

引文格式:高洁,郑可,马永,等.煤层气生产宝石级单晶金刚石及其产业化[J].太原理工大学学报,2022,53(3):500-506.  
GAO Jie,ZHENG Ke,MA Yong, et al. Gem-quality single crystal diamond production from coal bed methane and its industrialization[J]. Journal of Taiyuan University of Technology,2022,53(3):500-506.

## 煤层气生产宝石级单晶金刚石及其产业化

高 洁<sup>1</sup>,郑 可<sup>1</sup>,马 永<sup>1</sup>,于盛旺<sup>1</sup>,刘克昌<sup>2</sup>,刘亿顺<sup>2</sup>

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院,太原 030024;2. 华阳新材料科技集团有限公司,山西 阳泉 045000)

**摘 要:**煤层气利用渠道单一、效能低、附加值低。基于微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术,提出了煤层气生产宝石级单晶金刚石的概念,设计了相应的产业化工艺路线。鉴于我国在 CVD 钻石生产技术方面起步较晚,高端设备主要依赖进口,自主研发了 5 代 MPCVD 钻石设备,开发了煤层气生产宝石级单晶金刚石的专用工艺,其中第五代设备实现了产业化转化。利用自制设备及工艺,采用嵌入式专用基片台可以单炉制备多颗单晶金刚石,也可以采用马赛克拼接法制备超大尺寸单晶金刚石。已建成的产业化示范基地可以高质量批量生产 20 克拉以内的钻石毛坯。根据钻石 4C 标准,加工成的裸钻颜色好、净度高、切工完美,深受市场欢迎。结果表明:煤层气生产宝石级单晶金刚石实现了煤层气的高附加值转化,产业化的继续推进不但能够提升煤层气消纳能力和综合利用水平,而且能够助力我国 CVD 培育钻石行业的发展。

**关键词:**煤层气;化学气相沉积;单晶金刚石;裸钻;产业化

**中图分类号:**TD984 **文献标识码:**A

**DOI:**10.16355/j.cnki.issn1007-9432tyut.2022.03.016 **文章编号:**1007-9432(2022)03-0500-07

## Gem-quality Single Crystal Diamond Production from Coal Bed Methane and Its Industrialization

GAO Jie<sup>1</sup>, ZHENG Ke<sup>1</sup>, MA Yong<sup>1</sup>, YU Shengwang<sup>1</sup>, LIU Kechang<sup>2</sup>, LIU Yishun<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Huayang New Material Technology Group, Co., Ltd, Yangquan 045000, China)

**Abstract:**Coal bed methane is mainly used for combustion, which has low efficiency and low added value. Based on the microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) technique, the concept of producing gem-quality single crystal diamond from coal bed methane was proposed, and the corresponding industrialization process route was designed. CVD diamond production technique starts late in China and high-end equipment mainly depends on imports. Here, five generations of MPCVD diamond equipment have been independently developed and a special process for producing gem-quality diamond from coal bed methane was also developed. The fifth-generation equipment has been industrialized. Using home-made equipment and corresponding process, multiple single crystal diamonds can be prepared synchronously in a special enclosed substrate holder. Besides, large area single crystal diamonds can also be prepared by “mosaic” growth method. The industrialization demonstration base can mass-produce rough diamonds within 20

收稿日期:2022-02-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51901154);山西省科技重大专项资助项目(20181102013);山西省“1331 工程”资助;山西省材料工程研究中心项目(2019 年获批);山西省应用基础研究计划面上青年基金资助项目(201901D211092)

第一作者:高洁(1989-),博士,副教授,主要从事金刚石的制备及性能研究,(E-mail)gaojie01@tyut.edu.cn

通信作者:于盛旺(1974-),博士,教授,主要从事金刚石装备及工艺研究,(E-mail)yushengwang@tyut.edu.cn

carats. When processed into loose diamonds, they have good color, high clarity, and perfect cutting, and are deeply welcomed by the market. The results show that the production of gem-quality diamond from coal bed methane has realized its high value-added transformation. The continuous promotion of industrialization can not only boost the consumption and comprehensive utilization of coalbed methane, but also help the development of CVD diamond industry in China.

**Keywords:** coal bed methane; chemical vapor deposition; single crystal diamond; loose diamond; industrialization

宝石级单晶金刚石即人们所说的钻石,分为天然钻石和培育钻石。培育钻石,又称人造钻石或合成钻石,和天然钻石均为纯碳结晶,在物理、化学性质上完全一致。确切地说,培育钻石属于实验室或工厂通过一定的技术与工艺流程制造出来的“真钻石”,是天然钻石的完美替代品。

培育钻石的生产方法主要有两种:高温高压法(HTHP)<sup>[1-5]</sup>和化学气相沉积法(CVD)<sup>[6-10]</sup>。HTHP法是模拟天然钻石生长的高温高压环境,以高纯石墨粉为碳源,金属为触媒合成培育钻石毛坯。其优点是生长速度快、成本低,产品颜色等级高,但净度有待提高。CVD法是在高温、负压条件下,将H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>等含碳气体激发成等离子态,通过控制沉积生长条件,将活性碳原子在基体上沉积、交互生长成培育钻石毛坯。常见的CVD法有三种,分别是热丝化学气相沉积法(HFCVD)<sup>[6]</sup>、直流电弧等离子体喷射化学气相沉积法(DC Arc Plasma Jet CVD)<sup>[7]</sup>和微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)<sup>[9]</sup>。相比之下,MPCVD法最适合生长宝石级单晶金刚石,尤其适合于5克拉以上培育钻石的合成,其产品特点是形状为片状,生长面积可控,净度高,切成方钻利用率可达60%~70%,但颜色不易控制<sup>[11]</sup>、成本较高。

全球HTHP和CVD培育钻石产量各占一半,我国贡献了HTHP培育钻石产能的90%,而CVD培育钻石则主要由欧洲、美国、印度和新加坡等国供应。随着2018年美国联邦贸易委员会(FTC)将培育钻石纳入钻石大类,以及钻石业界四大评级机构推出了与天然钻石一致的培育钻石分级体系,培育钻石行业进入了快速发展通道<sup>[12]</sup>。鉴于在大克拉和净度等方面更具优势,CVD钻石更能代表培育钻石的发展趋势。然而,我国在CVD钻石生产技术方面起步较晚,目前主要停留在实验室阶段。为了打破国外的市场垄断,我国需要加速布局CVD钻石培育技术,更新、发展相关设备和工艺,促进其从科技型到产业型的过渡。

基于MPCVD技术,太原理工大学金刚石团队结合山西省资源和产业特点提出了煤层气生产宝石级单晶金刚石技术,经过近10年的发展已在生产设备、生产工艺、深加工产品等方面实现了全方位突破。本文将对该技术发展及产业化进程进行报道,以期助力中国CVD培育钻石行业的发展。

## 1 产业化工艺路线及设备

### 1.1 产业化工艺路线设计

随着天然钻石开采愈加破坏地球环境,且挖矿成本日趋升高,40年后培育钻石将超越并取代天然钻石<sup>[13]</sup>。早在10年前太原理工大学金刚石团队已着手设计MPCVD培育钻石产业化工艺路线。鉴于常规HTHP及CVD培育钻石生产过程均在一定程度上造成环境污染或破坏:HTHP培育钻石生产能耗较高,生产过程中必须使用叶腊石等不可再生矿物资源,同时会产生废(酸)液、废渣等;CVD培育钻石生产尾气一般直接排入大气。煤层气生产宝石级单晶金刚石产业化工艺路线的设计原则是低碳、减排,降低生产成本,服务地方经济发展,满足国家重大需求。

基于上述原则,通过大量的实地考察,因地制宜,将煤层气产业与培育钻石产业创新整合,设计出了煤层气生产宝石级单晶金刚石产业化工艺路线,如图1所示。该路线使用低浓度煤层气发电为钻石

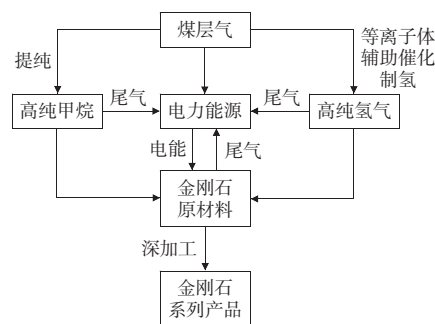
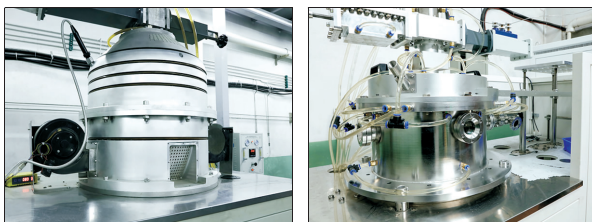


图1 煤层气生产宝石级单晶金刚石产业化工艺路线  
Fig. 1 Industrial process route of gem-quality diamond produced from coal bed methane

生产提供电能,高浓度煤层气提纯后的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_4$  经等离子催化并提纯后的  $\text{H}_2$  作为原料气进行钻石的生产。 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  提纯和钻石生产过程中排放的尾气最后再被输送到燃气发电机助燃,使气体得到高效、绿色、循环利用。山西省煤层气资源丰富,储量和产量均占全国 90% 以上,但利用渠道单一,附加值低。采用上述工艺路线将煤层气转化为高端钻石产品,其利用价值将提升 15~100 倍。

### 1.2 生产设备开发

完成产业化工艺路线设计后,2013 年开发出椭圆形谐振腔石英钟罩式 MPCVD 钻石装置,见图 2(a)。通过对椭圆形谐振腔石英钟罩式模型结构的模拟优化,消除了高压时罩上部出现的次生等离子体,有效地避免了刻蚀污染问题,使装置的容纳功率提升至 9 kW。同时,用石英布气管将反应气体引导至等离子体上方,结合出气口的位置优化,使晶片上方的气体流场更加均匀,提升了钻石有效沉积区域及均匀性。2014 年,又自主研发出锥形反射体石英环式 MPCVD 金刚石装置<sup>[14]</sup>,见图 2(b)。该装置的谐振腔由三个圆柱形腔体组成,分别为上耦合腔体、中传输腔体和下调谐腔体;采用中心带凸台的环形天线耦合,介质窗口安装在耦合天线下方的石英环。为避免等离子体蚀刻石英环介质窗口,中间腔体的直径小于上、下腔体,该设计可将石英环与下腔体中产生的等离子体隔离开;锥形和筒形结构的反射体设置于下腔体中,通过调节其位置可使谐振腔的固有频率与微波源输出频率达到最佳谐振状态。此外,圆柱形基台的高度可调,增加了装置对不同厚度基片的适应性。该装置可实现微波输入功率 10 kW 条件下的长时间稳定运行,允许放置 9 颗  $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  籽晶进行均匀沉积。经过不断地优化迭代,该类型装置已经研发至第五代。



(a) 椭圆形谐振腔石英钟罩式 (b) 锥形反射体石英环式

图 2 自主研发 MPCVD 钻石设备

Fig. 2 Self-developed MPCVD diamond device

上述 MPCVD 培育钻石设备腔体属于一体设计,内径大、真空度高、有效生长区域大、容纳功率高、运行稳定,相应的产品生长周期短、品质高、单炉产量大。同国外高端设备相比,无论是在设备价格

还是在产品性能方面均存在明显优势。目前,第五代设备已作为核心生产设备在华阳新材料科技集团有限公司(简称华阳集团)产业化落地。

## 2 宝石级单晶金刚石关键生产技术

### 2.1 专用基片台设计

设计金刚石单晶生长专用基片台是高品质克拉级单晶金刚石生长的重要环节。目前生长单晶金刚石所使用的基片台大致可分为两类:开放式和嵌入式。开放式基片台是将籽晶直接放置在基片台上进行生长,但由于微波放电特有的“边缘效应”,会造成金刚石籽晶边缘温度高于中心区域,引起边缘多晶金刚石的生长。此外,“边缘效应”还会引起单晶金刚石的內应力增高,诱发裂纹甚至开裂,严重影响了单晶的质量和完整性。嵌入式基片台一般是在基片台上设计加工圆形或者方形槽<sup>[15-16]</sup>。沉积时,将金刚石籽晶放入槽中,并使籽晶的表面略低于基片台表面,利用槽的边缘对籽晶边缘形成遮挡作用,缓解单晶沉积时的“边缘效应”。为实现克拉级单晶金刚石产品产业化生产,设计了多种金刚石单晶生长专用基片台,实现了多尺寸、高品质金刚石单晶单炉、多颗的同步生长。图 3 为自主设计常用 9 槽基片台结构图。

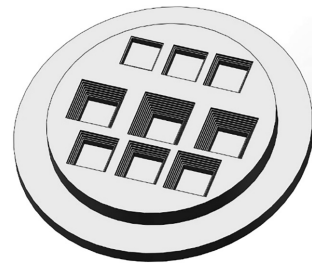


图 3 金刚石单晶生长专用 9 槽基片台结构图

Fig. 3 Sketch of an enclosed substrate holder with 9 different cavities

### 2.2 籽晶表面预处理

金刚石籽晶在长成钻石毛坯前需要经历多次外延生长过程,每一次生长前都需要对生长面进行预处理,即切割和抛光。切割主要是切除单晶四周及生长面多晶。生长面多晶切割采取单面切割和双面切割两种模式,单面切割损耗大,切割面坡度陡,对应后期抛光时间长,主要用于切割小尺寸单晶金刚石,双面切割则主要用于切割大尺寸单晶金刚石。对于激光切割过程中产生裂纹、划痕等现象,可以通过调整切割功率和切割频率解决。单晶金刚石的抛光包括机械抛光、化学抛光和等离子体辅助抛光,为了提高去除效率和改善抛光质量,采用机械抛光结

合化学抛光的方法。图 4 为采用白光干涉仪得到的抛光表面三维轮廓图,粗糙度小于 10 nm。

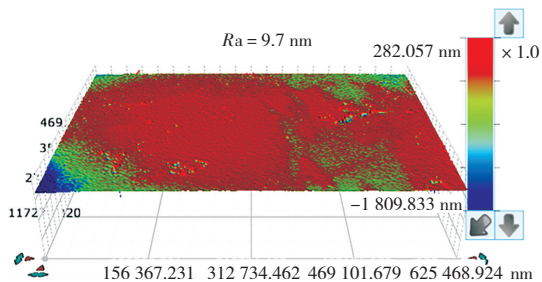


图 4 抛光表面三维轮廓图

Fig. 4 Polished topography of diamond growth surface

### 2.3 单晶金刚石高品质生长

针对产业化发展,开发了煤层气生产宝石级单晶金刚石的专用工艺,具体工艺参数及生产步骤如下:先对设备沉积腔室进行抽真空,当沉积腔内压强抽至 0.1 Pa 左右时,通入 H<sub>2</sub>,随着 H<sub>2</sub> 的不断通入,沉积腔内压强不断上升,当气压上升至 700 Pa 左右时,将微波输入功率设置为 1 kW。负压条件下,H<sub>2</sub> 在籽晶上方会被电离成等离子态,随后调节沉积腔内部压强,并增加微波输入功率,以增加等离子体密度。此过程中,富含活性氢原子的等离子体会对基片表面进行清洁刻蚀,进一步去除未被清洗干净的杂质。当基片温度升至 900~1 100 °C,微波功率调至沉积需求时,向沉积腔内通入不同纯度的煤层气,开始沉积单晶金刚石。

图 5 为红外测温仪拍摄的单晶金刚石在不同沉积时间的照片。由图可知,随沉积时间延长,单晶金刚石颜色逐渐加深,厚度不断增加,边缘(十字视野上部)逐渐出现多晶颗粒。随沉积时间继续延长,多晶颗粒尺寸及区域会逐渐增大。当多晶影响钻石的

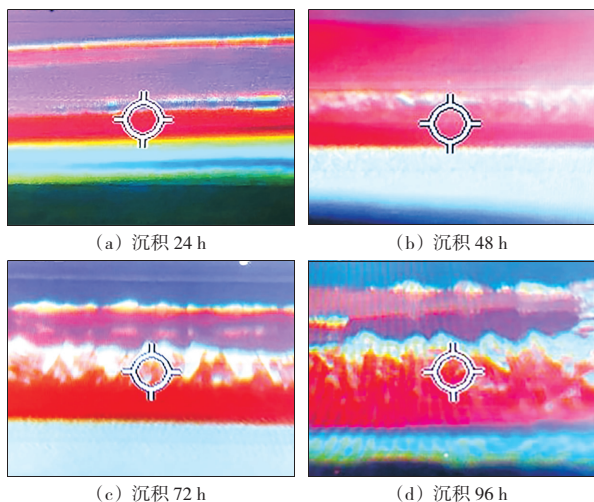


图 5 单晶金刚石随沉积时间的生长变化

Fig. 5 Gem-quality diamond growth changes with deposition time

生长质量时,停机取出,进行表面切割、抛光处理后再次进行外延生长。CVD 培育钻石毛坯的理想生长高度是籽晶边长的 60%左右,鉴于籽晶尺寸,CVD 培育钻石毛坯一般要经历 2~4 次的外延生长过程。

图 6 为采取上述工艺,以煤层气为原材料生产的培育钻石毛坯。毛坯成色好,净度高,可以进行后续加工。毛坯四周的黑色区域主要为激光切割引起的石墨化和未切割干净的少量多晶,在后续切割加工中很容易被去除。



图 6 采用煤层气生产的培育钻石毛坯

Fig. 6 Rough diamonds produced from coal bed methane

除了可以实现单炉、多颗钻石高品质生长外,还成功实现了马赛克拼接法大克拉钻石的生长。马赛克拼接法指通过各籽晶侧向及法向同质外延生长完成接缝连接及厚度的增长,以实现超大尺寸单晶金刚石的制备<sup>[10,17]</sup>。相比于珠宝首饰行业,该方法在半导体产业具有更为广阔的应用前景。图 7 为两片边长 12 mm×12 mm,厚度 0.4 mm 的籽晶,生长到 3 mm 厚时的照片。从图中可以看出,生长后的单晶表面均匀,光学性好(纸上字体清晰可见),只需切除四边及拼接缝处的多晶金刚石,便可继续进行外延生长。

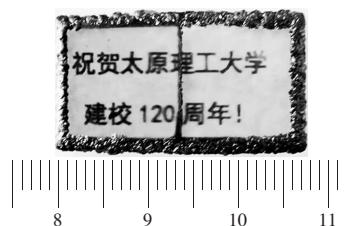


图 7 采用马赛克拼接法生长的大尺寸单晶金刚石  
Fig. 7 Large area single crystal diamond made by using "mosaic" growth method

## 3 钻石加工和评级

### 3.1 钻石加工

钻石加工一般指对钻石毛坯进行设计、划线、分割、成型和抛磨等 5 个操作步骤,使其形成具有一定形状和光泽的成品裸钻。对于异形钻的加工,可以根据需要不用进行分割或成型操作。毛坯设计是钻

石加工的第一步,也是较为关键的一步,基本原则是尽可能设计加工出最大、最干净、最完美的钻石,以充分体现钻石的价值。根据钻石毛坯设计方案,精确确定划线位置,不但有助于保持钻石的重量,而且有助于下一步切割过程中减少钻石内含物。目前太原理工大学金刚石团队可以对钻石毛坯进行设计和划线操作,分割、成型和抛磨主要由代加工中心完成。图 8 为煤层气生产钻石毛坯的两种设计方案,可以看出 CVD 毛坯加工成异形钻(公主方)比圆钻更能充分利用坯料。

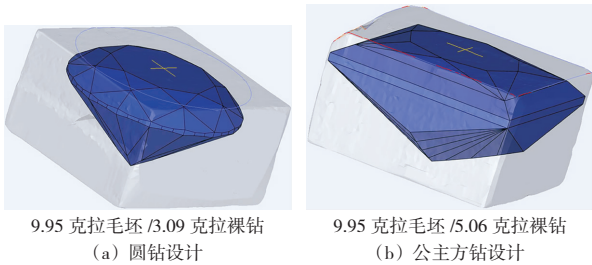


图 8 煤层气生产钻石毛坯的两种设计方案

Fig. 8 Two planning ways of rough diamond produced from coal bed methane

钻石加工位于培育钻石行业产业链的中游,自动化程度低,具有劳动密集型特点。印度为世界培育钻石毛坯的加工中心,行业地位领先优势明显。我国培育钻石加工主要位于广州、深圳和西安。布局培育钻石行业上游毛坯生产的同时,进军钻石加工业,将有助于推进 CVD 培育钻石在中国的产业化进程。

### 3.2 钻石评级

钻石评级主要是依据 GIA 4C 标准,从质量(Carat)、颜色(Color)、净度(Clarity)及切工(Cut)四个方面进行等级划分。钻石质量等级一般是低于 1 克拉时,每隔 10 分划分一个等级;介于 1~2 克拉,每隔 50 分划分一个等级;高于 2 克拉,每隔 1 克拉划分一个等级。钻石颜色越接近无色,价值越高,颜色等级从字母 D(代表无色)开始,一直到字母 Z(淡色)共划分了 23 个级别。钻石净度等级分为 6 个大类 11 个等级:无瑕级(FL),内无瑕级(IF),极轻微内含级(VVS1, VVS2),轻微内含级(VS1, VS2),微内含级(SI1, SI2)以及内含级(I1, I2, I3)。钻石切工是钻石最重要的指标,切工等级分为完美(EX),非常好(VG),好(GD),一般(FR)和差(Poor)5 个等级。所谓 3EX 钻石指其切磨、抛光和对称性均为完美级别。

太原理工大学金刚石团队利用煤层气可批量生产 20 克拉以内的 CVD 钻石毛坯,颜色一般介于 F

色和 J 色之间,净度达到 VVS 级。图 9 为煤层气生产的 5 克拉 3EX 钻石冠角、亭角及八心八箭图案。冠部主刻面(风筝刻面)6 对应最大冠角  $35.6^\circ$ ,风筝刻面 3 对应最小冠角  $35.3^\circ$ ,偏差为  $0.3^\circ$ 。亭部主刻面 2 对应最大亭角  $41.1^\circ$ ,主刻面 5 对应最小亭角  $40.9^\circ$ ,偏差仅为  $0.2^\circ$ 。完美的八心八箭图案进一步证明了煤层气生产的 CVD 钻石可以满足市场需求,能够扩大产业化规模为地方经济发展注入新活力。

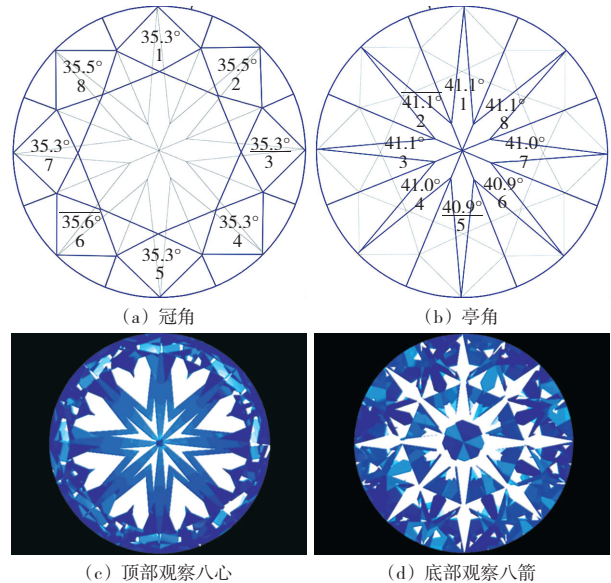
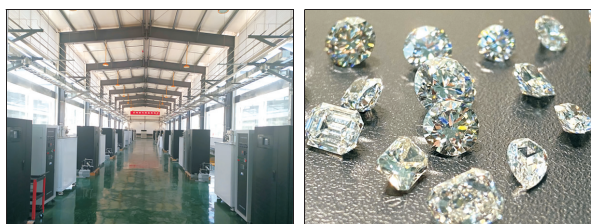


图 9 煤层气生产的 3EX 钻石冠角、亭角及八心八箭图案

Fig. 9 Crown angle, pavilion angle, eight hearts and eight arrows of 3EX diamond produced from coal bed methane

## 4 产业化进展及未来规划

2018 年以来,消费者对培育钻石的接受度逐渐提升,品牌商开始发力布局,培育钻石市场越来越火爆<sup>[12]</sup>。2018 年 11 月太原理工大学与华阳集团就煤层气生产金刚石项目设立了合资公司(山西新碳超硬材料科技有限公司),旨在加速煤层气生产金刚石项目的产业化和推广应用。公司规划一期建设 150 台装备,二期 500 台,三期达到 5 000 台以上的规模。目前已建成 50 台设备产业化示范基地,实现了批量化试生产和相关产品的销售,预期 2022 年销售额可达 2 000 万以上。图 10 为产业化示范基地 1 号车间及其产品。针对 CVD 培育钻石技术的进一步研发,太原理工大学和华阳集团还专门成立了超硬材料技术研究院。未来 3~5 年,通过与华阳集团的深度合作,技术的迭代更新,按预定规模三期建成后,年产值将超过 100 亿元,煤层气年消纳量将达到  $4.5 \text{ 亿 m}^3$ 。



(a) 示范基地1号车间

(b) 煤层气生产的裸钻

图10 煤层气生产宝石级单晶金刚石产业化示范基地1号车间及其产品

Fig. 10 Workshop 1 and corresponding products of industrialization demonstration base of gem-quality diamond produced from coal bed methane

单晶金刚石不仅在珠宝首饰行业拥有极高的商业价值,在电子行业同样备受重视,被业界誉为“终极半导体”。欧洲、美国等已纷纷投入巨资、并成立相关组织和产学研机构推进单晶金刚石及其电子器件的研发和应用。为了在未来电子技术革命中占得先机,从而摆脱欧美等发达国家的垄断,下一步将研发新型高功率金刚石生产系统,突破超大尺寸高品质单晶金刚石生长、掺杂等关键技术,实现金刚石半导体器件的产品化。

## 5 结论

煤层气生产宝石级单晶金刚石是响应国家“实现绿色能源可持续发展”号召,将传统煤基产业与高技术金刚石产业创新整合,自主研发的一项新技术。该技术以煤层气提纯后的  $\text{CH}_4$  和等离子体辅助催化制得的  $\text{H}_2$  为原料进行培育钻石的生产,并将煤层气提纯  $\text{CH}_4$ 、等离子体辅助催化制  $\text{H}_2$  以及钻石生产所产生的尾气回收发电,实现了煤层气的高效、绿色、循环利用。从 MPCVD 培育钻石生产设备的自主研发到宝石级单晶金刚石高质量生产工艺的开发,再到钻石切割加工和鉴定,均实现了全方位突破。煤层气生产金刚石技术已通过校企合作的形式在华阳集团产业化落地,目前已建成 50 台设备产业化示范基地,实现了批量化试生产和相关产品的销售。基于培育钻石市场需求的快速崛起,下一步将继续扩大煤层气生产钻石产业化规模,将煤层气生产钻石发展成山西省一个新的支柱产业,形成一条引领山西转型的价值链。

### 参考文献:

- [1] 王君卓,李尚升,宿太超,等. Ib型金刚石大单晶的限形生长[J]. 物理学报,2018,67(16):347-354.  
WANG J Z, LI S S, SU T C, et al. Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(16):347-354.
- [2] 秦玉琨,肖宏宇,刘利娜,等. 籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响[J]. 物理学报,2019,68(2):27-34.  
QIN Y K, XIAO H Y, LIU L N, et al. Effects of seed crystal size on growth of gem-diamond single crystal[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(2):27-34.
- [3] 杨池玉,陆太进,张健,等. 河南产宝石级高温高压合成钻石的谱学特征及电磁性研究[J]. 岩矿测试,2021,40(2):217-226.  
YANG C Y, LU T J, ZHANG J, et al. Special characteristics and electrical-magnetic properties of gem-quality Synthetic diamonds under high temperature and pressure[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2):260-226.
- [4] D'HAENENS-JOHANSSON U, KATRUSHA A, MOE K S, et al. Large colorless HPHT synthetic diamonds from new diamond technology[J]. Gems & Gemology, 2015, 51(3):260-279.
- [5] LYSAKOVSKIY V V, NOVIKOV N V, IVAKHNENKO S A, et al. Growth of structurally perfect diamond single crystals at high pressures and temperatures[J]. Journal of Superhard Materials, 2018, 40(5):315-324.
- [6] KATAMUNE Y, MORI D, ARIKAWA D, et al. *n*-Type doping of diamond by hot-filament chemical vapor deposition growth with phosphorus incorporation[J]. Applied Physics A, 2020, 126(11):879.
- [7] LIU J, HEI L F, SONG J H, et al. High-rate homoepitaxial growth of CVD single crystal diamond by dc arc plasma jet at blow-down (open cycle) mode[J]. Diamond & Related Materials, 2014, 46:42-51.
- [8] TALLAIRE A, ACHARD J, SILVA F, et al. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: recent achievements and remaining challenges[J]. Comptes Rendus Physique, 2013, 14(2-3):169-184.
- [9] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, SHU G Y, et al. Single crystal diamond growth by MPCVD at subatmospheric pressures[J]. Materials Today Communications, 2020, 25:101635.
- [10] ARNAULT J C, SAADA S, RALCHENKO V. Chemical vapor deposition single-crystal diamond: a review[J]. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2022, 16(1):2100354.
- [11] 刘欣蔚,陈美华,吴改,等. 高温高压处理对褐色 CVD 钻石谱学特征的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(1):258-264.  
LIU X W, CHEN M H, WU G, et al. Effects of spectral characteristics of high temperature high pressure annealed brown CVD diamonds[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(1):258-264.
- [12] 莫默,梁伟章,罗蕾,等. 从国际培育钻石品牌的建设分析培育钻石市场的发展趋势[J]. 宝石和宝石学杂志, 2021, 23(6):

- 74-83.
- MO M, LIANG W Z, LUO L, et al. Analyzing the laboratory-grown diamond market development trend from the study of international laboratory-grown diamond brand building[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2021, 23(6): 74-83.
- [13] 苑执中, 元利剑. HPHT 和 CVD 培育钻石的鉴别简述及最新市场分析[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2021, 23(6): 40-50.
- YUAN JOE C C, QI L J. A brief description of identification methods of HPHT and CVD lab-grown diamonds and the latest market analysis[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2021, 23(6): 40-50.
- [14] AN K, YU S W, LI X J, et al. Microwave plasma reactor with conical-reflector for diamond deposition[J]. *Vacuum*, 2015, 117: 112-120.
- [15] YANG B, SHEN Q, GAN Z Y, et al. Improving the edge quality of single-crystal diamond growth by a substrate holder-an analysis[J]. *Comptes Rendus Physique*, 2019, 20(6): 583-592.
- [16] CAO W, MA Z, ZHAO H, et al. The lateral outward growth of single-crystal diamonds by two different structures of microwave plasma reactor[J]. *Cryst Eng Comm*, 2022, 24: 1010-1016.
- [17] WANG X W, DUAN P, CAO Z Z, et al. Surface morphology of the interface junction of CVD mosaic single-crystal diamond [J]. *Materials*, 2020, 13(1): 91.

(编辑: 万 佳)