(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102770588 B
(45)授权公告日 2016.04.27

(21)申请号 201180010448.6
(22)申请日 2011.01.14
(30)优先权数据
1000768.0 2010.01.18 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.08.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/050477 2011.01.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/086164 EN 2011.07.21
(73)专利权人 六号元素有限公司
地址 英国马恩岛巴拉萨拉
(72)发明人 I·弗里尔 S·L·盖根
D·J·特维切 J·M·道德森
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李跃龙
(51)Int.Cl.
C30B 29/04(2006.01)
C23C 16/27(2006.01)
H01S 3/30(2006.01)
C30B 25/02(2006.01)
C30B 25/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 1705775 A,2005.12.07,
CN 1705775 A,2005.12.07,
US 2005/0163169 A1,2005.07.28,
CN 1441860 A,2003.09.10,
CN 1441859 A,2003.09.10,
JP 2008-179505 A,2008.08.07,
CN 101248210 A,2008.08.20,
I. Friel et al.Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition.《Diamond & Related Materials》.2009,第18卷第808-815页.
R. P. Mildren et al.Highly efficient diamond Raman laser.《Optics Letters》.2009,第34卷(第18期),第2811-2812页.

审查员 杭启明

权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

CVD单晶金刚石材料

(57)摘要

公开了使用化学气相沉积(CVD)制备的单晶金刚石材料,并且特别地为具有适用于光学应用例如激光器中的金刚石材料。特别地,公开了在室温下测量时具有最长内部尺寸、双折射率和吸收系数的优选特性的CVD单晶金刚石材料。还公开了金刚石材料包含于拉曼激光器中的用途以及制备该金刚石的方法。

CN 102770588 B

1.一种CVD单晶金刚石材料，其中该金刚石材料具有以下在室温下测量时的特性：

大于7mm的最长线性内部尺寸，

使用具有大于0.01mm^{2}横截面积的光束并且沿着大于7mm的内部路径确定的低于1×10^{-5}的双折射率，和

在1064nm波长下确定的低于0.010cm^{-1}的吸收系数，

其中该CVD单晶金刚石材料包含处于中性电荷状态的单一取代氮，其中CVD单晶金刚石材料内通过EPR测量的处于中性电荷状态的单一取代氮含量小于或等于5×10^{15}个原子/cm^3，

其中该CVD单晶金刚石材料包含位错，其中位错密度低于10^{4}个位错/cm^2。

2.权利要求1的CVD单晶金刚石材料，其中CVD单晶金刚石材料具有光学声子消相干时间T_2，并且在室温下测量的T_2确定为大于4ps。

3.权利要求1或2的CVD单晶金刚石材料，其中该CVD单晶金刚石材料展现出导热率，在室温下测量的该导热率大于2000Wm^{-1}K^{-1}。

4.权利要求1-3中任一项的CVD单晶金刚石材料在光学应用中的用途。

5.权利要求4的用途，其中光学应用为拉曼激光器。

6.权利要求5的用途，其中拉曼激光器具有包含CVD单晶金刚石材料的拉曼散射介质。

7.权利要求6的用途，其中拉曼激光器具有入射在CVD单晶金刚石材料上的泵浦光束，其中该CVD单晶金刚石包含至少一个具有位错线的位错，该泵浦光束在垂直于CVD单晶金刚石材料内的位错线方向的20°内。

8.权利要求5-7中任一项的用途，其中操作该拉曼激光器以给出具有1μm-500μm的波长的输出光束。

9.一种拉曼激光器，其包含拉曼散射介质，该拉曼散射介质包含权利要求1-3中任一项的CVD单晶金刚石材料。

10.权利要求9的拉曼激光器，还包含泵浦光源，其中该泵浦光源产生了波长不同于拉曼散射介质的一个或多个斯托克斯频移的激光的输出光束的泵浦光束。

11.权利要求10的拉曼激光器，其中输出光束具有由M^2因子定义的束品质，输出光束的M^2因子小于10.0，其中M^2因子定义为：

$$M^2=\frac{\pi W_0\theta}{\lambda}$$

其中λ为激光束波长，θ为远场中的半角度束发散，并且W_0为在束腰处的束半径。

12.权利要求9、10或11的拉曼激光器，其中该CVD单晶金刚石材料展现出热品质因子，该热品质因子在1.064μm下大于600，其中热品质因子FoM定义为：

$$FoM=\left|\frac{k\,g_R\,L}{(dn/dT)\,\Delta\lambda}\right|$$

其中k为材料的导热率，g_R为材料的拉曼增益系数，L为晶体长度，△λ为材料的拉曼波长频移，并且dn/dT为折射指数随着温度的变化速率。

13.在CVD反应器内使用气相制备权利要求1-3中任一项的CVD单晶金刚石的方法，其具有多个生长阶段，多个生长阶段中的至少两个通过改变CVD反应器内气相中的氮浓度来区

分，至少两个生长阶段中的至少一个在气相内具有以分子氮计算的大于或等于300ppb并且小于5ppm的氮浓度，并且至少一个后续生长阶段在气相中具有以分子氮计算的大于0.001ppb并且小于250ppb的氮浓度。

CVD单晶金刚石材料

技术领域

[0001] 本发明涉及使用化学气相沉积(CVD)制备的单晶金刚石材料，并且特别涉及具有适用于光学应用如激光中的性质的金刚石材料。

背景技术

[0002] 化学气相沉积(CVD)是用于将材料沉积到基材上的成熟技术。该技术广泛描述于专利和其它文献中。对于金刚石的沉积，CVD方法通常涉及提供一种经分解可提供碳和氢的气体混合物。该源气体混合物的分解可由能量源如微波、射频能量、火焰、热丝或基于喷射的技术引发。使反应性物质沉积到通常保持在700℃-1200℃下的合适基材上以形成金刚石。

[0003] CVD金刚石内缺陷存在的最少化对于多个应用是极其重要的。在CVD金刚石中存在不同类型的缺陷。当生长气氛中的杂质纳入金刚石晶格中时，点缺陷可出现。另一种类型的缺陷是位错。位错在晶体内形成，可能是由金刚石生长表面上坑点的形成所致，并且位错在生长期间可进一步增殖。这样的坑点还可为造成其它缺陷和杂质的夹杂的原因。

[0004] 这些缺陷增加的存在对于CVD金刚石材料的几个性质是不利的。所有类型的缺陷增加的存在影响某些性质，例如，减少导热性(因为散射声子)。点缺陷还影响声子吸收并且因此对光学透明性是有害的。由于它们的晶格立方对称的各向异性干扰，位错导致局部双折射并且因而对金刚石材料的光学性质也是不利的。

[0005] 发现同质外延CVD金刚石层中的位错倾向于在与它们的基材的界面处或接近与它们的基材的界面处形核。还发现位错通常具有接近垂直局部生长表面的线性方向，并且因此与应变相关的双折射显示特征 各向异性，其对于平行于生长方向的观察方向来说明显的多。

[0006] WO2004/046427A1描述了通过使用可控的低水平氮经CVD方法来控制晶体缺陷的发展而制备“光学品质金刚石材料”。描述了CVD金刚石材料中存在的氮必须足以防止或减少局部应变所致的缺陷，同时低的足以防止或减少有害的吸收和晶体品质劣化。

[0007] US6096129描述了在基材表面上生长金刚石材料的方法，使得生长的金刚石材料具有比起始基材更大的面积。该参考文献描述了提供初始的单晶金刚石基底材料，在其上同质外延气相沉积单晶金刚石材料以提供所得的金刚石材料，将其切割并且抛光以提供连续的基底材料，在其上再次生长单晶材料，从而形成具有大面积的单晶金刚石材料。如US6096129的图4A-4C所最佳示例的，初始基底材料为基本上具有{100}侧表面的正方形，生长主要发生在上{001}表面，该生长由{001}表面横向以及法向发生，使得生长的表面与初始基底材料相比具有扩大的横向尺寸。从生长的金刚石材料切割的连续基底材料的横截面为正方形。将正方形的侧边相对于初始基底材料的侧边旋转45°，并且其具有<110>边缘。由于生长的金刚石材料中{111}面的侵入，连续的基底材料的正方形横截面面积小于初始基底材料的正方形横截面区域面积的两倍。随后使用该连续的基底材料用于进一步的生长，该进一步的生长来自<110>边缘。据说优选的生长速率比例α为至少3:1。

[0008] 生长速率比例α，是在CVD单晶金刚石材料方法中可监控的参数，并且在通过CVD合成金刚石材料的技术中是熟知的。参数α与<001>方向生长速率(GR)($R_{<001>}$)和<111>方向生长速率($R_{<111>}$)的比值成比例，并且定义为：$\alpha = \frac{\sqrt{3} \times R_{<001>}}{R_{<111>}}$

[0009] 在已知的CVD方法中，已知α参数通常在1-3范围内改变，并且α值尤其取决于适当的合成条件设置，包括压力、温度和气流条件。在完成合成后通过在生长状态的金刚石材料上进行测量并且使用简单的几何关系和晶体学计算α，可计算出参数α。现有技术还已知通过测量在一个范围的压力、温度和气体组成的组合下生长的金刚石材料-再通过事后测量可制得特定合成方法的“α参数图”。广泛报道了对 于给定系列的条件表征α参数的方法，然而，特别有用的参考文献是Silva等，Diamond & Related Materials(2009)，doi:10.1016/j.diamond.2009.01.038。Silva等人描述了为了获得预定的α参数值如何选择温度、气压、功率和工艺化学物(例如甲烷、氧、氮、氢和氩气等的量)。每个这些性质的准确值对于Silva使用的方法是特定的，但是为了获得所需的α参数，本领域技术人员使用Silva等人的教导可容易表征任何其它的方法并且对于每个上述的性质选择合适的值。

[0010] 如US 2005/0163169中描述的，单晶金刚石在拉曼激光器中发现了潜在的应用。这样的应用对可使用的金刚石材料提出了严格的要求。

[0011] 拉曼激光器依赖拉曼散射过程。当材料上入射的光子导致从其初始能量水平到激励的虚态(virtual state)的振动模式激励时，发生自发的拉曼散射。该虚态随后可回到不同于原始水平的能量水平，产生不同于入射光子的能量(和频率)的光子。对于大部分自发拉曼散射的光子，最终的能量水平比初始水平更高，散射的声子因此具有比入射声子更低的能量，这被称为斯托克斯(Stokes)散射。入射和散射光子之间的能量差异导致了声子的产生(量子化的晶格振动)。

[0012] 在拉曼激光器中利用散射光子来激励相同波长的进一步拉曼散射的光子：激励拉曼散射(SRS)。如Optics Express，200816(23)，第18950-18955页和Optics Letters，200934，第2811-2813页所描述的，这通过将散射的光子供回拉曼散射介质中来完成，通常通过在合适的光学共振器内保持拉曼散射介质。

[0013] 在自发拉曼散射中，由于第一斯托克斯光子的拉曼散射，还可观察到第二斯托克斯光子。还可重复该方法使得观察到较高级斯托克斯光子具有等于泵浦光子频率减去特征声子频率的整数的频率。在拉曼激光器中，通过简单设计光学空腔谐振器来在所需的斯托克斯波长下共振，大体上可将这些较高级斯托克斯波长设计为装置的主要发射波长。

[0014] 因此，拉曼激光器能够改变输入光的频率，有利地产生具有以前用常规激光技术不可获得的部分电磁光谱中的频率的输出束。

[0015] 单晶金刚石是在拉曼激光器内用作拉曼散射介质的有前途的材料。其具有高拉曼增益系数，在宽范围的电磁光谱中具有低吸收(在输入、中间和输出频率选择中允许通用性)，其是作为该方法的整体部分以声子形式产生的热能良好的耗散器，并且具有低热膨胀系数(使与温度相关的畸变最小化)。

[0016] 拉曼增益系数g_R定义为：

[0017] $g_R = const \times \frac{T_2}{\lambda_S}$

[0018] 其中T_2为光学声子消相干(decoherence)时间,λ_S为斯托克斯频移输出波长,并且cons t为取决于比例的材料常数。

[0019] 当优化在拉曼激光器中用作拉曼散射介质的金刚石材料时,存在几个需要考虑的因素。为了使吸收(和潜在的效率降低)最小化,必须使点缺陷最少化。为了使双折射最小化(并且当在偏振敏感的应用中使用该材料时使不利影响最小化),必须使位错最少化。所有的缺陷必须低以维持高导热率,使得拉曼散射介质能够处理高输入功率,同时使材料的与温度相关的畸变最小化。该材料对于入射光还必须具有长的内部路径长度,因为这降低了激光装置的阀值(充当激光的装置所需要的最小输入功率)。

[0020] 除了拉曼散射介质的结晶品质,泵浦束(pump beam)关于晶体的对称轴的偏振是影响拉曼增益系数的另一参数。对于具有沿着<110>方向的偏振矢量的线性偏振泵浦束,斯托克斯束与泵浦束偏振平行。对于沿着<100>方向偏振的泵浦束,斯托克斯束与泵浦束偏振垂直。这暗示着金刚石增益晶体的特别方便的晶体学配置,其中制造了具有两对{110}面和一对{100}面的矩形块。在布儒斯特(Brewster)角下用p-偏振的光通过{110}面泵浦金刚石拉曼散射介质晶体,对于泵浦和斯托克斯束均消除了在入射和出射面处的反射。一个更好的配置使在入射/出射面上加工布儒斯特面变为必要,使得晶体内的泵浦束沿着<110>方向前进。因而,这确保了:不存在垂直于空腔长度的泵浦束方向的分量,不存在泵浦束离开晶体一侧的危险,并且泵浦束准确地位于<110>方向上。

[0021] 通过以这样的方法设计金刚石来协调布儒斯特角泵浦,避免了对于增加成本和复杂度的抗反射涂层的需求。

[0022] 金刚石拉曼激光器可在多个装置中操作。最简单的是作为拉曼发生器,其中将高强度脉冲的泵浦激光2聚焦到金刚石拉曼增益晶体4上,导致泵浦波长向多个斯托克斯级的转变,其构成激光的输出束6(图1)。尽管这是不需要光学空腔的相对简单的设计,但是在实践中由于输出光谱的有限控制,这样的配置几乎无用。

[0023] 第二种类型的装置是作为外部拉曼共振器。这里为了降低SRS阀值、提高转变效率并且调整输出波长14(图2),将拉曼晶体4置于包含输入镜8和输出镜10的光学共振器内。在该装置中,从外部使该空腔泵浦有连续波(cw)或脉冲激光源12。由于金刚石的高拉曼增益系数,与其它拉曼增益材料相比可保持拉曼晶体为短的。因此对于宽范围的激光源,可将这样的外部金刚石拉曼共振器视为简单、紧凑附加(add-on)可能的频率转变。

[0024] 第三种装置为腔内拉曼共振器,其中将泵浦激光介质16和拉曼晶体4均置于包含输入镜8和输出镜10的空腔内,在泵浦和斯托克斯波长下共振(图3)。这种装置利用了高的腔内泵浦场,这导致了向输出束20的增强转变。该空腔还可包含其它光学元件如用于脉冲模式操作的Q-开关18。

[0025] 因此,需要制备具有较少点缺陷和较少位错同时保留长的内部尺寸的金刚石材料。

发明内容

[0026] 本发明的一个目的是提供具有降低的点缺陷密度、降低的位错密度和增加的内部尺寸的单晶CVD金刚石材料,其适用于高需求的应用例如在拉曼激光器内的拉曼散射介质。此外,需要用于制备这样的单晶金刚石的方法。

[0027] 本发明涉及CVD单晶金刚石材料，其中在室温下测试时，该金刚石材料具有以下特性：

[0028] 大于7mm的最长线性内部尺寸，

[0029] 使用具有大于0.01mm^{2}横截面积的光束并且沿着大于7mm的内部路径确定的低于1×10^{-5}的双折射率，和

[0030] 在1064nm波长下确定的低于0.010cm^{-1}的吸收系数。

[0031] 术语“室温”定义为20℃-25℃的温度，更特别地为20℃。

[0032] CVD单晶金刚石材料可具有大于7mm、优选大于7.5mm、优选大于8mm、优选大于10mm、优选大于12mm、优选大于15mm、优选大于18mm、优选大于20mm、优选大于25mm的最长线性内部尺寸。CVD单晶金刚石的增加长度在几种应用中是有用的，即作为拉曼激光器内的拉曼散射介质，其中增加的长度导致降低的激光发射阈值。拉曼散射介质是拉曼激光器中的材料，在该材料内导致受激的拉曼散射的材料。

[0033] 术语“最长的线性内部尺寸”涉及完全位于CVD单晶金刚石材料体内最长的直线距离，例如立方体的体对角线。

[0034] CVD单晶金刚石材料还展现了低于1×10^{-5}、优选低于3×10^{-6}、优选低于1×10^{-6}、优选低于3×10^{-7}、优选低于1×10^{-7}的双折射率。可在大于0.01mm^{2}的面积、大于0.1mm^{2}的面积、大于1mm^{2}的面积、大于5mm^{2}的面积或大于25mm^{2}的面积内并且在至少7mm、优选至少7.5mm、优选至少8mm、优选至少10mm、优选至少12mm、优选至少15mm、优选至少18mm、优选至少20mm、优选至少25mm的路径长度内确定该双折射率。该减小的双折射率导致CVD单晶金刚石材料内通过的任何光的消偏振(depolarisation)的减少，并且因而导致消偏振损耗的减少。

[0035] “消偏振损耗”意指由金刚石中极其高的双折射率造成的泵浦或斯托克斯束的偏振中不想要的变化所致的光学能量损耗。这样的损耗的一个实例是这样特定的情况：其中在布儒斯特角下泵浦金刚石拉曼增益介质，使得同时p偏振了泵浦和斯托克斯束。金刚石中的任何双折射将会造成两种束的偏振旋转，使得一部分束将在晶界处反射并且因而从光学空腔中消失。

[0036] 通过Glazer等人，Proc.R.Soc.Lond.A December 8,1996452:2751-2765描述的技术可确定双折射率。实施该技术的商业系统是可获得的，称为Metripol。Metripol测量了展现双折射的样品的两种正交偏振束之间相位延迟δ的正弦，其中δ=2π(△n)d/λ，并且d为样品厚度，λ为用于测试的光的波长，这里为550nm。由于λ和d为已知的，因而这允许计算△n。因为Metripol在给定的方向沿着样品的整个长度测量δ，所以该计算的△n代表沿着测量方向并且在测量束横截面的面积上的双折射率的平均值。在该研究中要理解，所测量的△n为通过Metripol仪器在550nm波长下沿着测量方向的平均值。

[0037] CVD单晶金刚石还展现了低于0.010cm^{-1}、优选低于0.007cm^{-1}、优选低于0.005cm^{-1}、优选低于0.003cm^{-1}、优选低于0.001cm^{-1}的吸收系数；这是对于光在1064nm波长下确定的。减小的吸收系数将减少对于通过CVD单晶金刚石材料内的光的损耗，导致高的光学透明性。当使用CVD单晶金刚石材料作为拉曼激光器应用中的拉曼散射介质时，这样高的光学透明性导致低的吸收损耗。根本上，最重要的吸收系数为沿着用到该材料的应用场合中使用的束路径测量的吸收系数。在实践中，更通常沿着测量仪器所使用的束路径测量吸收系数。在实践中，在基本上整个材料上可测量吸收系数。

[0038] 使用附着到受试样品上的热电偶测量源自于所需波长的激光束通道的温度上升，通过使用激光量热法测量吸收系数。

[0039] CVD单晶金刚石材料还可包含大于7mm、优选大于7.5mm、优选大于8mm、优选大于10mm、优选大于12mm、优选大于15mm、优选大于18mm、优选大于20mm、优选大于25mm的最长线性光学可出入尺寸。增加的光学可出入尺寸对于光学应用，例如拉曼激光器的拉曼散射介质，是有用的。该增加的光学可出入尺寸降低了拉曼激光器的激光发射阈值。

[0040] “最长线性光学可出入的尺寸”意指：当金刚石材料由具有折射率n=1的空气包围时，当光在一个表面进入并且在另一表面离开时，光可沿着传播的CVD单晶金刚石材料体内的最长直线距离。对于离开CVD单晶金刚石材料的光束而言，其必须以小于相对于表面法线测量的临界角的角度入射在CVD单晶金刚石材料的内表面上。如果该角度大于临界角，则光束将不离开CVD单晶金刚石材料并且将经历总的内部反射。因此，CVD单晶金刚石材料的最长线性光学可出入的尺寸为在材料的两个面之间在CVD单晶金刚石材料内延伸的最长直线，其中该线以一定角度入射在两个相对表面的每个上，该角度为或小于当相对于垂直于该表面的方向测量时的临界角。

[0041] 该临界角取决于入射在其上的界面的任一侧的材料折射率。例如，对于空气-金刚石界面，为了被总体内部反射，从金刚石进入空气的光将必须以大于相对于表面法线测量的约24.4°的角度入射。该临界角纯粹为说明性的，因为折射率取决于所使用的光的波长。

[0042] CVD单晶金刚石材料还可展现光学声子消相干时间T_2，在室温下测量时确定其大于4ps、优选大于6ps、优选大于8ps、优选大于10ps、优选大于15ps。T_2与拉曼增益系数成比例，因而增加的T_2将导致CVD单晶金刚石材料在拉曼激光器应用中性能的提高，因为较大的输出功率将由给定的输入功率产生。

[0043] 显示拉曼增益系数g_R和T_2之间的该比例关系的等式为

[0044] $$g_R = const \times \frac{T_2}{\lambda_S}$$

[0045] 其中T_2为光学声子消相干时间，λ_S为斯托克斯频移输出波长，并且const为取决于材料的比例常量。

[0046] 术语“输入功率”意指入射在拉曼散射介质上的泵浦光束的功率。泵浦光束为用来引起拉曼散射介质内的拉曼散射的光束。术语“输入功率”意指由拉曼散射介质发射的受激拉曼散射束的功率。

[0047] 光学声子消相干时间是在斯托克斯拉曼散射期间产生的光学声子的寿命。T_2的上限由光学声子向两个声学声子的随后衰变所设置。然而，由于离开缺陷的光学声子的散射，本发明人已经明白，在包含缺陷的金刚石内的T_2相对于该上限降低了。必须减少这些缺陷以增加T_2并且获得较大的拉曼增益系数。这样的缺陷包括同位素杂质(包括C^{13})、点缺陷、缺陷复合体、延伸的缺陷如位错和其它应变源。

[0048] 如从材料的拉曼光谱测量确定的，从第一级拉曼线宽度可推出T_2。然而，对于高品质单晶金刚石(导致长的T_2并且因此导致窄的拉曼线宽度)，这样的测量可受到光谱仪分辨率和激励源的线宽度的限制。直接的准确测量T_2的替代技术是在Waldermann等，Phys.Rev.B 78155201(2008)中描述的Transient Coherent Ultra-fast Phonon Spectroscopy(TCUPS)。该技术涉及通过一对连续相干脉冲来激励拉曼活性介质，其中相比

脉冲长度，T_2为短的。第一脉冲拉曼散射离开晶体，产生一个斯托克斯光子和一个光学声子。第二脉冲重复该过程。如果两个斯托克斯脉冲被小于光学声子的T_2的时间所分隔，它们将为相位相干的。这可作为光谱仪中干涉带而被探测到。因而，通过测量两个斯托克斯脉冲之间干涉带的幅值衰减与脉冲分隔的函数关系，可推出T_2。

[0049] CVD单晶金刚石材料还可包含在CVD单晶金刚石材料内处于中性电荷状态的单一取代氮的含量，由EPR测量为小于或等于5×10^{15}个原子cm^{-3}、优选低于1×10^{15}个原子cm^{-3}、优选低于5×10^{14}个原子cm^{-3}。减少的氮含量导致CVD单晶金刚石材料内较低的点缺陷浓度。这有利地降低了吸收系数并且增加了T_2，分别减少了损耗并提高了拉曼增益系数。

[0050] 处于中性电荷状态的单一取代氮含量通过使用电子顺磁共振(EPR)测量。虽然该方法在本领域中是熟知的，但是出于完整性将其概括于此。在使用EPR进行的测量中，特别的顺磁缺陷(例如中性单一取代氮缺陷)的丰度与所有来源于该中心的EPR吸收共振线的积分强度成比例。这允许通过比较积分强度和从参照样品观察到的积分强度来测定缺陷的浓度，条件是对于微波能量饱和的影响需要注意防止或校正。因为使用场调制来记录连续的波EPR光谱，所以需要双重积分来确定EPR强度并且因此确定缺陷浓度。为了使与双重积分相关的误差最小化，基线校正，有限的积分限制等，特别是在存在重叠的EPR光谱的情形中，采用光谱拟合(fitting)方法(使用Nelder-Mead单纯形算 法(J.A.Nelder and R.Mead, The Computer Journal,7(1965),308))确定存在于所关心的例子中的EPR中心的积分强度。这允许将实验光谱与存在于该例子中的缺陷的激励光谱拟合并且由激励确定每个积分强度。实验地观察到Lorentzian和Gaussian线形均不提供对实验EPR光谱的良好拟合，因此使用Tsallis函数制作激励光谱(D.F.Howarth,J.A.Weil,Z.Zimpel,J.Magn.Res.,161(2003),215)。此外，在低氮浓度的情形中，往往需要使用接近或超过EPR信号线宽的调制幅值以获得良好的信号/噪音比例(使在合理的时间框架内能够准确地确定浓度)。因此为了制得对记录的EPR光谱的良好拟合，使用伪调制和Tsallis线形(J.S.Hyde, M.Pasenkiewicz-Gierula,A.Jesmanowicz,W.E.Antholine,Appl.Magn.Reson.,1(1990),483)。使用该方法，以ppm计的浓度可以以优于±5%的可再现性来确定。

[0051] 还可使用270nm峰使用UV-可见光吸收光谱测量本发明的合成CVD单晶金刚石材料中存在的处于中性电荷状态的单一取代氮浓度。UV-可见光吸收光谱是现有技术中熟知的。

[0052] 可通过测量在1332cm^{-1}和1344cm^{-1}波数下的红外吸收峰获得合成的CVD单晶金刚石材料中处于中性电荷状态的单一取代氮浓度。使用具有1cm^{-1}分辨率的光谱仪，对于在1332cm^{-1}和1344cm^{-1}处的峰以cm^{-1}计的吸收系数值之间的转变因子和处于带正电和中性状态的单个氮浓度分别为5.5(S.C.Lawson等,J.Phys.Condens.Matter,10(1998),6171-6181)和44。然而，必须注意，来自1332cm^{-1}峰的值仅为上限。

[0053] 作为替代，氮的总浓度可使用二次离子质谱(SIMS)确定。对于金刚石中约0.1ppm的氮，SIMS具有较低的探测限制，并且其用途在现有技术中为熟知的。对于通过CVD方法制备的合成金刚石，固体中存在的绝大部分氮处于中性单一取代氮的形式，因此，虽然总氮浓度的SIMS测量不可避免地对处于中性电荷状态的单一取代氮浓度提供上限，但是它们通常还提供了其真实浓度的合理评估。

[0054] CVD单晶金刚石材料还可包含小于10^4个位错/cm^2、优选小于3×10^3 个位错/cm^2、优选小于10^3个位错/cm^2、优选小于10^2个位错/cm^2、优选小于10个位错/cm^2的位错密度。降低

的位错密度导致展现较低双折射率的金刚石材料。降低的双折射率是有利的，因为其导致减少的消偏振损耗。

[0055] 通过如下方式测量位错密度：使用“X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond”,Gaukroger等,Diamond and Related Material s,Volume 17,Issue 3,March 2008,Pages 262-269中描述的方法的X射线形貌术在给定体积的取样中评价位错数目。使用固定于旋转阳极X射线发生器上的Lang像机记录X射线形貌。为了提供关于样品内位错的信息，为了使其全部体积暴露，通过将样品传送传过束而记录投影形貌。

[0056] 对于伯格斯(Burgers)矢量分析，记录对于四个不同的<111>反射的投影形貌。金刚石中的位错通常具有<110>伯格斯矢量。该六个不同的<110>方向由沿着两个不同的{111}平面相交的线给出。为了良好的近似，如果其伯格斯矢量位于与造成折射的原子层平行时，则在给定的X射线形貌中，位错是不可见的。这意味着对于一系列的四个形貌，每个使用不同的<111>反射产生，具有<110>伯格斯矢量的给定位错应该存于在两个形貌中，而不存在于另两个形貌中，对于后两个形貌，伯格斯矢量由衍射面的相交线给出。

[0057] 随后使用电脑程序确定对应单根线分开(break)样品上和下表面的点的坐标对。在该方法中对于每个记录的形貌，可建立线位置和对比强度的清单。在设定的偏差内使不同形貌中坐标对的匹配被视为已经成像的相同线的指示。对比这四幅图像给出取样体积中位错总数的指示。

[0058] CVD单晶金刚石材料还可展现导热性，在室温下测量时为大于2000$Wm^{-1}K^{-1}$、优选大于2100$Wm^{-1}K^{-1}$、优选大于2300$Wm^{-1}K^{-1}$、优选大于2500$Wm^{-1}K^{-1}$。提高的导热率有利地减少了CVD单晶金刚石材料与温度相关的畸变。这样的畸变对于CVD单晶金刚石材料的光学性质可为不利的，例如增加热透镜化。当使用CVD单晶金刚石材料作为拉曼激光器中的 拉曼散射介质时，热透镜化的增加会使束畸变。较高的导热率将允许拉曼激光器在较高输入功率下操作，而不经受这些不利的畸变。

[0059] 如由Twitchen等,Diamond and Related Materials,10(2001)731描述的，通过激光闪光(flash)技术测量导热率。对于激光闪光技术，将受试的金刚石安装在低温保持器中以确保样品温度为精确已知的。使用短、高能量激光脉冲(持续期间约8ns)并且撞击金刚石板的一面。经过快速(20MHz)、远红外点光电探测器测量相对面上的温度升高。通过记录随着时间的温度升高，可计算热扩散性。已知金刚石材料的热容和密度，则可从该热扩散值计算导热率。

[0060] 还可以以多阶段生长方法的第二或更后的阶段生长CVD单晶金刚石材料。通过生长期间通常控制的CVD反应器条件中的任何一个的变化，可区分多阶段生长方法的阶段。这样的CVD反应器条件包括但不限于气压、气体温度、气体的化学组成(包括氮浓度)和基材温度。CVD反应器条件的这些变化可影响在每个这些阶段期间沉积的金刚石的性质。本发明人发现，通过在生长期间改变CVD反应器条件，可改变随后所沉积的沉积金刚石的某些性质，同时保留先前沉积的金刚石的其它一些性质。该出乎意料的观察结果给出了对在生长方法的每个阶段中沉积的金刚石的性质的增强控制。

[0061] 为了进一步说明该见解的优点，说明以下情况。从WO2004/046427A1已知：为了使CVD单晶金刚石内位错的存在最少化，在金刚石的CVD制备期间使用的气体中通常存在

300ppb氮是重要的。氮的存在还减少了金刚石生长表面上坑点的形成，位错密度的降低可与这些坑点减少的形成有关。这些坑点还可造成进入材料的其它缺陷和杂质的夹杂。

[0062] 虽然添加可控水平的氮对于CVD金刚石中的位错控制可为有利的，但是对于一些应用需要降低氮水平，同时维持低的位错密度。当使用CVD单晶金刚石材料作为拉曼激光器中的拉曼散射介质时，正是这种情况。在这样的应用中减少的氮纳入通常导致较低的吸收，并且因此减少与吸收相关的空腔损耗，并且降低的位错密度可导致较低的与双 折射率相关的消偏振。因而，用作拉曼散射介质的CVD单晶金刚石材料中氮的减少和位错密度的减少可导致具有较低阈值和较高效率的拉曼激光器。

[0063] 已经发现在CVD生长的一个阶段期间可沉积低位错密度的金刚石，然后减少在随后阶段的CVD制备中使用的气体的氮含量来减少用于该阶段的单晶金刚石材料中氮的纳入。出乎意料地发现，在随后阶段的CVD制备期间使用的气体中的氮含量的减少并不导致坑点形成和位错密度的相应增加。在该随后阶段期间沉积的CVD单晶金刚石材料因此受益于降低的位错密度和减少的氮纳入。这使得该材料对于高需求的应用例如拉曼激光器中的拉曼散射介质是理想的。

[0064] 可通过改变CVD过程中使用的气相中的氮浓度改变沉积的金刚石材料内的氮纳入。特别地，通过减少CVD反应器内气相的氮含量可减少氮纳入。可改变其它CVD反应器条件来改变沉积中的金刚石材料中的氮纳入。

[0065] 当引述气体相中十亿分之几份(ppb)的氮和百万分之几份(ppm)的氮时，通常对于分子氮计算这些。

[0066] 金刚石的“生长表面”对应于在CVD过程中在其上发生金刚石沉积的表面。

[0067] 使用术语“位错”来意指线缺陷族，包括边缘位错、螺位错、混合位错和位错束内的位错。

[0068] 氮纳入意指包含当其生长时包含于CVD单晶金刚石材料内的氮。这样纳入的氮可原子地纳入晶格内(取代或间隙地)，或作为缺陷复合体。氮的纳入速率意指对于在固定的面积内垂直于基材的给定距离的金刚石生长而言所纳入的氮量的量度。

[0069] 可通过使用金刚石的CVD制备中的多阶段生长方法控制的另一个性质是在不同晶体学方向上的相对生长速率。这样的相对生长速率可由参数α表征。参数α定义为

[0070] $$\alpha = \frac{\sqrt{3} \times R_{<001>}}{R_{<111>}}$$

[0071] 其中$R_{<001>}$为<001>方向的生长速率，并且$R_{<111>}$为<111>方向的生长速率。通过特定CVD反应器条件如气压、气态温度、气体的化学组成(包括氮浓度)和基材温度可控制参数α。因此，通过了解沉积中的单晶金刚石的晶体学取向(通常由基材的晶体学取向指定)并且通过改变影响α的CVD反应器条件之一，可对沉积的金刚石的几何形状演变施加一些控制。对于在所关注的单晶金刚石材料的制备前的至少一个先前阶段的α参数为1.4-2.6、优选1.6-2.4、优选1.8-2.2、优选1.9-2.1。

[0072] 已经发现，通过调整CVD合成条件，例如通过生长具有在上述的优选范围内的α的CVD金刚石材料，[001]方向的生长速率与<111>方向的生长速率相比刚好高的足以基本上防止主(001)生长表面正下方和邻近处的{111}刻面的形成，并且低的足以基本上防止主(001)生长表面自身变得不稳定并且形成小丘和/或其它损害特征。已经发现，所其它的均

相同时，如果α高于优选范围则形成{111}刻面并且可发生孪晶使得孪晶侵入主(001)生长面，从而阻碍或停止生长晶体横向尺寸任何进一步的增加。类似地发现，所有其它的均相同时，如果α低于优选范围，则横向生长受限且(001)表面上的光滑生长受损。

[0073] 可将该控制与如前述的多阶段生长方法结合使用，其中对于生长的第一阶段后的生长阶段降低了CVD反应器内的工艺气体中的氮浓度，以给出有利地具有低位错密度和低氮含量的CVD单晶金刚石材料。氮含量还影响参数α。在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的阶段之前的生长的至少一个阶段期间，用于使位错形成最少化的氮的存在还促进了沿着<100>方向的生长。因此，当使用具有主{100}生长面和{100}侧面的基材时，当同质外延生长时，对于沉积的金刚石进行生长是可能的，使得主生长面比基材的主生长面大。当CVD反应器内的气体氮含量减少时，尽管横向生长速率降低，但是在该扩大的生长表面上发生进一步的沉积。这意味着用于沉积本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的随后阶段的尺寸不受限为对应于基材的尺寸。当在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的生长阶段前的生长阶段获得了生长表面积的所需增长时，可选择发生从一个阶段到下一个的过渡。

[0074] 这种在沉积CVD单晶金刚石材料前增加生长表面积的能力导致CVD单晶金刚石材料与可商购的基材相比具有降低的位错密度、减少的氮含量和增加的尺寸。当使用单晶金刚石材料作为拉曼激光器中的拉曼散射介质时，所有这些都是有利的。这些性质降低了双折射率，减少了吸收并且增加了CVD单晶金刚石材料内的路径长度，减小了对于充当激光器的材料所需的阈值功率。

[0075] “生长速率”意指合成(或生长)CVD单晶金刚石的速率，定义为每单位时间在垂直于该生长表面的方向上生长表面移动的距离。

[0076] 本文中使用的晶体学标记是著名的米勒指数，其中{hkl}意指关于晶体对称的一系列与(hkl)有关的平面，并且<uvw>意指关于晶体对称的一系列与[uvw]有关的晶体学方向。

[0077] 当对沉积的金刚石提及“同质外延”时，它意指具有与基材相同的晶体学取向，在该基材上沉积金刚石。

[0078] 本文中CVD单晶金刚石材料中的“路径长度”定义为入射在材料上的光在材料内穿行而不被反射的距离。因此其取决于CVD单晶金刚石材料的尺寸和材料内的光的相对方向。

[0079] 在多阶段生长过程中，当使用CVD反应器中气体的氮含量来改变沉积的金刚石材料的性质时，本文中已经描述在初始阶段期间氮含量将会相对较高，然后对于随后的阶段减少。

[0080] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的阶段前的多阶段生长方法的至少一个生长阶段中，CVD反应器内气体中的氮含量小于5ppm，可小于2ppm，可小于1.5ppm。CVD反应器气体内的氮含量大于300ppb，优选大于400ppb，优选大于500ppb，优选大于600ppb，优选大于700ppb，优选大于800ppb，优选大于1000ppb。CVD反应器内气体中增加的氮含量增加对位错形成的抑制。

[0081] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石的阶段前的多阶段生长方法的至少一个生长阶段中，纳入沉积的单晶金刚石材料内的氮含量，如由EPR测量的，小于5×10^{17}个原子/cm^3，可小于2×10^{17}个原子/cm^3。纳入沉积的单晶金刚石材料内的氮含量，如由EPR测量

的，大 于1×10^{16}个原子/cm^3，可大于5×10^{16}个原子/cm^3。

[0082] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石的阶段前的多阶段生长方法的至少一个生长阶段中，沉积材料的厚度大于30μm，可大于0.1mm，可大于0.2mm，可大于0.5mm，可大于1mm，可大于1.6mm，可大于1.9mm，可大于2mm。沉积层的厚度可小于20mm，可小于10mm，可小于5mm，可小于3mm。

[0083] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的生长阶段期间，CVD反应器内气体中的氮含量小于250ppb，优选小于200ppb，优选小于150ppb，优选小于120ppb。CVD反应器内气体中减少的氮含量导致CVD单晶金刚石材料内减少的氮含量，并且因此导致较低的吸收系数。CVD反应器气体内的氮含量大于0.001ppb，可大于0.01ppb，可大于0.1ppb，可大于1ppb，可大于10ppb。

[0084] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的生长阶段期间，纳入沉积的单晶金刚石材料内的氮含量，如由EPR测量的，小于5×10^{15}个原子/cm^3，优选小于1×10^{15}个原子/cm^3，优选小于5×10^{14}个原子/cm^3。该减少的氮含量有利地降低了吸收系数。纳入沉积的单晶金刚石材料内的氮含量，如由EPR测量的，大于1×10^{10}个原子/cm^3，可大于1×10^{11}个原子/cm^3，可大于1×10^{12}个原子/cm^3，可大于1×10^{13}个原子/cm^3，可大于5×10^{13}个原子/cm^3。

[0085] 在制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石的生长阶段期间，沉积材料的厚度大于30μm，可大于0.1mm，可大于0.2mm，可大于0.5mm，可大于1mm，可大于1.6mm，可大于1.9mm，可大于2mm。沉积材料的厚度小于20mm，可小于10mm，可小于5mm，可小于3mm。

[0086] 在生长方法的每个阶段沉积的金刚石材料层具有在生长方向测量的30μm-20mm厚度。维持一致的CVD反应器条件，形成每一层。优选地，当沉积的材料内氮纳入的变化与沉积阶段区分开时，金刚石材料内的氮水平维持在±50%的所需氮含量水平、优选±30%的所需氮含量水平、优选±20%的所需氮含量水平、更优选±10%的所需氮含量水平内。

[0087] 为了引发生长的新阶段而对于改变中的CVD反应器条件进行改变所花费的时间，即将CVD反应器气体中的氮浓度从一个水平变化到另一个的时间，是不重要的。

[0088] 形成有用的CVD单晶金刚石材料的层不必作为最后一个阶段，其可在第一阶段后任何生长阶段制备。

[0089] 术语“有用的CVD单晶金刚石材料”意指由本发明的实施方案定义的CVD单晶金刚石材料。

[0090] 在完成多阶段生长方法后，通过机械或激光锯切可以将在沉积有用的CVD单晶金刚石材料的阶段之前或之后的阶段中沉积的金刚石材料与有用的CVD单晶金刚石材料分离，并且随后将其加工成对于所关注的应用所需的形式。作为替代，可将其它层保留附着到有用的CVD单晶金刚石材料。其它的层甚至可形成功能部件，例如用于有用的CVD单晶金刚石材料的支撑体。此外，有用的CVD单晶金刚石材料自身可在多个阶段内生长，制备由多个层组成的CVD单晶金刚石材料，提供展现出本发明的实施方案的所需性质的所有层。

[0091] 用于制备CVD单晶金刚石材料的多阶段生长方法可由两个阶段构成。关于多阶段生长方法描述的所有实施方案可同样应用于两阶段生长方法。

[0092] 在制备有用的CVD单晶金刚石材料的阶段之前的生长方法的先前阶段沉积的金刚石，在1064nm波长下可具有大于0.010cm^{-1}的吸收。这是由于在制备有用的CVD单晶金刚石材料之前的生长阶段不具有所需的性质。

[0093] 在制备有用的CVD单晶金刚石材料的阶段之前的生长方法的先前阶段沉积的金刚石可具有小于7mm的最长线性内部尺寸。这再次是由于在制备有用的CVD单晶金刚石材料之前的生长阶段不具有所需的性质。

[0094] CVD单晶金刚石材料的较低双折射率、较低吸收和增加的尺寸使其用于光学应用中是理想的。

[0095] 可将CVD单晶金刚石材料用于拉曼激光器中。具体地，可将其用作 拉曼激光器内的拉曼散射介质。拉曼激光器装置可采用本文中已经描述的形式之一。

[0096] 拉曼激光器的泵浦光束可入射在充当拉曼散射介质的CVD单晶金刚石材料上，使得泵浦光束基本上垂直于CVD单晶金刚石材料内至少一个位错的位错线方向。这具有以下优点：当入射光束垂直于位错的位错线传播时，与当入射光束平行于位错线传播时相比，由CVD单晶金刚石材料内位错的存在造成的双折射率较小。通过将入射光束引导在垂直于位错线的方向上，降低了双折射率，这导致低的与双折射相关的偏振损耗。此外，拉曼激光器的光束可以基本上与至少一个位错的位错线平行。

[0097] 位错的位错线对于边缘位错而言是沿着原子的额外半平面端部延伸的线，并且对于螺位错而言是沿着螺位错螺旋线中心的线。

[0098] 当提到光束为“基本上垂直于”位错线时，这意味着在垂直的20°内，优选在垂直的10°内，优选在5°内，优选在2°内。如Friel等Diamond & Related Materials 18(2009)808-815描述的，在由CVD方法制备的单晶金刚石材料中位错线通常基本上与生长方向(垂直于生长表面)平行。“基本上平行”意味着在垂直于生长表面的20°内、优选在垂直于生长表面的10°内，优选5°内，优选2°内。

[0099] 所使用的单晶金刚石材料可包含取向基本上彼此平行并且基本上平行于生长方向的多个位错。因而，可使光束取向为基本上垂直于该多个位错线。当考虑多个位错时，认为小于20%、优选小于10%、优选小于5%、优选小于2%、优选小于1%将不会位于基本上与生长方向平行。

[0100] 包含本发明的CVD单晶金刚石材料作为拉曼散射介质的拉曼激光器比使用替代材料作为拉曼散射介质的拉曼激光器具有更高的效率。这是由于金刚石具有比用于拉曼激光器的其它候选材料更大的拉曼增益系数和高的导热率。表1给出了对于在拉曼激光器中用作拉曼散射介质的候选材料相关性质的对比。金刚石的优异拉曼增益系数(在1.064μm入射光的确定波长下并且在室温下)和导热率性质是清楚可见的。

[0101] 从表1给出的光谱透明范围可看出在光学应用中使用金刚石并且作为拉曼激光器中的拉曼散射介质的另一个好处。金刚石比其它候选材料对于更宽范围的电磁光谱是光学透明的。这允许在拉曼激光器和其它应用中要使用的光的输入、中间和输出频率选择的通用性。

[0102] 可使用无量纲的热品质因子来协助对比不同的材料。热品质因子FoM定义为：

[0103] $$FoM = \left| \frac{k g_R L}{(dn/dT)\Delta\lambda} \right|$$

[0104] 其中k为材料的导热率，g_R为材料的拉曼增益系数，L为晶体长度，△λ为材料的的拉曼波长频移，并且dn/dT为折射指数随着温度的变化速率。对于金刚石假定6mm的晶体长度并且对于所有其它的材料假定25mm的晶体长度，可看出金刚石具有最高的热品质因子。

能够提高对于金刚石的该热品质因子将代表当用于拉曼激光器应用时金刚石材料性能的进一步提高。这样的提高可通过增加拉曼增益系数、提高导热率或增加晶体长度来完成。

[0105] 晶体长度是晶体中的光学路径长度，是入射束在材料内传播的长度。

[0106] 对于CVD单晶金刚石材料，在1.064μm和室温下的热品质因子可大于600、优选大于1000、优选大于2000、优选大于3000、优选大于4000。对于CVD单晶金刚石材料，在1.064μm下的热品质因子可小于12000。

[0107] 表1

[0108]

材料	金刚石	KGW	YVO_4	$Ba(NO_3)_2$
拉曼增益系数 g_R (cm GW^{-1}), 在 1.064 μm 泵浦波长和室温下给定值	~15	~4	5	11
拉曼频移 (cm^{-1})	1332	901	892	1047
室温下的导热率, k (W m^{-1} K^{-1})	2000	~3	5.2	1.2
晶体长度, L (mm)	6	25	25	25
dn/dT (×10^{-6} K^{-1} 室温下)	10	-1 至-5	3	-20
在 1.064 μm 泵浦波长和室温下的热品质因子	1025	3	20	1
光谱透明性范围 (μm)	0.23 至 100	0.3 至 5	0.4 至 5	0.3 至 1.8

[0109] 与如表1所示的其它拉曼增益材料相比，金刚石的固有高的g_R和宽的光谱透明性，开启了制备金刚石拉曼激光器的可能性，其可在显著大于1微米的波长下产生输出，目前在此处存在固态激光源缺乏。

[0110] 具有作为拉曼散射介质的本发明的CVD单晶金刚石材料的拉曼激光器可产生具有低于500μm波长的光。

[0111] 具有作为拉曼散射介质的本发明的CVD单晶金刚石材料的拉曼激光器可产生具有大于1μm、或大于5μm、或大于10μm、或大于50μm、或大于100μm波长的光。

[0112] 具有本发明的CVD单晶金刚石材料作为拉曼散射介质的拉曼激光器还可包含泵浦光源，其中泵浦光源产生具有不同于通过拉曼散射介质的一个或多个斯托克斯频移的激光输出光束的波长的泵浦光束。使用斯托克斯拉曼散射转变泵浦光束频率以给出输出光束意味着可通过拉曼散射介质的一个斯托克斯频移改变频率。对于斯托克斯拉曼散射声子还可经历进一步的斯托克斯拉曼散射并因而产生频率不同于通过多个斯托克斯频移的泵浦光束的声子。通过其它制备具有不同频率的输出束的替代方法还可转变斯托克斯散射的声子的频率。使用其它方法意味着术语“一个或多个斯托克斯频移”不限于整数个斯托克斯频移。

[0113] 在包含CVD单晶材料的拉曼激光器中发生的频率转变过程可为非常有效的并且具有经过束整理(clean-up)提供改善的束品质的额外好处：对于具有较高级横向模式的泵浦束，SRS的非线性本质确保通常仅频率转变高强度基础模式。类似地，在脉冲模式操作中，频率转换仅在时间(temporal)区域中发生，在该区域超过阈值，导致脉冲缩短。在类似的方法中，不是纯单色但具有有限的光谱宽度的泵浦束可以转变成具有较窄光谱宽度的斯托克斯束。因而，金刚石拉曼激光器提供对于增强的空间、时间和光谱束性质的潜力。除了束品质增强的这些好处，不存在对于入射和斯托克斯束相位匹配所需的特别技术(例如晶体的角度调整)，不像在其它的非线性方法中，因为动量错配由激励的光学声子所吸收。这意味着泵浦原则上可来自任何角度或任何范围的角度。

[0114] 束整理方法导致了较高激光束品质的输出光束。激光束品质是激光束可如何紧密地聚焦的量度。广泛用来定义束品质的标准参数为M^2因子：

[0115] $$M^2 = \frac{\pi W_0 \theta}{\lambda}$$

[0116] 其中λ为激光束波长，θ为远场中的半角度束发散，并且W_0为在束腰(beam waist)处的束半径，本领域技术人员理解这些数量。对于衍射限制的高斯束，W_0和θ的乘积等于λ/π是熟知的(例如参考文献：B.E.A.Saleh & M.C.Teich,Fundamentals of Photonics,Wiley 1991,Ch.3)，从而M^2等于1，并且这是可获得的M^2最小值。对于具有非高斯束输出的激光器系统，M^2将比1更大。M^2值越接近1，束品质越高。

[0117] 高激光输出束品质为通常所需的性质并且受到多个因素影响。激光增益介质外的因素包括泵浦束品质、共振器设计和激光系统器中使用的光学部件(例如镜子)的品质。对于增强输出束品质的激光增益介质固有的因素包括如已经描述的整理泵浦束的能力和展现最小热透镜化的增益材料。金刚石拉曼激光器因此在产生高束品质的斯托克斯输出束方面是优异的。

[0118] 根据I SO标准技术(ISO Standard 11146,“Lasers and laser-related equipment-Test methods for laser beam widths,divergence angles and beam propagation ratios”(2005))可测量M^2，其中测量和分析了沿束传播方向的束直径演变。使用广泛可获得的商业束曲线仪可进行这样的测量。

[0119] 来自包含本发明的CVD单晶金刚石材料的拉曼激光器的输出光束的M_2因子小于10.0，优选小于5.0，优选小于2.0，优选小于1.5，优选小于1.1。减小的M^2因子代表增加的激

光束品质。该增加的激光束品质导致具有在激光器应用中有用的激光束的较低发散的激光。

[0120] 还提供了用于制备具有在权利要求1中定义的性质的CVD单晶金刚石材料的方法。这样的方法可由多个生长阶段构成，其中多个生长阶段由至少2个阶段构成。这些阶段的每个可通过如早先描述的CVD反应器条件中的变化来区分。一种这样的变化是氮的纳入速率，其又可以受改变CVD反应器内工艺气体中氮浓度的影响。特别地，对于制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的生长阶段，降低CVD单晶金刚石材料内氮的纳入速率是有利的。对于制备本发明的实施方案的CVD单晶金刚石材料的生长阶段，这可通过将CVD反应器内工艺气体中氮浓度优选降低到本文中讨论的范围内来完成。所需的CVD单晶金刚石材料可在多阶段生长方法的生长的最终阶段中制备或其可在第一 生长阶段后的生长的任何阶段期间制备。

[0121] 提供了在使用气相的CVD反应器中制备CVD单晶金刚石的另一种方法，该方法具有多个生长阶段，多个生长阶段中的至少两个通过改变CVD反应器内气相中的氮浓度来区分，至少两个生长阶段中的至少一个在气相内(以分子氮计算)具有大于或等于300ppb(优选大于400ppb、优选大于500ppb、优选大于600ppb、优选大于700ppb、优选大于800ppb、优选大于1000ppb)并且小于5ppm(可小于2ppm、可小于1.5ppm)的氮浓度，并且至少两个生长阶段中的至少另一个在气相内(以分子氮计算)具有大于0.001ppb(可大于十0.01ppb、可大于0.1ppb、可大于1ppb、可大于10ppb)并且小于250ppb(优选小于200ppb、优选小于150ppb、优选小于120ppb)的氮浓度。

附图说明

[0122] 图1示意性地描述了拉曼发生器配置中的拉曼激光器。

[0123] 图2示意性地描述了外部拉曼共振器配置中的拉曼激光器。

[0124] 图3示意性地描述了腔内拉曼共振器配置中的拉曼激光器。

[0125] 图4描述了由实施例1制备的CVD单晶金刚石材料的尺寸和方向。

[0126] 图5描述了为用于拉曼激光器中已刻面(facet)的图4的CVD单晶金刚石材料。

[0127] 图6描述了图5的CVD单晶金刚石材料，说明了用于激光器应用中的计算路径长度。

[0128] 图7描述了图5的CVD单晶金刚石材料，说明了最长的光学可出入的尺寸。

实施例

[0129] 现在将描述本发明的示例性实施方案。

[0130] 实施例1

[0131] 选择具有一对大约在(001)的5°内的平行主面的合成1b型HPHT金刚石板材。将该板材制造成适用于通过包括以下步骤的方法同质外 延合成单晶CVD金刚石材料的正方形基材：

[0132] i)激光切割基材以制备具有所有<100>边缘的板材；

[0133] ii)研磨并抛光在其上发生生长的主表面，经研磨和抛光的部分具有约6.0mm×6.0mm的400μm厚的尺度，具有所有的{100}面。通过如EP1292726和EP1290251中公开的细致的基材准备，使在基材表面处或基材表面以下的缺陷水平最小化。可通过该使用暴露的等

离子蚀刻揭示由该加工引入的缺陷水平。可常规地制备基材，其中在暴露蚀刻后可测量的缺陷密度主要取决于材料品质并且低于$5\times10^{3}mm^{-2}$，并且通常低于$10^{2}mm^{-2}$。在该阶段的表面粗糙度在至少50μm×50μm的测量面积内小于10nm。使用高温金刚石材料钎焊料将基材安装到基材承载体上。随后将基材及其承载体引入CVD反应室中，并且通过将气体供给到室中开始蚀刻和生长循环，具体如下：

[0134] 首先，在230毛压力和787℃基材温度下进行原位氧等离子蚀刻，接着是氢蚀刻，在该阶段将氧从气流中移除。随后通过以22sccm(标准立方厘米每秒)添加甲烷开始第一阶段生长过程。添加氮以在气相中获得800ppb的水平。氢还存在于工艺气体中。在该阶段的基材温度为827℃。在随后的24小时内，甲烷含量增加到30sccm。选择这些生长条件以给出2.0±0.2的α参数值，基于先前的测试作业并且由晶体学检测分别证实。

[0135] 在阶段1后生长层达到2.5mm厚度，通过将存在于气相中氮降低到气相中150ppb的水平开始阶段2生长。在阶段2后生长层达到1.7mm厚度，终止生长。

[0136] 生长的CVD金刚石板材研究揭示在(001)面上其不含孪晶和裂纹，并受<110>侧边约束，并且不含孪晶的顶(001)面的合成后尺寸增加到8.7mm×8.7mm。在光学显微镜下，生长状态的晶体表面检测揭示了完全不存在表面坑点。

[0137] 通过激光锯切将阶段二的层与阶段一和基材的层分离，并且随后通过研磨和抛光进一步加工以制备尺寸8.0mm×2.0mm×1.5mm的矩形板材，其具有两对相对的{110}面和一对相对的{100}面(图4)。

[0138] 将相对的面对抛光到在0.06°内的平行。沿着垂直于尺寸1.5mm×2.0mm的{110}面之一的光学路径的平均双折射率小于2×10^{-6}，如由Metripol在550nm下测量的。由激光量热法在1064nm下测得该材料的吸收系数为$0.007cm^{-1}$。通过X射线形貌法测量位错密度为2×10^{3}个位错/cm^{2}。通过TCUPS测量的光学声子消相干时间为8ps。通过EPR测量处于中性电荷状态的单一取代氮浓度为3.5×10^{15}个原子/cm^{3}。通过激光闪光量热法测量导热率为$2050Wm^{-1}K^{-1}$。

[0139] 在尺寸1.5mm×2.0mm的{110}面(图5)上抛光67.5°角的布儒斯特刻面，用于沿着平行于最长晶体尺寸<100>方向传播泵浦和斯托克斯束，给出7.2mm的路径长度(图6)。通过假设光束入射在与刻面法线成90°角的刻面上，可计算最长的线性光学可出入的尺寸(这样的情况在实践中难以获得但是给出最大光学可出入尺寸)。使该光束折射使得光与入射处的刻面法线的临界角下在晶体内传播。随后通过三角学可计算最长光学可出入的尺寸为7.3mm(图7)，假设晶体被具有折射率为1的空气包围。将金刚石晶体安装在热电冷却的支架上，并且将其放置在由输入耦合器(在532nm处94.2%透射；在560-650nm处高度反射)和输出耦合器(在532nm处高度反射，在573nm处25%透射并且在620nm处80%透射)组成的光学共振器内。这些镜子耦合器均具有20cm的曲率半径。输出耦合器反射泵浦束以提供拉曼晶体的第二通道。

[0140] 通过脉冲持续时间8ns、在5kHz脉冲重复频率下操作并且从1064至532nm频率翻倍的q开关的Nd:YAG激光器，从外部泵浦该金刚石拉曼共振器。p偏振的泵浦束在布儒斯特角下入射在布儒斯特刻面之一上，从而保证<110>偏振的泵浦和斯托克斯束在金刚石晶体内沿着<110>传播。在泵浦束中放置的谐振分光膜(harmonic separator)确保了在1064nm下没有残余的基频泵浦光达到拉曼共振器。使用10cm聚焦长度透镜将泵浦束聚焦到晶体中。

[0141] 对于至多约2.2W的输入功率(对应0.44mJ脉冲能量),调查了泵浦到斯托克斯的转变效率。使用校准的能量仪表测量了输入和输 出能量。测量了输出能量与输入能量的函数关系,产生了对于约0.08mJ的拉曼激光发射阈值和从泵浦转变到斯托克斯光78%的斜率效率。

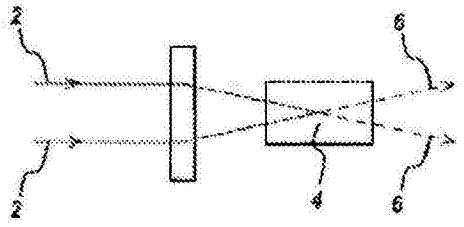

图1

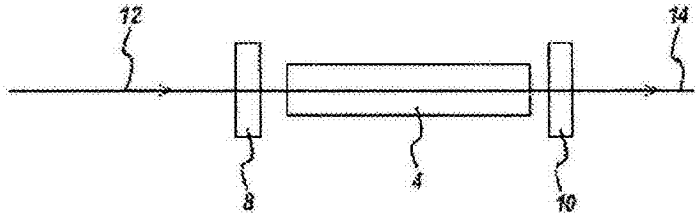

图2

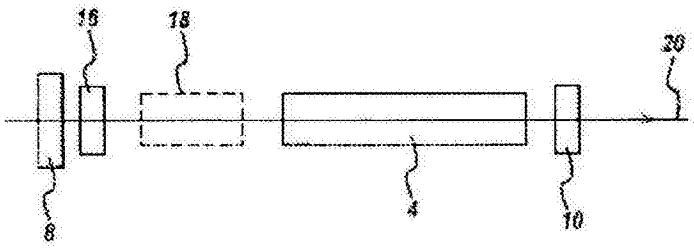

图3

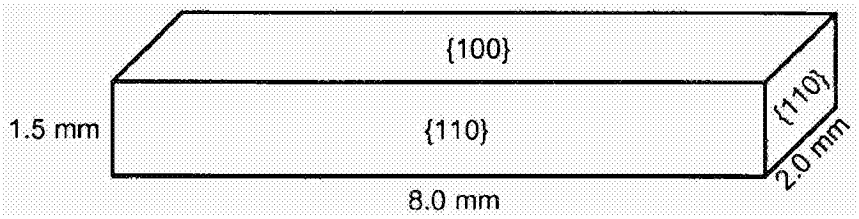

图4

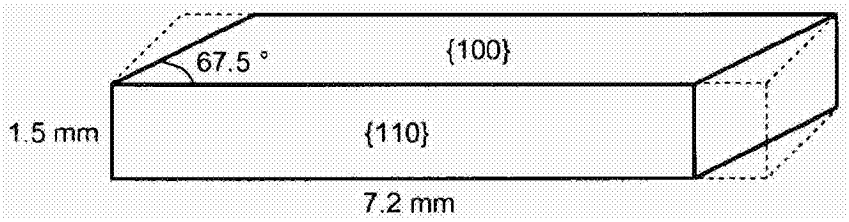

图5

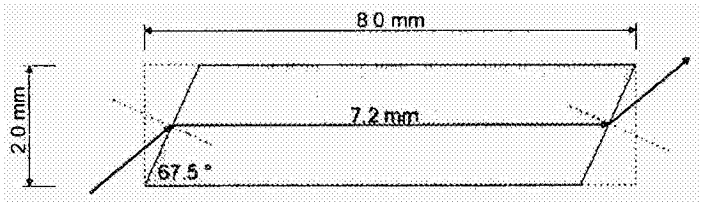

图6

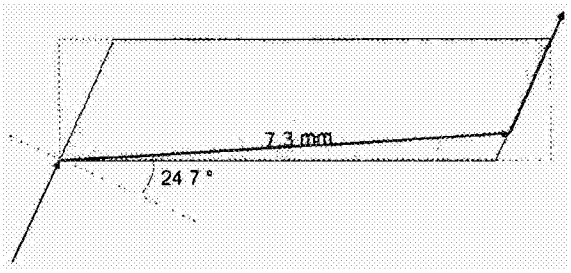

图7