

氮掺杂纳米金刚石膜的结构和电学性能

龚耀庭

(武汉工程大学邮电与信息工程学院, 武汉 430073)

摘要: **目的** 研究不同氮气浓度对氮掺杂纳米金刚石薄膜结构和电学性能的影响。**方法** 在 N_2 - CH_4 - H_2 体系中, 以单晶硅作为沉积基底, 使用 MPCVD 法进行纳米金刚石膜的沉积。采用扫描电子显微镜对所沉积的纳米金刚石膜的表面形貌进行表征, 采用拉曼光谱对纳米金刚石膜的质量进行表征, 采用 X 射线衍射对纳米金刚石的 N 原子构型进行研究, 采用电化学工作站对纳米金刚石膜表面电学性能进行表征。**结果** N_2 浓度上升, 线状纳米金刚石平均线长降低, 在 90% 时转变为团聚状纳米金刚石晶粒。 N_2 浓度上升, H_2 浓度下降, 纳米金刚石膜的 sp^2 键含量先上升后下降。随着氮气浓度的上升, 纳米金刚石膜的晶粒尺寸先减小后增大, 在 85% 时最小, 为 12.6 nm; 表面电阻先下降后上升, 在 85% 时最低, 为 9.2 Ω 。XPS 高分辨率 N1s 结果表明, 具有导电性能的吡啶氮和吡咯氮的含量随氮气浓度上升的变化趋势相反, 但两者之和保持不变。**结论** 纳米金刚石膜的电学性能主要受其平均晶粒尺寸的影响, 晶粒尺寸降低, 则晶界含量上升, 电学性能上升; 晶粒尺寸下降, 则晶界含量下降, 电学性能下降。

关键词: 氮掺杂; 纳米金刚石膜; 晶粒尺寸; 电学性能

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)07-0179-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.025

Structure and Electrical Properties of N-doped Nanocrystalline Diamond Films

GONG Yao-ting

(The College of Post and Telecommunication of WIT, Wuhan 430073, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of different nitrogen concentration on structure and electrical properties of N-doped nano-crystalline diamond (NCD) films. Single crystal silicon was used as substrate and N-doped NCD films were deposited in MPCVD method in N_2 - CH_4 - H_2 gas system. Surface morphology of the deposited films was characterized by SEM. Quality of the NCD films was characterized by Raman spectra, N atom configuration of the deposited NCD films was studied based upon X-ray diffraction, and electrical properties of the NCD films were characterized by electrochemical workstation. Average length of the linear NCD decreased as N_2 concentration increased, and the linear NCD transformed into aggregated NCD grains at the N_2 concentration of 90%. H_2 concentration decreased, and sp^2 content first increased and then decreased as N_2 concentration increased. Grain size of the NCD films first decreased and then increased, and reached the minimum (12.6 nm) at the N_2 concentration of 85%. According to the electrical test results, surface resistance of the NCD films first decreased and then increased as the N_2 concentration increased, and reached the minimum (9.2 Ω) at the N_2 concentration of 85%. XPS high resolution N1s results showed that variation trend of conductive pyridinic-N was opposite to that of conductive pyrrolic-N as N_2 concentration increased. Electric properties of NCD films are mainly affected by average grain size of the films. The decrease of

收稿日期: 2018-02-11; 修订日期: 2018-03-15

Received: 2018-02-11; Revised: 2018-03-15

作者简介: 龚耀庭 (1984—), 女, 硕士, 讲师, 主要方向为新材料合成与应用。

Biography: GONG Yao-ting (1984—), Female, Master, Lecturer, Research focus: synthesis and application of advanced materials.

grain size leads to increase of crystal boundary content and electrical properties, and the increase of grain size leads to decrease of crystal boundary content and electrical properties.

KEY WORDS: N-doping; nanocrystalline diamond film; grain size; electrical properties

纳米金刚石膜 (Nanocrystalline Diamond Films, NCD Films) 是指晶粒尺寸在 10~100 nm 之间的金刚石膜^[1]。CH₄-H₂ 体系为微波等离子体技术 (Microwave Plasma Vapor Deposition, MPCVD) 制备金刚石膜的传统气体组分, 在高 CH₄ 浓度 (~4%) 或通过特殊的形核方式在较低 CH₄ 浓度下进行 NCD 膜的沉积^[2], 所沉积的 NCD 膜质量较差, 或随着沉积时间的延长, NCD 膜会转变为微米金刚石膜 (Microcrystalline Diamond Films, MCD Films)^[3]。这是由于传统 CH₄-H₂ 等离子体中含有大量的 H 原子, H 原子具有较强的刻蚀作用, 更有利于 MCD 膜的生长。有研究者使用惰性气体 Ar 代替 H₂, 在 Ar/CH₄ 或 Ar/CH₄/H₂ 气体组分进行了 NCD 膜的沉积。例如, X. Xiao 等人^[4]在基片温度为 400 °C 时, 在 Ar/CH₄ 气体体系中实现了超纳米金刚石膜的沉积。S. Jiao 等人^[5]则在 Ar/CH₄ 组分中沉积得到晶粒尺寸低于 5 nm、晶界距离为 4 nm 左右的超纳米金刚石膜。富氘组分有利于等离子体组分中 C₂ 基团石墨型碳的形成, 促进了 NCD 膜的生长。

未掺杂的 CVD 金刚石通过无序晶界处的石墨实现导电, 降低晶粒尺寸, 增加导电通道, 是提高 CVD 金刚石导电性能的主要方式。Kehui Wu 等人^[6]提出了 Conducting-Tunneling 模式, 对纳米金刚石膜的电子场发射性能进行了解释。纳米金刚石的掺杂技术是使纳米金刚石在常温下同样具有特殊的电学表现^[7]。纳米金刚石膜掺杂分为 p 型掺杂和 n 型掺杂两种, 其中 p 型的 B-doped 的活性能为 0.37 eV, 明显低于 n 型掺杂 N-doped 的 0.6 eV, 因此纳米金刚石膜的 N 掺杂更难实现^[8]。N 掺杂的金刚石膜表现出更佳的电子场发射性能, 因此有效实现金刚石膜的 N 掺杂十分重要。

在沉积气体中引入含 N 气体, 同样可以实现纳米金刚石膜的沉积, 同时影响 NCD 膜的电学表现。Siamon 等人^[9]通过氮气的引入实现了超纳米金刚石膜的沉积, 并对其电学性能进行了分析研究。结果表明, sp² 键含量的改变对 NCD 膜表面禁带宽度有明显影响。Kalpataru 等人^[10]研究结果表明, N 元素的引

入会对 NCD 膜的表面结构和电学性能产生明显的影响。NCD 膜的氮掺杂主要通过以下两种方式实现^[11-12]: 一是 NCD 膜沉积后利用离子束技术进行 N 离子注入; 二是在 NCD 膜沉积气氛中添加含 N 组分实现 N 掺杂。离子束轰击会对 NCD 膜表面造成损害, 改变其表面结构, 因此多数研究采用第二种方式, 即在沉积组分中添加含 N 气体实现 N-doped NCD 膜的沉积。文中改变沉积组分中的 N₂ 含量, 对 N 掺杂纳米金刚石膜的表面结构及电学性能进行研究。

1 实验

用最大功率为 2000 W 的单模圆柱形 MPCVD 装置进行氮掺杂超纳米金刚石膜的沉积。该装置配有独立的基片加热系统, 可实现基片温度的精准控制。用尺寸为 1 mm×1 mm×0.5 mm 单晶硅片作为沉积基底。沉积前, 首先用直径为 500 nm 的金刚石粉对沉积基片表面进行研磨, 以产生有利于金刚石膜沉积的均匀划痕。然后, 在丙酮、酒精和去离子水中分别进行超声波清洗, 各 15 min。最后, 使用氮气吹干, 放入沉积腔体中, 真空保存。金刚石膜沉积分为形核和生长两步, 其中所有样品采用同一形核参数。生长步骤中主要通过改变沉积组分中的 N₂ 含量沉积不同的金刚石膜。具体的形核及生长参数见表 1。

采用扫描电子显微镜对纳米金刚石膜的表面形貌进行研究, 扫描电子显微镜型号为 JSM-5510LV, 可放大倍数为 18~300 000 倍, 分辨率为 4.5 nm。使用 X 射线衍射仪对纳米金刚石膜的晶粒取向及平均晶粒尺寸进行测试研究, 仪器型号为 D8 ADVANCE, X 射线源为 CuKα, 波长为 0.154 18 nm。使用普林斯顿公司的 PARSTAT 4000 型电化学工作站对纳米金刚石膜进行阻抗测量。采用 DXR 型拉曼光谱仪对纳米金刚石膜进行拉曼光谱测量, 使用的波长为 633 nm。采用 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250i 型光电能谱仪进行纳米金刚石膜表面化学结构测试, 所采用的光

表 1 金刚石膜形核及生长参数
Tab.1 Nucleation and growth parameters of diamond films

Procedure	No.	Microwave power/W	Gas pressure/Pa	Temperature/°C	N ₂ /(sccm)	Time/h	CH ₄ /(sccm)	H ₂ /(sccm)
Nucleation	0	1200	3724	780	0	0.5	6	94
	1	1500	3990	900	80	10	10	10
Growth	2	1500	3990	900	85	10	10	5
	3	1500	3990	900	90	10	10	0

源为 Al K α 单色光源，扫描面积为 500 μm^2 。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 为不同氮气浓度下所沉积的纳米金刚石膜 SEM 图。氮气体积分数为 80% 时，纳米金刚石表面为针状纳米线，平均线长为 4 μm ，如图 1a 所示。提高氮气体积分数至 85%，纳米金刚石膜表面晶粒依旧表现为纳米线，但其平均线长降低至 1.5 μm ，如图 1b 所示。当氮气体积分数为 90% 时，由图 1c 可知，线状纳米晶粒消失，其表面表现为团聚状的纳米颗粒。由表 1 可知，在氮气浓度上升过程中，CH $_4$ 浓度不变，H $_2$ 浓度下降。在含氢等离子体沉积金刚石膜

过程中，H 原子的主要作用为刻蚀非金刚石相碳，促进金刚石相碳沉积。因此在 H $_2$ 浓度较高的样品 1 的表面形貌图中可以看到，纳米金刚石膜表面晶粒表现为独立的线状晶粒，线宽较窄，晶粒与晶粒之间的界线明显。提高氮气浓度，降低 H $_2$ 浓度，则纳米金刚石膜表面线状晶粒线宽增加，同时晶粒与晶粒间的界线模糊。当气体组分中不添加 H $_2$ 时，线状晶粒消失，表现为团聚状。图 1d 为表 1 中样品 2 经过 10 h 生长后的断面图，其厚度为 21.6 μm ，则纳米金刚石膜的生长速率为 2.16 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

2.2 纳米金刚石膜结构

对不同氮气浓度下所沉积的纳米金刚石膜进行拉曼光谱表征，结果如图 2 所示。从图 2 中可知，在氮

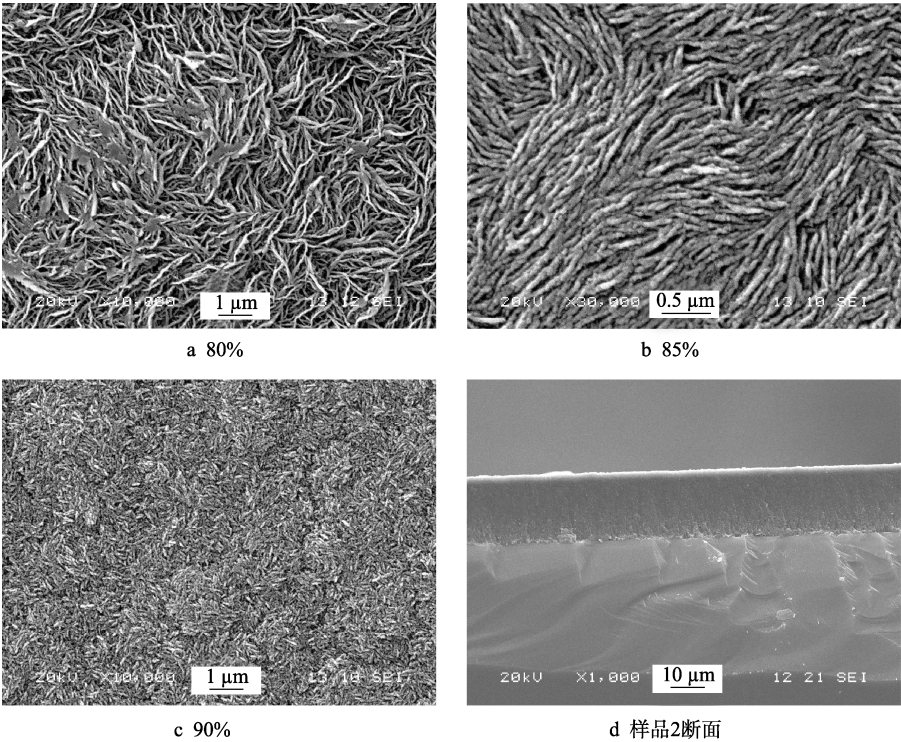


图 1 不同氮气浓度下所沉积的金刚石 SEM 图
Fig.1 SEM images of diamond films deposited at different N $_2$ concentration:
(a) 80%; (b) 85%; (c) 90%; (d) cross-section of sample 2 in Tab.1

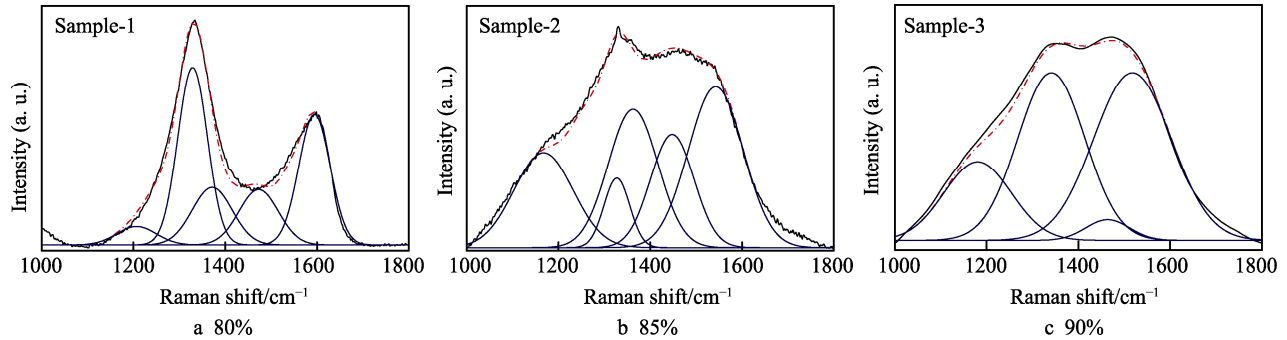


图 2 不同氮气浓度时金刚石膜拉曼光谱
Fig.2 Raman spectra of diamond films deposited at different N $_2$ concentration

气体积分数为 80% 时, 所沉积的纳米金刚石在 1332 cm^{-1} 处有一强度明显但峰宽较宽的金刚石峰, 在 1580 cm^{-1} 处同样存在强度明显的非金刚石特征峰, 如图 2a 所示。氮气体积分数为 85% 时, 金刚石特征峰峰宽明显变宽, 只在 1332 cm^{-1} 处存在一峰尖, 1580 cm^{-1} 处非金刚石相的峰强度明显上升, 如图 2b 所示。而在氮气体积分数为 90% 时, 金刚石峰消失, 只在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处存在非金刚石峰, 如图 2c 所示。

使用高斯拟合对所得的拉曼光谱进行拟合解析, 从拟合结果可知, 拉曼光谱主要由以下 5 个部分组成: 1150 cm^{-1} 处反式聚乙炔 ν_1 模式振动峰; 1332 cm^{-1} 处 sp^3 结构 C—C 金刚石峰; 1350 cm^{-1} 处 sp^2 结构 D 峰; 1450 cm^{-1} 处反式聚乙炔 ν_3 模式振动峰; 1580 cm^{-1} 处 sp^2 结构 G 峰。用不同峰面积与所有峰面积之和之比代表对应组分在金刚石膜中的含量, 其中 1150 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 峰比例之和代表反式聚乙炔含量, 1332 cm^{-1} 峰比例代表 sp^3 键含量, 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 峰比

例之和代表 sp^2 键含量。拟合后各峰所占峰面积总和的比例见表 2。从表 2 可知, 随着氮气浓度的上升, sp^3 键含量不断下降, sp^2 键含量不断上升。需指出的是, 在氮气体积分数为 90% 时, 拟合后的图谱中无 1332 cm^{-1} 的 sp^3 结构峰出现, 这并不表明所沉积金刚石膜中无金刚石相。这是由于 1350 cm^{-1} 处的 sp^2 结构 D 峰强度过强, 将 sp^3 峰掩盖。本研究中所采用的拉曼光谱激光波长为 633 nm , 在使用更低的激光波长 (如 235 nm) 时, 同一纳米金刚石膜则会出现明显的金刚石特征峰^[13]。半高宽值 (Full Width at the Half Maximum, FWHM) 在氮气体积分数为 80% 时为 66.25 cm^{-1} , 在 85% 时上升至 76.23 cm^{-1} , 说明随着氮气浓度的上升, 金刚石膜质量下降。

在纳米金刚石膜沉积过程中, 提高 N_2 浓度, 降低 H_2 浓度, 则等离子体对纳米金刚石膜的刻蚀能力下降。因此, sp^3 键含量下降, sp^2 键含量上升, FWHM 值下降。拉曼光谱结果与 SEM 结果一致。

表 2 拉曼光谱和 XPS N1s 谱拟合结果

Tab.2 Fitting results of Raman spectra and XPS N1s core-energy spectra

$\text{N}_2/\%$	Raman spectrum				N1s		
	w(Trans-PA)/%	w(sp^3)/%	w(sp^2)/%	FWHM (sp^3)/ cm^{-1}	w(吡啶氮)/%	w(吡咯氮)/%	w(Sum)/%
80	19.97	36.15	43.88	66.25	48.85	20.92	69.77
85	37.52	6.39	56.09	76.23	20.05	51.31	71.36
90	20.28	—	79.72	—	63	8.38	71.38

掺杂氮原子的浓度及其构型对纳米金刚石膜的表面结构和电化学性能都有明显影响, 因此使用 XPS 技术对纳米金刚石高分辨 N1s 峰进行检测研究, 其结果如图 3 所示。N1s 峰主要由以下 4 个部分组成^[14]: (398.7 ± 0.2) eV 吡啶氮峰; (399.4 ± 0.2) eV 氨基氮峰; (400.3 ± 0.2) eV 吡咯氮峰; (401.2 ± 0.2) eV 石墨氮峰。其中具有导电性能的是吡啶氮和吡咯氮两种组分。吡啶氮中, 掺杂氮原子提供一个 p 型电子使芳香环形成导电化学通道; 吡咯氮则是两个 p 型电子形成导电化学通道^[15]。用峰面积与全峰面积之比代表对应峰含量, 吡啶氮峰和吡咯氮峰的含量见表 2。从表 2 可知, 在氮气体积分数从 80% 上升至 90% 的过程中, 吡啶氮

含量先下降后上升, 在 85% 时最低, 体积分数为 20.05%; 而吡咯氮含量先上升后下降, 在 85% 时最高, 体积分数为 51.31%。说明氮气浓度的改变对掺杂的氮原子构型有明显影响, 随氮气浓度的上升, 两种具有导电性能的氮原子变化趋势相反。对两者浓度求和可知, 随氮气浓度的不断上升, 吡啶氮和吡咯氮的总含量几乎保持不变。

2.3 晶粒尺寸

纳米金刚石膜的 XRD 衍射图如图 4 所示, 其中, 2θ 为 43.9° 、 75.5° 和 91.8° 分别对应金刚石膜 (111)、(220) 和 (311) 晶面取向衍射峰。氮气浓度的改变

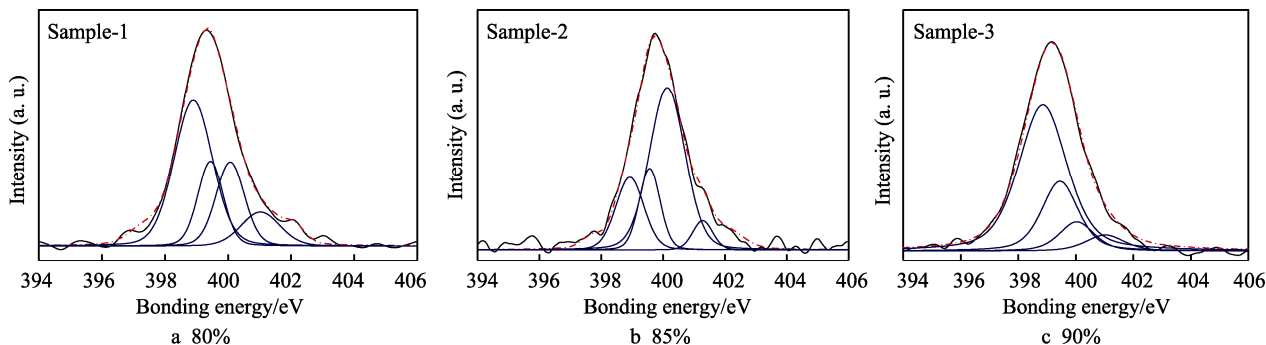


图 3 不同氮气浓度下金刚石膜 N1s 图

Fig.3 N1s core-energy spectrum of diamond films deposited at different N_2 concentration

对纳米金刚石膜的晶粒取向影响明显。氮气体积分数为 80% 时, XRD 图中只存在 (111) 峰和十分微弱的 (311) 峰; 氮气体积分数为 85% 时, XRD 图中存在 (111) 峰和 (220) 峰, (311) 峰强微弱; 当氮气体积分数为 90% 时, XRD 图存在 (111)、(220) 和 (311) 峰。随着氮气浓度的上升, (111) 峰强度先上升后下降, (111) 峰的 FWHM 值也先上升后下降。选取 XRD 图 (111) 峰, 应用谢乐公式^[16]对纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸进行计算:

$$d = 0.9\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

式中: d 为晶粒尺寸; $\lambda = 0.154\ 016\ \text{nm}$; B 为 XRD 图衍射峰 FWHM 值。计算结果如图 5 所示, 随着氮气浓度的上升, 纳米金刚石平均晶粒尺寸由 80% 时的 18 nm 降低至 85% 时的 12 nm, 而后在 90% 时上升至 24 nm。

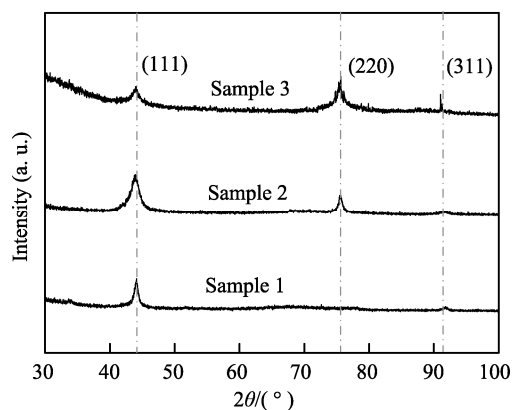


图 4 不同氮气浓度下金刚石膜 XRD 图

Fig.4 XRD images of diamond films deposited at different N_2 concentration

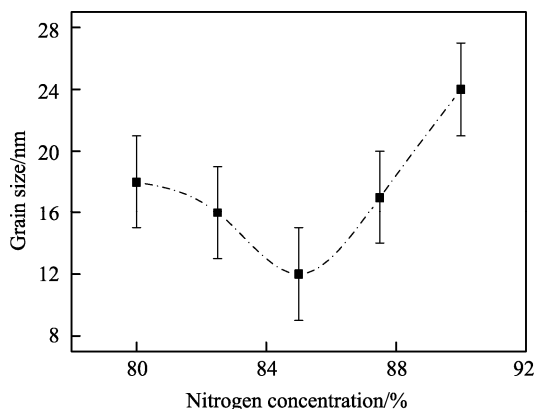


图 5 晶粒尺寸与氮气浓度关系

Fig.5 Relationship between grain size and N_2 concentration

2.4 电学性能

纳米金刚石的电学测量结果表现出线性伏安特性, 其电阻值与氮气浓度关系如图 5 所示。从图 5 可知, 随着氮气体积分数由 80% 上升至 90%, 纳米金刚石膜的表面电阻首先由 $18.9\ \Omega$ 下降至 $9.2\ \Omega$, 然后上升至 $22.3\ \Omega$, 在氮气体积分数为 85% 时最低。纳米金刚石膜的表面电阻变化趋势与其平均晶粒变化趋势

一致, 同时, 掺杂 N 的构型随着 N_2 浓度的改变而改变, 但具有导电性能的吡啶氮和吡咯氮含量总和不变, 由此可推断纳米金刚石膜的电学性能主要受其晶粒尺寸的影响。这是由于 NCD 膜的金刚石晶粒是由纯粹的金刚石相组成, 而 sp^2 碳则主要存在于晶界处^[17], 晶粒尺寸下降, 则纳米金刚石膜内的晶界含量上升, 从而电学性能上升。相关研究表明, 晶界处的缺陷可为纳米金刚石膜提供连续禁带, 使其导电, 因此晶界含量和结构的改变会对纳米金刚石膜的电学性能产生明显的影响^[5]。晶粒尺寸越大, 则电阻越大, 电学性能越差; 晶粒尺寸越小, 则电阻越小, 电学性能越好。

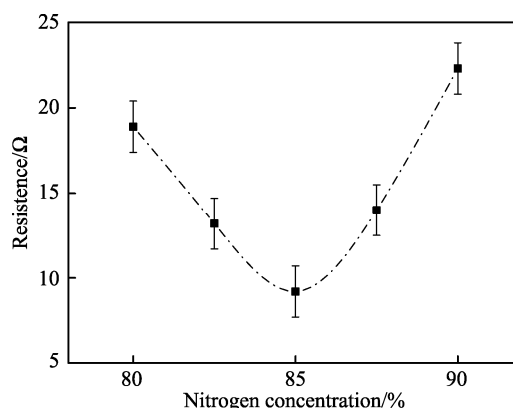


图 6 金刚石膜电阻与氮气浓度关系

Fig.6 The resistance as a function of the nitrogen concentration

3 结论

1) N_2 体积分数为 80% 时, 纳米金刚石膜表面由平均长度为 $4\ \mu\text{m}$ 的线状纳米晶粒组成。 N_2 浓度的上升, H_2 浓度下降, 等离子体刻蚀能下降, 金刚石晶粒平均线长下降, 在 90% 时转变为团聚型纳米金刚石膜。

2) 氮气体积分数由 80% 上升至 90% 时, 纳米金刚石膜的 sp^2 键含量先上升后下降, 在 85% 时达到最高, 为 56.09%。 sp^3 键含量及金刚石 FWHM 值随氮气浓度的上升而上升。在氮气体积分数为 90% 时, 拟合结果中无 sp^3 组分。

3) XPS 高分辨率 N1s 峰结果表明, 随氮气浓度的上升, 吡啶氮含量先下降后上升, 在 85% 时最小, 为 20.05%, 而吡咯氮含量先上升后下降, 在 85% 时最大, 为 51.31%, 但两者之和保持不变。

4) 纳米金刚石膜平均晶粒尺寸随氮气浓度上升而先下降后上升, 在 85% 时达到最低, 为 12.6 nm。电阻值随氮气浓度上升而先下降后上升, 在 85% 时最小, 为 $9.2\ \Omega$ 。纳米金刚石膜的电学性能主要受其晶粒尺寸影响, 晶粒尺寸上升, 则晶界含量下降, 电阻值上升; 晶粒尺寸下降, 则晶界含量上升, 电阻值下降。

参考文献:

- [1] MUHL S, MENDEZ J M. A Review of the Preparation of

- Carbon Nitride Films[J]. *Diamond & Related Materials*, 1999, 8(10): 1809-1830.
- [2] BUTLER J E, SUMANT A V. The CVD of Nanodiamond Materials[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2010, 14(7-8): 145-160.
- [3] ARNAULT J C, PETIT T, GIRARD H, et al. Surface Chemical Modifications and Surface Reactivity of Nanodiamonds Hydrogenated by CVD Plasma[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(24): 11481-11487.
- [4] XIAO X, SHELDON B W, QI Y, et al. Intrinsic Stress Evolution in Nanocrystalline Diamond Thin Films with Deposition Temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(13): 1424.
- [5] JIAO S, SUMANT A, KIRK M A, et al. Microstructure of Ultrananocrystalline Diamond Films Grown by Microwave Ar-CH₄ Plasma Chemical Vapor Deposition with or without Added H₂[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(1): 118-122.
- [6] WU K, WANG E G, CAO Z X, et al. Microstructure and Its Effect on Field Electron Emission of Grain-size-controlled Nanocrystalline Diamond Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(5): 2967-2974.
- [7] ZHANG J, WANG X, QI G, et al. A Novel N-doped Porous Carbon Microsphere Composed of Hollow Carbon Nanospheres[J]. *Carbon*, 2016, 96: 864-870.
- [8] WILLIAMS O A, CURAT S, GERBI J E, et al. N-type Conductivity in Ultrananocrystalline Diamond Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(21): 5106-5106.
- [9] LUD S Q, NIEDERMEIER M, KOCH P S, et al. Electronic Properties of Ultrananocrystalline Diamond Surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(9): 211.
- [10] PANDA K, SANKARAN K J, INAMI E, et al. Direct Observation and Mechanism for Enhanced Field Emission Sites in Platinum Ion Implanted/Post-annealed Ultrananocrystalline Diamond Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 1471.
- [11] PANDA K, CHEN H C, SUNDARAVEL B, et al. Direct Observation of Enhanced Emission Sites in Nitrogen Implanted Hybrid Structured Ultrananocrystalline Diamond Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(5): 054311-8.
- [12] LIU Y K, TSO P L, PRADHAN D, et al. Structural and Electrical Properties of Nanocrystalline Diamond (NCD) Heavily Doped by Nitrogen[J]. *Diamond & Related Materials*, 2005, 14(11-12): 2059-2063.
- [13] FERRARI A C, ROBERTSON J. Origin of the 1150 cm⁻¹, Raman Mode in Nanocrystalline Diamond[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(12): 263-271.
- [14] GAMMON W J, KRAFT O, REILLY A C, et al. Experimental Comparison of N(1s) X-ray Photoelectron Spectroscopy Binding Energies of Hard and Elastic Amorphous Carbon Nitride Films with Reference Organic Compounds[J]. *Carbon*, 2003, 41(10): 1917-1923.
- [15] PELS J R, KAPTEIJN F, MOULIJIN J A, et al. Evolution of Nitrogen Functionalities in Carbonaceous Materials during Pyrolysis[J]. *Carbon*, 1995, 33(11): 1641-1653.
- [16] MA K L, ZHANG W J, ZOU Y S, et al. Electrical Properties of Nitrogen Incorporated Nanocrystalline Diamond Films[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15(4-8): 626-630.
- [17] BIRRELL J, GERBI J E, AUCIELLO O, et al. Bonding Structure in Nitrogen Doped Ultrananocrystalline Diamond[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(9): 5606-5612.