

硼掺杂对微波等离子体化学气相沉积制备 金刚石薄膜高择优取向生长的影响

谷继腾 杨 扬 唐永炳 张文军

(中国科学院深圳先进技术研究院 功能薄膜材料研究中心 深圳 518055)

摘 要 硼(B)掺杂金刚石薄膜因其优异的电化学性能在电化学传感领域获得了广泛的应用。文章采用微波等离子体化学气相沉积法制备硼掺杂金刚石薄膜,通过硼/碳(B/C)比例和工艺参数的调节,成功制备了具备(100)择优取向的金刚石薄膜,分析了B元素影响(100)晶面形成的机理,并进一步探讨了衬底温度、碳源浓度对金刚石薄膜微观形貌的影响。实验发现:B/C比例浓度对金刚石薄膜形貌的影响要大于温度、CH₄浓度等其他参数,尤其当B/C=4 000 ppm时,形成的四面体形状金刚石颗粒质量最好,晶棱清晰可见,晶面光滑平整;当B/C浓度恒定时,温度与CH₄浓度对金刚石薄膜的影响都是通过影响二次形核密度实现的。研究表明,通过适合的硼掺杂比例可以实现高择优取向金刚石薄膜电极的制备。

关键词 择优取向; 微观形貌; 硼掺杂金刚石; 二次形核

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Effect of Boron Concentration on the Preferred Orientation of Diamond Films Deposited Using Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

GU Jiteng YANG Yang TANG Yongbing ZHANG Wenjun

(Functional Thin Films Research Centre, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences,
Shenzhen 518055, China)

Abstract Boron doped diamond thin films have been widely used in the electrochemical sensing applications for its outstanding electrochemical properties. In this work, the preferred (100) growth orientation of boron doped diamond films was successfully synthesized by applying different boron/carbon (B/C) concentration ratio in a homemade microwave plasma enhanced chemical vapor deposition system and its formation mechanisms was further studied. Moreover, the influences from substrate temperature and carbon source concentration were also debated to achieve better (100)-oriented diamond. The experimental results showed that B/C concentration ratio played a more important role on diamond morphology compared with substrate temperature and carbon source

收稿日期: 2017-04-12 修回日期: 2017-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402344); 广东省创新团队项目(2013C090); 深圳市技术创新计划技术攻关项目(JSJG20160301173854530); 深圳市海外高层次人才创新创业计划(KQJSCX20160301145319); 深圳市基础研究项目(JCYJ20160122143847150)

作者简介: 谷继腾, 硕士, 研究助理, 研究方向为金刚石相关材料; 扬扬(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为薄膜及超硬涂层材料, E-mail: yang.yang1@siat.ac.cn; 唐永炳(通讯作者), 博士生导师, 研究员, 研究方向为功能薄膜及纳米材料, E-mail: tangyb@siat.ac.cn; 张文军, 博士生导师, 研究员, 研究方向为薄膜材料、金刚石超硬材料、表面和界面分析及纳米材料和器件等。

concentration. While the B/C concentration ratio was constant with 4 000 ppm, crystal edges and face of the tetrahedral diamond particles became smoother and flatter, which indicated quality improvement of the obtained diamond particles. Keeping the B/C concentration constant, the secondary diamond nucleation density was enhanced when the temperature and carbon source concentration were increased. The results show that the highly oriented diamond thin film electrodes could be obtained by applying appropriate B/C concentration ratios.

Keywords preferred orientation; morphology; boron doped diamond; secondary nucleation

1 引 言

近年来, 掺硼(B)金刚石薄膜因其耐腐蚀性强、电化学窗口宽、背景电流小以及电化学性能优异, 在电化学传感器和有机废水处理等应用领域引起了广泛的兴趣。由于金刚石薄膜在强度、耐磨性、电学性能等方面显示出各向异性, 因此薄膜晶格取向和表面形貌对其性能具有重要的影响^[1-4]。多晶金刚石薄膜通常表面粗糙度较高, 晶粒大小不均匀, 晶粒取向随机, 极大地限制了其应用范围。例如, 在使用硼掺杂金刚石电极时通常要考虑由于表面粗糙度引起的双层电容值, 然而表面粗糙度的真实数值并不容易获得。为了克服这些局限性, 金刚石电极需要进行机械抛光来降低表面粗糙度。数百微米以上厚度的多晶金刚石电极有足够的力学强度, 因此在使用前通常会抛光成镜面。然而, 厚度较薄的多晶金刚石薄膜非常难于抛光, 通常将其作为硼掺杂金刚石电极材料来使用。(100)面结构金刚石薄膜可以实现非常光滑的表面、较高的晶体质量和较少的缺陷杂质, 其表面粗糙度小于 100 nm。由于(100)面金刚石表面平整度高、内部应力低、缺陷少以及良好的电化学、热传导性能, 因此常被用于半导体材料。另外, (100)择优取向的金刚石薄膜比其他方向择优取向的金刚石薄膜和无取向性的金刚石薄膜有更低的摩擦系数, 更适用于摩擦学领域的应用, 特别是在某些情况下, 硼掺杂的金刚石涂层可以确保两个摩擦副之间不产生高的电

势, 因此避免了摩擦副被放电毁坏。(100)择优取向的金刚石薄膜在其他一些方面也更具优势。例如, (100)晶面的金刚石颗粒比(111)晶面具有较低的反射率和消光系数^[5]; 在电化学特性方面, 肖特基接触要求比较平整的表面, (100)晶面的金刚石比较适合^[6]; 此外, 在扫描探针微观形貌方面的应用, 具有(100)晶面的金刚石往往被用作合成金刚石探针的基本原料^[7]。

金刚石薄膜表面的显露晶面与各晶面的法向生长速率有关。法向生长速率慢的晶面在生长过程中逐渐扩大, 而生长速率快的晶面逐渐缩小, 甚至完全消失, 所以具有某一晶面取向的薄膜生长与该晶面的生长速率有关。在金刚石薄膜沉积过程中, 薄膜晶体只能沿着(100)面和(111)面堆积原子。Wild等^[8]引入生长参数 α 来描述采用化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)法沉积金刚石的晶面取向, 将(100)面与(111)面的法向生长速率比值的 $\sqrt{3}$ 倍定义为金刚石薄膜生长速率参数 α 。通过调整气相的化学组成和沉积温度, 随着 α 的减小, (111)面法向生长速率不断增大, 暴露在薄膜表面的(100)面不断增大, 沉积的金刚石薄膜表面逐渐全部表现为(100)晶面。利用化学气相沉积法制备高质量的(100)织构结构金刚石薄膜通常需要偏压辅助形核和生长过程, 该过程的沉积工艺控制较为复杂, 对基底的选择要求较高, 不适用于绝缘和复杂形状的基底材料。在金刚石同质外延生长过程中加入少量的氮气可以促进(111)晶面上形成孪晶等晶体

缺陷, 进一步提高(100)面的生成速率。然而, 氮掺杂的金刚石薄膜掺杂效率较低, 电化学性能较差, 生长过程中容易引起金刚石薄膜晶粒的细化, 无法获得高质量的(100)织构金刚石薄膜。对于硼掺杂金刚石薄膜, 较容易显露的是(111)晶面。

到目前为止, 具有明显(100)面织构的掺硼金刚石薄膜的报道仍较少, 主要是因为掺杂容易引起孪晶和位错等晶体缺陷的出现, 高质量织构结构及合适的硼掺杂浓度金刚石薄膜生长的工艺参数窗口范围非常窄。本文通过调整硼/碳(B/C)比例浓度范围, 采用微波等离子体化学气相沉积(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)法成功合成了具备明显(100)晶面特征的金刚石薄膜, 分析了B元素影响(100)晶面形成的机理, 并进一步探讨了衬底温度、碳源浓度对金刚石薄膜微观形貌的影响, 以期通过调整工艺参数, 获得高质量(100)晶面特征的掺硼金刚石薄膜。

2 实验仪器及方法

具有(100)晶面的单晶P-硅圆片被用来作为衬底材料沉积生长金刚石薄膜。硅片的尺寸为5 cm×5 cm。将硅片试样放入纳米金刚石颗粒(平均尺寸<10 nm)饱和悬浮液中, 超声振动处理植入晶种, 处理时间为1 h, 以期得到晶种密

度 $>10^{11}/\text{cm}^2$ 的样品^[9]。采用MPCVD设备沉积生长金刚石薄膜, 以甲烷(CH_4)作为碳源, 三甲基硼烷(TMB)作为硼源, 在氢气(H_2)环境中生长。本实验中为了探究B/C比例浓度对金刚石薄膜微观形貌的影响, 设置多组实验; 同时, 保持B/C比例浓度为恒定值, 研究了衬底温度、 CH_4 浓度对金刚石薄膜微观形貌的影响。B/C比例浓度的调整是通过改变腔体中TMB和 H_2 的含量来实现的, CH_4 浓度不变, 具体的实验参数见表1。文章采用SEM(Nova NanoSEM 450)扫描电镜观察沉积生长得到的金刚石薄膜微观形貌及界面形貌, 采用Raman设备(LabRAM HR)确定硼掺杂金刚石薄膜质量及物相组成。Raman激光波长为532 nm, 位移范围为 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

3 实验结果分析讨论

3.1 B/C比例对金刚石薄膜微观形貌的影响

图1为不同B/C比例浓度下沉积生长得到的金刚石薄膜微观形貌图。由图可知: B/C=3 000 ppm时得到的金刚石颗粒细小, 薄膜表面零散分布有少量(100)晶面颗粒; 随着B/C含量的升高, 具有明显(100)晶面的四面体形状金刚石颗粒的数量逐渐增加, 尺寸变大; 当B/C=4 000 ppm时, 形成的四面体形状金刚石颗粒尺寸达到最大, 晶棱清晰可见, 晶面光滑平整; 继续增加到B/C=5 000 ppm时, 颗粒大小和(100)晶

表1 微波等离子体化学气相沉积生长金刚石薄膜实验参数

Table 1 Growth parameters of microwave plasma enhanced chemical vapor deposition diamond thin films

试样	B/C(ppm)	CH_4 (sccm)	H_2 (sccm)	衬底温度($^{\circ}\text{C}$)	其他
A	3 000	10	160	800	时间: 24 h; 微波功率: 1 200 W; 气压: 30 Torr
B	4 000	10	150	800	
C	5 000	10	140	800	
D	6 000	10	130	800	
E	4 000	10	150	850	
F	6 000	4.5	268	800	TMB 流量: 27 sccm; 时间: 12 h; 微波功率: 1 200 W; 气压: 30 Torr
G	6 000	5	265	800	TMB 流量: 30 sccm; 时间: 12 h; 微波功率: 1 200 W; 气压: 30 Torr

面面积减小,但变化不太明显;当 $B/C=6\ 000\ \text{ppm}$ 时,金刚石颗粒进一步细化为纳米金刚石而团聚在一起,团聚体之间有明显的边界,金刚石薄膜

表面变得更加平整。

实际上,微波进入反应室放电后,前驱反应气体中的电子吸收能量,气体分子获得较大的能

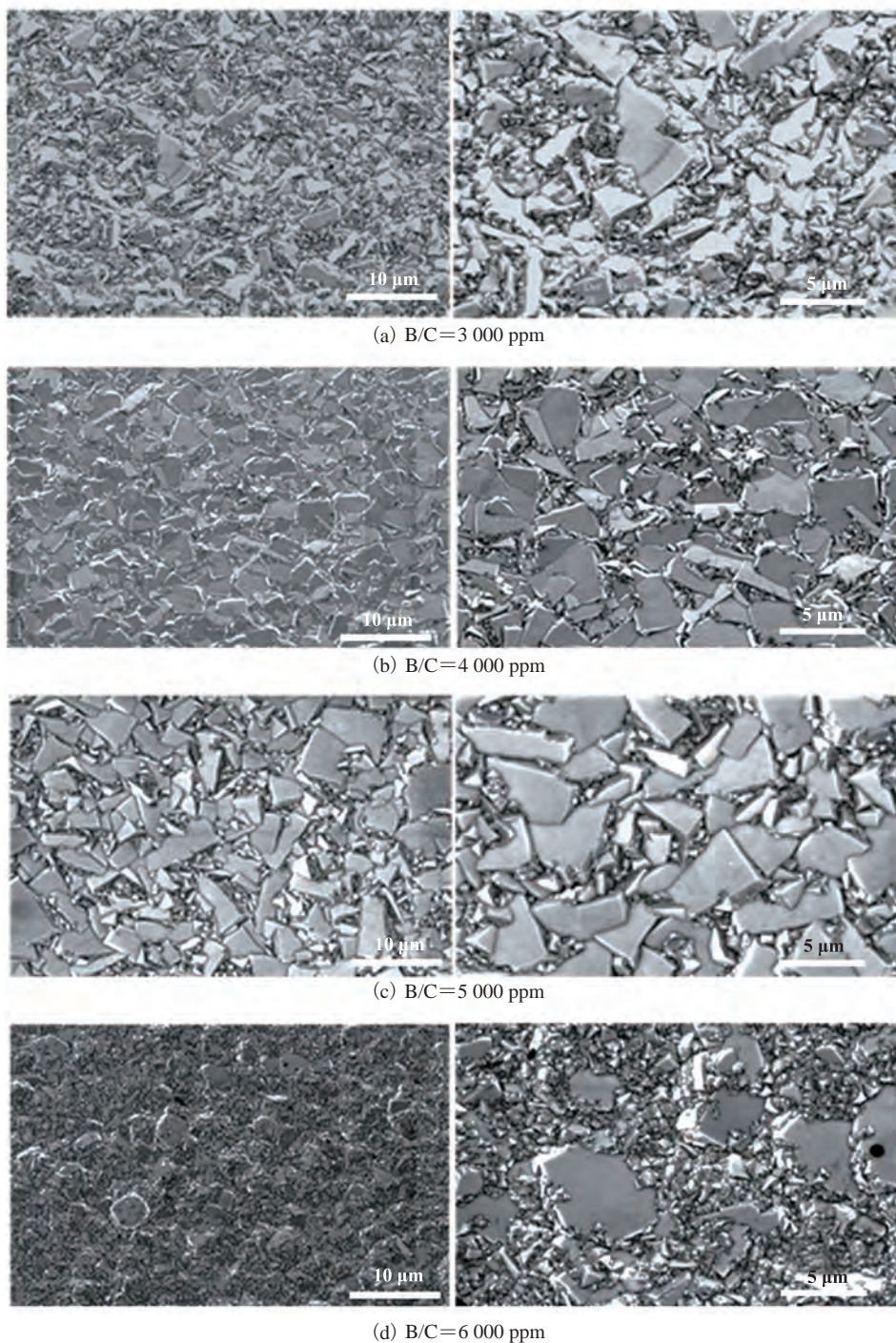


图 1 不同 B/C 比例下沉积生长金刚石薄膜微观形貌图(右边为左边图的进一步放大图)

Fig. 1 SEM morphology of diamond thin films in different B/C concentration ratio conditions
(the left ones are the magnifying parts corresponding to the right pictures)

量, 变得活跃, 导致分子之间的碰撞机率提高而分解成为高能活性基团。高能活性基团跃迁至衬底表面, 与衬底之间发生碰撞、扩散、吸附、脱附等一系列反应, 促使二次成核反应的发生及金刚石的长大。据 Zhuang 等^[10]报道, 由于不同晶面之间的表面能大小存在差异, 金刚石易于沿着表面能低的晶面生长, 且晶面表面能大小(111) < (110) < (100)。采用 MPCVD 法沉积生长金刚石的过程中, 晶面(111)表面能最小, 晶粒易于表现出明显的(111)晶面。B 元素的掺杂会影响金刚石颗粒的质量和形貌。B 原子尺寸较小, 易于替换金刚石中的 C 原子, 形成晶体结构缺陷。而金刚石不同晶面对 B 原子的吸收程度也存在差异, 通常晶面对 B 原子的吸收能力(111) > (110) > (100)。随着先驱气体中 B 含量的增加, 晶面(111)和(110)上含有较多的 B 原子, 晶体缺陷大于(100)面, 其生长明显地受到抑制, 而(100)晶面生长较少受到抑制, 晶面横向生长和扩大较快, 晶粒(100)面突出。此外, 衬底的形状在一定程度上影响着晶体的生长取向^[11]。晶面(100)的生长平行于薄膜平面, 会掩盖沿侧面生长的(111)晶面, 这也促进了(100)面的形成。

当 B/C 比例浓度大于 4 000 ppm 时, 晶面(100)吸收的 B 元素含量过多, 晶体缺陷加剧, 反而会抑制晶面的长大, 故 B/C 比例升到 5 000 ppm 时, 晶粒(110)面尺寸减小, 且大晶粒周围的小晶粒数量明显增多。进一步提高 B 的浓度, 金刚石各晶面 B 含量过多, 晶面结构被破坏, 生长速度不存在差异, 晶体表面上会产生许多的晶体缺陷, 而缺陷位点恰好可以作为金刚石二次成核的附着点, 提高了金刚石二次形核密度, 晶粒进一步被细化, 形成纳米金刚石薄膜。

图 2 为不同 B/C 比例下沉积生长金刚石薄膜的拉曼光谱衍射图。所有的拉曼光谱均在位移为 500 cm^{-1} 和 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近出现较宽的拉曼特征峰, 且在拉曼位移为 $1\ 332\text{ cm}^{-1}$ 附近

出现的特征峰具有明显不对称特征。这主要是 B 元素的掺入而引起的^[12]: 在沉积生长金刚石薄膜过程中, 当 B 原子浓度大于 10^{20} cm^{-3} 后, 在 500 cm^{-1} 和 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近就会出现典型的 B 掺杂金刚石特征峰。同时, B 原子的掺杂及离散中子的存在使连续电子状态之间产生 Fano 效应, 在 $1\ 332\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的特征峰表现出明显的不对称性。在位移为 $1\ 332\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的拉曼特征峰对应于金刚石碳, 此外, 在位移为 $1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 570\text{ cm}^{-1}$ 也出现典型的反式聚乙烯和石墨特征峰^[13-15]。当 B/C 比例浓度为 4 000 ppm 时, 对应金刚石特征峰($1\ 332\text{ cm}^{-1}$)峰型尖锐, 结晶度最好。随着 B/C 比例浓度的升高, 金刚石特征峰向较小位移偏移, 峰型逐渐宽化, 峰强降低。金刚石特征峰的偏移说明沉积形成的金刚石薄膜有残余应力的存在, 低频率偏移表明产生的应力为拉应力^[16,17]。拉应力随 B 掺杂浓度的增加而升高则可以通过晶粒间界弛豫模型解释^[18]: B 元素的掺入大大细化了金刚石颗粒, 促使金刚石晶体中产生大量空位和晶粒间界, 晶粒之间的原子相互作用要通过晶粒间界或微空隙, 从而在晶粒之间产生一种弹性应力即本征拉应力。

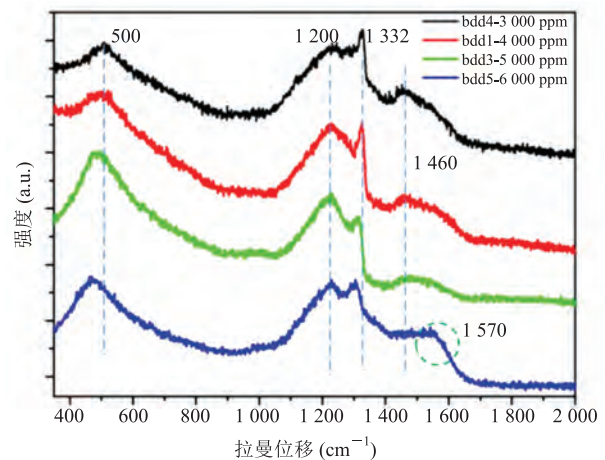


图 2 不同 B/C 比例下沉积生长金刚石薄膜的拉曼光谱衍射图

Fig. 2 Raman spectrum of diamond thin film in different B/C concentration ratios

当 B/C=4 000 ppm 时, 沉积生长得到的具

有(100)晶面金刚石质量最佳。为进一步研究晶界处存在的物相,采用拉曼设备对晶界处进行表征,实验结果如图3所示。晶界处物相比较复杂,主要分布有金刚石($1\ 332\ \text{cm}^{-1}$)、石墨($1\ 530\ \text{cm}^{-1}$),其他物相,如纳米金刚石^[19]($1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$)、掺硼金刚石($1\ 250\ \text{cm}^{-1}$)。在晶面不断长大的过程中,由于界面之间不匹配及界面张力存在的关系,往往在晶界处产生大量的晶体缺陷,缺陷位点因具有较低的表面能而作为二次成核的附着点。各种高能活性基团运动至晶界处易于沉积形核长大,因此晶界处存在的物相比较复杂。在(100)晶面处的拉曼光谱测试中,激光光斑只针对一个金刚石晶粒进行表征,而大尺寸的(100)晶面间界处的金刚石晶粒尺寸变得非常小和杂乱,其尺寸远小于拉曼激光光斑的尺寸,因此纳米金刚石特征的D峰和G峰变得非常明显,同时出现更多复杂的特征峰,拉曼光谱的特征峰趋向于接近纳米金刚石薄膜。但是 $500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处的硼掺杂特征峰依然可以明显地观察到。

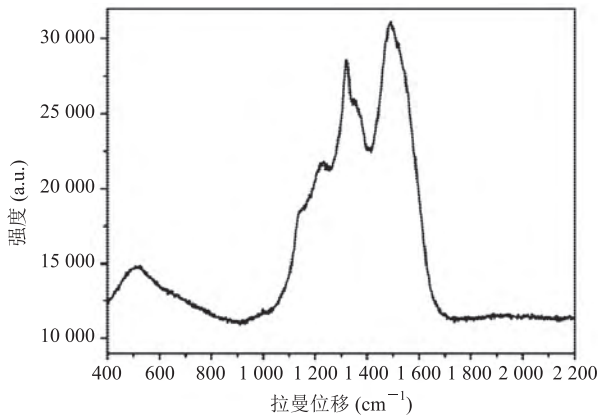


图3 晶界处拉曼光谱衍射图(B/C=4 000 ppm)

Fig. 3 Raman spectrum of the grain boundary

corresponding to the B/C concentration ratio of 4 000 ppm

3.2 基体温度对金刚石薄膜形貌的影响

图4为不同基体温度下B/C比例为4 000 ppm时沉积生长得到的金刚石薄膜SEM微观形貌图。根据薄膜表面SEM形貌变化可知,升高衬底表面温度,金刚石颗粒明显减小为纳米尺寸,

且纳米金刚石颗粒团聚为均匀的球体,薄膜表面变得更加平整、光滑。随着温度升高,掺杂效率升高,B原子进入各晶面的浓度提升,引起二次形核,最终得到纳米金刚石薄膜。衬底表面温度对于金刚石薄膜的生长显得极其重要。在金刚石形核阶段,活性基团吸收衬底提供的能量,吸附在衬底表面,作为金刚石二次成核的位点。衬底温度较高,一方面,促进了活性基团在其表面的迁移、碰撞;另一方面,基体表面 C_2 基团含量较高,促进了金刚石的二次成核,颗粒的生长受到抑制。故在升高衬底温度的过程中,随着二次形核密度的增加,颗粒尺寸逐渐减小,纳米金刚石薄膜形成。

3.3 CH_4 浓度对金刚石薄膜形貌的影响

图5为不同 CH_4 浓度下金刚石薄膜的微观形貌图。由图可知: CH_4 浓度较低时,金刚石颗粒晶面(111)突出,具有典型“金字塔”形状,且随意生长,具有明显的棱角,紧密排列,薄膜致密度较大;增加 CH_4 浓度,颗粒尺寸减小,具有不规则的外形,薄膜致密度降低。 CH_4 对金刚石薄膜的影响主要表现在金刚石颗粒尺寸和晶体取向等方面^[20-22]。金刚石颗粒所呈现出的晶面取向主要取决于 α 参数:当 $\alpha=1$ 时,颗粒表现为(100)晶面的正四面体; $\alpha=3$ 时,颗粒表现为(111)晶面的“金字塔”锥体。(100)的表面能较小,金刚石颗粒优先生长,最终表现为(111)晶面颗粒。此外, CH_4 浓度较低,气体流经热丝分解得到的碳活性基团含量较少,碳活性基团上的氢原子易于脱落,促进了活性基团中的碳原子与其他碳原子以 sp^3 键的形式结合,形成了标准的(111)面金刚石结构。升高 CH_4 浓度,含碳活性基团的浓度增加,促进了金刚石的二次形核作用,故颗粒尺寸减小。

B原子对金刚石薄膜微观形貌的影响主要是基于不同晶面对B原子吸收能力的差异,而衬底温度和 CH_4 浓度对薄膜微观形貌的影响主要是通过调节二次形核密度来实现的。由温度、 CH_4 浓

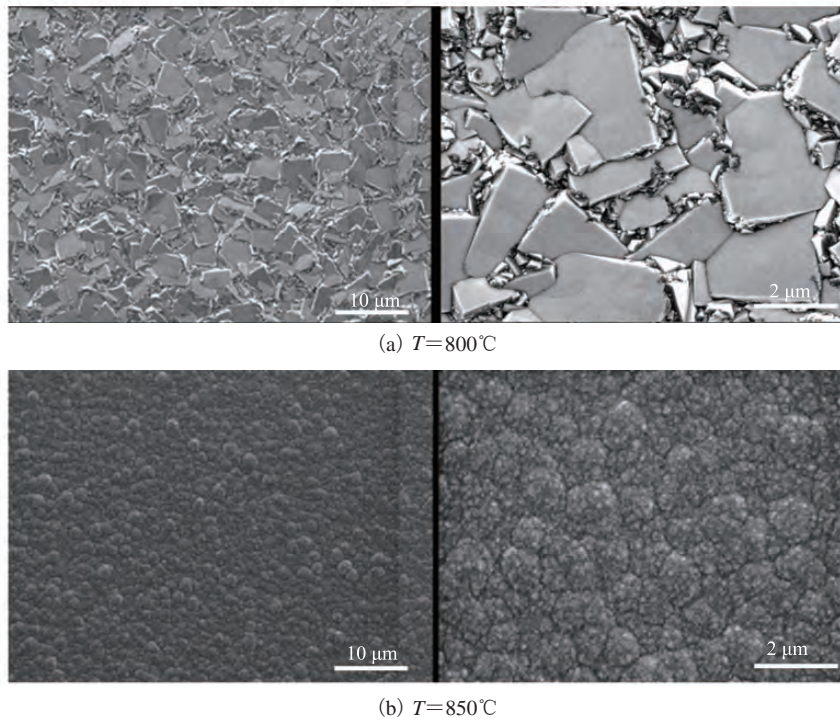


图 4 不同基底温度下金刚石薄膜微观形貌图 ($\text{B}/\text{C}=4\ 000\ \text{ppm}$, 右边为左图的放大图)

Fig. 4 SEM morphologies of diamond thin films grown at a constant B/C concentration ratio of $4\ 000\ \text{ppm}$ with the different substrate temperatures (the left ones are the magnifying parts corresponding to the right pictures)

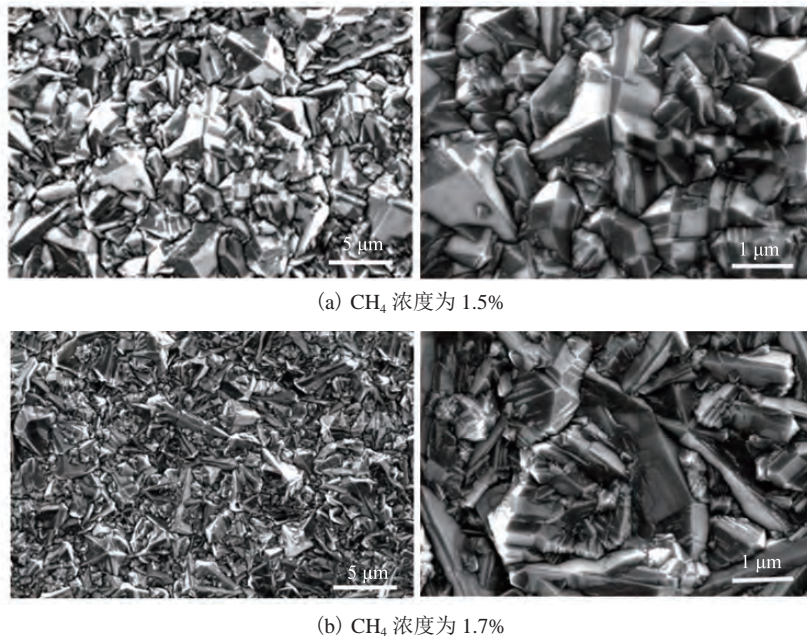


图 5 不同 CH_4 浓度下金刚石薄膜的微观形貌图 ($\text{B}/\text{C}=6\ 000\ \text{ppm}$, 衬底表面温度为 800°C , 右边为左图的放大图)

Fig. 5 SEM morphologies of diamond thin films grown in the conditions that the substrate temperature was 800°C and the B/C concentration was kept at $6\ 000\ \text{ppm}$ (the left ones are the magnifying parts corresponding to the right pictures)

度对金刚石颗粒形貌影响图可知：当衬底温度为700~750℃、CH₄浓度为1%~2%时，金刚石颗粒应具有明显的(111)晶面；而本实验设置不同B/C比例浓度沉积生长得到的金刚石具有明显的(100)晶面，尤其当B/C=4 000 ppm时，(100)晶面质量最好。这说明在反应气体中添加B元素时，B元素对金刚石薄膜微观形貌的影响要大于温度、CH₄浓度等其他参数。为进一步研究硼掺杂量对金刚石薄膜微观形貌的影响，采用SEM电镜对B/C=4 000 ppm时沉积生长得到的金刚石薄膜截面进行表征，结果如图6所示。由图可知，金刚石薄膜由两部分组成，一部分为纳米金刚石层，厚度约为2 μm；另一部分为柱状金刚石颗粒，具有明显的(100)晶面特征，而(111)晶面特征较少。该表征说明硼掺杂促进了(100)晶面的形成，而抑制了(111)面的生长。当B/C浓度恒定时，温度与CH₄浓度对金刚石颗粒的影响都是通过影响二次形核密度实现的。

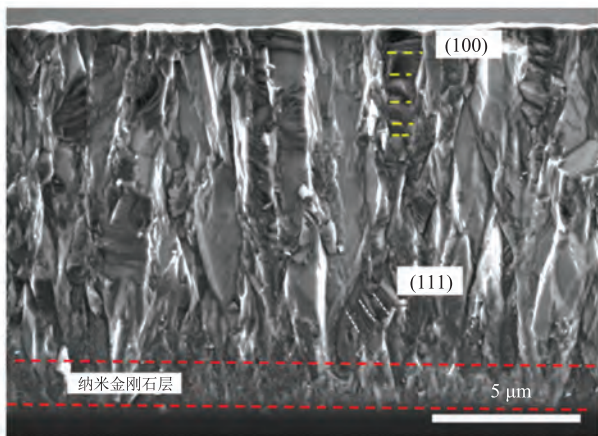


图6 金刚石薄膜层界面处微观形貌图(B/C=4 000 ppm)

Fig. 6 SEM cross-sectional images of the film deposited at the B/C concentration ratio of 4 000 ppm

4 与国内外相似研究的对比分析

Zhang等^[23]通过调节Si掺杂的浓度范围115~345 ppm，同时添加极少量TMB，保持B

浓度为86 ppm，获得了(100)取向金刚石和SiC复合薄膜，采用XRD、SEM发现薄膜中含有大量的非晶SiC及无定型碳成分，分析形成过程中Si掺杂的作用机理。目前为止，关于(100)晶面结构的掺硼金刚石报道甚少，尤其是硼含量对金刚石(100)晶面形成的影响方面，主要是由于掺杂容易引起位错等晶体结构缺陷，高质量结构的(100)掺硼金刚石的生长工艺窗口范围非常窄。而本文通过调整B/C比例的浓度范围，当B/C=4 000 ppm时，掺硼金刚石颗粒(100)晶面面积最大，晶棱清晰可见，晶面光滑平整，颗粒质量最好。为更加全面地了解硼掺杂量对(100)晶面形成过程，进一步讨论了温度、碳源浓度对金刚石形成的影响，同时分析了硼影响(100)晶面的形成机理，以便更好地控制金刚石微观形貌，为优化现有工艺提供一条好的途径。

5 结论

本文通过调整B/C比例浓度范围，采用MPCVD法成功合成具有(100)晶面织构特征的掺硼金刚石薄膜，尤其当B/C=4 000 ppm时，掺硼金刚石颗粒(100)晶面面积最大，晶棱清晰可见，晶面光滑平整，颗粒质量最好。而进一步降低或升高B/C比例浓度，薄膜形貌将会改变，颗粒细化，影响(100)晶面织构特征的形成。金刚石薄膜形貌对B源浓度和薄膜沉积温度非常敏感，而B源浓度对金刚石的影响程度要大于沉积温度和碳源浓度。B源浓度影响织构特征主要是基于不同晶面对B源吸收能力的差异，进一步影响金刚石二次形核密度来实现的。在沉积生长金刚石薄膜的过程中，晶界处往往产生大量的晶体缺陷，缺陷位点因具有较低的表面能而作为二次成核的附着点，各种高能活性基团运动至晶界处易于沉积形核长大，故晶界处存在的物相比较复杂，往往呈现出纳米金刚石薄膜的特征。

参 考 文 献

- [1] Nebel CE, Rezek B, Shin DC, et al. Diamond for bio-sensor applications [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(20): 6443-6466.
- [2] Gaebel T, Domhan M, Popa L, et al. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond [J]. *Nature Physics*, 2006, 2(6): 408-413.
- [3] Zhuang H, Srikanth VVSS, Jiang X, et al. Allylamine-mediated DNA attachment to polycrystalline diamond surface [J]. *Applied Physical Letter*, 2009, 95(14): 14-19.
- [4] Lai WC, Wu YS, Cheng H, et al. Differing morphologies of textured diamond films with electrical properties made with microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Physical Science*, 2010, 257(5): 1729-1735.
- [5] Su QF, Xia YB, Wang LJ, et al. Influence of texture on optical and electrical properties of diamond films [J]. *Vacuum*, 2007, 81(5): 644-648.
- [6] Cheng YT, Lin SJ, Hwang J. Effect of diamond facet on the electrical properties of Pt/BF₂⁺ ion implanted polycrystalline diamond contacts [J]. *Applied Physics Letter*, 1993, 63(24): 3344-3346.
- [7] Obratsov AN, Kopylov PG, Loginov BA, et al. Single crystal diamond tips for scanning probe microscopy [J]. *Review of Science Instruments*, 2010, 81(1): 013703.
- [8] Wild C, Herres N, Koidl P, et al. Texture formation in polycrystalline diamond films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(3): 973-978.
- [9] 赵国华, 李明利, 吴薇薇. 金刚石膜电极对有机污染物的电催化特性 [J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 163-167.
- [10] Zhuang H, Fu HY, Jiang X, et al. Selective secondary nucleation controlled (001)-texture in boron doped diamond films by increasing the concentrations of tetramethylsilane and trimethylborane [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 259: 526-531.
- [11] Misra A. Temperature gradient induced phase transitions and morphological changes in diamond thin film [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 343(1): 127-132.
- [12] Macpherson JV. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research [J]. *Physics Chemistry Chemistry Physics*, 2015, 17(5): 2935-2949.
- [13] May PW, Ludlow WJ, Hannaway M, et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond faceted nanocrystalline diamond & cauliflower diamond films [J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(2): 105-117.
- [14] Pruvost F, Bustarret E, Deneuve A, et al. Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra [J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(3): 295-299.
- [15] Fuentes-Fernandez EMA, Alcantar-Pena JJ, Lee G, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for scaling to large area applications [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603: 62-68.
- [16] Xu ZQ, Lev L, Lukitsch M, et al. Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates [J]. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16(3): 461-465.
- [17] Huang YS, Qiu WQ, Luo WQ, et al. Effect of molybdenum on diamond deposition and adhesion [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1-2): 20-25.
- [18] Choi SK, Jung DY, Choi HM. Intrinsic stress its relaxation in diamond film deposited by hot filament chemical vapor deposition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surface and Films*, 1996, 14(1): 165-169.
- [19] Liu YK, Tzeng Y, Liu C, et al. Growth of microcrystalline and nanocrystalline diamond films by microwave plasmas in a gas mixture of 1% methane/5% hydrogen/94% argon [J]. *Diamond & Related Materials*, 2004, 13(10): 1859-1864.
- [20] Barbosa DC, Rarreto PRP, Airoidi VJT, et al. Growth and characterization of diamond micro and nanocrystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture [J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(7-9): 768-771.
- [21] Sharma R, Woehrl N. Nucleation density enhancement for nanocrystalline diamond films [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, 12(9): 1915-1920.
- [22] 陈志红, 余志明, 许向阳, 等. 甲烷浓度对金刚石薄膜结构的影响 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2005(2): 21-24.
- [23] Zhang H, Fu H, Jiang X. Selective secondary nucleation controlled (001)-texture in boron doped diamond films by increasing the concentrations of tetramethylsilane and trimethylborane [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 259: 526-531.