

一氧化碳合成金刚石薄膜的形貌和结构分析*

刘燕燕¹⁾²⁾ 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 11 月 6 日收到, 2007 年 3 月 26 日收到修改稿)

利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术,采用偏压增加成核(BEN)两步生长的方法在一氧化碳(CO)和氢气(H₂)的环境下制备了金刚石薄膜.利用扫描电子显微镜(SEM)、Raman光谱仪和透射电子显微镜(TEM)对金刚石薄膜的形貌和结构进行了分析.研究发现金刚石晶粒在第一步成核及生长的过程中产生了层错和孪晶,而在第二步的生长过程中产生的层错和孪晶很少,最终形成的金刚石晶粒外表面比较光滑,包含有近五次对称或者平行的片状的孪晶,并可以观察到少量的位错.而在样品的边缘由于等离子体的不均匀产生了比样品中心成核密度低的区域.在这个区域中,发现了一个新的非金刚石的碳结构.

关键词:金刚石薄膜, Raman 光谱, 透射电子显微镜, 结构

PACC: 6855

1. 引言

金刚石具有优异的物理性能,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泛的应用前景.有关金刚石异质外延成核的研究也取得了一些重要进展^[1-5].化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜的制备一般采用甲烷(CH₄)和氢气(H₂)的混合气体^[6-8]作为反应气体.人们发现天然金刚石中一般含有氮(N),所以在反应气体中掺入少量氮气也在金刚石薄膜的合成中经常使用^[9-12].另外,研究发现在合成过程中添加含氧(O)气体也可以制备高质量的金刚石薄膜,并能够提高其生长速率^[13-16].Bachmann等人^[17]从大量的实验中归结出掺O金刚石薄膜的质量跟C:H:O的原子比例有关,在C-H-O的三元比例图中,仅在一定的区域内才能有效地合成金刚石薄膜.后来使用含氧气体的作者无论是采用C₂H₂+O₂+Ar^[18],CO₂+CH₄^[19,20]还是CO+CH₄+H₂^[21]均参考Bachmann等人的结果.许多作者^[13,19,22]指出:等离子体中的CO基对于金刚石薄膜的沉积起很大作用,可能是金刚石薄膜合成中除了C₂,CH,CH₂,CH₃等粒子以外的

另一种金刚石沉积的前驱体,但是单纯使用一氧化碳(CO)和氢气的混合气体沉积金刚石薄膜的研究并不多见.另外有许多作者对金刚石中的缺陷进行了研究^[23],本文也考察了使用CO和H₂混合气体制备的金刚石薄膜中的层错、位错等缺陷.

本文采用两步法制备了金刚石薄膜,第一步用CH₄和H₂的混合气体在偏压增加成核(BEN)条件下成核并生长30min,然后在CO与H₂的混合气体下生长10h制备金刚石薄膜.对金刚石薄膜的中心区域和边缘区域的形貌和结构进行了分析,并在金刚石薄膜的边缘处发现了一种非金刚石的碳结构.

2. 实验方法

金刚石薄膜在改进的微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)设备^[24]中沉积,微波频率为2.45GHz.使用镜面抛光的n型Si(001)片(规格为10mm×10mm×0.375mm)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.在背底真空为5×10⁻²Pa下使用交变电压对样品进行预加热2.5min,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

* 中法先进研究计划(批准号:MX01-02)和法国国际科学合作项目资助的课题.

† E-mail: qzhang@dlut.edu.cn

片施加 -150 V 的偏压 1.5 min 然后,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),最后在 CO 和 H_2 的混合气体($\text{CO}:\text{H}_2$ 为 $10:90$)中生长 600 min . 具体沉积参数列于表 1.

表 1 金刚石薄膜沉积参数

	第一步		第二步
	BEN	生长 1	生长 2
气压/kPa	2.67	2.67	2.67
微波功率/W	400	400	250
气体体积比率	$4:9(\text{CH}_4:\text{H}_2)$	$0.5:99.5(\text{CH}_4:\text{H}_2)$	$10:90(\text{CO}:\text{H}_2)$
基体温度/K	1200	1123	1123
气体总气体流率/ $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	400	150	150
时间/min	1.5	30	600

采用 Philips 公司生产的 XL30S FEG 型扫描电子显微镜(SEM)和 CM200 型 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM)对薄膜的表面形貌和结构进行了表征. 并采用英国 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 .

3. 结果和讨论

3.1. SEM 分析

使用 SEM 对金刚石薄膜的表面形貌进行了分

析,发现金刚石薄膜比较均匀,只在四周很窄的边缘处有一个晶粒密度逐渐变小的区域,如图 1 所示. 图 1(a)(b)显示中心区域的金刚石薄膜非常致密,金刚石晶粒密度较高,约为 $2.8 \times 10^9/\text{cm}^2$,这要比在 CH_4 和 H_2 的混合气体中掺入少量 N_2 ^[12]生长的薄膜的晶粒密度 $4.8 \times 10^8/\text{cm}^2$ 大得多. 金刚石晶粒的尺寸大都在 $1\ \mu\text{m}$ 以下,外露面为 $\{111\}$ 面、 $\{100\}$ 或者 $\{110\}$ 面. 金刚石薄膜中晶粒的取向随机,晶粒外形多样,与以前的工作^[12]中掺 N 金刚石薄膜的结构特征明显不同. 由于二者的成核和初始生长条件是完全相同的,因此,晶粒密度和表面形貌的差异说明 O 对金刚石各个面的生长速度的影响不大,不存在择优生长. 从图 1(b)中还可以看到金刚石晶粒的外露面都比较光滑,面与面相交的棱线很清晰. 可以观察到许多呈现近五次对称以及具有平行棱线的晶粒. 近五次对称的晶粒被许多学者研究过^[25-27],确认是由顺次孪生的 $\Sigma 3$ 次孪晶形成的.

沿着样品边缘有宽度大约为 0.1 mm 的区域比样品中心区域的晶粒密度小很多,并且从中心向边缘密度逐渐降低. 图 1(c)为边缘处中间地带的 SEM 图像,可以看到这个区域的金刚石没有形成连续的薄膜,大多数晶粒的尺寸大约为 $1-2\ \mu\text{m}$,要比中心区域的晶粒尺寸大,但是在晶粒之间也存在一些尺寸比较小的晶粒. 边缘处金刚石晶粒的表面也比较光滑,具有近五次对称的孪晶更容易被观察到,而

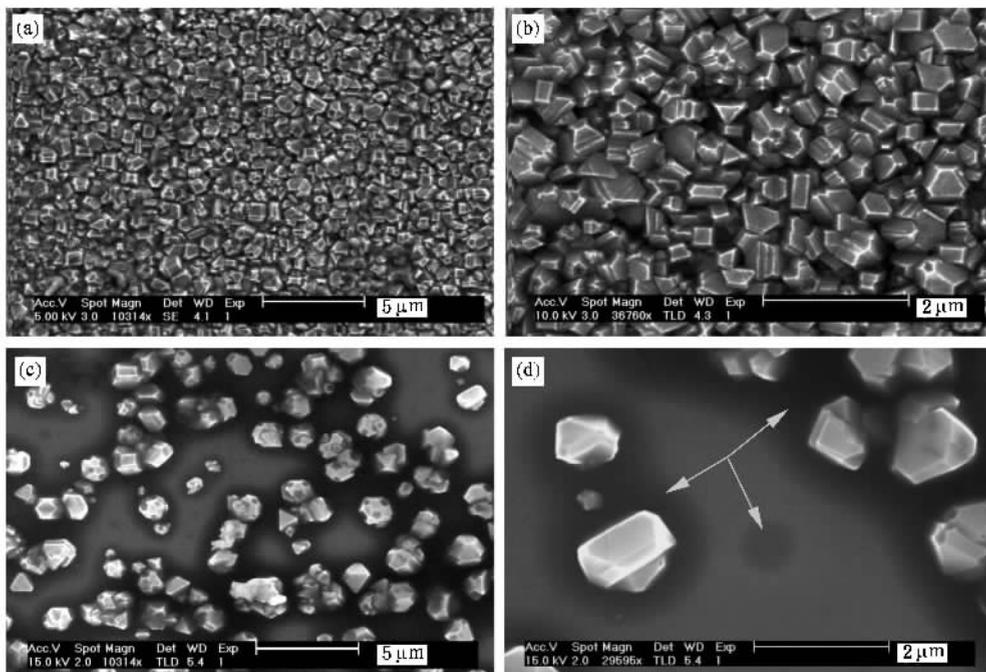


图 1 薄膜中心区域和边缘区域的 SEM 形貌 (a)(b)中心区域 (c)(d)边缘区域

具有平行棱线的晶粒很少. 另外从图 1(d)中可以观察到在金刚石晶粒的周围有比较暗的区域(箭头所示). 许多文献^[18-30]指出 CVD 制备的金刚石薄膜中经常会存在石墨相或者其他成分, 这些暗区可能是非金刚石相存在的区域.

3.2. Raman 光谱分析

使用 Raman 光谱对金刚石薄膜的不同区域进行了分析. 发现从不同区域得到的 Raman 光谱有很大的差别. 如图 2 所示, 其中光谱 *a* 来自靠近样品中心的区域, *b* 来自边缘区域较大晶粒聚集处, *c* 来自更加靠近边缘的晶粒稀疏区域. 由于 Raman 光谱与扫描电镜是分立的检测设备, 所以 Raman 光谱所采集的区域与图 1 中的扫描电镜显示的区域只是大体对应. 从 Raman 光谱中可以看到, 光谱中存在这几个主要的峰: 1162, 1466, 1532, 1875 cm^{-1} , 此外在 1333 cm^{-1} 附近有标示金刚石结构的碳的特征峰, 但强度较弱, 图中插图是放大的结果. 在主要的峰中, 1162 cm^{-1} 的峰为纳米金刚石^[31-33]或者杂质 Polyacetylene^[28, 29]的散射峰. 文献^[28]和^[29]也把 1466 cm^{-1} 作为与 1162 cm^{-1} 的关联峰, 同归为杂质 Polyacetylene 的峰. 而在另外的文献中, 一般把 1466 与 1532 cm^{-1} 的峰归结为一个漫散峰, 认为是非晶碳^[34]或者石墨^[35]的峰. 在我们的 Raman 光谱中还出现了一个比较强的峰位于 1875 cm^{-1} , 这个峰在掺 N 的薄膜^[12]中也出现过, 但峰强较弱而且峰形比较漫散. 文献中很少出现这个峰, 或者采谱的范围没

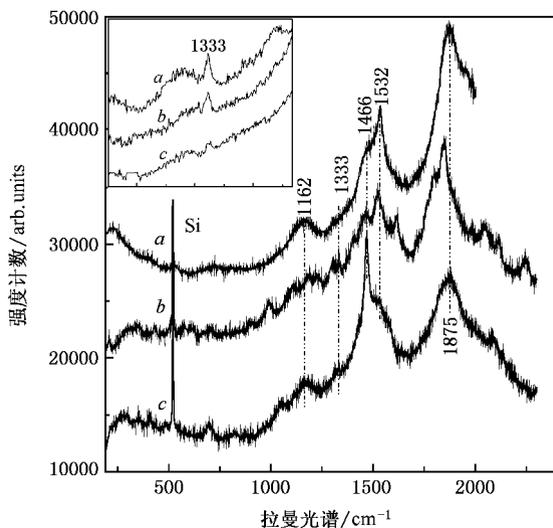


图 2 金刚石薄膜的 Raman 光谱, 采集位置由 *a* 到 *c* 为从中心到边缘的不同区域

有达到这个波数. 对比从不同位置采集的 Raman 光谱, 可以看到靠近中心区域的光谱峰值较少, 而在边缘区域的光谱在中心区域光谱的基础上产生了众多的小峰, 而这些众多的峰不可能全部由金刚石、石墨或者非晶碳来标识, 说明极有可能具有 C=C 双键或者与 C—C 单键混合的碳结构存在于边缘区域^[36, 37].

3.3. TEM 分析

3.3.1. 样品中心区域

对样品中心区域的金刚石薄膜和硅基体的界面进行了 TEM 分析. 图 3 为金刚石薄膜与 Si 基体界面的 TEM 图像和界面处衍射. 从图 3(b)的界面衍射图(SAD)中, 可以发现金刚石晶粒的衍射形成环状. 在 Si 的 {111} 衍射点和金刚石(用 D 表示)的 {111} 衍射点之间有弱的 SiC 的衍射出现, 如箭头所示. 在 SiC 衍射出现的方向上, 金刚石的衍射强度比较集中, 而在没有 SiC 衍射出现的地方, 金刚石的衍射相对较弱. 图 3(c)是界面处的高分辨像, 图像是经过快速傅里叶变换(FFT)后再变换得到的, 在这个过程中部分消除了杂散光的影响. 经过处理后的图像可以清楚地看到 SiC 位于图像的左下方, 处于 Si 基体和金刚石之间. 而且可以看到 SiC 的条纹不很规则, 这就是为什么在图 3(b)的衍射图中 SiC 的衍射比较漫散的原因. 而 3(c)的右边的金刚石晶粒和 Si 基体之间并没有发现 SiC, 说明 SiC 只在界面的部分区域存在. 从图 3(c)中还可以看到金刚石在成核阶段含有很多层错.

对中心区域平面样品的不同位置进行了减薄, 得到各生长阶段金刚石晶粒的 TEM 形貌像. 首先, 对平面样品进行双面 Ar^+ 离子减薄, 得到金刚石靠近硅基体的成核时期的形貌. 可以看到, 成核期的金刚石晶粒形状各异, 结构比较复杂, 如图 4 所示. 图 4(a)中的金刚石晶粒是一个多晶晶粒, 包含不同取向的微晶晶粒, 而图 4(b)中则明显是一个呈现近五次对称的晶粒.

使用同样方法, 对 Si 基体一面减薄的时间长一些, 便可得到处于生长中期的金刚石晶粒的形貌. 图 5(a)为形貌像, 可以看出金刚石晶粒是多晶晶粒, 每个单晶粒的内部衬度比较均匀, 说明单晶粒中的缺陷比较少. 从 5(b)中的衍射花样可以看出, 多晶晶粒中存在着孪生(D 与 D'), 但更多是取向漫散的单晶粒, 其(111)的衍射形成一个圆圈, 还可以看

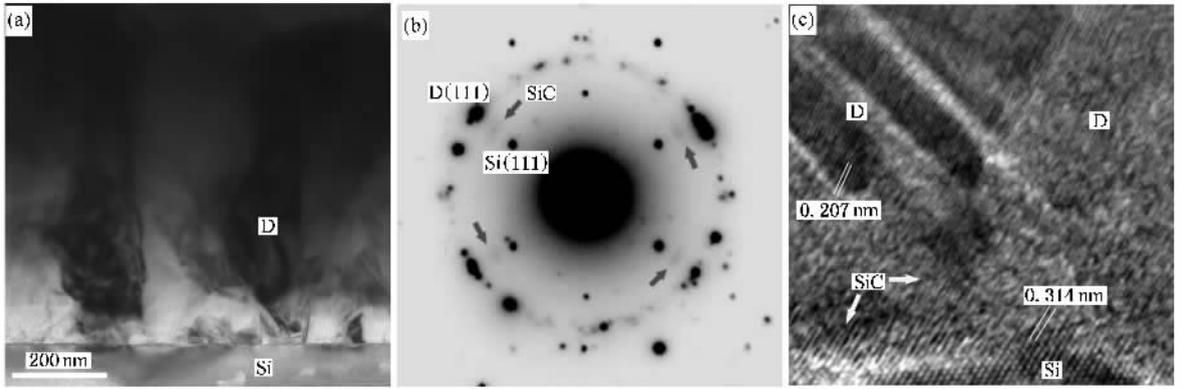


图3 中心区域界面的TEM图像(a)和SAED(b)衍射图中观察到弱的SiC衍射(箭头所示)存在于Si与D的衍射点之间(c)经过FFT的反变换处理的界面处的高分辨像

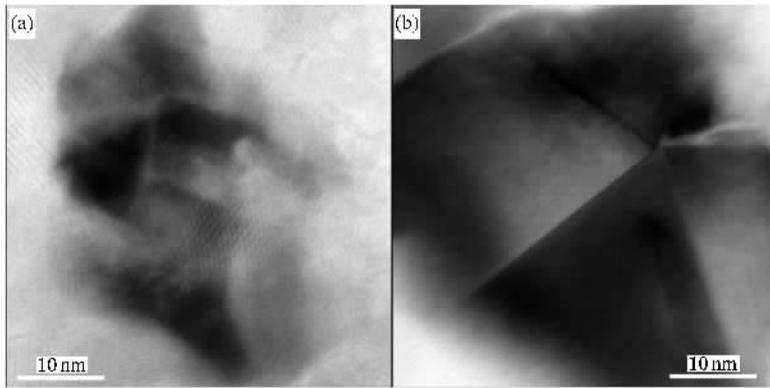


图4 靠近硅基体的金刚石成核时期的形貌,显示金刚石核多为多晶结构(a)为较复杂的多晶晶粒(b)为近五次对称的李晶晶粒

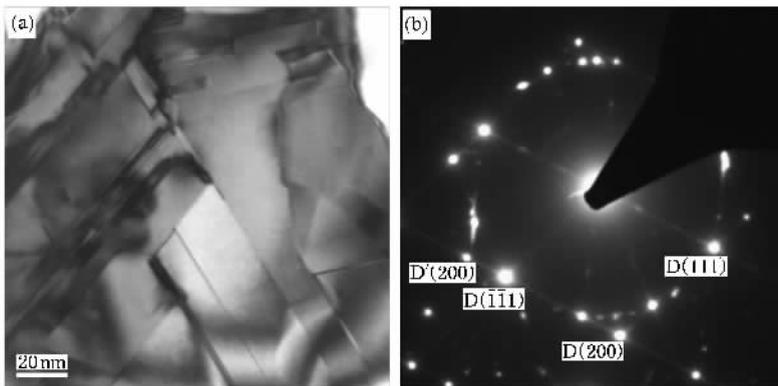


图5 生长中期的金刚石晶粒的形貌(a)和其SAED(b)

到由于层错导致的拉线。

另外,只对Si基体的一面进行减薄,可以获得薄膜生长后期金刚石晶粒的形貌。图6给出了一个具有平行棱线的金刚石晶粒的TEM形貌,可以与SEM图像中具有平行棱线的晶粒对应。对TEM衍

射花样和暗场像(DF)进行分析,得知这是一个含有片状孪生区域的晶粒,每个孪生区域互相平行。图6(a)中的SAD为 $[011]$ 轴的衍射花样,白圈所示的衍射点为互为孪生关系的晶粒的衍射,分别取这两衍射点作中心暗场像得到图(b)和(c)。此晶粒的孪生

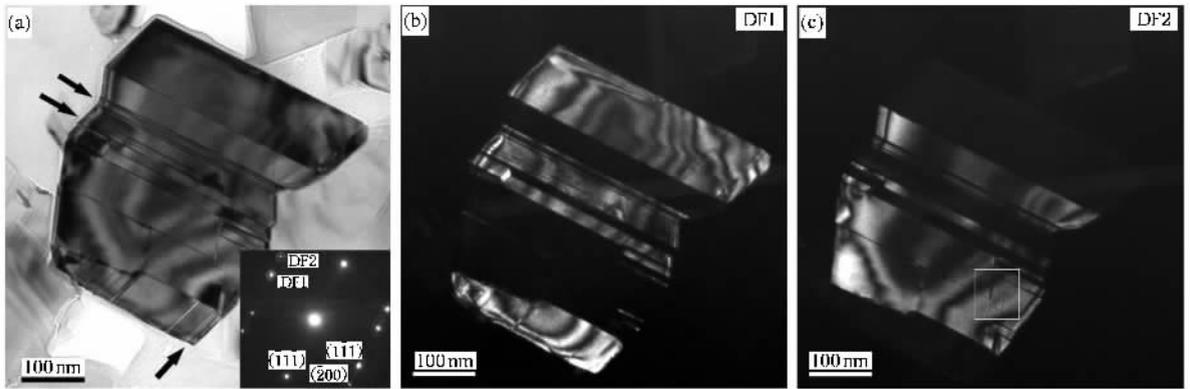


图 6 薄膜生长后期的金刚石晶粒中包含的片状孪晶 (a)明场像和 SAD (b)暗场像 DF1 (c)暗场像 DF2

区域大致可分为 5 个平行部分,每相隔的部分为取向相同的孪生区域.这说明我们在图 1(b)中观察到的具有平行棱线的晶粒应该为具有平行的片状孪生区域的晶粒.在生长后期的晶粒中还是可以观察到少量的层错(图 6(a)箭头所示)和位错(图 6(c)中白框所示)等缺陷.衍射中的拉线也说明了层错的存在.同样可以看到,晶粒中除了等厚条纹造成的衬度以外,每个单晶粒的衬度都比较均匀,与掺 N 的样品相比^[12],晶粒中的缺陷要少得多.

3.3.2. 样品边缘区域

使用 TEM 观察边缘区域的平面样品,可以发现边缘处的金刚石晶粒大多为团簇状的多晶晶粒如图 7(a),也有少量的单晶晶粒存在如图 7(b),一般来说单晶晶粒的尺寸比较小.而且边缘处的晶粒内部经常会发现小的晶粒,如图 7(b)中的单晶晶粒中心处就存在着一个衬度较暗的小晶粒,这种小晶粒像是个“核”,我们推测它是在沉积过程的第一步在 CH_4 和 H_2 的混合气体中形成的.

多晶晶粒中的单个晶粒之间经常存在着 $\Sigma 3$ 次孪晶的取向关系.除此之外,我们注意到了另外一种晶粒间的取向关系: $[111]_D/[220]_{D'}$.如图 8 所示,在团簇状晶粒中心区域有一个单晶粒,四周环围着几个单晶粒.电子衍射谱显示位于中心的晶粒处于 $[112]$ 轴向,它的衍射点形成了一套完整的衍射谱,如图 8(b)中字母 D 所示的衍射点.取 $D_{(111)}$ 的衍射点作暗场像得到图 8(c),这个单晶粒的内部含有很多缺陷,使其各部分的取向不十分一致,所以导致了衍射谱中点的分裂.取 $D'_{(220)}$ 作暗场像得到图 8(d).从衍射谱中可以看到 D 晶粒的(111)面的衍射点与 D' 晶粒的(220)面的衍射点与中心的连线处于同一条直线上.这说明中心单晶粒的[111]方向与边缘单晶粒的[220]方向互相平行,也即存在上述取向关系: $[111]_D/[220]_{D'}$ 或者 $[111]_D/[220]_{D'}$.

另外,使用 TEM 在边缘区域发现了一种非金刚石相的碳结构.如图 9 所示,这种结构具有比较规则的外形,电子衍射谱显示其具有很大的晶格常数.

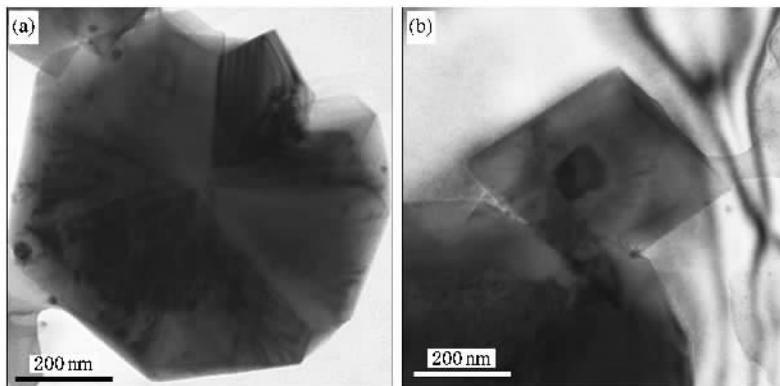


图 7 边缘处团簇状的多晶晶粒(a)和内部有“核”的单晶晶粒(b)

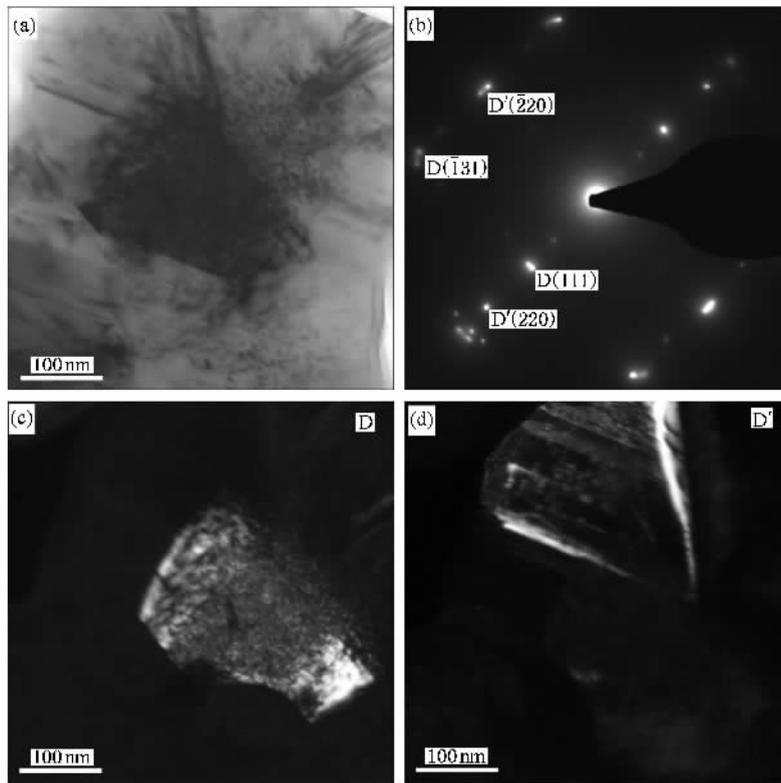


图 8 边缘区域多晶晶粒的平面 TEM 形貌(a),电子衍射谱(b)暗场像(c)(d),从电子衍射谱和暗场像可以看出,在暗场像中的两个晶粒具有一定的取向关系: $D_{(111)}/D_{(220)}$

所测到的最大面间距约为 0.46 nm,这要比金刚石的最大面间距 0.206 nm 大得多,这个数值约为碳碳单键(0.154 nm)的 3 倍。电子衍射谱 α (c)是通过将 α (b)沿着 R_2 旋转大约 17° 得到的,可以看到,除了衍射点的强度变化外,所有的衍射点均存在,而且衍射点的位置并没有明显的变化。在强电子束的照射下,这种晶体很快转化为非晶,图 α (e)为转化为非晶后的衍射,可以看到其衍射呈现非晶状态,而其中连续的衍射环则是在离子减薄过程中产生的微晶污染物的衍射(污染物的衍射在晶体存在时的相对强度很弱,而在非晶中其相对强度增加因而被观察到)。这种结构在以前的 CVD 沉积金刚石薄膜中没有报道过。但是在与碳相关的领域报道过相似的结构。Blank 等人^[38]在研究 C_{60} 和 C_{70} 的高温高压处理后产生了一种金刚石和石墨的中间相(intermediate phase)这种中间相与我们所观察到的碳晶体具有极大的相似性,相似的衍射花样和面间距,相似的电子束辐照下的不稳定性。

Raman 光谱和 TEM 分析均显示样品边缘处具有杂质相,当然 TEM 所显示的相可能只是杂质相中的一种。在样品边缘区域存在的杂质相说明等离子

体的不均匀性会影响金刚石薄膜的纯度,而且等离子体中粒子种类的复杂性也可能会增加沉积薄膜中成分的复杂性。

4. 结 论

1. 在使用 CH_4 和 H_2 混合气体的金刚石沉积的成核和生长的初期,金刚石晶粒中大多含有层错或者孪晶。金刚石薄膜与 Si 基体的部分界面存在着 SiC。

2. 在 CO 和 H_2 的混合气体的后期生长中,金刚石晶粒的外表面比较光滑,在这个时期产生的缺陷很少。初期产生的层错和孪晶在这个时期继续存在。孪晶在晶粒临近表面处形成了近五次对称和平行棱线的形貌。

3. 在样品边缘区域大约 0.1 mm 的宽度范围内形成了与样品中心区域成核密度不同的区域,并在这个区域发现了非金刚石的碳结构。说明在边缘处等离子体密度不均匀而导致金刚石成核密度不均匀,并且等离子体成分的复杂性可能导致了金刚石薄膜中产生复杂的杂质相成分。

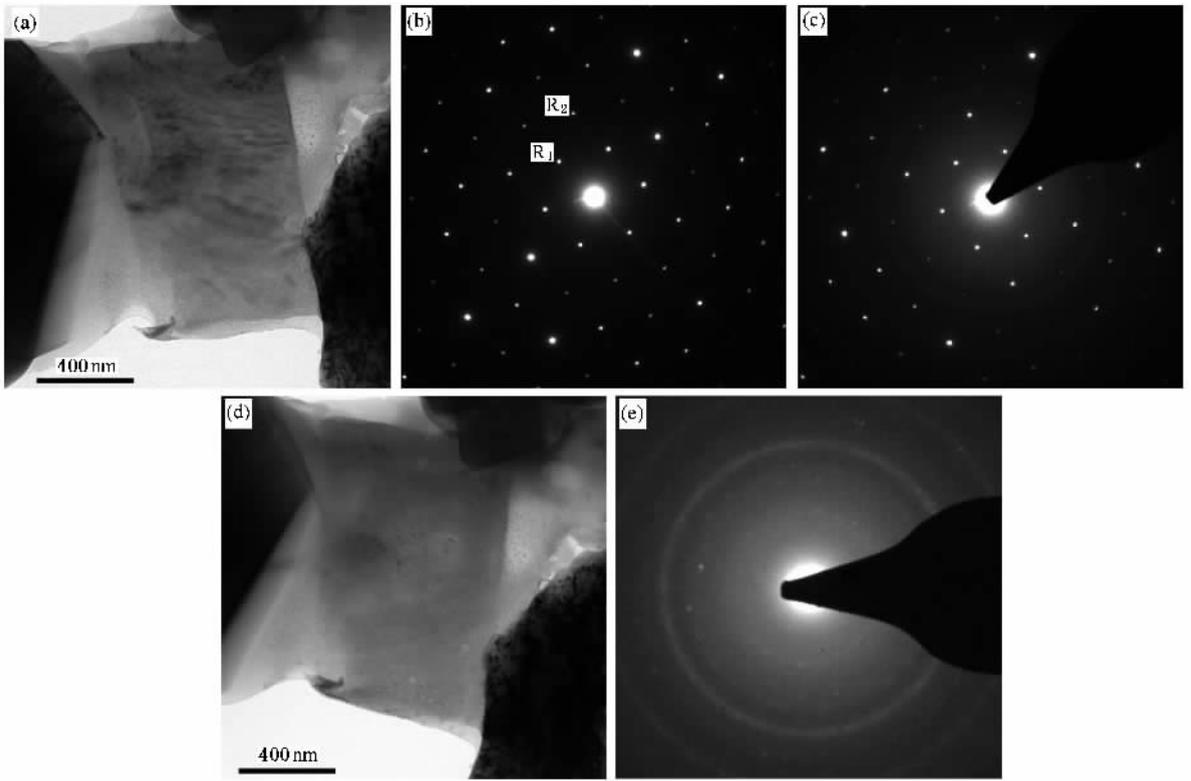


图 9 在边缘区域发现的非金刚石相的碳晶体 (a) 及其衍射花样 (b) 和 (c), 经过长时间聚光电子辐照后非晶化 (d) 及其衍射 (e), (e) 中的连续衍射环是离子减薄过程中产生的多晶污染物的衍射

- [1] Wang B B, Wang W L, Liao K J, Xiao J L, Fang L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 251 (in Chinese) [王必本、王万录、廖克俊、肖金龙、方亮 2001 物理学报 **50** 251]
- [2] Yang S E, Yao N, Wang X P, Li H J, Ma B X, Qin G Y, Zhang B L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 347 (in Chinese) [杨仕娥、姚宁、王小平、李会军、马丙现、秦广雍、张兵临 2002 物理学报 **51** 347]
- [3] 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]
- [4] Ma B X, Yao N, Yang S E, Lu Z L, Fan Z Q, Zhang B L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2287 (in Chinese) [马丙现、姚宁、杨仕娥、鲁占灵、樊志勤、张兵临 2004 物理学报 **53** 2287]
- [5] Li C H, Liao Y, Chang C, Wang G Z, Fang R C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese) [李灿华、廖源、常超、王冠中、方容川 2000 物理学报 **49** 1756]
- [6] Sawabe A, Inuzuka T 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 146
- [7] Zhu W, Randall C A, Badzian A R, Messier R 1989 *J. Vac. Sci. Technol.* **A 7** 2315
- [8] Shen H J, Wang L J, Fang Z J, Zhang M L, Yang Y, Wang L, Xia Y B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2009 (in Chinese) [沈沪江、王林军、方志军、张明龙、杨莹、汪琳、夏义本 2004 物理学报 **53** 2009]
- [9] Asmussen J, Mossbrucker J, Khatami S, Huang W S, Wright B, Ayres V 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 220
- [10] Wolden C A, Draper C E, Sitar Z, Prater J T 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 1178
- [11] Baranauskas V, Li B B, Peterlevitz A, Tosin M C, Durrant S F 1990 *Appl. Phys. Lett.* **85** 7455
- [12] Liu Y Y, Bauer-Grosse E, Zhang Q Y *Acta Phys. Sin.*, accepted [刘燕燕、Bauer-Grosse E、张庆瑜 物理学报 (已接收)]
- [13] Saito Y, Sato K, Gomi K, Miyadera H 1988 *Proc. Jpn. Symp. Plasma. Chem.* **1** 303
- [14] Gu C Z, Jiang X, Kappius L, Mantl S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1743
- [15] Mucha J A, Flamm D L, Ibbotson D E 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3448
- [16] Wu J, Xie F Q, Zhang Q Z, Liu J W, Chen Y C, Lin Z D 1999 *J. Chinese Physics* **8** 932
- [17] Bachmann P K, Leers D, Lydtin H 1991 *Diamond Relat. Mater.* **1** 12
- [18] Löwe A G, Hartlieb A T, Brand J, Atakan B, Kohse-Höinghaus K 1999 *Combustion and Flame* **118** 37
- [19] Chen C F, Hong T M, Chen S H 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 4483

- [20] Petherbridge J , May P W , Pearce S R J , Rosser K N , Ashfold M N R 2001 *Diamond Relat . Mater .* **10** 393
- [21] Teii K , Hori M , Goto T 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4463
- [22] Muranaka Y , Yamashita H , Sato K , Miyadera H 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 6247
- [23] Hu X J , Li R B , Shen H S , He X C , Deng W , Luo L X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2014 (in Chinese) [胡晓君、李荣斌、沈荷生、何贤昶、邓文、罗里熊 2004 *物理学报* **53** 2014]
- [24] Choi I - H , Barrat S , Bauer-Grosse E 2003 *Diamond Relat . Mater .* **12** 361
- [25] Narayan J , Srivatsa A R , Ravi KV 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1659
- [26] Delclos S , Dorignac D , Phillipp F , Silva F , Gicquel A 2000 *Diamond Relat . Mater .* **9** 346
- [27] Sawada H , Ichinose H 2005 *Diamond Relat . Mater .* **14** 109
- [28] López-Ríos T , Sandré É , Leclercq S , Sauvain É 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4935
- [29] Ferrari A C , Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [30] Pfeiffer R , Kuzmany H , Knoll P , Bokova S , Salk N , Günther B 2003 *Diamond Relat . Mater .* **12** 268
- [31] Nemanich R J , Glass J T , Lucovsky G , Shroder R E 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1783
- [32] Shroder R E , Nemanich R J , Glass J T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 3738
- [33] Yarbrough W A , Messier R 1990 *Science* **247** 688
- [34] Kapil R , Mehta B R , Vankar VD 1998 *Thin Solid Films* **312** 106
- [35] Knight D S , White W B 1989 *J. Mater. Res.* **4** 385
- [36] Harada I , Furukawa Y , Tasumi M , Shirakawa H , Ikeda S 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 4746
- [37] Ehrenfreund E , Vardeny Z , Brafman O 1987 *Phys. Rev. B* **36** 1535
- [38] Blank V D , Kulnitskiy B A , Tatyaniin Ye V , Zhigalina O M 1999 *Carbon* **37** 549

Morphology and structure of the diamond film synthesized from carbon monoxide gas^{*}

Liu Yan-Yan¹⁾²⁾ E. Bauer-Grosse²⁾ Zhang Qing-Yu^{1)†}

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 6 November 2006 ; revised manuscript received 26 March 2007)

Abstract

Diamond film was deposited in CO and H₂ gas mixture by microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD). Bias enhanced nucleation and two-step growth method were employed. Scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the film. It was found that twins and stacking faults were mainly produced at the stages of nucleation and growth. In the second growth stage, the production of defects in the film was reduced considerably, resulting in the final smooth-faceted diamond grains with five-fold symmetry or parallel twins with a small amount of stacking faults. At the edge of the sample, there was a region with low nucleation density, which might be the result of non-uniform plasma existing there. Meanwhile, a non-diamond structure of carbon was found in the edge region.

Keywords : diamond film , Raman spectroscopy , transmission electron microscopy , structure

PACC : 6855

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

[†] E-mail : qy Zhang @ dlut . edu . cn