

微波等离子体化学气相沉积合成掺氮金刚石薄膜的 缺陷和结构特征及其生长行为^{*}

刘燕燕^{1)†} E. Bauer-Grosse²⁾ 张庆瑜^{1)‡}

¹⁾ 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

²⁾ Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Ecole des Mines, Nancy 54042, France)

(2006 年 6 月 14 日收到, 2006 年 10 月 27 日收到修改稿)

采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术,在甲烷和氢气的混合气体中,通过掺入微量氮气的方法,合成了掺氮金刚石薄膜.利用扫描电子显微镜、拉曼光谱和透射电子显微镜对薄膜的形貌和结构进行了表征.研究结果表明:处于基片中心位置的薄膜具有比较高的成核密度,成核密度高达 $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$,并且具有 001 的择优取向,晶粒呈立方金刚石特征,但沿{111}晶面生长时存在大量层错.处于基片边缘的薄膜成核密度较低,晶粒为 6H 型多型金刚石结构,而且多型金刚石的出现,导致金刚石孪晶关系的变化.此外,根据薄膜的生长速率,探讨了 MPCVD 过程中掺氮对薄膜生长行为的影响.

关键词:金刚石,结构表征,透射电子显微镜,多型金刚石

PACC: 6855

1. 引 言

金刚石具有优异的物理性能,金刚石薄膜在红外探测、表面声波器件、高温半导体器件以及超硬涂层等众多领域有着广阔的应用前景.作为异质外延薄膜,金刚石的成核和生长行为一直是各国学者关注的重点之一.在金刚石异质外延成核方面,自从 1991 年 Yugo 等^[1]报道了偏压技术可以导致金刚石成核增强以来,偏压增强成核(BEN)已经成为金刚石薄膜生长中的重要方法,有关金刚石异质外延成核的研究也取得一些重要的进展^[2-12].相对金刚石异质外延成核的研究而言,有关金刚石生长行为的研究主要集中在金刚石薄膜的生长形貌、晶粒取向及织构等方面^[13,14],而且这些生长行为的研究是以薄膜中的金刚石晶粒具有面心立方结构为前提的.

实际上,碳存在着很多与面心立方金刚石结构(3C)类似的相结构,如六角晶系的 2H, 4H, 6H, 8H, 10H 金刚石结构和菱方晶系的 15R, 21R 金刚石结构等^[15-17].这些金刚石的类似相一般称为多型金刚石(polytypes of diamond).而这些多型金刚石可以认为

是立方金刚石某一个 111 方向上出现有规律的层错而形成的有序相.实验研究表明,在薄膜生长的非平衡条件下,这些多型金刚石是可以存在的^[18-20].因此,研究薄膜中的缺陷和立方金刚石的类似相,对于了解薄膜的生长行为具有重要意义.此外,目前有关金刚石薄膜的孪晶关系研究主要集中在 $\Sigma 3$ 孪晶以及与之相关的五次对称孪晶上^[21-25],而很少有关于多型金刚石孪晶关系方面的报道.

掺氮是改变金刚石薄膜物理特性的重要手段.氮杂质的出现有可能改变金刚石表面的化学状态,从而影响薄膜的生长行为和结构特征.本文采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术,在甲烷和氢气的混合气体中,通过掺入微量氮气的方法合成了掺氮金刚石薄膜.利用扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱和透射电子显微镜(TEM)对薄膜的形貌和结构进行了表征.此外,根据薄膜的生长速率,探讨了 MPCVD 过程中掺氮对薄膜生长行为的影响.

2. 实验方法

金刚石薄膜在改进的 MPCVD 设备中沉积,微

^{*} 中法先进研究计划(批准号:MX01-02)和法国国际科学合作计划资助的课题.

[†] E-mail: qyzzhang@dlut.edu.cn

波频率为 2.45 GHz. 在 MPCVD 装置中, 样品台的外围加上一个陶瓷管以改变等离子体浓度, 这个陶瓷管的作用在以前的报道中已有详细的讨论^[26], 样品台的结构如图 1 所示. 使用镜面抛光的 n 型 Si(001) 片(规格为 10 mm × 10 mm × 0.375 mm) 作为基体. 为了去除基体表面的杂质和氧化物, 先后用丙酮和氢氟酸对基体进行清洗, 然后放入反应器中. 在本底真空为 5×10^{-4} Pa 下使用交变电压对样品进行预加热 2.5 min, 使基体提高到一定的温度, 以便于进一步成核生长. 首先, 对基片施加 -150 V 的偏压 1.5 min, 为了避免金刚石晶粒的粗化, 在低甲烷比率 ($\text{CH}_4:\text{H}_2$ 为 0.5:99.5) 下沉积 30 min(第一步). 然后在较高甲烷比率 ($\text{CH}_4:\text{H}_2$ 为 1:99) 及掺入微量氮气

(180 $\mu\text{L/L}$) 的条件下生长 600 min(第二步). 具体沉积参数列于表 1.

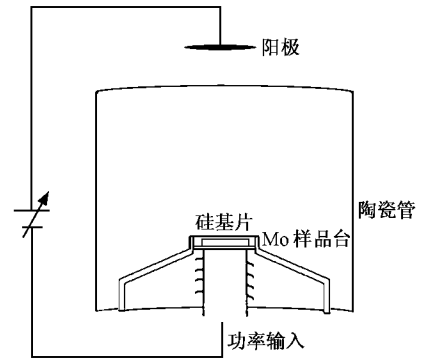


图 1 MPCVD 样品台结构示意图

表 1 金刚石薄膜沉积参数

	第一步		第二步
气压/kPa	2.67	2.67	2.67
微波功率/W	400	400	250
甲烷与氢气体积比	4:96	0.5:99.5	1:99 加入 180 $\mu\text{L/L}$ 的氮气
基体温度/K	1200	1123	1123
气体总体积流率/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	400	150	150
时间/min	1.5	30	600

采用 Philips 公司生产的 XL30S FEG 型 SEM 和 CM200 型 TEM 对薄膜的表面形貌和结构进行了表征. 采用英国 Renishaw 公司的 invia 型光谱仪组装的拉曼显微镜对薄膜进行了检测, 激光波长为 632.8 nm, 功率约为 35 mW. TEM 分析所用平面样品的制备方法如下: 先机械减薄到 50 μm 左右, 然后用氦离子束在约为 5 kV 电压下单面或者双面减薄, 以获得不同生长阶段的 TEM 样品. 截面样品采用先机械减薄到 100 μm 左右, 后在 5 kV 电压下双面减薄的制备方法.

3. 结果及讨论

3.1. 薄膜的形貌及拉曼光谱分析

我们利用 SEM 分析了样品的表面形貌. 观察发现, 样品中心的大部分区域呈高密度成核, 成核密度约为 $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 且比较均匀, 如图 2(a) 和 (b) 所示. 从图 2(a) (b) 可以看出, 绝大多数的晶粒具有比较一致的取向, 其平行于样品表面的生长面一般

为光滑的矩形平面, 而与矩形面相邻的四个生长面却特别粗糙. 一般认为矩形面为金刚石的 {001} 面, 而四个粗糙面为金刚石的 {111} 面. 此外, 有极少的晶粒并不具有光滑的 {001} 面, 可能是非晶或石墨相. 与高密度成核的中心区域不同, 在样品的边缘附近存在一个晶粒生长的过渡区域. 在过渡区域之外, 没有任何的金刚石颗粒存在, 这可能与金刚石成核过程中偏压的边缘效应有关. 而处于过渡区域的成核密度比中心区域明显降低, 成核密度约为 $4.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 图 2(c) 和 (d) 为过渡区域的 SEM 形貌像. 从图 2(c) (d) 可以看出, 过渡区域的晶粒相对独立, 呈团簇状, 且多数呈现五次对称特征, 没有明显的 {001} 择优取向. 无论是样品的中心区域还是过渡区域, 虽然在取向上有所差别, 但是两者都符合化学气相沉积的掺氮金刚石薄膜的形貌特征^[27, 28]. 此外, 我们注意到中心区域的晶粒尺度较小, 约为 0.5 μm , 而过渡区域的晶粒较大, 为 2—3 μm . 这意味着样品中心附近的反应气体密度较高, 生长速率较快, 而样品边缘附近的气体密度相对较低, 生长速率较慢.

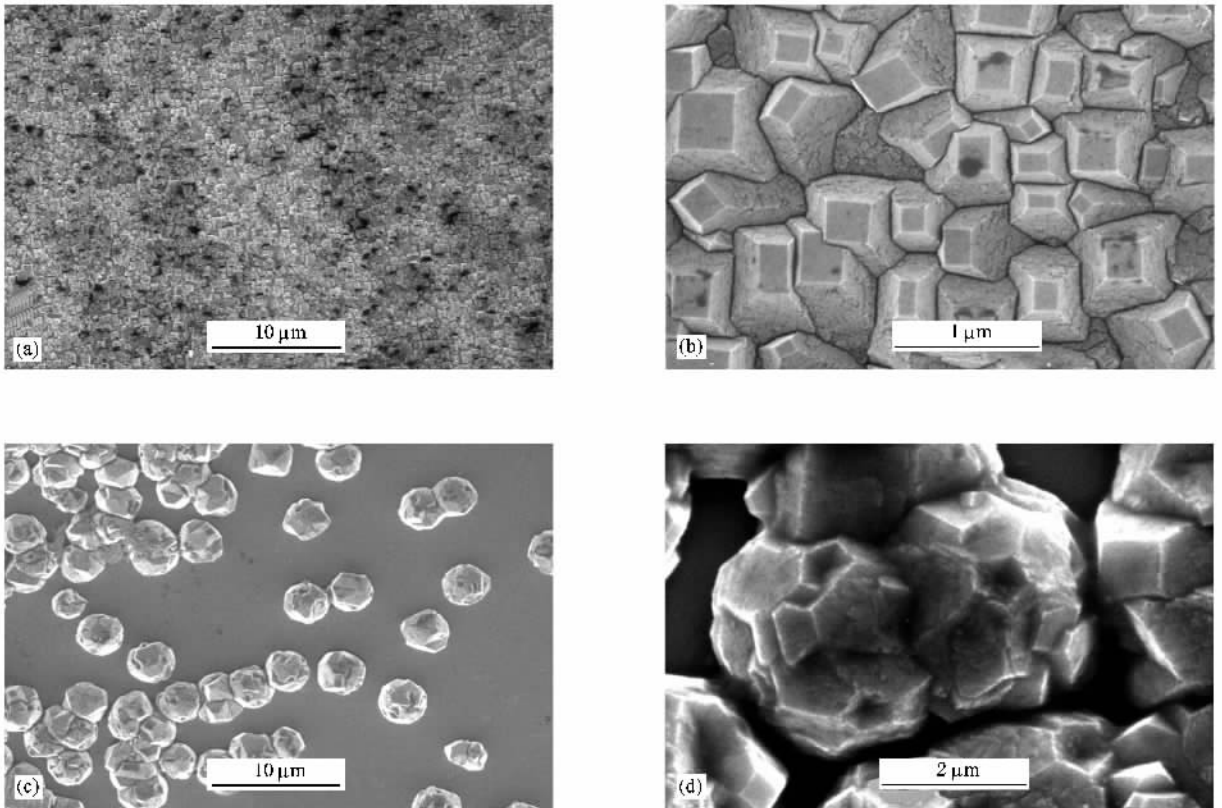


图2 金刚石薄膜的 SEM 形貌像 (a)(b)为样品中心区域 (c)(d)为样品边缘过渡区域

为了了解金刚石薄膜的成键属性,我们对薄膜进行了拉曼光谱分析,结果如图3所示。对于薄膜的中心区域,可以看到拉曼光谱在 $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内呈现漫散射分布,在 1333 cm^{-1} 附近没有明显的对应于 sp^3 键的拉曼散射峰,也不能简单地像类金刚石(DLC)薄膜那样分解成 D 峰($1330\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$)和 G 峰($1540\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$)。这意味着金刚石薄膜中可能含有多种碳的结构^[29,30]。对于边缘处的过渡区域,拉曼光谱表现出更为复杂的结构,漫散射峰出现了分裂现象,而且出现了很多比较锐的小峰。这说明过渡区域晶粒中的键能分布更加集中,其成键更有规律性。

拉曼散射光谱的结果表明,尽管 SEM 形貌像呈现出金刚石的典型特征,但所合成的薄膜中仍可能存在多种碳的成键状态。此外,还可以看到中心区域拉曼散射的半峰宽比较大,可能意味着薄膜中存在较多的非特定缺陷,从而使得晶格振动能量分散。而边缘区域的光谱出现了很多锐峰,有可能出现了很多特定的缺陷,例如特定的孪晶晶界、具有规律性的层错等。

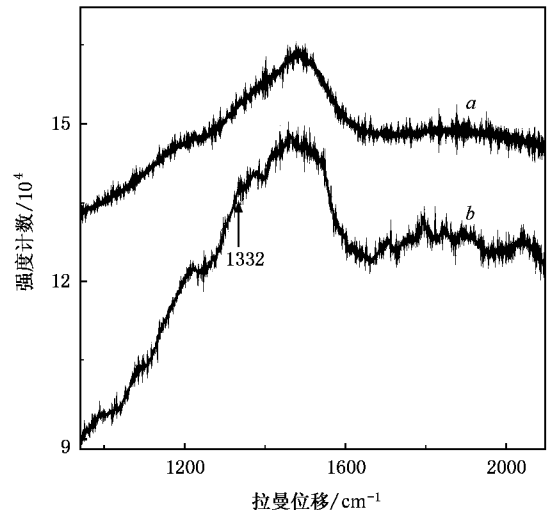


图3 金刚石薄膜的拉曼散射谱 曲线 a 为薄膜中心区域,曲线 b 为薄膜边缘过渡区域

3.2. 样品中心区域的 TEM 分析

为了进一步了解薄膜的结构特征,我们利用 TEM 和选区电子衍射(SAD)对薄膜的中心和边缘区

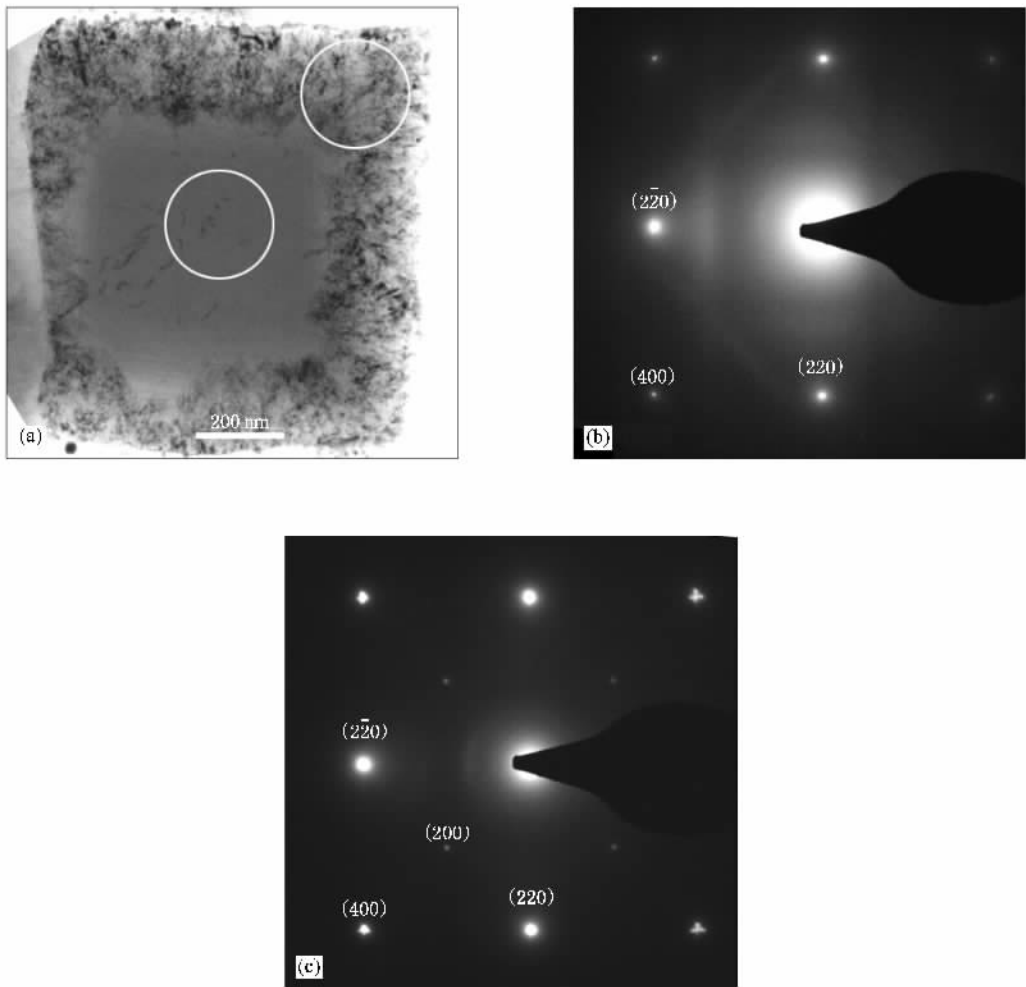


图 4 生长表面区域晶粒的 TEM 形貌像及其 SAD (a)BF 像 (b)中心区域 SAD (c)边缘区域 SAD

域的金金刚石晶粒进行了分析. 图 4(a)是中心区域背面单向减薄的薄膜明场(BF)像, 主要反映的是样品生长表面附近的形貌和结构特征. 从图 4(a)可以看到, 中心区域晶粒的近表面形貌与 SEM 观察到的结果基本一致, 呈现四方形生长特征, 晶粒中心处缺陷很少, 而晶粒边缘区域存在大量的缺陷, 这与以前报道^[31-33]的结果一致. 晶粒中心的 SAD(图 4(b))与 [001] 轴向的 3C 金刚石衍射图是相符的, 说明沿 (001) 面生长的金刚石结构完整、缺陷较少, 然而, 晶粒边缘的 SAD(图 4(c))与中心区域有着显著不同. 可以看到, 图 4(c)中不仅出现了金刚石结构消光的 {200} 衍射点, 而且, 其 {400} 衍射点呈现十字对称特征, 而非常见的圆形. 此外, 从衍射强度上看, 晶粒边缘的 {400} 衍射点的相对强度也有所增加. 晶粒边缘的 SAD 特征可以通过 {111} 面上的无序层错得到很好解释. 我们知道, 理想晶体的倒易点阵是由点组成的, 层错或面缺陷的存在将引起倒易点沿层错面轴

向拉长, 形成倒易杆. 如果金刚石晶粒在四个 111 方向上都产生层错或面缺陷, 那么倒易点就会沿着所有的 111 方向拉长, 形成一个放射状的星. 由于埃瓦尔德面(Ewald sphere)是一个球面, 在远离中心衍射点时, 埃瓦尔德面与 [001] 轴向倒易点阵平面之间的略微偏离将导致衍射点呈十字形状. 可以证明, 图 4(c)中的 {002} 消光点的出现也与 {111} 层错导致的衍射点变形有关.

图 5 是通过双面减薄的方法得到的样品中心区域晶粒生长中期的平面 TEM 形貌像. 从 BF 像中可以看到, 晶粒生长中期的形貌特征与晶粒近表面区域的边缘形貌类似, 存在着大量的晶体缺陷(图 5(a)(c))及小角晶界(图 5(e)). SAD 分析结果显示, 这些晶体缺陷主要是 {111} 晶面层错. [011] 轴向的衍射图(图 5(b))显示出衍射点沿着 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 和 $11\bar{1}$ 方向拉长成线. [111] 轴向的衍射图(图 5(d))显示衍

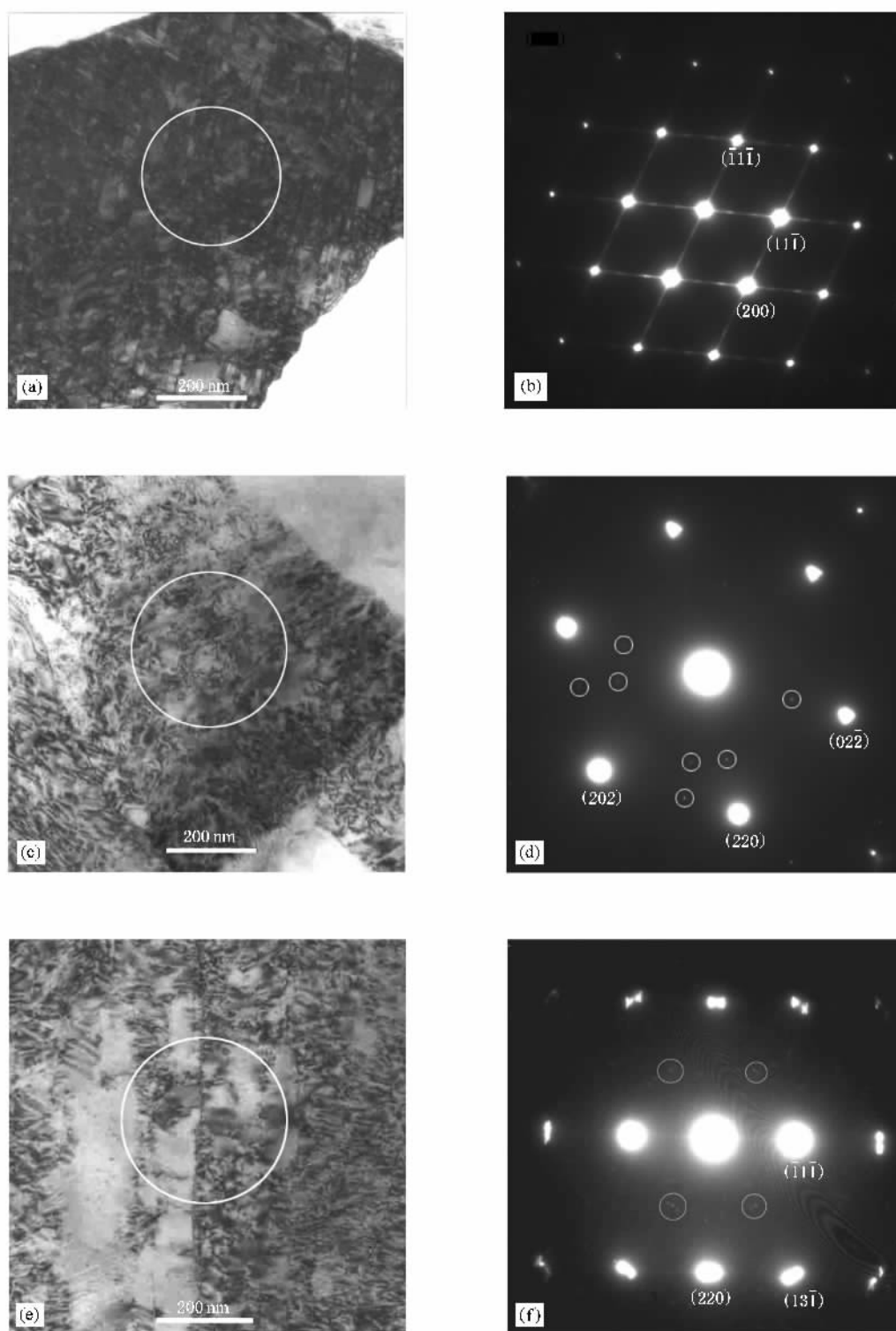


图5 薄膜生长中期的晶粒平面 TEM 形貌像 (a)(c)(e)为 BF 像 (b)(d)(f)为分别与(a)(c)(e)相对应的 SAD

射点呈三角形,而且还有附加的弱衍射点(圆圈所示)出现。 $[\bar{1}12]$ 轴向上的衍射图(图 5(f))显示衍射点同样具有一定的形状,也有附加的弱衍射点(圆圈所

示),而且可以观察到沿着 $\bar{1}1\bar{1}$ 方向有弱的拉长线,另外可以看到选择衍射的区域是一个小角晶界区域,晶界夹角约为 4° 。

3.3. 样品中心区域的薄膜生长机制

与未掺杂的金刚石薄膜形貌相比, 掺氮金刚石薄膜具有明显的 $\{001\}$ 织构特征. 因此可以认为, 在我们的生长条件下, 掺氮有利于金刚石 $\{001\}$ 晶面的生长. 通过 TEM 分析, 我们可以给出样品中心区域晶粒生长的结构特征, 如图 6 所示. 在薄膜的生长初期, 主要是具有高层错密度的 $\{111\}$ 晶面的生长. 随着晶粒尺寸的长大, 特别是微量氮气的掺入, 改变了薄膜生长表面的化学状态, 从而导致金刚石沿 $\{001\}$ 晶面生长, 并逐渐成为择优生长晶面. TEM 分析结果表明, 掺氮虽然有利于 $\{001\}$ 晶面的生长, 但并未完全抑制 $\{111\}$ 晶面的生长. 因此, 金刚石晶粒的生长后期, 存在着 001 和 111 两个生长取向, 其中 001 生长形成的是无层错区, 111 生长形成的是高层错区.

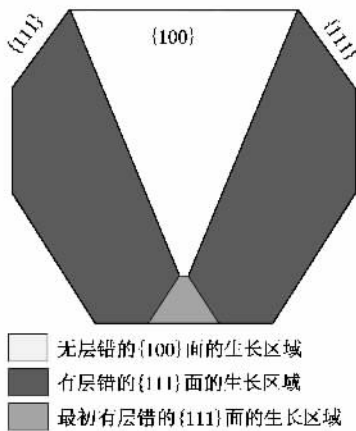


图 6 中心区域晶粒生长示意图

金刚石沿 $\{001\}$ 和 $\{111\}$ 生长所出现的这种差异应该与氮在这两种面上吸附后引起两者的对称性变化有关. 金刚石的 $\{001\}$ 晶面呈四次对称, 氮原子以替位原子或吸附原子存在时, 并不改变其周围生长点的对称性, 而只是形成点缺陷. 然而, 对于 $\{111\}$ 晶面, 存在着两种能量相差不大的呈三次对称的吸附位置. 分子动力学模拟证明, 当面心立方的 $\{111\}$ 晶面存在杂质替换原子时, 呈三次对称的吸附位置将转化为六次对称的形式^[34]. 当氮原子以替位原子或吸附原子存在时, 由于 C—N 键与 C—C 键具有不同的键长和键能, 使得这两种吸附位置之间的能量差异将进一步减小, 沉积原子在两种吸附位置上成核的概率将十分接近. 一旦原子在错配位置成核, 将导致 $\{111\}$ 晶面堆垛层错的出现.

与许多实验结果^[35, 36]相同, 我们发现微量氮气的加入可以增加金刚石薄膜的生长速度, 这可能与氮替位杂质导致其附近表面吸附能的改变有关, 即氮替位杂质附近的表面吸附位置可能成为优先成核位置. 当氮在 $\{001\}$ 晶面吸附时, 只是提高了 $\{001\}$ 晶面的成核速率, 而不引入层错或位错等晶体缺陷. 从生长形貌上看, 金刚石的 $\{001\}$ 晶面成层状生长特征. 对于 $\{111\}$ 晶面, 存在着 Aa , Bb , Cc 三个不同的生长层(图 7), 氮原子可以随机取代三个生长面上的任意一个碳原子. 因此, 当氮原子导致的堆垛层错出现在不同的生长层上时, 不同生长层上的两个相邻生长岛之间将在台阶处产生晶界, 如图 7 所示. 正是晶界的出现, 才导致了 $\{111\}$ 晶面的生长形貌变得粗糙. 利用这一生长模型, 可以解释我们在图 5(b)中所观察到的 $[011]$ 轴向上的衍射图, 即 $11\bar{1}$ 和 $\bar{1}1\bar{1}$ 衍射方向上均存在明显的拉线. 同时, 由于堆垛层错的存在, 改变了碳原子的近邻关系和成键属性, 进而影响着晶格的振动模式和振动能量. 因此, 大量堆垛层错的存在, 可能是拉曼光谱产生多个漫散射峰的原因之一.

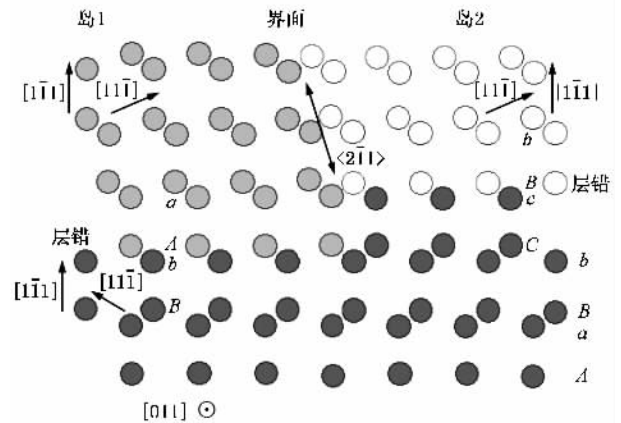


图 7 $\{111\}$ 晶面层错的产生对生长的影响 Aa , Bb , Cc 为金刚石 $\{111\}$ 面上三种不同位置的晶面

3.4. 样品边缘过渡区域的晶粒结构特征

SEM 形貌像显示, 样品边缘过渡区的晶粒呈团簇状, 没有明显的 $\{001\}$ 晶面择优生长特征. 对晶粒的截面进行 TEM 分析发现, 过渡区晶粒内部呈现层错特征, 如图 8(a)所示. SAD 分析(图 8(b))显示其与具有层错的 3C 金刚石类似, 只不过是衍射斑点的形状和强度不同. 通过比较图 8(b)和图 5(f)可以发现, 虽然图 8(b)的衍射花样可以按 3C 金刚石的 $[112]$ 带轴标定, 但强衍射斑点基本呈圆形, 明显不

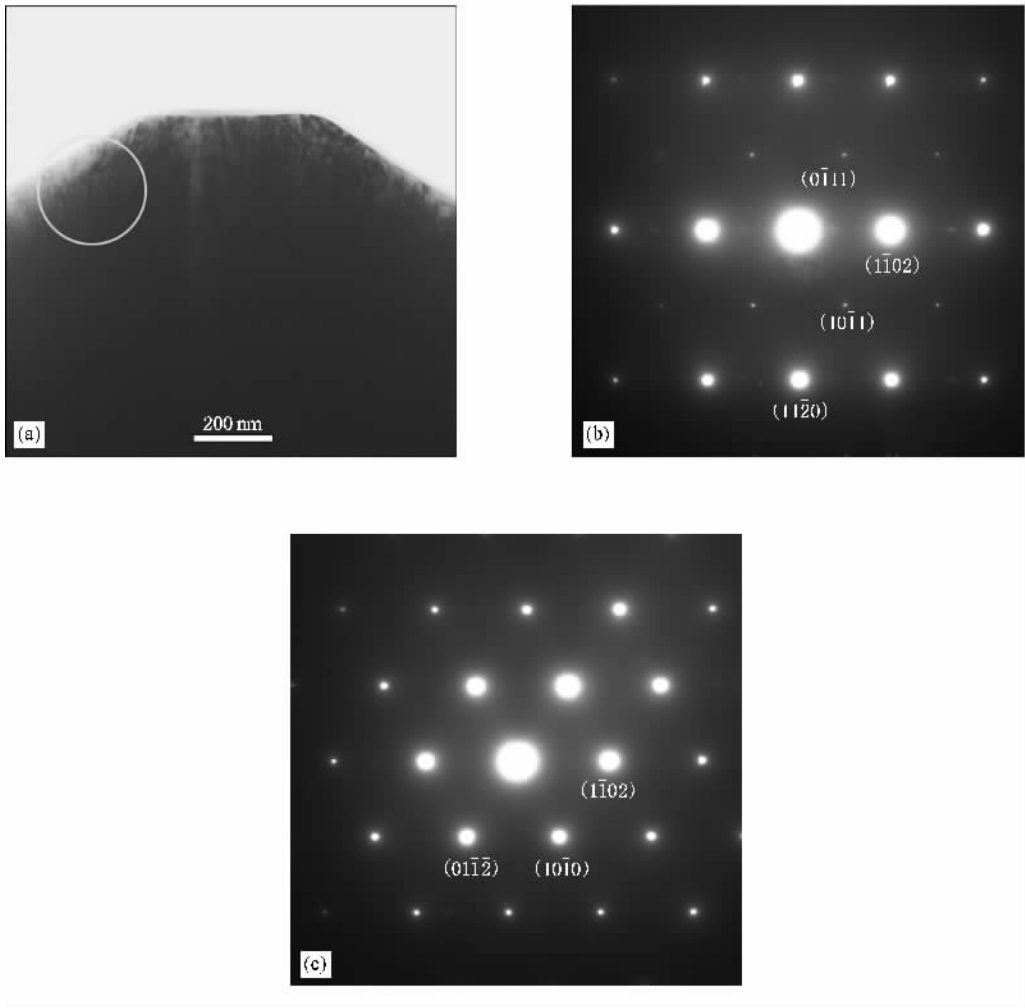


图 8 边缘过渡区晶粒的 TEM 形貌像及 SAD (a)为 TEM 形貌像 (b)(c)为(a)图中圆圈所示的同一区域的 SAD

具有图 5(f)中形状,而且弱衍射斑点的强度相对较大.此外,沿着图 8(b)的密排面倾转大约 10.8° 所得到的图 8(c)也不能用 3C 金刚石结构标定.这一结果说明,边缘过渡区的晶粒可能转变为与 3C 金刚石相关的类似相,即多型金刚石结构.我们认为:由于边缘效应的影响,过渡区中的晶粒生长速度相对较小,如图 7 所示的晶界变少,而且金刚石 $\{111\}$ 晶面上层错附近的原子可以得到充分弛豫,从而导致层错出现的有序度增加,进而形成多型金刚石结构.

因为各种多型金刚石均可产生与图 8(b)(c)相似的衍射花样,因而考察了各种多型金刚石衍射花样强度及夹角关系.我们初步确认边缘过渡区的晶粒为多型金刚石的 6H 相,其 $[\bar{1}101]_{6H}$ 轴向与 $[\bar{2}4\bar{2}3]_{6H}$ 轴向的夹角为 10.89° ,与实验结果非常符合.然而,6H 多型金刚石有两种^[37],其空间群分别

为 $P6_3/mmc$ 和 $P\bar{6}m2$.由于空间群为 $P6_3/mmc$ 的 6H 相的 $\{100\}$ 衍射强度为零,而空间群为 $P\bar{6}m2$ 的 6H 相的 $\{100\}$ 衍射强度为 62,与实验结果符合得更好,因此我们进一步确定边缘区域的晶粒为 6H 多型金刚石,空间群为 $P\bar{6}m2$.

通过不同区域的 SAD,我们发现所观察的晶粒中存在一种与 3C 金刚石中经常出现的 $\Sigma 3$ 孪晶不同的孪晶关系.如图 9 所示,BF 像中左右两个区域具有完全不同的 SAD,而界面处的 SAD 则包含着两者的共同信息.通过 SAD 分析,可以确定两个区域的孪晶取向关系为 $[0001]_{6H}/[\bar{2}201]_{6H}$, $(11\bar{2}0)_{6H}/(11\bar{2}0)_{6H}$.这种取向关系不像 $\Sigma 3$ 孪晶那样可以看成是由 $\{111\}$ 晶面孪生而形成的,这种取向关系也说明薄膜边缘过渡区的晶粒生长与薄膜中心区域不同.我们认为,导致这两个区域生长行为不同的主要原因与薄膜沉积速率有关.

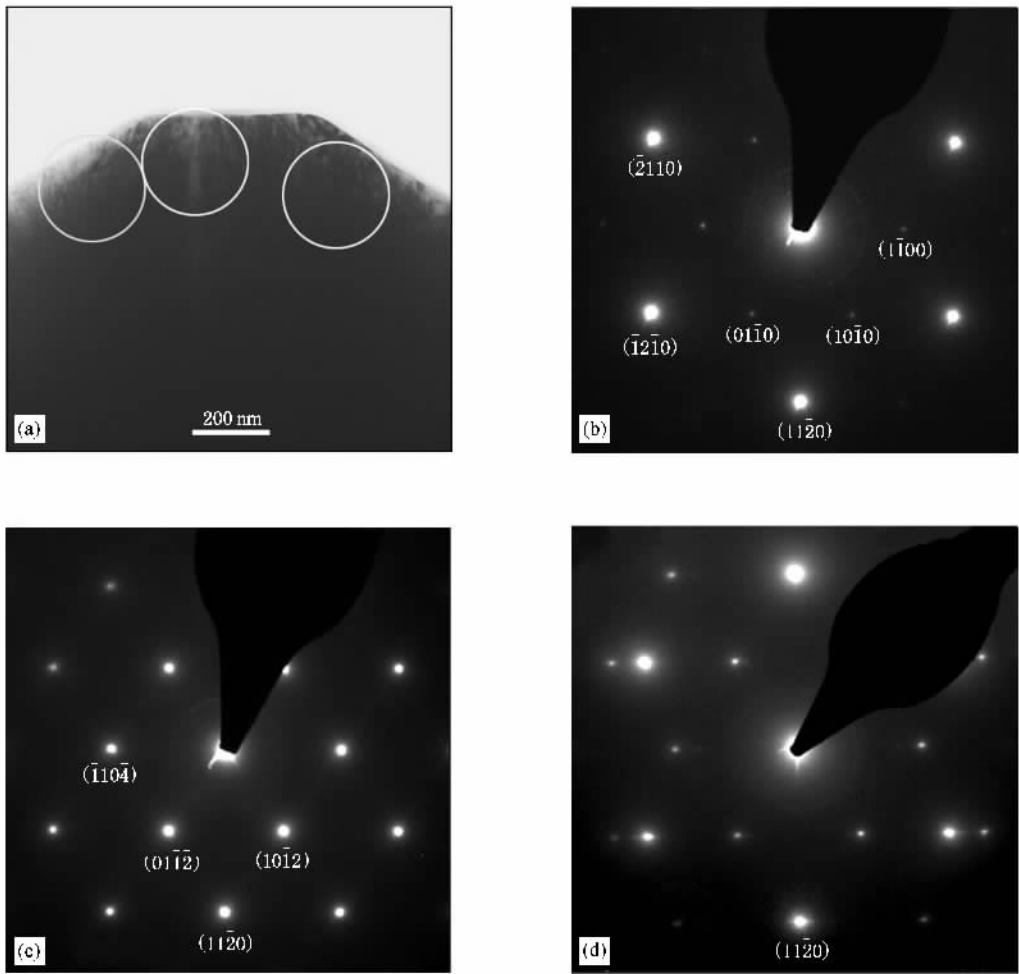


图9 边缘过渡区孪晶晶粒 BF 像及 SAD (a)BF 像 (b)晶粒左部的 SAD (c)晶粒右部的 SAD (d)晶粒中间界面处的 SAD

4. 结 论

1) 掺氮金刚石薄膜中心区域的晶粒存在两个不同的生长阶段. 在薄膜的生长初期, 主要是具有高层错密度的{111}晶面的生长. 在薄膜的生长后期, 微量氮气的掺入导致金刚石沿{001}晶面生长的出现, 此时的晶粒生长存在着{001}和{111}两个生长面, 其中{001}晶面为无层错生长, 而{111}晶面为有层

错生长.

2) 提出了掺氮金刚石薄膜的生长模型, 认为{001}和{111}晶面生长的差异与氮吸附导致的两种面的对称性变化有关, 氮吸附导致的{111}晶面的赝六次对称性是{111}晶面表面粗化的原因.

3) 边缘过渡区域的晶粒为 6H 多型金刚石, 空间群为 $P\bar{6}m2$. 在 6H 多型金刚石中晶粒的孪生取向关系为 $[0001]_{6H} // [\bar{2}201]_{6H} (\perp 11\bar{2}0)_{6H} // (11\bar{2}0)_{6H}$.

[1] Yugo S, Kanai T, Kimura T *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1036
 [2] Gerber J, Sattel S, Jung K *et al* 1995 *Diamond Relat. Mater.* **4** 559
 [3] Sattel S, Gerber J, Ehrhardt H 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **154** 141
 [4] Stoner B R, Ma G H, Wolter S D *et al* 1993 *Diamond Relat. Mater.* **2** 142

[5] Stoner B R, Sahaida S R, Bade J P *et al* 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1334
 [6] Jiang X, Schiffmann K, Klages C P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8402
 [7] Jiang X, Klages C P 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **154** 175
 [8] Wang B B, Wang W L, Liao K J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 251 (in Chinese) [王必本、王万录、廖克俊等 2001 物理学报

- 50 251]
- [9] Yang S E , Yao N , Wang X P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 347 (in Chinese)[杨仕娥、姚 宁、王小平等 2002 物理学报 **51** 347]
- [10] Qiu D J , Shi C R , Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese)[邱东江、石成儒、吴惠桢 2002 物理学报 **51** 1870]
- [11] Ma B X , Yao N , Yang S E *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2287 (in Chinese)[马丙现、姚 宁、杨仕娥等 2004 物理学报 **53** 2287]
- [12] Ma B X , Yao N , Jia Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2853 (in Chinese)[马丙现、姚 宁、贾 瑜等 2005 物理学报 **54** 2853]
- [13] Li C H , Liao Y , Chang C *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese)[李灿华、廖 源、常 超等 2000 物理学报 **49** 1756]
- [14] Liu C Y , Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese)[刘存业、刘 畅 2003 物理学报 **52** 1479]
- [15] Ownby P D , Yang X , Liu J 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 1876
- [16] Kapil R , Mehta B R , Vankar V D 1998 *Thin Solid Films* **312** 106
- [17] Phelps A W , Howard W , White W B *et al* 1989 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162** 213
- [18] Kapil R , Mehta B R , Vankar V D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2520
- [19] Howard W , Huang D , Yuan J *et al* 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1247
- [20] Frenklach M , Kematick R , Huang D *et al* 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 395
- [21] Narayan J , Srivatsa A R , Peters M *et al* 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 1823
- [22] Narayan J , Srivatsa A R , Ravi K V 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1659
- [23] Knuyt G , Nesládek M , Meykens K *et al* 1997 *Diamond Relat. Mater.* **6** 1697
- [24] Delclos S , Dorignac D , Phillipp F *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 346
- [25] Sawada H , Ichinose H 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 109
- [26] Choi I H , Barrat S , Bauer-Grosse E 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 361
- [27] Wolden C A , Draper C E , Sitar Z *et al* 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 1178
- [28] Stolk R L , Buijnsters J G , Schermer J J *et al* 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1322
- [29] Spear K E , Phelps A W , White W B 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2277
- [30] Bhargava S , Bist H D , Sahli S *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1706
- [31] Bozzolo N , Barrat S , Dieguez I *et al* 1997 *Diamond Relat. Mater.* **6** 41
- [32] Sawada H , Ichinose H , Watanabe H *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 2096
- [33] Bozzolo N , Barrat S , Dieguez I *et al* 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 1532
- [34] Zhang C , Tang X , Wang Y L *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2882 (in Chinese)[张 超、唐 鑫、王永亮等 2006 物理学报 **55** 2882]
- [35] Jin S , Moustakas T D 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 403
- [36] Schermer J J , Theije F K 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 2127
- [37] Phelps A W , Howard W , Smith D K 1993 *J. Mater. Res.* **8** 2835

Structure and growth behavior of low N-doped diamond film by microwave plasma assisted chemical vapor deposition *

Liu Yan-Yan^{1,2)} E. Bauer-Grosse²⁾ Zhang Qing-Yu¹⁾†

1) *State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

2) *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Ecole des Mines, Nancy 54042, France*

(Received 14 June 2006 ; revised manuscript received 27 October 2006)

Abstract

Diamond film was deposited in CH₄ and H₂ gas mixture with a small amount of N₂ by microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD). Scanning electron microscopy , Raman spectroscopy and transmission electron microscopy were applied to characterize the film. The results showed that the growth of grains are different the central region and the edge. In the central region , diamond grains nucleated with a density as high as $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ and were preferential in 001 orientation. The inner grains formed an area without stacking faults ,which was surrounded by a rim with a high density of stacking faults. A growth model was suggested to interpret the morphological feature and the behavior of preferential growth. At the edge , the grains were identified to be 6H polytypes of diamond and a new twin relationship of grains was found. Besides , the effect of the N dopant on the growth behavior of the diamond film deposited by MPCVD was discussed in connection with the growth rate of the film.

Keywords : diamond , structural characterization , transmission electron microscopy , polytypes of diamond

PACC : 6855

* Project supported by the Sino-France Program for Advanced Research(Grant No. MX01-02) and the International Programs for Scientific Cooperation , France.

† E-mail : qy Zhang@dlut.edu.cn