

铱衬底上金刚石外延形核与生长：第一性原理计算

王伟华¹, 张磊宁², 丁峰³, 代兵⁴, 韩杰才⁴, 朱嘉琦⁴, 贾怡¹, 杨宇⁵

(1. 中国航天科技创新研究院, 北京 100176; 2. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488; 3. 中国科学院 深圳先进技术研究院, 碳中和所/材料所, 深圳 518055; 4. 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; 5. 北京控制工程研究所, 北京 100190)

摘要: 异质外延为金刚石晶圆合成提供了一个有效的实现路径, 而 Ir 衬底上金刚石形核生长技术经过 20 多年的发展已经有能力制备最大直径为 3.5 英寸的晶体, 开启了金刚石作为终极半导体在电子信息产业应用的大门。然而, 表面形核、偏压技术窗口、金刚石外延生长等一系列发生在异质衬底上的问题都需要从生长热力学角度给予解释。本研究针对化学气相沉积气氛中金刚石如何实现外延形核与生长这一关键问题, 利用第一性原理计算从原子尺度对金刚石形核生长过程展开了系列探究。研究结果如下: C 原子在 Ir 衬底表面位点吸附比在体相位点吸附更稳定, 表明无偏压条件下金刚石形核只能在衬底表面发生; 离子轰击作用下非晶氢化碳层中 sp^3 杂化 C 原子个数随着离子动能的增加呈现先增大后减小的变化规律, 证实了金刚石高密度形核存在一定的离子动能与偏压大小窗口; 金刚石沿着 Ir 衬底外延生长时界面结合能最低(约为 -0.58 eV/C), 意味着界面结合能是决定外延形核生长的主要热力学因素。本研究阐明了偏压辅助离子轰击促进金刚石单晶外延生长的热力学机制, 对于指导金刚石及其他碳基半导体生长具有重要意义。

关键词: 金刚石; 异质外延; 形核生长; 第一性原理; 结合能

中图分类号: V19 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0416-07

Heteroepitaxial Diamond Nucleation and Growth on Iridium: First-principle Calculation

WANG Weihua¹, ZHANG Leining², DING Feng³, DAI Bing⁴,
HAN Jiecai⁴, ZHU Jiaqi⁴, JIA Yi¹, Yang Yu⁵

(1. China Aerospace Science and Technology Innovation Research Institute, China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100176, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China; 3. Faculty of Materials Science and Engineering/Institute of Technology for Carbon Neutrality, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China; 4. National Key Laboratory of Special Environment of Composite Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 5. Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100190, China)

Abstract: Heteroepitaxy provides an effective path for the synthesis of diamond wafers. After more than 20 years

收稿日期: 2023-08-30; 收到修改稿日期: 2023-11-06; 网络出版日期: 2023-11-28

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0709700, 2016YFE0201600); 国家自然科学基金(52072087); 广东省重点研发计划(2020B010169002); 黑龙江省自然科学基金(YQ2020E008); 中央高校基本科研业务费专项资金(HIT.OCEF.2022048)

National Key R&D Program of China (2020YFA0709700, 2016YFE0201600); National Natural Science Foundation of China (52072087); Guangdong Key Research and Development Program (2020B010169002); Heilongjiang Natural Science Foundation (YQ2020E008); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (HIT.OCEF.2022048)

作者简介: 王伟华(1992-), 男, 博士. E-mail: weihuawang2011@163.com

WANG Weihua (1992-), male, PhD. E-mail: weihuawang2011@163.com

通信作者: 丁峰, 教授. E-mail: f.ding@siat.ac.cn; 代兵, 教授. E-mail: daib@hit.edu.cn

DING Feng, professor. E-mail: f.ding@siat.ac.cn; DAI Bing, professor. E-mail: daib@hit.edu.cn

of development, the diamond nucleation and growth technology on iridium substrates has enabled to prepare crystals with a maximum diameter of 3.5 inches, which opens a door to application diamond as ultimate semiconductor in the future chip industry. However, a series of problems that occur on heterogeneous substrates, such as surface nucleation, bias process window, and diamond epitaxial growth, need to overcome from the perspective of growth thermodynamics. In this study, aiming at the key issue how diamond can achieve epitaxial nucleation and growth in chemical vapor deposition atmosphere, a simulation study was carried out on the nucleation and growth process of diamond at the atomic scale based on the first-principle calculation. The results show that the adsorption of C atoms on the surface of the Ir substrate is more stable than that on the bulk phase, which indicates that diamond nucleation can only occur on the substrate surface. The number of C atoms of sp^3 hybridization in the amorphous hydrogenated carbon layer increases firstly and then decreases with the increase of ion kinetic energy under ion bombardment, confirming the existence of the ion kinetic energy or bias voltage window in the high-density nucleation of diamond. The interfacial binding energy is the lowest (about -0.58 eV/C) when diamond is epitaxially grown along the Ir substrate, meaning that the interface binding energy is the decisive thermodynamic factor for the epitaxial growth. In conclusion, this study clarifies the thermodynamic mechanism of single crystal diamond epitaxial growth under the bias-assisted ion bombardment, and points out a great significant guidance for the growth of diamond and other carbon based semiconductors.

Key words: diamond; heteroepitaxy; nucleation and growth; first-principle; binding energy

得益于独特的晶体结构和优异的物理性质, 金刚石被称作“终极半导体”^[1]和电子材料的“珠穆朗玛峰”^[2], 在功率器件^[3-4]、探测器^[5-7]、二极管^[8]、量子传感^[9-10]、热管理^[11-13]等电子信息产业领域具有巨大的应用潜力。大尺寸、高品质晶圆制备是金刚石广泛应用的前提。与同质外延技术^[14-15]或高温高压法^[16-18]相比, 异质外延技术不受金刚石籽晶尺寸品质或高温高压极端环境影响, 在异质衬底上经过外延形核-生长阶段后直接获得单晶金刚石^[19-21], 为金刚石晶圆合成提供了一个有效的实现路径。

异质外延技术^[19-21]涉及异质衬底选择、外延形核和织构生长等多个方面。经过一系列研究^[22-32], Ir 衬底^[27-28]和偏压增强形核技术^[29-31]被证明是目前最优的异质衬底和外延形核增强手段。2017 年至今, 通过异质外延技术已陆续成功制备 1~3.5 英寸 (2.54~8.89 cm) 的金刚石晶圆^[21,33-36], 这表明经过 20 多年的发展, 异质外延技术在制备大尺寸金刚石晶体方面已经取得了比较显著的进展与突破。高质量异质衬底制备^[37-39]、偏压技术窗口确定^[40-41]、织构生长技术^[19,42-43]、位错与应力控制技术^[44-47], 甚至于电子器件性能验证^[5,8,33,45]都得到了比较充分的研究。

然而, 技术的巨大发展却掩饰机理认识上的滞后。从金刚石生长理论的角度看, 除了一些关于衬底优异性的新认识^[48-50]外, 金刚石异质外延形核与生长机理近年来并未取得显著的进步。表面形核、偏压技术窗口、金刚石外延生长等一系列发生在异

质衬底上的现象都需要从生长热力学角度给予解释。具体至少包括以下三个方面的问题: (1) 无偏压条件下, 碳原子吸附在衬底表面进行形核是否有利? (2) 有偏压条件下, 金刚石形核与偏压大小的关系如何? (3) 金刚石外延生长的热力学驱动力如何? 受第一性原理成功解释二维材料生长的启发^[51-54], 化学气相沉积气氛中金刚石如何实现外延形核与生长这一关键问题似乎找到了一个新的解释路径。

本研究以 Ir 衬底上金刚石异质外延技术为研究对象, 基于第一性原理和形核生长原子尺度过程, 通过实验与计算相结合的手段, 确定了 C 原子在 Ir(001) 表面的吸附行为, 模拟了离子轰击作用下的体相形核过程, 最后揭示了决定金刚石外延形核生长的主要因素。

1 实验与计算方法

Ir 衬底上金刚石外延形核与生长实验已在前期研究工作^[41,43,55-56]中详细报道, 其中 Ir 复合衬底的制备利用电子束蒸镀设备, 金刚石形核与生长实验通过集成有直流偏压电源的微波等离子体化学气相沉积设备来完成。

本研究中计算过程是基于第一性原理——密度泛函理论, 采用 VASP 软件包 (Vienna *Ab-initio* Simulation Package, VASP) 来完成的^[57-58]。交换相关函数采用广义梯度近似 (Generalized Gradient

Approximation, GGA)处理^[59], 价电子与原子核之间的相互作用采用广义波函数(PAW)方法计算^[60]。下文 2.1 和 2.3 节中截断能设置为 400 eV, 2.2 节中截断能设置为 250 eV。k 点网格采用 Gamma 方法, 2.1 和 2.2 节计算中设置为 $3 \times 3 \times 1$, 2.3 节计算中设置为 $2 \times 2 \times 1$ 。真空层厚度设置为 2 nm, 结构优化的收敛标准是原子间力小于 0.1 eV/nm, 能量收敛为 10^{-4} eV。

为了比较 C 原子吸附在 Ir 衬底不同位置的稳定性, 需要计算 C 原子吸附在 Ir 衬底不同位置时的吸附能(Adsorption energy, E_a)^[61], 其表达式如式(1):

$$E_a = E_{\text{Ir}} + E_{\text{C}} - E_{\text{total}} \quad (1)$$

式中, E_{total} ——整个吸附体系的能量; E_{C} ——C 原子在真空中的能量; E_{Ir} ——Ir (001) 衬底体系的能量。

为了模拟微波等离子体 CVD 中偏压增强形核过程, 本研究做出以下假设: (1)假设 CH_3 是等离子体中的主要反应粒子, 在电场作用下轰击衬底表面的带正电离子是 CH_3^+ 离子; (2)对等离子体施加直流偏压可以认为 CH_3^+ 离子在直流外加电场下加速获得初始动能, 故本研究设置离子速率分别为 0.005、0.011、0.019、0.025、0.030 和 0.035 nm/fs, 离子动能 $E_k = \frac{1}{2} m_{\text{CH}_3} v^2$ 经过计算分别为 2、10、30、50、70 和 100 eV; (3)Ir 衬底表面积为 $1.09 \text{ nm} \times 1.09 \text{ nm}$, 且每隔 2 ps 施加 6 个 CH_3^+ 离子, 直到 Ir 衬底表面吸附的 C 原子数量不再增加或者开始形成 C 链结构为止; (4)每隔 2 ps 过程中产生的 H_2 、 CH_4 和其他脱离表面的粒子都直接予以除去; (5) CH_3^+ 离子距离 Ir(001) 衬底表面 0.5 nm, 每步步长为 0.00125~0.00165 nm。

生长过程中, 为了比较金刚石团簇沿着 Ir(001) 衬底表面不同取向排布时的稳定性, 需要计算金刚石团簇与 Ir(001) 衬底之间的相互作用力——二者之间的结合能大小(Binding energy, E_b)。金刚石团簇在 Ir(001) 衬底上的结合能 E_b 的表达式如式(2)^[51]:

$$E_b = (E_{\text{total}} - E_{\text{Ir}} - E_{\text{dia}}) / N_{\text{C}} \quad (2)$$

式中, E_{dia} ——金刚石团簇的能量; N_{C} ——金刚石团簇所含的 C 原子数目。

2 结果与讨论

2.1 C 原子在 Ir 衬底上的吸附行为

本研究首先计算了单个 C 原子吸附在 Ir 体相结构不同位点时的吸附能, 其中 Ir 衬底为 $3 \times 3 \times 3$ 晶胞结构, C 原子分别吸附在八面体间隙位(O)、四面体间隙位(T)及 Ir 原子取代位(S), 如图 1(a)所示。不同吸附位点的吸附能如图 1(b)所示: (1)当吸附在八面体间隙位时, 吸附能为 -5.18 eV; (2)当吸附在四面体间隙位时, 吸附能为 -4.33 eV; (3)当取代了 1 个 Ir 原子时, 吸附能为 -2.04 eV。结果表明: 当 C 原子吸附在八面体间隙时吸附能最低, 因此八面体间隙位属于最稳定的吸附位点。

控制吸附位点为八面体间隙位, 逐渐改变 C 原子吸附位置从 Ir(001) 表面到体相内不同位置, 研究计算了不同位置的 C 原子吸附能, 结果如图 1(c)所示。在该模型中, 真空层厚度为 2 nm, Ir(001) 结构为 $6 \times 6 \times 10$ 超胞。由图可知: (1)当 C 原子吸附在 Ir(001) 表面时, E_a 为 -8.26 eV; (2)随着吸附深度的增加, C 原子吸附位置逐渐从表面变化到体相内, 吸附能骤然升高到 -5.60 eV, 随后逐渐稳定在 -5.50 eV 附近。该结果清晰地表明, 当 C 原子吸附在 Ir(001) 结构表面时, 表面吸附的吸附能最低, 意味着表面吸附比体相吸附更稳定。同时, 该结果还表明在吸附原子无初始动能的前提下, 吸附原子进入体相内不是自发的过程, 体相吸附其实是极不稳定的状态。

2.2 直流电场作用下 CH_3^+ 离子轰击 Ir 衬底过程

金刚石偏压技术窗口在 Si 衬底^[25]、3C-SiC 衬底^[62]和 Ir 衬底^[40-41]上都存在, 既有时间窗口, 也有

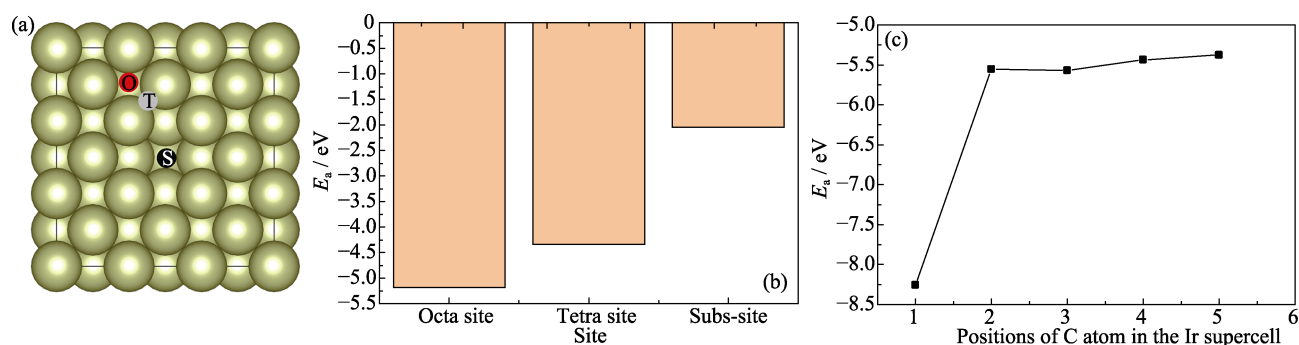


图 1 C 原子在 Ir 衬底上的吸附模型及行为

Fig. 1 Adsorption modes and behaviors of C atom on Ir substrate

(a) Adsorption modes of C atom in octa-site (O), tetra-site (T) and subs-site (S) of the surface; (b) Adsorption energy when one C atom is adsorbed on different sites of Ir substrate; (c) Adsorption energy variation of C atoms adsorbed on different depths from Ir (001) surface

偏压大小窗口。虽然窗口区间不尽相同,但也表明偏压形核窗口是金刚石形核技术中一个较为普遍的现象。

a-C:H 层中自发形成大量 sp^3 杂化的 C 原子(sp^3 -C 原子)是金刚石形核的前提。Lifshitz 等^[63]认为 sp^3 -C 原子团簇中大概只有万分之一到百万分之一的 C 原子能形成金刚石晶核,因此估算 a-C:H 层中形成的 sp^3 -C 原子个数是必要的。表 1 所示为不同速率离子轰击表面后形成 a-C:H 层中 C 原子个数及 sp^3 -C 原子个数。结果如下: (1)当离子速率为 0.005 nm/fs 时,经过 7500 步 MD(Molecular Dynamics, MD)后,表面的 C 原子个数为 6,相比 5000 步 MD 时开始减少,计算此时的 sp^3 -C 原子个数为 0(比例为 0); (2)当离子速率为 0.011 nm/fs 时,经过 15000 步 MD 后,表面的 C 原子个数为 17,比运行 12500 步 MD 后表面 C 原子个数有所减少,计算此时 sp^3 -C 原子个数为 5(比例为 29.4%); (3)当离子速率为 0.019 nm/fs 时,经过 12500 步 MD 后,加入的 C 原子开始成为碳链,计算此时表面的 C 原子个数为 22,但 sp^3 -C 原子个数为 1(比例为 4.5%); (4)当离子速率为 0.025, 0.030 和 0.035 nm/fs 时,经

过 12500 步 MD 后,表面的 C 原子个数分别为 18, 23 和 26, 但 sp^3 -C 原子个数分别为 2, 0 和 1(比例依次为 11.1%, 0%和 3.8%)。图 2 所示为不同速率 CH_3^+ 离子轰击表面后所有 C 原子(包括 a-C:H 层和其他脱离表面的含 C 粒子)的成键类型。其中最大尺寸原子代表 Ir, 中等尺寸原子为 C, 最小尺寸原子为 H; 从蓝色到红色依次代表 C 原子成键的个数从 0 到 4。通过排除生成的 CH_4 分子和脱离表面的含 C 粒子外,可以清晰地计算出形成的 sp^3 -C 原子依次为 0, 5, 1, 2, 0 和 1。结果表明: (1)当离子速率很低时,几乎无法有效沉积 a-C:H 层和形成足够的 sp^3 -C 原子,即金刚石形核难以发生; (2)当离子速率增大时,a-C:H 层中 C 原子个数及 sp^3 -C 原子个数均有所增加; 离子速率进一步增大时,沉淀平衡时 a-C:H 层中 sp^3 -C 原子个数以及比例整体呈现减少的趋势; (3)随着离子轰击时间的延长,a-C:H 层中 C 原子个数及 sp^3 -C 原子个数逐渐增加。这表明轰击时间存在一个最低阈值,离子速率存在一个最优区间,与所认知的形核存在诱导期及偏压大小窗口所一致。

2.3 金刚石外延生长的能量分析

建立了 $8\times8\times3$ 的 Ir(001)超晶格结构,该结构有

表 1 不同速率 CH_3^+ 离子轰击表面后形成 a-C:H 层中 C 原子个数及 sp^3 -C 原子个数.

Table 1 Carbon atom number and sp^3 -bonded carbon number in the a-C:H layer after the CH_3^+ ion bombardment with different rates

Ion rate Step	0.005 nm/fs		0.011 nm/fs		0.019 nm/fs		0.025 nm/fs		0.030 nm/fs		0.035 nm/fs	
	C atom	sp^3 -C atom	C atom	sp^3 -C atom	C atom	sp^3 -C atom	C atom	sp^3 -C atom	C atom	sp^3 -C atom	C atom	sp^3 -C atom
2500	4	0	4	0	6	0	6	0	6	0	6	0
5000	9	0	7	1	9	0	11	0	11	0	11	0
7500	6	0	13	1	15	0	15	0	17	0	17	1
10000			16	3	21	1	17	2	20	2	23	1
12500	—		21	4	22	1	18	2	23	0	26	1
15000			17	5	—	—	—	—	—	—	—	—

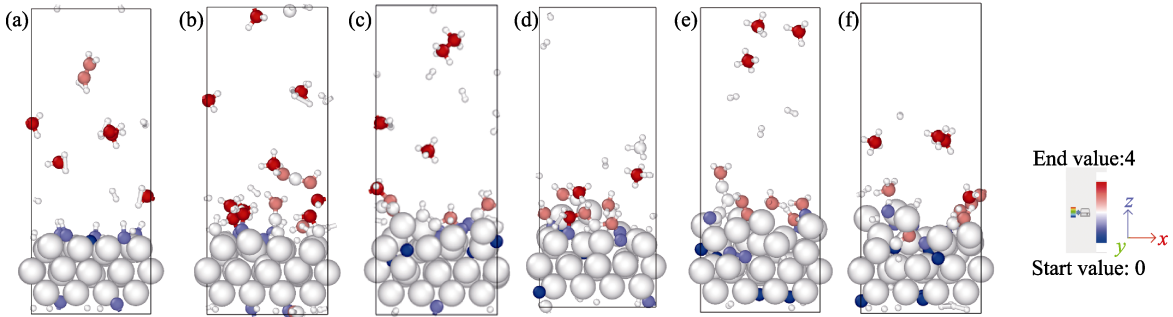


图 2 不同速率 CH_3^+ 离子轰击表面后所有 C 原子的成键类型

Fig. 2 Bonding types of C atoms after the CH_3^+ ion bombardment with different ion rates

(a) 0.005 nm/fs; (b) 0.011 nm/fs; (c) 0.019 nm/fs; (d) 0.025 nm/fs; (e) 0.030 nm/fs; (f) 0.035 nm/fs

Atoms with the atomic size from large to small representing Ir, C and H, and C atom with the color from blue to red representing the bonding number of C atom from 0 to 4. Colorful figures are available on website

下述特点: (1)共包含有 192 个 Ir 原子, 晶格矢量方向分别为 $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 和 $[001]$ 三个取向, 且对底层 C 原子进行了固定; (2)金刚石(001)团簇包含 5 层, 共计 96 个 C 原子, 除了团簇底层 C 原子与 Ir 衬底相互作用外, 其他 C 原子均进行了 H 原子钝化; (3)金刚石团簇与 Ir(001)表面的最初距离设定为 0.251 nm, 且为消除 $[001]$ 方向上因周期性原因所导致的金刚石团簇与 Ir 衬底的作用干扰, 对表面结构施加了 2 nm 的真空层。

通过改变金刚石团簇与 Ir 衬底之间的夹角 θ 为 0° 、 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 和 45° , 分别获得了金刚石(001)团簇沿着 Ir(001)衬底不同取向排列的模型结构。图 3 所示为夹角 $\theta=0^\circ$ 、 10° 、 25° 和 45° 时的模型结构: 当 $\theta=0^\circ$ 时, 面内取向关系为金刚石(001) $[010]$ /Ir(001) $[010]$; 当 $\theta=45^\circ$ 时, 面内取向关系为金刚石(001) $[110]$ /Ir(001) $[010]$ 。

当夹角 θ 为 0° 、 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 和 45° 时, 上述体系结构优化后的结合能 E_b 分别约是 -0.58 、 -0.54 、 -0.54 、 -0.53 、 -0.54 、 -0.54 、 -0.52 、 -0.53 、 -0.52 和 -0.53 eV/C。需要指出的是, 金刚石具有四重对称性, 因此当夹角从 45° 增大到 90° 时的金刚石结构及体系结合能与夹角从 45° 减少到 0° 时的金刚石结构及体系结合能具有明显的对称性。通过比较上述结果(如图 4(a)所示), 不

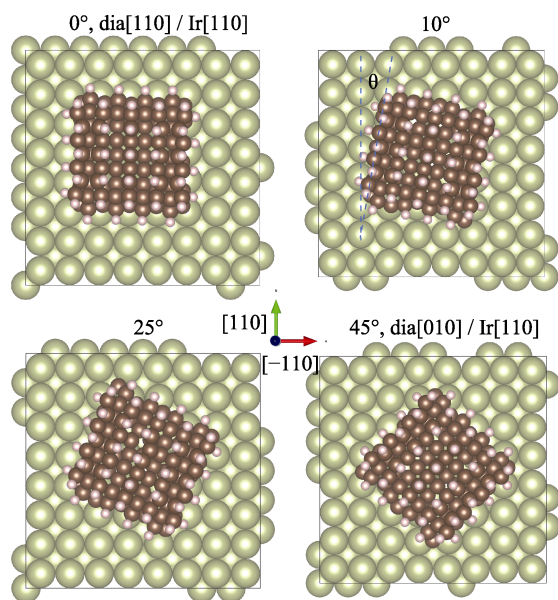


图 3 金刚石(001)团簇与 Ir(001)衬底夹角 $\theta=0^\circ$ 、 10° 、 25° 和 45° 时的结构

Fig. 3 Structure of cluster model of diamond (001) and Ir (001) surface as a function of the alignment angle $\theta=0^\circ$, 10° , 25° and 45°

When θ are 0° and 45° , the in-plane orientation relationships are diamond(001) $[010]$ /Ir(001) $[010]$ and diamond(001) $[110]$ /Ir(001) $[010]$, respectively

难发现: (1)当 $\theta=0^\circ$ 时, E_b 最小为 -0.58 eV/C, 这意味着当金刚石晶核与 Ir 衬底原子按照金刚石 $[110]$ /Ir $[110]$ 方向(也就是金刚石 $[010]$ /Ir $[010]$ 方向)排列时, 二者之间的结合作用最强, 表明界面结合能是决定金刚石外延形核生长的主要热力学因素。(2)对于尺寸在 $2.2 \text{ nm} \times 2.2 \text{ nm}$ 的金刚石团簇, 最小结合能与最大结合能之差高达 5.21 eV , 这表明大概含有 6 个晶胞的纳米晶金刚石吸附在 Ir(001)衬底表面时, 不同的取向之间具有如此大的能量差, 从而有力保证了金刚石团簇稳定的外延生长过程。(3)对于不同取向关系下结合能差异的原因可以通过比较差分电荷密度差异进行解释。Dong 等^[54]计算后发现在薄膜与衬底保持外延取向时, 界面处衬底原子与薄膜原子之间的化学键键能最大、结合力最强。

图 4(b)所示为金刚石在 Ir(001)衬底上形核生长后获得的 SEM 表面形貌, 其中标号为 1~4 的区域包含了不同尺寸、不同形态的金刚石晶粒。这些晶粒具有以下特征: (1)晶粒呈现八面体金字塔或者立方八面体结构, 暴露出(001)或者(111)晶面; (2)晶粒都是沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向族分布, 包括 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 晶向等; (3)晶粒大小不一, 尺寸相对较小的晶粒呈现八面体金字塔结构, 尺寸较大的晶粒呈现立方八面体结构, 不同形态可能是由织构生长所致, 也可能是晶粒合

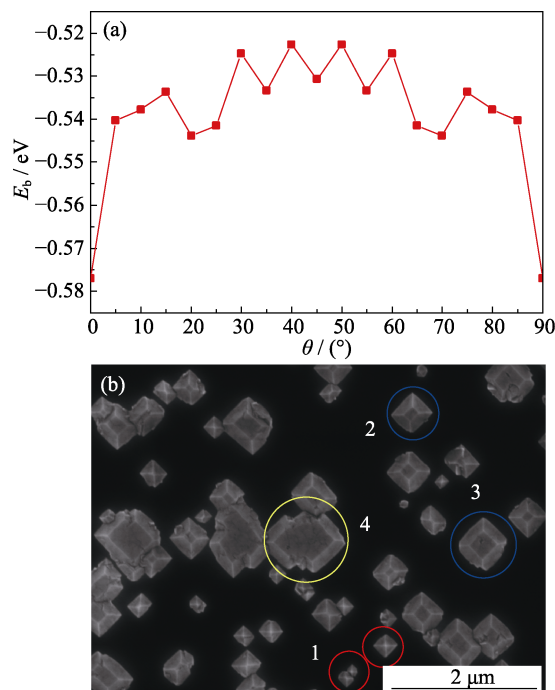


图 4 金刚石-Ir 体系结合能随夹角 θ 的变化关系(a), 及金刚石在 Ir(001)衬底上进行形核生长后获得的 SEM 表面形貌(b)

Fig. 4 Binding energy for the diamond-Ir system as a function of the alignment angle θ (a), and SEM surface morphology of diamond grains on Ir (001) surface (b)

No.1-4 represent grains with different sizes and shapes

并的缘故。实验结果表明, 金刚石晶粒在形核生长时的面内取向关系为金刚石(001)[010]/Ir(001)[010], 这与上文的结合能计算结果完全一致。同时需要指出的是, 金刚石与 Ir 衬底之间的外延关系还可通过 X 射线衍射分析或者高分辨透射电子显微镜等手段获得, 在本团队或其他团队的前期实验工作中可确认^[21,24,30,43], 故在此只对 SEM 形貌予以阐述, 对其他表征结果不在此展开赘述。

3 结论

针对化学气相沉积气氛中金刚石外延形核与生长这一问题, 基于第一性原理和形核生长原子尺度过程, 本研究系统模拟了金刚石形核生长过程。

(1)通过计算 C 原子在 Ir 衬底表面不同吸附位点的吸附能, 发现当 C 原子吸附在八面体间隙位时, 相比吸附在四面体间隙位和 Ir 原子取代位时, 吸附能更低、吸附更稳定, 且表面吸附的吸附能低于晶格内吸附的吸附能, 因此表面吸附比体相吸附更稳定。

(2)通过改变离子速率进而改变离子动能模拟偏压大小对金刚石形核的影响, 发现 a-C:H 层中形成 sp^3 -C 原子个数随着离子动能增加呈现先增加后减少的变化规律, 证实了偏压窗口的存在。

(3)通过改变金刚石团簇与 Ir 衬底之间的夹角, 计算不同夹角时二者的界面结合能, 发现当金刚石与衬底之间取向关系为外延取向——金刚石(001)[010]/Ir(001)[010]时界面结合能最小(约为-0.58 eV/C), 进而提出了界面结合能是决定外延形核生长的热力学机制。

参考文献:

- [1] PARK K, LEE H-P, VAN DUREN J K J, *et al.* Single crystal diamond: an ultimate semiconductor. Chicago: Office of Science, U.S. Department of Energy, 2020.
- [2] DANG C, CHOU J P, DAI B, *et al.* Achieving large uniform tensile elasticity in microfabricated diamond. *Science*, 2021, **371**(6524): 76.
- [3] ALHASANI R, YABE T, IYAMA Y, *et al.* An enhanced two-dimensional hole gas (2DHG) C-H diamond with positive surface charge model for advanced normally-off MOSFET devices. *Scientific Reports*, 2022, **12**: 4203.
- [4] LIU B, BI T, FU Y, *et al.* MOSFETs on (110) C-H diamond: ALD Al_2O_3 /diamond interface analysis and high performance normally-OFF operation realization. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022, **69**(3): 949.
- [5] 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 and Related Materials*, 2019, **97**: 107420.
- [6] LIAO M. Progress in semiconductor diamond photodetectors and

- MEMS sensors. *Functional Diamond*, 2021, **1**(1): 29.
- [7] SHIMAOKA T, KOIZUMI S J H, *et al.* Recent progress in diamond radiation detectors. *Functional Diamond*, 2021, **1**(1): 205.
- [8] ARNAULT J C, LEE K H, DELCHEVALRIE J, *et al.* Epitaxial diamond on Ir/SrTiO₃/Si (001): from sequential material characterizations to fabrication of lateral schottky diodes. *Diamond and Related Materials*, 2020, **105**: 107768.
- [9] ACHARD J, JACQUES V, TALLAIRE A. Chemical vapour deposition diamond single crystals with nitrogen-vacancy centres: a review of material synthesis and technology for quantum sensing applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, **53**(31): 313001.
- [10] HO K O, SHEN Y, PANG Y Y, *et al.* Diamond quantum sensors: from physics to applications on condensed matter research. *Functional Diamond*, 2021, **1**(1): 160.
- [11] SANG L. Diamond as the heat spreader for the thermal dissipation of GaN-based electronic devices. *Functional Diamond*, 2021, **1**(1): 174.
- [12] YANG Q, ZHAO J, HUANG Y, *et al.* A diamond made microchannel heat sink for high-density heat flux dissipation. *Applied Thermal Engineering*, 2019, **158**: 113804.
- [13] LU W, LI J, MIAO J, *et al.* Application of high-thermal-conductivity diamond for space phased array antenna. *Functional Diamond*, 2021, **1**(1): 189.
- [14] GEIS M W, SMITH H I, ARGOITIA A, *et al.* Large - area mosaic diamond films approaching single-crystal quality. *Applied Physics Letters*, 1991, **58**(22): 2485.
- [15] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y, *et al.* A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(10): 102110.
- [16] YELISSEYEV A P, ZHIMULEV E I, KARPOVICH Z A, *et al.* Characterization of the nitrogen state in HPHT diamonds grown in an Fe-C melt with a low sulfur addition. *CrystEngComm*, 2022, **24**: 4408.
- [17] CHERNYKH S V, CHERNYKH A V, TARELKIN S A, *et al.* High-pressure high-temperature single-crystal diamond type IIa characterization for particle detectors. *Physica Status Solidi (a)*, 2020, **217**(8): 1900888.
- [18] CHARRIS A, NAD S, ASMUSSEN J. Exploring constant substrate temperature and constant high pressure SCD growth using variable pocket holder depths. *Diamond and Related Materials*, 2017, **76**: 58.
- [19] WANG W, LIU B, ZHANG L, *et al.* Heteroepitaxy of diamond semiconductor on iridium: a review. *Functional Diamond*, 2022, **2**(1): 215.
- [20] 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. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(2): 192.
- [21] 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. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 44462.
- [22] ARGOITIA A, ANGUS J C, MA J S, *et al.* Heteroepitaxy of diamond on C-BN: growth mechanisms and defect characterization. *Journal of Materials Research*, 1994, **9**(7): 1849.
- [23] SHINTANI Y. Growth of highly (111)-oriented, highly coalesced diamond films on platinum (111) surface: a possibility of heteroepitaxy. *Journal of Materials Research*, 1996, **11**(12): 2955.
- [24] HOFFMAN A, MICHAELSON S H, AKHVLEDIANI R, *et al.* Comparison of diamond bias enhanced nucleation on Ir and 3C-SiC: a high resolution electron energy loss spectroscopy study. *Physica Status Solidi (a)*, 2009, **206**(9): 1972.
- [25] SCHRECK M, THÜRER K-H, STRITZKER B. Limitations of the process window for the bias enhanced nucleation of heteroepitaxial diamond films on silicon in the time domain. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(7): 3092.

- [26] SCHRECK M. Single Crystal Diamond Growth on Iridium// Comprehensive Hard Materials. Elsevier, 2014: 269–304.
- [27] WANG Y, ZHU J, HU Z, *et al.* Heteroepitaxial growth of single crystal diamond films on iridium: procedure and mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **39**(9): 909.
- [28] WANG W, WANG Y, SHU G, *et al.* Recent progress in hetero-epitaxial growth of the single-crystal diamond. *Scientia Sinica Technologica*, 2020, **50**(7): 831.
- [29] CHIANG M J, HON M H. Optical emission spectroscopy study of positive direct current bias enhanced diamond nucleation. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(15): 4765.
- [30] 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. *Surface Science*, 2011, **605**(5/6): 564.
- [31] CHAVANNE A, ARNAULT J C, BARJON J, *et al.* Effect of bias voltage on diamond nucleation on iridium during BEN. *AIP Conference Proceedings*, 2010, **1292**(1): 137.
- [32] OHTSUKA K, SUZUKI K, SAWABE A, *et al.* Epitaxial growth of diamond on iridium. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, **35**: L1072.
- [33] CHEN G, WANG W, LIN F, *et al.* Electrical characteristics of diamond MOSFET with 2DHG on a heteroepitaxial diamond substrate. *Materials*, 2022, **15**(7): 2557.
- [34] 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. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2019, **37**(2): 021207.
- [35] KIM S-W, KAWAMATA Y, TAKAYA R, *et al.* Growth of high-quality one-inch free-standing heteroepitaxial (001) diamond on (11 $\bar{2}$ 0) sapphire substrate. *Applied Physics Letters*, 2020, **117**(20): 202102.
- [36] KIM S-W, TAKAYA R, HIRANO S, *et al.* Two-inch high-quality (001) diamond heteroepitaxial growth on sapphire (11 $\bar{2}$ 0) misoriented substrate by step-flow mode. *Applied Physics Express*, 2021, **14**(11): 115501.
- [37] WANG W, YANG S, HAN J, *et al.* Role of surface chemistry in determining the heteroepitaxial growth of Ir films on A-plane α -Al₂O₃ single crystals. *Surfaces and Interfaces*, 2022, **32**: 102172.
- [38] BAUER T, GSELL S, SCHRECK M, *et al.* Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO₃ buffer layers. *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**(3–7): 314.
- [39] 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). *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(14): 3731.
- [40] REGMI M, MORE K, ERES G. A narrow biasing window for high density diamond nucleation on Ir/YSZ/Si (100) using microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2012, **23**: 28.
- [41] WANG W, YANG S, LIU B, *et al.* Bias process for heteroepitaxial diamond nucleation on Ir substrates. *Carbon Letters*, 2023, **33**(2): 517.
- [42] ACHARD J, TALLAIRE A, SUSSMANN R, *et al.* The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **284**(3/4): 396.
- [43] WANG W, LIU K, YANG S, *et al.* Comparison of heteroepitaxial diamond nucleation and growth on roughened and flat Ir/SrTiO₃ substrates. *Vacuum*, 2022, **204**: 111374.
- [44] WANG W, WANG Y, SHU G, *et al.* Recent progress on controlling dislocation density and behavior during heteroepitaxial single crystal diamond growth. *New Carbon Materials*, 2021, **36**(6): 1034.
- [45] STEHL C, FISCHER M, GSELL S, *et al.* Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(15): 151905.
- [46] GALLHEBER B C, FISCHER M, KLEIN O, *et al.* Formation of huge in-plane anisotropy of intrinsic stress by off-axis growth of diamond. *Applied Physics Letters*, 2016, **109**(14): 141907.
- [47] 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. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121**(22): 225301.
- [48] WANG Y, WANG W, SHU G, *et al.* Virtues of Ir (100) substrate on diamond epitaxial growth: first-principle calculation and XPS study. *Journal of Crystal Growth*, 2021, **560–561**: 126047.
- [49] VERSTRAETE M J, CHARLIER J C. Why is iridium the best substrate for single crystal diamond growth? *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(19): 191917.
- [50] LIU L, ZHANG L. Is there any substrate that is better than Ir (100) for diamond nucleation? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, **27**(43): 435004.
- [51] DONG J, ZHANG L, DAI X, *et al.* The epitaxy of 2D materials growth. *Nature Communications*, 2020, **11**: 5862.
- [52] ZHANG Z, YANG X, LIU K, *et al.* Epitaxy of 2D materials toward single crystals. *Advanced Science*, 2022, **9**(8): 2105201.
- [53] NGUYEN V L, SHIN B G, DUONG D L, *et al.* Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil. *Advanced Materials*, 2015, **27**(8): 1376.
- [54] DONG J, GENG D, LIU F, *et al.* Formation of twinned graphene polycrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(23): 7723.
- [55] WANG W, DAI B, SHU G, *et al.* Competition between diamond nucleation and growth under bias voltage by microwave plasma chemical vapor deposition. *CrystEngComm*, 2021, **23**: 7731.
- [56] WANG W, YANG S, SHU G, *et al.* Analysis of surface microstructures formed on Ir substrate under different bias conditions by microwave plasma chemical vapor deposition. *Physica Status Solidi (a)*, 2022, **219**(13): 2100810.
- [57] KRESSE G, HAFNER J. *Ab Initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 1993, **48**(17): 13115.
- [58] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15.
- [59] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [60] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758.
- [61] ZHANG L, DONG J, GUAN Z, *et al.* The alignment-dependent properties and applications of graphene moiré superstructures on the Ru (0001) surface. *Nanoscale*, 2020, **12**(24): 12831.
- [62] YAITA J, SUTO T, NATAL M-R, *et al.* *In situ* bias current monitoring of nucleation for epitaxial diamonds on 3C-SiC/Si substrates. *Diamond and Related Materials*, 2018, **88**: 158.
- [63] LIFSHITZ Y, KÖHLER T H, FRAUENHEIM T H, *et al.* The mechanism of diamond nucleation from energetic species. *Science*, 2002, **297**(5586): 1531.