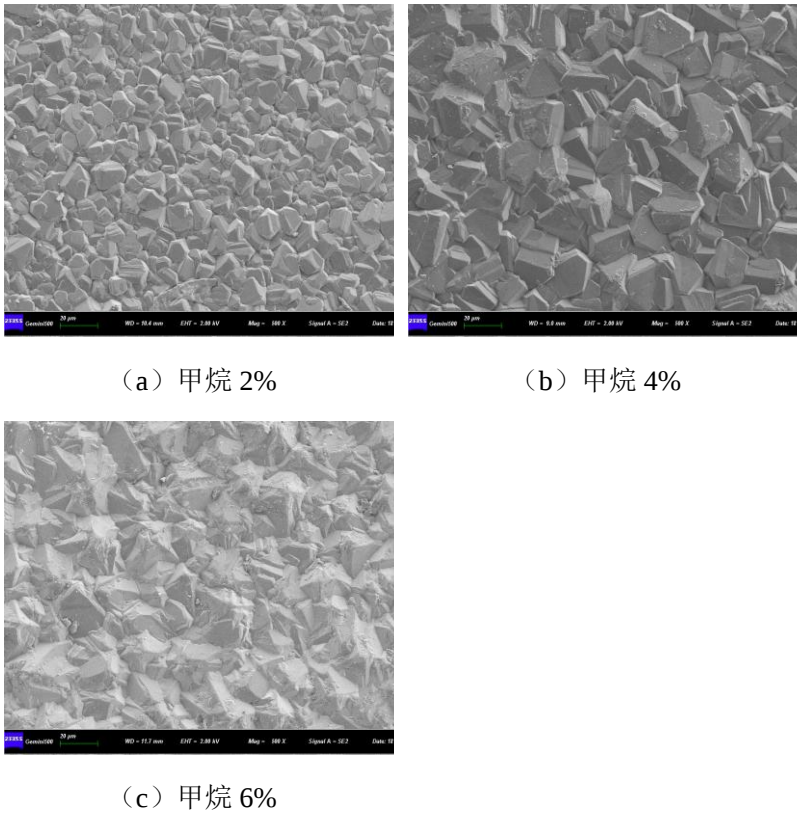


图 5-6 不同甲烷浓度生长 SEM 图

从 SEM 表征结果可观察到，甲烷浓度为 2%时，金刚石膜表面较为均匀，晶粒较细；当甲烷浓度升至 4%时，薄膜晶面更加完整，结构排列有序，结合较为紧密，主要

呈现（100）和（111）晶向，且晶粒尺寸相较 2%浓度时明显增大；当甲烷浓度进一步提高至 6%时，晶粒分布趋于无序，形貌失去规整性，晶棱部位缺陷显著增加，表明此时薄膜质量已出现下降趋势。进一步研究碳氢比对薄膜质量的影响，我们对三种样品进行了拉曼检测，检测数据如图 5-7 所示。

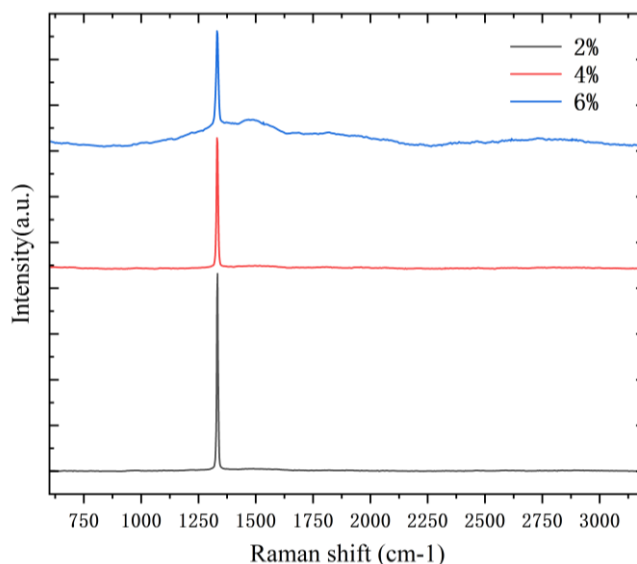


图 5-7 不同甲烷浓度生长拉曼检测图

从拉曼检测出的数据可知，碳氢比在 2%和 4%时均只是出现了尖锐的金刚石特征峰相为 1332 cm^{-1} ，说明在这两种工艺参数条件下生长的多晶金刚石没有非金刚石相存在，金刚石膜的质量比较好。当甲烷浓度提高至 6%时，Raman 光谱在 1332 cm^{-1} 处依然显示出金刚石的特征峰，但在 1550 cm^{-1} 附近同时出现较宽的非金刚石相信号。随着甲烷含量的上升，薄膜中非金刚石相的比例逐渐增加，使其质量受到影响。这一现象可能源于碳源浓度过高，导致等离子体中碳基团富集，而原子氢无法完全刻蚀非金刚石相，部分非金刚石碳残留在膜内，影响了整体结晶质量。进一步提升甲烷浓度，非金刚石相含量可能持续上升，进而加剧薄膜品质的下降趋势。

薄膜质量受甲烷浓度影响较大，其关系可解释如下：当碳源浓度低于 2%时，反应过程中可供沉积的碳基团较少，原子氢的刻蚀效应较强，使得金刚石膜的生长速率降低，晶粒难以增大；而当碳源比例较高时，原子氢无法彻底去除基片表面沉积的非金刚石相，导致其在薄膜中残留，并随着碳含量进一步上升，非金刚石相的积累愈加明显，使得膜层质量逐渐下降，影响结晶完整性。

通过对比不同碳氢比工况下沉积金刚石的金刚石薄膜，从扫描电镜以及拉曼数据可以看出，薄膜质量随着甲烷浓度上升而降低，虽然甲烷浓度的提高能够加快薄膜的生长速度，但是同时也要兼顾薄膜的生长质量。对于甲烷浓度为 6%时薄膜生长较快但是其质量较差，在 2%时金刚石质量最好，但是其颗粒小生长较慢，所以综合考虑甲烷浓度为 4%时薄膜杂质和缺陷好，生长速度相对较快。

5.2.2 基片表面温度对薄膜沉积影响

在金刚石沉积过程中，基片温度对薄膜的形成具有关键影响。温度较高时，生长速率加快，但当温度超过 1200℃，金刚石可能发生石墨化，因此通常将沉积温度控制在此阈值以下。另一方面，若基片温度过低，氢气的离解程度降低，活性氢原子的刻蚀能力减弱，导致非金刚石相难以有效去除，从而影响金刚石薄膜的质量与相纯度。因此，在沉积过程中，基片温度作为关键工艺参数，通常被控制在 600~1100℃范围内，以兼顾生长速率、质量。

基片温度受多种因素制约，例如微波功率、工作气压及基片台结构等。在实验室自主设计的 MPCVD 设备中，基片的升温过程主要依靠等离子体球提供热源，基片散热主要是依靠水冷和与之紧密接触的钼基台，因为水冷带走的热量是一定的，我们可以通过垫不同厚度的钼垫片或则多晶垫片来调控基片表面温度。当基片台结构与冷却水流量保持恒定，基片温度主要取决于微波功率和工作气压。因此，在实验过程中，可通过调节这两项参数来实现对基片温度的控制，本文在研究温度过程中相关参数如表 5-2 所示，实验过程中功率在 3700-4100W，压强在 16-18kPa 范围内。在保持碳氢比为 4%的前提下连续沉积了 15h 样品 SEM 检测结果如图 5-8 所示，从图中可以看出温度对基片表面形貌影响比较大，在衬底温度较小时，e 样品表面晶粒大小较为均匀但是晶粒相对较小，晶粒取向比较明显，主要呈现（100）面，这是因为温度较低时活性基团含量少，导致金刚石膜生长较慢；f 样品中，随着温度增加，晶粒逐渐增大成膜的致密性也相对较好，颗粒大小整体更加均匀，这是因为温度升高抑制了二次形核现象减小了孪晶现象；当温度进一步升高至 990℃时晶粒进一步增大但晶界间的孔隙也在增多，这可能是较大的晶粒在接触过程中难以实现充分填充，从而在晶界处留下微小空隙。同时在此温度下可以观察到晶粒形貌变得不完整，这可能是高温下氢原子刻蚀效能更强刻蚀了部分尚未稳定成形的金刚石晶面。

表 5-2 不同基片温度生长参数

样品编号	碳氢比	基片温度	沉积时间
e	4% (14/350)	910-915 °C	15 h
f	4% (14/350)	950-955 °C	15 h
g	4% (14/350)	990-995 °C	15 h

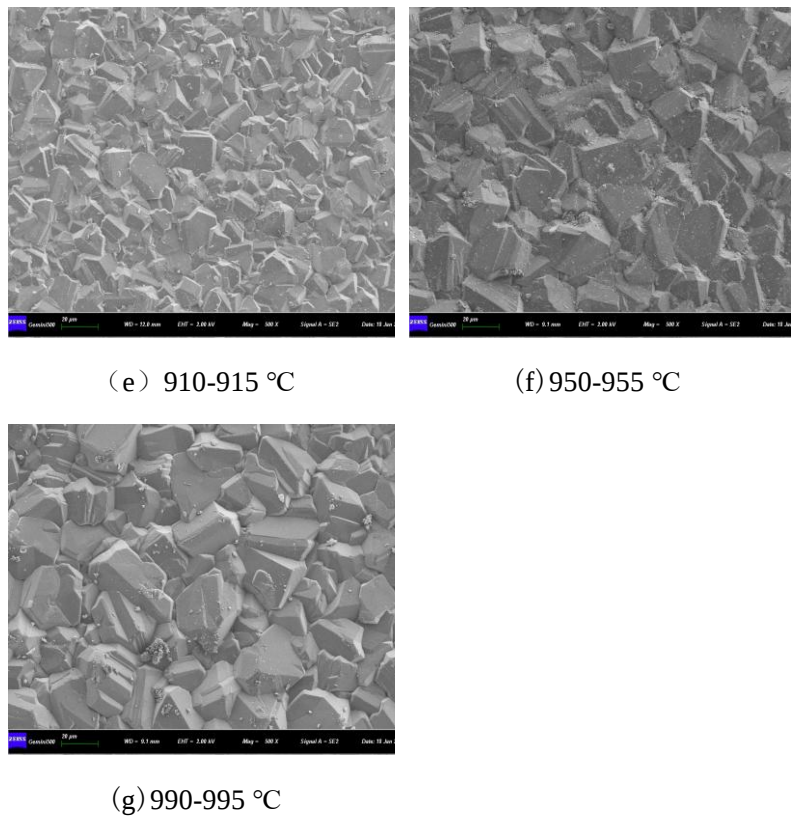


图 5-8 不同基片温度生长 SEM 图

5.2.3 钼托对沉积多晶薄膜影响

使用 MPCVD 沉积金刚石时, 无钼托工况下往往会产生边缘放电现象影响沉积薄膜表面的均匀性以及质量, 在上述仿真内容中分析过添加钼托时不同相对高度对表面径向电场均匀性影响, 得出结论为添加钼托且保持相对高度持平时表面电场均匀性最佳, 本小节在此基础上使用加工后的钼托来研究有无钼托对沉积多晶金刚石表面均匀性影响。采用无钼托架作为对照组, 添加钼托相对高度持平作为实验组在同样的参数下进行对照实验。两组实验大基台高度维持不变, 甲烷含量为 4%, 氢气 350sccm, 形核一

小时后调控基片温度在 935°C 沉积 24 小时。图 5-9 是实验中观察到的对照组以及实验组沉积过程中金刚石生长示意图，从图中可以看出对照组边缘处有一圈明显的亮光，亮度明显高于中间区域，基片中心以及靠近中心都是呈现粉红色，这说等离子球整体分布不均匀；在钼托的作用下，实验组基片表面颜色更加均匀，从中心靠近边缘处颜色基本一致，没有出现局部放电现象。

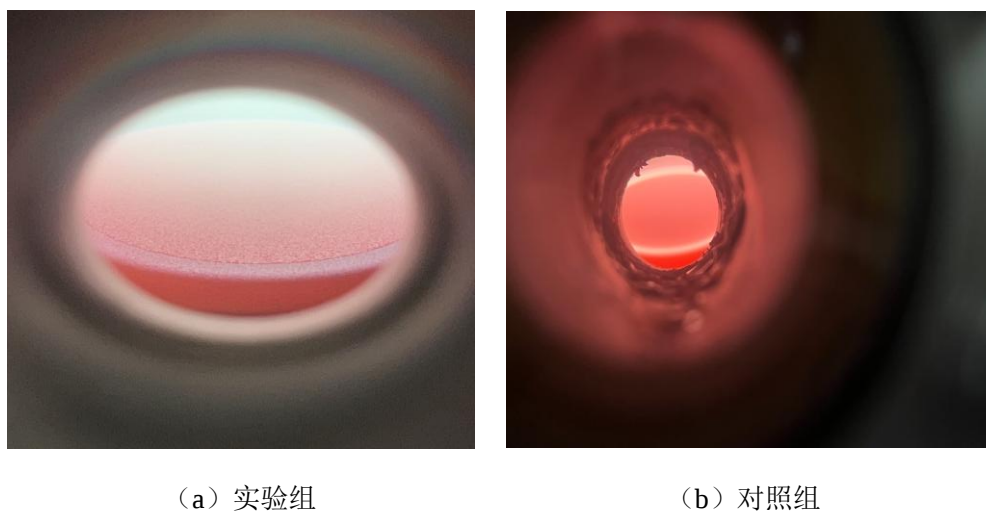
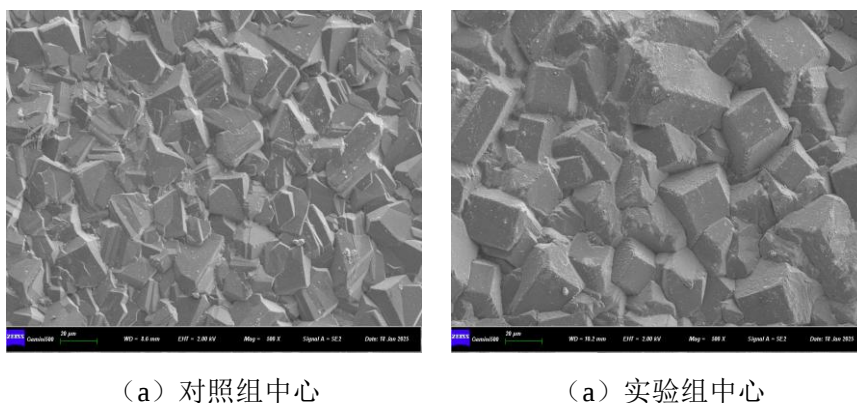
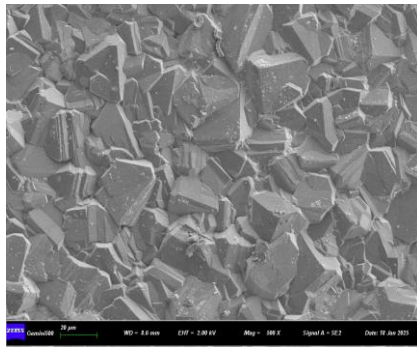


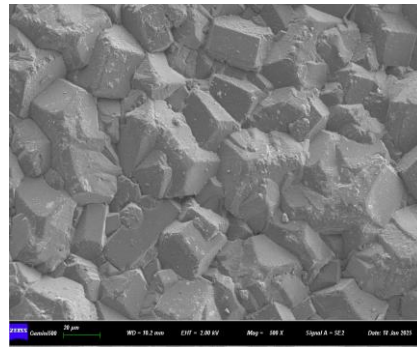
图 5-9 有无钼托生长示意图

沉积得到的对照组和实验组的金刚石表面 SEM 图像如图 5-10 所示,图中可以看出:对照组的金刚石膜晶粒尺寸差异较大,中心和边缘处的晶粒大小基本一致，小晶粒在 20 微米以下，而靠近边缘处的晶粒大小超过 20 微米，中心到边缘晶粒呈现增大趋势，整体形貌较差；实验组整体晶粒大小一致在 20 微米附近，没有过大或过小晶粒存在，整体表面均匀性较好。

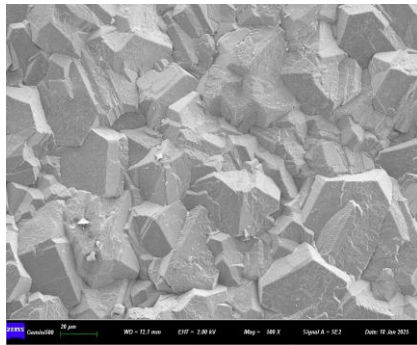




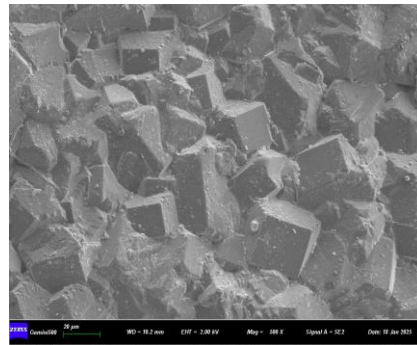
(b) 对照组 15mm



(b) 实验组 15mm



(c) 对照组边缘



(c) 实验组边缘

图 5-10 有无钼托中心到边缘 SEM 检测图



A. 无钼托工况



B. 钼托基片相对高度-1mm

图 5-11 未优化工艺下沉积金刚石实物图

在此之前我们通过不断的试错来调整工艺探索多晶金刚石薄膜的均匀性，在甲烷含量高（40/350），基片温度 1000-1100℃ 工况下沉积了多晶金刚石，其中预处理过程不变，两组实验均沉积了 200h。实验 A 是在无钼托工况下生长，实验 B 添加了钼托但基片高度略低于钼托高度，呈现下凹趋势，相对高度大概为-1mm 左右。沉积样品如图 5-11 所示，从下图可以看出在生长质量方面 A，B 两组工况下生长金刚石晶粒都偏大且

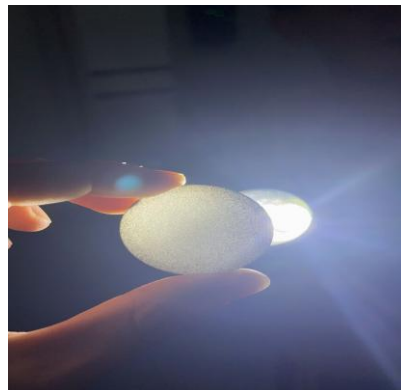
晶粒之间间隙较大,整体呈现发黑现象。这是因为温度太高导致晶粒生长较快,同时甲烷浓度太高氢气占比太少导致生长的石墨和非金刚石相无法有效刻蚀,基片表面即呈现球状石墨化。从均匀性方面来比较可以看出两组实验生长金刚石均匀性较差,边缘处也有很大区别,A组在无钼托工况下边缘生长较快,这一点也印证了边缘放电现象;B组在边缘处生长较慢,边缘比较稀疏,这是因为下凹工况下边缘放电主要集中在钼托边缘,而基片边缘处电场强度较低进而导致生长较慢。

5.3 优化工艺后多晶金刚石制备

通过在不同甲烷含量,衬底温度以及有无钼托相关表征及数据分析比较,得出这些工艺参数对沉积金刚石带来的影响,我们在甲烷含量 4%,沉积温度 $930-935^{\circ}\text{C}$,氢气流速 350sccm ,钼托和基片相对持平工况条件下使用 MPCVD 设备在 4kW 、 18kPa 工况下连续沉积 200h ,由于基片数量有限,本次实验选用的是直径 40mm 基片。图 5-12 给出了沉积样品出炉图以及实物图,从生长出炉图中可以看出,沉积薄膜整体比较致密均匀,此外样品图中也可以看出薄膜整体无裂纹,整体透光性较好。为了观察金刚石的表面形貌以及品质,图 5-13 和图 5-14 给出了样品中心到边缘处的 SEM 图和拉曼检测图,可观察到各区域表面晶粒尺寸均匀,薄膜致密性较高,平均尺寸大致为 100 微米左右。在 Raman 光谱中,仅在 1331.9cm^{-1} 处出现金刚石特征峰,未检测到石墨、非晶碳或其他杂质的明显信号。光谱中 1420cm^{-1} 处左右被称为含氮空位信号,在 1420cm^{-1} 的峰值强度较弱,说明自研的 MPCVD 设备反应腔体的真空密闭性较好,漏气率低,多晶金刚石薄膜氮含量较低。

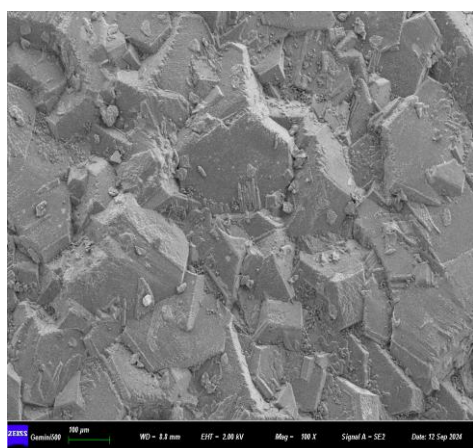


(a) 出炉图

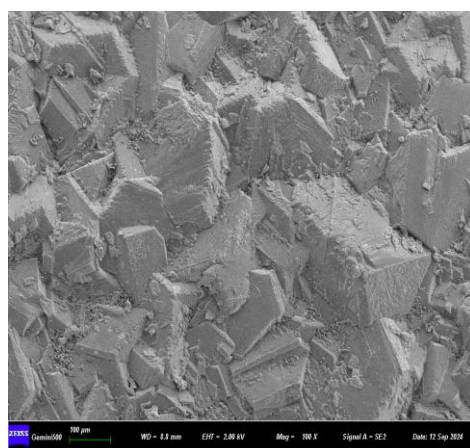


(b) 实物图

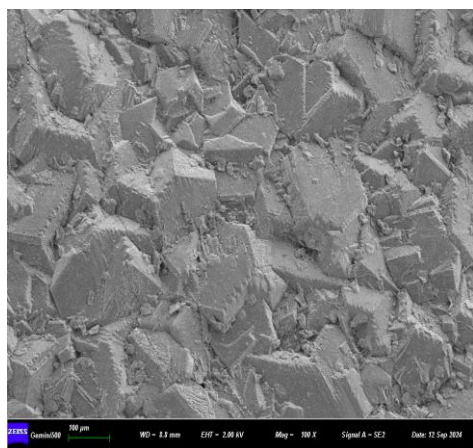
图 5-12 40mm 多晶金刚石沉积



(a) 中心



(b) 10mm 位置



(c) 边缘

图 5-13 中心至边缘 SEM 检测图

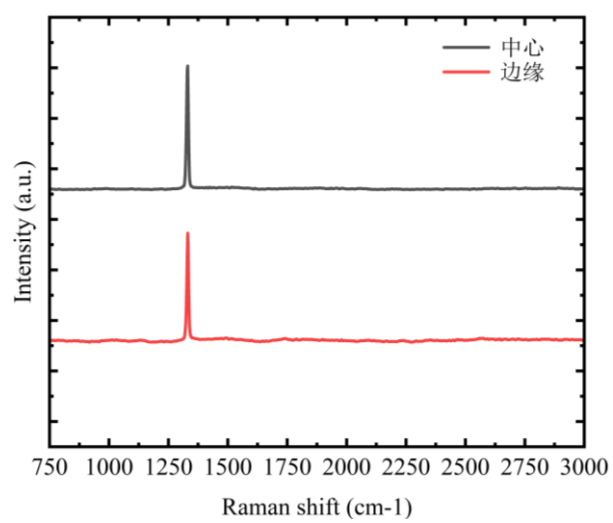


图 5-14 中心和边缘拉曼数据

在使用 Raman 光谱研究金刚石膜时，可通过测量其特征峰的半峰宽（FWHM）来评估薄膜质量。其半峰宽能够表征结晶质量，FWHM 数值越小，晶体结构越完善；反之，FWHM 增大则表明结晶质量下降。对于高质量单晶金刚石，FWHM 约为 2cm^{-1} ，而异质外延 CVD 金刚石膜的 FWHM 通常介于 $5\sim 25\text{cm}^{-1}$ 之间，其中最优值可达到 $5\sim 7\text{cm}^{-1}$ ^[89]。我们对不同甲烷浓度下的金刚石膜 Raman 光谱中的金刚石特征峰进行了 Gauss 拟合，得到了它们的半峰宽（FWHM）值。利用 Gaussian 拟合提取两条 Raman 光谱中金刚石特征峰的半峰宽值，中心与边缘半宽峰分别为 8.9cm^{-1} 、 9.4cm^{-1} ，半宽峰总体较小，表明所制备的多晶金刚石具有良好品质。

5.4 本章小结

在腔体尺寸优化基础上构建并调试了工作频率为 2.45GHz 的圆柱谐振腔设备，并利用其进行金刚石膜沉积实验。为提升薄膜质量，本章围绕碳氢比、基片温度以及钼托的影响等变量进行探讨，最终得出以下结论：

(1) 采用 MPCVD 方法合成金刚石薄膜时，碳源浓度对其表面形貌及薄膜质量具有重要影响。在其余参数不变的条件下，碳源浓度较高可提升薄膜的沉积速率，但可能会导致质量下降；而当碳源含量偏低时则会导致生长速度减缓，二次形核现象增多，降低薄膜质量。因此，需将甲烷浓度控制在适宜范围内，以确保获得高质量的金刚石膜。

(2) 基片生长温度对金刚石膜的质量和形貌具有重要影响。当温度较低时，二次形核现象明显增多，导致生长速率减缓，晶粒尺寸较小。适当升高温度能够加快沉积过程，使颗粒整体尺寸增大。然而，若温度过高，可能使金刚石相变得不稳定，从而影响膜层品质。

(3) 钼托的加入能够改善边缘放电现象，在有无钼托工况下进行了实验，无钼托工况下边缘放电会导致晶粒过大影响薄膜均匀性，添加钼托后中心到边缘晶粒大小一致薄膜整体均匀性更好。

(4) 在 4kW 、 18kPa 条件下沉积 200 小时后，所获得的金刚石膜呈现均匀的浅灰色，表面无裂纹，生长速率约 $4\mu\text{m/h}$ 。膜层中心、过渡区与边缘均由致密金刚石晶粒紧密排列，平均晶粒尺寸接近 100 微米。同时，Raman 光谱测得的两条特征峰半峰宽较小，未出现杂质信号。

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

本文以 2.45GHz Seki 公司生产的圆柱腔为基础，利用高频仿真软件 HFSS 和 COMSOL 对腔体尺寸进行优化确保其能在高功率下稳定运行，通过耦合多物理场在简化二维轴对称基础上对腔体内特征量进行系统分析。并基于优化后的结构参数制备了 MPCVD 设备，开展了工艺优化和多晶金刚石沉积实验，得出以下结论：

（1）通过对比 HFSS 的仿真结果与 COMSOL 仿真结果，验证了在 COMSOL 中进行二维轴对称模拟准确性，为后续仿真分析提供了可靠的理论依据。

（2）利用 HFSS 和 COMSOL 优化腔体电场，确定腔体的初步尺寸，并在文中引入了等离子体多物理场仿真。为解决次生等离子体问题通过降低天线长度在微波功率为 4 kW 工况下进行了等离子体模拟研究，仿真结果显示模型在该参数下运行平稳，整体表现出良好的可行性。

（3）在固定工况下，微波功率和工作气压对等离子体球大小、电子密度及温度分布具有显著影响；功率提升（600W-1600W）导致等离子体球体积和高温区域扩大，而气压升高(6-11kPa)则使其缩小；功率增加腔体内电子密度峰值呈现先增后减，而温度峰值不断增加；压强增加腔体电子密度峰值和温度峰值均不断增大，基片表面轴向温度均匀性和径向峰值受压强影响较大。

（4）在柱形腔中合理调控基片高度和采用倒角处理可显著减弱基片边缘的电场激增现象，改善表面径向均匀性。

（5）柱形腔中添加钼托（相对高度持平附近），可有效抑制边缘尖端放电现象，显著提高基片表面电场的均匀性，进而提高了多晶金刚石沉积表面的均匀性。

（6）在搭建 MPCVD 装置基础上开展了金刚石膜沉积实验。结果表明，甲烷浓度对金刚石膜生长速率和质量具有显著影响，浓度过高虽加快生长但会降低膜质量，浓度过低则易引起二次形核，只有适宜浓度才能制备高品质金刚石膜。

（7）基片表面温度对膜晶粒尺寸和结晶度至关重要，适中温度有利于提高沉积速率和膜层致密性，而温度过高会导致晶粒过大或不完整。钼托的加入有效抑制了边缘放电现象，改善了基片表面电场均匀性，从而制备出了晶粒大小整体均匀的金

(8) 在 4kW、18kPa 条件下沉积 200 小时制备的金刚石膜，展现出均匀一致的外观，无明显裂纹，沉积速率约 $4\mu\text{m/h}$ ，平均晶粒尺寸约 $100\mu\text{m}$ ，Raman 光谱分析验证了薄膜中仅存在理想的金刚石特征峰。

综上所述，本研究通过理论仿真与实验相结合，系统优化了 MPCVD 装置的腔体设计及工艺参数，为高质量多晶金刚石膜的制备提供了重要的理论指导和实践依据。

6.2 展望

本研究经过前期探索取得了一定的研究成果，但以下几点方面的问题仍需进一步探究：

(1) 尽管已经成功制备了多晶金刚石膜，但对金刚石膜尺寸和光学性能的提升，还有待进一步研究。

(2) 在优化腔体时，本文仅从理论出发分析了装置的可行性，但是实际制造时，还需要考虑诸多工程问题，例如，装置水冷散热设计、微波电源设计及气路设计等。未来需要在这些方面优化设计，并通过实验验证其有效性。

(3) 本模型运行在 2.45 GHz 微波频率下，受到波长所带来的尺寸约束，使得谐振腔难以继续扩大，为满足更大尺寸晶体的沉积需求，未来可尝试采用频率为 915 MHz 的微波源进一步研究。

参考文献

- [1] Sedov V S, Kuznetsov S, Martyanov A K, et al. Luminescent diamond composites [J]. Functional Diamond, 2022, 2: 53 - 63.
- [2] Talamonti C, Kanxheri K, Pallotta S, et al. Diamond Detectors for Radiotherapy X-Ray Small Beam Dosimetry [J]. Frontiers in Physics, 2021, 9: 632299.
- [3] Shimaoka T, Koizumi S, H. J, et al. Recent progress in diamond radiation detectors [J]. Functional Diamond, 2021, 1: 205 - 220.
- [4] Yang Q, Zhao J, Huang Y, et al. A diamond made microchannel heat sink for high-density heat flux dissipation [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 158: 113804.
- [5] Pompili F, Esposito B, Marocco D, et al. Radiation and thermal stress test on diamond detectors for the Radial Neutron Camera of ITER [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2019, 936: 62-64.
- [6] Clark C D, Mitchell E W J. RADIATION-INDUCED DEFECTS IN DIAMOND [J]. Radiat Eff 9: No 3-4, 219-34(Jun 1971), 1971, (CONF-700824-45): Medium: X.
- [7] Bundy F P, Hall H, Strong H M, et al. Man-Made Diamonds [J]. Nature, 1955, 176: 51-55.
- [8] Wang X, Song X, Qiao Y, et al. Effects of urea versus N₂ addition on growth and mechanical properties of HFCVD diamond films on WC-Co substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2022.
- [9] Hirose Y, Terasawa Y. Synthesis of Diamond Thin Films by Thermal CVD Using Organic Compounds [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1986, 25: L519.

- [10] Song X, Wang H, Wang X, et al. Coupling effects of methane concentration and nitrogen addition level on morphologies and properties of MPCVD diamond films on WC-Co substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 117: 108487.
- [11] Linnik S, Gaydaychuk A. New set up for diamond coatings deposition in AC glow discharge plasma on WC-Co milling cutters of complex shape [J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 94: 166-171.
- [12] Raghuveer M S, Yoganand S N, Jagannadham K, et al. Improved CVD diamond coatings on WC-Co tool substrates [J]. *Wear*, 2002, 253: 1194-1206.
- [13] 吕反修. 大面积光学级金刚石自支撑膜制备、性能及其在高技术领域应用前景 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(03): 1-9+13.
- [14] 吕反修, 唐伟忠, 李成明, 等. 大面积光学级金刚石自支撑膜研究进展[J]. *红外技术*, 2003, (04): 1-7.
- [15] Messier R, Badzian A R, Badzian T, et al. From diamond-like carbon to diamond coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1987, 153(1): 1-9.
- [16] Taj-eldin M, Prakash P. Microwave ablation at 915 MHz vs. 2.45 GHz: Single and multiple-antenna considerations [J]. 2014 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (APSURSI), 2014: 1139-1140.
- [17] Wu S, Guo K, Bai J, et al. Study on the Simulation and Experimental Impact of Substrate Holder Design on 3-Inch High-Quality Polycrystalline Diamond Thin Film Growth in a 2.45 GHz Resonant Cavity MPCVD [J]. *Crystals*, 2024, 14(9): 821.
- [18] Yamada H. Numerical Simulations to Study Growth of Single-Crystal Diamond by Using Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition with Reactive (H, C, N) Species [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(9R): 090105.

- [19] Gu Y, Lu J, Grotjohn T, et al. Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 210-214.
- [20] Fünér M, Wild C, Koidl P. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(10): 1149-1151.
- [21] 刘繁, 翁俊, 汪建华, 等. 圆柱形单模MPCVD装置的数值模拟与实验研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2017, 37(02): 50-54.
- [22] 张一卓. 新型 MPCVD 金刚石膜沉积装置模拟及实验研究[D]. 太原理工大学, 2022.
- [23] 王皓. MPCVD腔体的设计与单晶金刚石生长的研究[D]. 郑州航空工业管理学院, 2024.
- [24] Yu L, Zhang Y Q, Jin X R, et al. Dual-band unidirectional reflectionless phenomenon based on high-order plasmon resonators in plasmonic waveguide system [J]. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 2022, 31(04): 2350002.
- [25] Hong S P, Lee K-I, You H J, et al. Scanning Deposition Method for Large-Area Diamond Film Synthesis Using Multiple Microwave Plasma Sources [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(12): 1959.
- [26] Zhang Y, Zhang D, Zhang L, et al. The effect of surface roughness of seed on the high-rate homoepitaxial growth of CVD single-crystal diamonds [J]. *Applied Physics A*, 2023, 129(6): 415.
- [27] 董浩永, 任瑛, 张贵锋. MPCVD同质外延单晶金刚石研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 56-63.
- [28] Yang Z, Liu Y, Guo Z, et al. Deposition of uniform diamond films on three dimensional Si spheres by using faraday cage in MPCVD reactor [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 142: 110767.

- [29] Yang Z, An K J, Liu Y, et al. Edge effect during microwave plasma chemical vapor deposition diamond-film: Multiphysics simulation and experimental verification [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024.
- [30] Wang H, Wang C, Wang X, et al. Effects of carbon concentration and gas pressure with hydrogen-rich gas chemistry on synthesis and characterizations of HFCVD diamond films on WC-Co substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 409: 126839.
- [31] Wang H, Shen X, Wang X, et al. Simulation and experimental researches on the substrate temperature distribution of the large-capacity HFCVD setup for mass-production of diamond coated milling tools [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 101: 107610.
- [32] Mukherjee D, Oliveira F, Trippe S C, et al. Deposition of diamond films on single crystalline silicon carbide substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 101: 107625.
- [33] Bolshakov A P, Ralchenko V G, Yurov V Y, et al. Enhanced deposition rate of polycrystalline CVD diamond at high microwave power densities [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 97: 107466.
- [34] 杨迪. 偏压增强微波等离子体化学气相沉积过程数值模拟[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.
- [35] Nad S, Gu Y, Asmussen J. Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2015, 60: 26-34.
- [36] Li L, Zhao C, Zhang S, et al. Simulation of diamond synthesis by microwave plasma chemical vapor deposition with multiple substrates in a substrate holder [J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 579: 126457.

- [37] Wang B, Weng J, Wang Z T, et al. Investigation on the influence of the gas flow mode around substrate on the deposition of diamond films in an overmoded MPCVD reactor chamber [J]. Vacuum, 2020, 182: 109659.
- [38] Spitsyn B V, Bouilov L L, Derjaguin B V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces [J]. Journal of Crystal Growth, 1981, 52: 219-226.
- [39] Derjaguin B V, Fedoseev D. The Synthesis of Diamond at Low Pressure [J]. Scientific American, 1975, 233: 102-109.
- [40] 毛梦媛, 杨志军. 高温高压合成金刚石的机理、工艺及特征研究[J]. 超硬材料工程, 2021, 33(05): 15-24.
- [41] Matsumoto S, Sato Y, Tsutsumi M, et al. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas [J]. Journal of Materials Science, 1982, 17(11): 3106-3112.
- [42] Lu G, Gray K J, Borchelt E F, et al. Free-standing white diamond for thermal and optical applications [J]. Diamond and Related Materials, 1993, 2(5): 1064-1068.
- [43] Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, et al. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma [J]. Journal of Crystal Growth, 1983, 62(3): 642-644.
- [44] 李义锋, 姜龙, 安晓明, 等. 化学气相沉积大尺寸多晶金刚石膜及其应用研究进展 [J]. 真空电子技术, 2022, (05): 1-12+9.
- [45] Huh J-M, Yoon D Y. Enhanced nucleation of diamond on polycrystalline Ni by d.c. glow discharge in hot filament CVD [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 1475-1479.
- [46] Herlinger J. sp³'s experience using hot filament CVD reactors to grow diamond for an expanding set of applications [J]. Thin Solid Films, 2006, 501(1): 65-69.
- [47] Matsumoto S. Development of diamond synthesis techniques at low pressures [J]. Thin Solid Films, 2000, 368(2): 231-236.

- [48] Bachmann P K, Leers D, Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1991, 1(1): 1-12.
- [49] Lu F X, Tang W, Huang T B, et al. Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 1551-1558.
- [50] 吕反修. 我国直流电弧等离子体喷射金刚石膜制备技术历史、现状与趋势[J]. *超硬材料工程*, 2014, 26(02): 18-25.
- [51] Zuo S S, Yaran M K, Grotjohn T A, et al. Investigation of diamond deposition uniformity and quality for freestanding film and substrate applications [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(3): 300-305.
- [52] Silva F, Hassouni K, Bonnin X, et al. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364202.
- [53] Tu J, Liu J, Yao L, et al. Small-angle X-ray scattering performances of single crystal and polycrystalline diamond windows in a heated environment [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 1-12.
- [54] Ding M Q, Li L, Feng J. A study of high-quality freestanding diamond films grown by MPCVD [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16): 5987-5991.
- [55] 齐海东. 直流热阴极 PCVD 方法制备金刚石膜及其微结构研究[D]. 吉林大学, 2007.
- [56] Suzuki K, Sawabe A, Yasuda H, et al. Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 50(12): 728-729.
- [57] Li G, Rahim M Z, Pan W, et al. The manufacturing and the application of polycrystalline diamond tools – A comprehensive review [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 56: 400-416.

- [58] Gicquel A, Hassouni K, Silva F, et al. CVD diamond films: from growth to applications [J]. *Current Applied Physics*, 2001, 1: 479-496.
- [59] Zhang C, Vispute R D, Fu K, et al. A review of thermal properties of CVD diamond films [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(8): 3485-3507.
- [60] 李义锋, 姜龙, 安晓明, 等. 用于兆瓦级回旋管的金刚石窗片的研制[J]. *核聚变与等离子体物理*: 1-8.
- [61] Fünér M, Wild C, Koidl P. Numerical simulations of microwave plasma reactors for diamond CVD [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 74-75: 221-226.
- [62] Fünér M, Wild C, Koidl P. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 116-119: 853-862.
- [63] Pleuler E, Wild C, Fünér M, et al. The CAP-reactor, a novel microwave CVD system for diamond deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3): 467-471.
- [64] Simon A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases [J]. *Nuclear Science and Engineering*, 1975, 57(2): 175-175.
- [65] Wang Q, Wu G, Liu S, et al. Simulation-Based Development of a New Cylindrical-Cavity Microwave-Plasma Reactor for Diamond-Film Synthesis [J]. *Crystals*, 2019, 9(6): 320.
- [66] Li Y F, An X M, Liu X C, et al. A 915MHz/75kW cylindrical cavity type microwave plasma chemical vapor deposition reactor with a ladder-shaped circumferential antenna developed for growing large area diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 78: 67-72.
- [67] Su J J, Li Y F, Ding M H, et al. A dome-shaped cavity type microwave plasma chemical vapor deposition reactor for diamond films deposition [J]. *Vacuum*, 2014, 107: 51-55.

- [68] Hagelaar G J M, Hassouni K, Gicquel A. Interaction between the electromagnetic fields and the plasma in a microwave plasma reactor [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(4): 1819-1828.
- [69] Geoffroy O, Rouch H, Vercors T. 3D modeling of microwave plasma using Funer model, F, 2009 [C].
- [70] Yamada H, Chayahara A, MOKUNO Y, et al. Modeling and numerical analyses of microwave plasmas for optimizations of a reactor design and its operating conditions [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(11): 1776-1779.
- [71] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Simulation of temperature and gas flow distributions in region close to a diamond substrate with finite thickness [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(10): 1738-1742.
- [72] Shivkumar G, Tholeti S S, Alrefae M A, et al. Analysis of hydrogen plasma in a microwave plasma chemical vapor deposition reactor [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119: 113301.
- [73] Gicquel A, Hassouni K, Farhat S, et al. Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor [J]. *Diamond and Related Materials*, 1994, 3(4): 581-586.
- [74] Hassouni K, Grotjohn T A, Gicquel A. Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(1): 134-151.
- [75] Hassouni K, Silva F, Gicquel A. Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(15): 153001.
- [76] 张帅, 安康, 邵思武, 等. MPCVD金刚石薄膜微波功率和沉积压力匹配性研究[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(05): 910-919.

- [77] 谷昊周. 微波等离子体化学气相沉积谐振腔的数值仿真与研究[D]. 杭州电子科技大学, 2022.
- [78] 金帅. 微波化学气相沉积腔内等离子体特性及反应过程数值模拟[D]. 哈尔滨工业大学, 2020.
- [79] 杨志亮, 杨鑫, 刘鹏, 等. 热管理用3英寸硅衬底金刚石薄膜的制备[J]. 无机材料学报, 2024, 39(03): 283-90.
- [80] 汪启军. 基于数值模拟MPCVD谐振腔开发与单晶金刚石生长方法研究[D]. 武汉大学, 2021.
- [81] 张琳, 曹晓云. 拉曼光谱技术及其在药物分析中的应用[J]. 天津药学, 2014, 26(04): 46-49.
- [82] Prasanna S, Michau A, Rond C, et al. Self-consistent simulation studies on effect of methane concentration on microwave assisted H₂-CH₄ plasma at low pressure [J]. Plasma Sources Science and Technology, 2017, 26(9): 097001.
- [83] 闫新胜, 赵连敏, 刘甫坤, 等. 矩形波导转微波谐振腔同轴天线的仿真设计[J]. 真空电子技术, 2019, (03): 55-58.
- [84] 彭勃. 新型弧面调节大功率 MPCVD 装置的优化与设计[D]. 山东理工大学, 2020.
- [85] 苏帆. CVD金刚石膜可控性生长的研究[D]. 武汉工程大学, 2014.
- [86] 张斌华, 简小刚. MPCVD金刚石涂层均匀性生长的数值模拟与实验[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2024, 44(02): 161-8.
- [87] 张朝琦. 新型 MPCVD 装置仿真设计与金刚石生长研究[D]. 武汉轻工大学, 2024.
- [88] 黄平. MPCVD法制备光学级金刚石的研究[D]. 武汉工程大学, 2017.
- [89] 李博. MPCVD 法制备光学级多晶金刚石膜及同质外延金刚石单晶[D]. 吉林大学, 2008.

攻读学位期间发表的学术论文

论文发表情况：

[1]祝铭辉,陈玉,徐曼曼,等.MPCVD 柱形腔中电子密度分布特性数值模拟分析[J].真空科学与技术学报,2025,45(03):248-256.

致谢

转眼间三年研究生生活落下帷幕，回首这段岁月，从芜湖北京中路到 311 路科学岛，经历了课题更换、仿真与实验的多次挫折与失败，但幸运的是，在每当遇到困难与疑惑时，总能遇到良师益友的耐心指引和热情帮助。特别感谢我母校导师陈玉老师和徐曼曼老师，两位老师博学多才，平易近人，爱岗敬业，尤其对学生十分关心负责，还记得研一时过得浑浑噩噩，两位老师总在我课题迷茫时为我指点迷津。感谢科学岛 11 室课题组陈根老师，沈洁老师，段文学和方世东老师，初来等离子体所这个新环境，老师不仅为我提供实验场地和工位，还安排我们外出学习参加学术会议。感谢我的女朋友杨菁菁三年如一日的陪伴，谢谢你一直以来的陪伴与付出。感谢同门李翔陪我熬夜做实验，开朗的性格总是能带动身边所有人。感谢彭标师兄，初学仿真时一直耐心为我指点迷津，毕业后还帮我修改文章指导我找工作，解决了我生活和学习上很多困惑，希望彭标师兄工作顺利，前程似锦。感谢 8-4 二零五办公室所有的同门及师弟，感谢母校 612 寝室室友。

感谢我的家人在我读研期间对我的激励和帮助，感谢你们一直以来的支持和理解！

尚德敏学 唯实惟新

