

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	vii
目錄.....	ix
表目錄.....	xiii
圖目錄.....	xiv
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 鑽石的特性.....	2
1.2.1 鑽石晶體結構.....	2
1.2.2 鑽石的性質及應用.....	5
1.3 論文概要.....	13
1.4 參考文獻.....	13
第二章 理論背景及文獻回顧.....	15
2.1 氣相晶體成長.....	15
2.1.1 氣相晶體成長速率限制因素.....	16
2.1.2 晶體成長表面動力學.....	18
2.1.3 晶體形貌.....	24
2.2 人工合成鑽石發展沿革.....	29
2.2.1 碳相圖.....	29
2.2.2 高溫高壓法.....	30
2.2.3 震波法.....	35
2.3 低壓化學氣相法合成鑽石.....	35

2.3.1	電漿輔助化學氣相沉積技術.....	38
2.3.2	鑽石氣相成核.....	43
2.3.3	氣相鑽石成長.....	49
2.3.4	雙晶在化學氣相沉積鑽石晶體.....	54
2.4	奈米鑽石的成長及應用.....	59
2.4.1	零維奈米結構鑽石.....	59
2.4.2	一維奈米結構鑽石.....	63
2.4.3	三維奈米結構鑽石.....	67
2.5	研究動機.....	71
2.6	參考文獻.....	72
第三章 在多晶鑽石基材上成長奈米平板鑽石.....		80
3.1	前言.....	80
3.2	實驗設備介紹及實驗方法.....	81
3.2.1	製程設備.....	81
3.2.2	分析儀器.....	84
3.2.3	實驗步驟.....	87
3.3	實驗結果與討論.....	88
3.3.1	形貌觀察.....	88
3.3.2	拉曼光譜及歐傑電子能譜分析.....	91
3.3.3	穿透式電子顯微鏡分析及鑑定.....	96
3.3.4	電子能損譜及電子能量濾鏡的分析及觀察.....	117
3.3.5	在奈米平板鑽石上的石墨分析及觀察.....	122
3.3.6	奈米平板鑽石側面結構的穿透式電子顯微鏡之觀察.....	128
3.3.7	奈米平板鑽石在不同階段及條件成長觀察.....	134

3.4 結論.....	155
3.5 參考文獻.....	156
第四章 鑽石基材及製程條件對奈米平板鑽石成長的影響.....	159
4.1 前言.....	159
4.2 實驗方法.....	160
4.2.1 奈米晶粒鑽石的成長.....	160
4.2.2 奈米平板鑽石成長.....	161
4.2.3 橫截面穿透式電子顯微鏡試片之製備方法.....	162
4.3 實驗結果與討論.....	163
4.3.1 利用高溫高密度電漿成長奈米平板鑽石.....	164
4.3.2 奈米平板鑽石之橫截面穿透式電子顯微鏡觀察.....	179
4.3.3 伸入電漿中成長奈米平板鑽石.....	182
4.4 平板鑽石雙晶體成長機制探討.....	209
4.4.1 AgBr 平板雙晶體的側面結構的發現.....	210
4.4.2 次階梯成長機制.....	215
4.4.3 平板鑽石雙晶原子模型.....	217
4.5 結論.....	230
4.6 參考文獻.....	231
第五章 利用偏壓法在 Ni ₃ Al 基材上鑽石成核.....	235
5.1 前言.....	235
5.2 實驗設備介紹及實驗方法.....	237
5.2.1 Ni ₃ Al 基材製備.....	237
5.2.2 鑽石成核成長.....	240
5.2.3 電子背向繞射技術.....	244

5.3 實驗結果與討論.....	246
5.3.1 正偏壓輔助成核.....	246
5.3.2 負偏壓輔助成核.....	255
5.4 結論.....	262
5.5 參考文獻.....	262
第六章 結論.....	265
附錄一 利用 CBED 量測 FOLZ 及 ZOLZ 間距.....	268
附錄二 鑽石奈米平板場發射特性.....	271
附錄三 在 Si 基材上進行{100}高指向性鑽石成長.....	277



表目錄

表 1-1 鑽石跟其他材料硬度質比較.....	7
表 1-2 鑽石跟其他材料楊式係數比較.....	8
表 1-3 鑽石跟其他材料摩擦係數.....	9
表 1-4 鑽石跟其他材料的熱傳導係數的比較.....	10
表 1-5 鑽石跟其他半導體材料電性的比較.....	11
表 1-6 鑽石跟其他材料介電損失的比較.....	12
表 3-1 圖 3-8 繞射的個各繞射點晶面間距及夾角.....	99
表 3-2 立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨的晶面間距.....	99
表 3-3 分別量測 A 晶軸及 B 晶軸繞射的晶面間距及夾角.....	104
表 3-4 立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨各晶面的晶面間距及結構因子 強度.....	105
表 4-1 不同碳氫物種在(111)面上的吸附能.....	218
表 4-2 不同碳氫物種在(100)面不同結構上的吸附能.....	222
表 5-1 鑽石利用正偏壓成合成長的製程參數.....	241
表 5-2 鑽石利用負偏壓成合成長的製程參數.....	242

圖目錄

圖 1-1 面心立方晶體鑽石結構.....	3
圖 1-2(a)立方晶鑽石原子結構與 (b)六方晶鑽石的原子結構.....	4
圖 1-3 石墨的原子結構.....	4
圖 2-1 表面階梯(step)及扭結(kink)示意圖.....	18
圖 2-2 晶體側向成長機制.....	22
圖 2-3 外來物種在晶體表面吸附之後會因為表面擴散而團聚，最後會形成二維度的核種.....	22
圖 2-4 (a)螺旋差排出現在晶體表面。(b)(c)當有外在物種吸附時，表面階梯會以差排為中心，開始以螺旋的方式來成長.....	23
圖 2-5 遵循 Hertz-Knudsen、螺旋差排及二維度成核模式成長晶體成長速率跟驅動力關係圖.....	23
圖 2-6 利用 Wulff construction 來決定出平衡晶體形狀.....	26
圖 2-7 由於不同晶面成長速率不同，造成晶體形狀偏離平衡型狀，而且成長速度較慢的晶面將會逐漸的消失。只留下成長速度較慢的晶面.....	26
圖 2-8 AgBr 的晶體，由於在晶體中，有存在數個雙晶面，造成晶體變成(a)二維度平板晶體；(b)或是針狀的晶體.....	27
圖 2-9 由於在雙晶面跟晶體表面相接處，會出現一凹角的結構.....	27
圖 2-10 (a)為 Hamilton and Seidensticker 解釋鍺平板雙晶是透過雙晶凹角結構來加速平板側向成長方向。(b)平板側面結構.....	28
圖 2-11 為碳的壓力及溫度的相圖.....	30
圖 2-12 (a)利用鎳金屬作為觸媒(溶劑)，在高溫高壓條件下將石墨轉成鑽石礫。(b)改良型的高溫高壓腔體，利用腔體中心跟封蓋間	

溫度差來成長單晶鑽石.....	33
圖 2-13 為利用圖 2-11(a)儀器設備所成長出的鑽石礫.....	34
圖 2-14 為利用圖 2-12(b)裝置，經過一個星期成長的鑽石單晶.....	34
圖 2-15 為一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖.....	37
圖 2-16 為 W. G. Eversole 等人所開發出來利用熱裂解法來成長鑽石.....	37
圖 2-17 為 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	41
圖 2-18 為 ASTeX 所推出的不鏽鋼腔體的微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	42
圖 2-19 在微波電漿系統中各個物種成分跟輸入碳莫耳含量的關係圖。(a)是以 CH_4 為輸入碳源。(b)是以 C_2H_2 為碳源.....	42
圖 2-20 為 adamantane、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane 等碳氫化合物分子結構.....	47
圖 2-21 為 Frenklach 等人利用改裝的微波電漿系統所收集到電漿氣氛中的鑽石核種.....	47
圖 2-22 為一般異質成核的自由能圖.....	48
圖 2-23 為不同基材的碳擴散係數跟鑽石成核密度及晶粒尺寸的關係.....	48
圖 2-24 用來描述鑽石 $\{100\}/\{111\}$ 晶面成長速率比值的形狀參數...	52
圖 2-25 D'Evelyn 所改裝的管形微波電漿化學氣相沈積系統，可以控制單一碳氫物種來進行反應.....	52
圖 2-26 純粹是利用 CH_4 來進行成長的鑽石晶形.....	53
圖 2-27 純粹是利用 C_2H_2 來進行成長的鑽石晶形.....	53
圖 2-28 將 C_2H_2 跟 CH_3 混合所成長的鑽石晶形.....	53
圖 2-29 (a)為典型十面體多雙晶晶粒鑽石。(b) 為典型二十面體多雙晶	

晶粒鑽石.....	56
圖 2-30 (a) Wang 等人從分別從鑽石晶粒{100}晶面及{111}晶面邊緣 取擇區繞射，發現在{111}晶面邊緣有雙晶繞射點伴隨鑽石 [110]晶軸的繞射出現。(b)從暗視野來觀察，可以發現有許多 雙晶在{111}表面之下，並且跟原來{111}表面不平行.....	56
圖 2-31 (a) Kasu 等人在鑽石{111}基材上進行均質磊晶上成長，發現 成長在上面的雙晶並不跟原先{111}晶材平行。(b)他們提出由 於雜質原子造成在{111}晶面上產生雙晶，並使得雙晶無法跟 基材表面{111}平行.....	57
圖 2-32 (a)是一般在{100}面上常看到的 penetration twin 影像。(b) Sawada 等人利用 TEM 定出 penetration twin 內部晶體結構。(c) 在 penetration twin 底部交界處有差排.....	58
圖 2-33 (a)為 Angus 所發現平板鑽石雙晶體。(b)從平板邊緣可以看到 凹溝，證實平板鑽石的成長是透過 Hamilton and Seidensticker 的成長理論來進行.....	58
圖 2-34 Barnard 利用電子束誘發加熱到 700 °C 的 carbon-onion，使轉 變成奈米鑽石.....	61
圖 2-35 Lee 在 Si {100}基材上利用偏壓輔助孕核成長鑽石。該鑽石核 種跟 Si 基材呈現磊晶的關係.....	61
圖 2-36 Sun 利用氫電漿作用，將奈米碳管轉換成奈米鑽石。在碳管上 可以看到許多鑽石奈米晶粒.....	62
圖 2-37 利用電鍍法將單一奈米鑽石，附著在鉬針尖上.....	62
圖 2-38 為理論模擬的鑽石奈米線的原子結構.....	64
圖 2-39 為理論計算鑽石奈米線(柱)跟奈米碳管，在其直徑跟強度的關	

係.....	64
圖 2-40 Baik 等人以多晶鑽石膜作為基材，利用空氣電漿對鑽石基材 蝕刻而獲得鑽石奈米鬚晶.....	65
圖 2-41 (a) Ando 在鑽石單晶基材上，利用反應離子蝕刻製作出鑽石奈 米柱陣列。(b)在氫電漿處理過程，鑽石奈米線的成長。(c)是 經過氫電漿處理過後，可以將原本為圓柱狀的奈米柱轉換成 由{100}面所圍成的方柱.....	65
圖 2-42 (a)(b) Masuda 利用鋁陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱.....	66
圖 2-43 (a)(b) Sun 將 MWNT 經過長時間氫電漿處理之後，所產生的 一維鑽石單晶奈米線.....	66
圖 2-44 為 Jiang，利用 H_2-CH_4 在 -140 V 偏壓的電漿來成長 nc-diamond.....	69
圖 2-45 (a)(b) 為 nc-diamond 的 HRTEM 影像，顯示在 nc-diamond 中 的雙晶.....	69
圖 2-46 (a) 為 Sekaric 等人利用 UNCD 製作的 nano-tennis-racquet 共 振器結構。(b)為 Wang 等人發表利用 UNCD 製作的高 Q 值硼 摻雜共振式電子濾波器(Boron doped comb resonator electronic filter)。(c)為 Wang 等人利用 UNCD 製作的奈米木琴 (nano-xylophone)結構機械共振器.....	70
圖 2-47(a) 為利用 UNCD 製成的微機電生物感測元件的示意圖。(b) 該元件的 SEM 影像.....	70
圖 3-1 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	83
圖 3-2 為多晶鑽石基材，平均晶粒都大於 $10 \mu m$	90
圖 3-3 (a)在鑽石基材上長滿奈米片狀平板。(b)可以發現在局部區域的	

奈米平板擁有一致的排列方向。(c)在高倍率影像可以發現，奈米平板呈現刻面晶體特徵。(d)奈米平板厚約 30 nm.....	90
圖 3-4 為多晶鑽石拉曼光譜.....	93
圖 3-5 為對應到圖 3-3 試片的拉曼光譜.....	93
圖 3-6 分別對(a)是從有奈米平板的區域取歐傑能譜及(b)沒有長奈米平板的區域取歐傑能譜，影像中框區為擷取歐傑能譜的區域.....	94
圖 3-7 (a) sp^2 碳歐結能譜參考試片之拉曼光譜，及 (b)SEM 影像.....	94
圖 3-8 (a) 奈米平板(從圖 3-6(a)(b)取)、CVD 鑽石及參考試片的 C KVV 歐傑能譜。(b)其他文獻的 C KVV 歐傑能譜，其中 a 及 b 為是鑽石而 c 則是石墨(HOPG)的歐傑能譜。.....	95
圖 3-9(a)為奈米平板的 TEM 明視野影像。(b)為其擇區繞射(SAD)..	97
圖 3-10 為立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨的晶格結構及電子繞射模擬.....	98
圖 3-11 (a)另一奈米平板的明視野。(b)將試片進行傾轉，以觀察不同方向下的晶格繞射.....	102
圖 3-12 立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨在不同晶軸下的繞射模擬.....	103
圖 3-13 (a)是鑽石<111>晶軸下的立體投影圖。(b)是石墨<0001>晶軸下的立體投影圖.....	108
圖 3-14 CBED 其倒空間幾何示意圖如圖，FOLZ 跟 ZOLZ 間的距離跟 Laue circle 半徑間的幾何關係.....	109
圖 3-15 (a) 電子束垂直奈米平板試片的擇區繞射(b)為電子束垂直奈米平板試片的 CBED 繞射圖。其中 R 為 Laue circle 的半徑。	

可以發現繞射強度呈現 m 對稱。.....	110
圖 3-16 (a) 從立方晶鑽石倒空間從垂直於 $\langle 111 \rangle$ 方向投影的繞射圖， (b) 是從石墨倒空間從垂直於 0001 方向投影。從中可以評估 立方晶鑽石及石墨的 FOLZ 跟 ZOLZ 間距.....	111
圖 3-17 雙晶鑽石在 $[111]$ 晶軸下立體投影圖.....	114
圖 3-18 (a)為單晶鑽石在 $[231]$ 晶軸下電子繞射點。(b)為雙晶鑽石在 $[231]$ 晶軸下的電子繞射點，其中紅色(*)代表二次繞射點 (double diffraction).....	114
圖 3-19 為傾轉試片從 $[111]$ 到 $[132]$ 晶軸的途徑軌跡.....	115
圖 3-20 (a)為另一片奈米平板，一般明視野的影像。(b)在 $[111]$ 晶軸下 的電子繞射。(c)為 $[121]$ 晶軸繞射。(d)為 $[231]$ 晶軸下繞射。(e) 在 $[231]$ 晶軸下，對繞射點 $1\bar{1}1$ 作暗視野影像。(f) 在 $[231]$ 晶軸 下，對繞射點 $\bar{1}\bar{1}1_r$ 所作的暗視野影像.....	115
圖 3-21 由於雙晶造成形狀效應使得 FOLZ 的繞射點會出現在 ZOLZ 的倒空間平面，而使得在一般擇區繞射圖中會出現禁制繞射 點.....	116
圖 3-22 (a)奈米平板的電子能損能譜，低能損區能譜。(b)奈米平板內 層軌預的電子能損能譜.....	120
圖 3-23 天然鑽石及石墨的碳原子內層軌域電子能損參考能譜.....	121
圖 3-24 (a)奈米平板鑽石 unfiltered image。(b)奈米平板鑽石 elastic image。(c)奈米平板鑽石的 thickness mapping image。(d)(e)分 別是圖 3-24(c)中的線段 ab 及線段 cd 厚度分佈曲線.....	121
圖 3-25 為奈米平板鑽石中，由於雙晶造成的平台與台階結構示意 圖.....	122

- 圖 3-26 (a)為另一片奈米平板鑽石的明視野影像。(b)在上面可以觀察到 Moiré fringe 的影像。(c)從 HRTEM 可以發現，在平板鑽石外側可以發現超薄石墨層的包覆.....125
- 圖 3-27 為包覆在平板鑽石外側的石墨層，經過電子束照射下逐漸變成非晶質碳.....126
- 圖 3-28 奈米平板鑽石經過電子束輻照(a)0 min。(b)20 min。(c)90 min。(d)210 min。在奈米平板鑽石上 Moiré fringe 會因長時間電子束輻照而消失.....127
- 圖 3-29 (a)奈米平板鑽石側面 TEM 明視野影像。(b)對應圖 3-28 (a)的繞射點，其晶軸是 $[01\bar{1}]$ 。(c)暗視野影像，可以發現多層的雙晶層。(d)從圖 3-28 (a)放大影像可以發現，奈米平板鑽石是凸角結構。(e)根據繞射定出奈米平板鑽石側面凸角的晶面，發現都是由鑽石 $\{111\}/\{001\}$ 等晶面所構成.....131
- 圖 3-30 (a)為圖 3-28(a)奈米平板鑽石的示意圖。(b)從垂直平板平面方向觀察的示意圖。(c)為三維奈米平板鑽石的示意圖.....132
- 圖 3-31 高解析電子顯微鏡觀察奈米平板鑽石的凸角結構.....132
- 圖 3-32 奈米平板鑽石側面電子繞射 $[1\bar{1}0]$ 晶軸繞射。影像中紅線分別代表 $[111]$ 晶軸方向下倒空間 ZOLZ 及 FOLZ 平面。箭頭代表出現在 $[111]$ 晶軸下的 $1/3\{422\}$ 的繞射.....133
- 圖 3-33 奈米平板鑽石電子繞射 $[111]$ 晶軸繞射，圖中通過 $1/3\{422\}$ 紅線是代表 $[1\bar{1}0]$ 晶軸下的 ZOLZ 平面.....133
- 圖 3-34 (a)是多晶鑽石基材的橫截面影像。(b)經過高溫電漿成長，之後奈米平板鑽石在鑽石基材上生長.....135
- 圖 3-35 (a-b)鑽石基材(鍍鎳 100 nm)經過高溫氫電漿處理一小時之後

的形貌，可以發現上面並沒有任何奈米平板鑽石產生。基材表面留下許多粗造坑洞.....	136
圖 3-36 (a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過 15 min 成長之後的不同倍率下 SEM 影像。從(b)圖可以發現鑽石基材經過電漿作用後，呈現粗糙的表面及部分平坦區域。(c)圖可以發現一些小平板鑽石在粗造區中產生.....	140
圖 3-37 (a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過 30 min 成長之後的不同倍率下 SEM 影像.....	142
圖 3-38 (a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過一小時成長之後的不同倍率下 SEM 影像.....	144
圖 3-39 (a-c)沒鍍鎳多晶鑽石基材經過 15 分鐘成長之後的不同倍率下 SEM 影像。可以很清楚發現鑽石粗糙區跟平坦的{100}晶面。(c)在高倍率影像觀察粗糙的區域，可以發現許多形狀不規則小平板散佈在上面.....	146
圖 3-40 (a-c)沒鍍鎳多晶鑽石基材經過 2 小時成長之後的不同倍率下 SEM 影像。除了大量的不形狀規則的平板鑽石，仍然可以發現有殘留一些平坦的{100}晶面.....	148
圖 3-41 (a)低倍率 SEM 影像，右邊區域為有鍍鎳，而左邊是沒鍍鎳的區域。(b)可以發現有鍍鎳的鑽石表面較沒鍍鎳的表面還粗糙，並且可以發現許多團聚物。(c)為團聚物高倍率影像，可以發現團聚物包含小片的平板鑽石。另外也可以看到鎳奈米球也到處散佈.....	150
圖 3-42 (a)為{100} HOD 鑽石薄膜基材。(b)為低品質多晶鑽石基材.....	152

圖 3-43 (a)在 HOD 鑽石基材上成長奈米平板鑽石，可以發現奈米平板 鑽石大都在{100}晶面間成長。(b)奈米平板鑽石均勻分佈在低 品質的多晶鑽石基材上.....	153
圖 3-44 以低溫(1020~1050 °C)的電漿溫度進行的成長。發現在鑽石基 材上並沒有奈米平板鑽石生成.....	154
圖 4-1 將試片伸入電漿成長示意圖.....	162
圖 4-2 為奈米晶粒鑽石薄膜 SEM 影像.....	165
圖 4-3(a-b)為在奈米晶粒薄膜經過 1 小時成長的奈米平板鑽石.....	166
圖 4-4(a-b) 為在奈米晶粒薄膜經過 5 分鐘成長的奈米平板鑽石....	167
圖 4-5(a-b) 為在奈米晶粒薄膜經過 15 分鐘成長的奈米平板鑽 石.....	168
圖 4-6(a-b)以電漿壓力 70 Torr 及甲烷濃度 3 % 進行成長的平板鑽 石.....	171
圖 4-7(a-b)以電漿壓力 50 Torr 及甲烷濃度 3 % 進行成長的平板鑽 石.....	172
圖 4-8(a-b)以電漿壓力 40 Torr 及甲烷濃度 3 % 進行成長的奈米平板鑽 石.....	173
圖 4-9(a-b)以電漿壓力 30 Torr 及甲烷濃度 3%條件進行成長，發現並 無奈米平板鑽石生成.....	174
圖 4-10 (a)以甲烷 1 % 及 50 Torr 的壓力來進行成長。(b)以甲烷 1 % 及 60 Torr 的壓力來進行成長。(c) 甲烷 1 % 及 70 Torr 的壓力來 進行成長.....	176
圖 4-11(a-b)以功率 1000 W 甲烷 1 %及壓力 70 Torr 的條件進行 30 分 鐘成長.....	177

圖 4-12(a-b) 以電漿 1000 W，製程壓力在 60 Torr 的條件下，先以高 濃度 3 % 的甲烷進行短時間 5 分鐘的成長，接下來再以低濃度 1 % 的甲烷來進行成長約 25 分鐘的成長的奈米平板鑽 石.....	178
圖 4-13(a)為在奈米晶粒鑽石基材上成長奈米平板鑽石的 XTEM 明視 野影像。插圖為對奈米晶粒鑽石及其中一片平板鑽石的擇區 電子繞射。(b)為對鑽石 111 繞射環進行暗視野，發現鑽石奈 米晶粒大小約 10 nm.....	180
圖 4-14 (a)為在 nc-diamond 基材上的奈米平板鑽石側面的低倍率 TEM 影像。插圖為其擇區繞射為鑽石[110]晶軸的繞射。(b)為該奈 米平板鑽石側面結構的 HRTEM。可以發現側面結構是由 {100}/{111}晶面所構成的凸角結構.....	181
圖 4-15 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 800 W，(a)甲烷 0.667 %， (b)甲烷 1 %，(c)甲烷 2 % 的條件進行成長.....	183
圖 4-16 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 900 W，(a)甲烷 0.667 %， (b)甲烷 1 %.....	186
圖 4-17 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 900 W，壓力為 22 Torr， 甲烷 0.667 %。.....	187
圖 4-18 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 5 分鐘。(c)在鑽石基材的{111} 面上有許多呈現三角形的坑洞.....	193
圖 4-19 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 10 分鐘。(c)在鑽石基材的 {111}晶面上可以發現許多小片狀的鑽石生成.....	195
圖 4-20 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 15 分鐘。(c)可以發現許多六 角形的平板鑽石在鑽石基材上生成，並且沿固定特定方向排	

	列。而原來鑽石基材{100}面，則仍然保持平整.....	197
圖 4-21	(a)為立方八面體的鑽石。(b)經過 30 分鐘成長。(c)在高倍率影像可以發現平板鑽石都在{111}鑽石晶面上成長。並且沿著 [110]方向({111}晶面邊線)排列.....	199
圖 4-22	(a)為二十面體的鑽石。(b)經過 30 分鐘成長。(c)在高倍率影像可以發現六角形平板鑽石都在{111}鑽石晶面上成長。並且沿著[110]方向({111}晶面邊線)排列.....	201
圖 4-23	(a)為二十面體的鑽石。(b)經過 1 小時成長。(c)在高倍率影像可以發現六角形平板鑽石長滿載{111}鑽石晶面上。而{100}鑽石晶面仍然維持平坦.....	203
圖 4-24	(a)另一顆不同方向的立方八面體。(b)經過一個小時成長，可以發現 {100} 間晶面距離(箭頭所示)比原先增加 500 nm.....	204
圖 4-25	奈米平板鑽石在立方八面體鑽石晶粒上成長示意圖.....	205
圖 4-26(a)	富含 penetration twin 的立方八面體鑽石。(b)經過 30 分鐘的成長，可以發現原先 penetration twin 的區域變成坑洞，並且在坑洞中可以發現六角平板鑽石成長.....	206
圖 4-26 (c)	在繼續成長 30 分鐘後，原先奈米平板尺寸進一步變大。(d)左上方鑽石晶粒的高倍率影像，可以發現在原先{111}晶面上，奈米平板鑽石沿特定方向整齊排列.....	207
圖 4-26 (e)	在繼續成長 30 分鐘後，原先奈米平板尺寸進一步變大。(f)左上方鑽石晶粒的高倍率影像，可以發現在原先{111}晶面上，奈米平板鑽石沿特定方向整齊排列.....	208
圖 4-27	為完美晶體在不同原子 Second nearest neighbor 跟 First	

nearest neighbor 作用力的比值(γ)下的形貌。(a) -0.25。(b) 0.0。
 (c) 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0.....213

圖 4-28 當有兩平行雙晶體存在時在不同原子 Second nearest neighbor
 跟 First nearest neighbor 作用力的比值(γ)下的形貌。(a) -0.25。
 (b) 0.0。(c) 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0.....213

圖 4-29 在不同原子 Second nearest neighbor 跟 First nearest neighbor
 作用力的比值(γ)下雙晶體的側面結構。(a) -0.25。(b) 0.0。(c)
 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0.....214

圖 4-30 (a-c)為不同成長驅動力(基材表面跟氣氛間溫差或是溶液中離
 子濃度)下 AgBr 及 AgCl 晶體及雙晶體形貌的變化，平板雙晶
 體指出現在高反應驅動力的條件.....214

圖 4-31 (a)最初的晶體側面結構。(b)新的成核發生在(100)晶面上。(c)
 晶體成長藉由表面階梯的延伸來進行。當進行到雙晶介面(也
 就是跟{111}晶面交界，這時會在交界處會形成次階梯。(d)由
 於次階梯的產生，使的表面階梯的延伸得以進一步進行到{111}
 以完成整的平板晶體側面的成長.....216

圖 4-32 從鑽石[110]方向投影的原子模型，其中實心跟空心圓球分別
 代表不同平面高度的原子。水藍色小點代表氫氣。(a)鑽石{111}
 晶面表面吸附滿氫原子。(b)會因為跟電漿中的氫原子作用而
 被萃取掉，形成斷鍵會跟氣氛中 CH_3 作用鍵結。(c)吸附在鑽
 石表面的 CH_3 會在被進一步萃取，最後變成 CH_2 。 CH_2 會跟週
 遭的碳或是氣氛中的碳進行鍵結。(d)最後三顆碳原子形成較
 為穩定的鍵結。隨後的晶體成長，就從此結構繼續延伸下
 去.....219

圖 4-33 為 CH_3 在鑽石 $\{111\}$ 表面以 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ 方式排列.....	220
圖 4-34 (a) 在 鑽石 $\{100\}$ 表面 S_A 的結構。(b) 在 鑽石 $\{100\}$ 表面 S_B 階 梯結構.....	223
圖 4-35 Tamura 提出的用來解釋 CH_3 在 dimer 的位置以 dimer mechanism 來跟鑽石的晶格結合.....	224
圖 4-36 Tamura 提出的用來解釋 CH_3 在 S_B 階梯位置以 trough mechanism 來跟鑽石的晶格結合.....	225
圖 4-37 Gicquel 計算出在 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 電漿中，氫原子及 CH_3 對電漿功率 密度以及在電漿球內位置的變化.....	227
圖 4-38 (a) 為 $\{111\}/\{111\}$ 凹角結構從 $[110]$ 方向投影。其中實心跟空心 圓球分別代表不同平面高度的原子。水小點代表氫氣。氣氛 中的碳氫物種(如 $\text{CH}_3\text{...}$)會向凹角結構處吸附。(b) 只需要兩顆 碳這可以在凹角結構處形成穩定的鍵結。(c)。當晶體成長從 $\{100\}$ 開始，之後延伸到 $\{100\}/\{111\}$ 凸角梁脊會時會出現次階 梯結構。(d) 次階梯結構也只需要兩個碳原子就可以形成穩定的 的鍵結，而進一步可以成長.....	229
圖 5-1 台大材料所顧均豪教授實驗室的電弧真空熔煉爐.....	239
圖 5-2 經過一個星期的均質化退火的 XRD，證實為單一 Ni_3Al 相..	239
圖 5-3 (a) 石英管型反應腔的微波輔助化學氣相沉積系統。(b) 在石英 管型為波電漿系統中，在試片上方加入電極並施加正偏壓於 試片上.....	243
圖 5-4 Kossel cones 跟 Ewald sphere 相交會產生 Kikuchi 線.....	245
圖 5-5 操作 EBSD 時，試片與偵測器相對關係.....	245
圖 5-6 (a) 鑽石在多晶 Ni_3Al 基材上以正偏壓成核的全貌低倍率 SEM	

影像。(b)晶粒 A 及晶粒 D 晶界間高倍率影像，顯示在不同晶粒上鑽石成核密度有差異。(c)在晶粒 c 的雙晶及晶粒 c 上面，鑽石成核密度差異非常大。(d)各個晶粒經過 EBSD 分析在立體投影圖上訂出晶向.....250

圖 5-7 (a)鑽石在 Ni_3Al [111]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖。(b)鑽石在 Ni_3Al [110]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖。(c)鑽石在 Ni_3Al [100]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖.....251

圖 5-8 立體投影圖表示 Ni_3Al 各個晶向跟鑽石成核密度的關係圖.....252

圖 5-9 (a) Ni_3Al {100}面的原子結構。(b) Ni_3Al {110}面的原子結構。(c) Ni_3Al {111}面的原子結構.....253

圖 5-10 (a)利用正偏壓前處理成核的鑽石及 Ni_3Al 基材介面 XTEM 明視野影像。可以發現厚約 15 nm 的中間層。(b)鑽石的擇區繞射，顯示為雙晶鑽石 $[01\bar{1}]$ 晶軸的繞射。箭頭是由雙晶所貢獻的 $1/3\{111\}$ 的禁制繞射點。(c) Ni_3Al 基材 $[121]$ 晶軸的繞射.....254

圖 5-11 (a)鑽石在多晶 Ni_3Al 基材上以負偏壓成核的全貌低倍率 SEM 影像。(b)(c)不同 SEM 倍率影像顯示，鑽石在不同晶粒上呈現鑽石成核密度明顯的成核差異。(d)具有高鑽石成核密度的 Ni_3Al 晶粒區域高倍 SEM 影像。(e) 具有低鑽石成核密度的 Ni_3Al 晶粒區域高倍 SEM 影像。(f)在鑽石晶粒旁散佈大量的奈米顆粒及坑洞.....258

圖 5-12 (a)利用負偏壓前處理成核的鑽石及 Ni_3Al 基材介面 XTEM 明

視野影像。(b) Ni_3Al 基材的擇區繞射，是 $[001]$ 晶向。(c)鑽石的擇區繞射，除了鑽石的繞射外也可以發現石墨的繞射。(d)對鑽石繞射點進行暗視野影像，可以發現大量的雙晶等缺陷.....259

圖 5-13 奈米顆粒在 Ni_3Al 基材上的 XTEM 明視野影像。右上角插圖為 Ni_3Al 基材的 $[001]$ 晶軸 micro-diffraction。而左上角是針對圖中箭頭所示的奈米顆粒進行 micro-diffraction，顯示是 $\text{Ni}_3\text{Al}[011]$ 晶軸繞射。並且可以發現 Ni_3Al 有序超晶格點(如箭頭所示).....260

圖 5-14 為 Ni_3Al 基材經過-200 V 氫電漿作用 30 min。可以發現試片表面仍然保持平坦。影像中可以看到由於晶界遭受電漿蝕刻所產生的凹溝.....261

圖 5-15 為 Ni_3Al 在 Ar 離子不同能量離子樹轟擊下，其鎳及鋁 sputtering yield 的比值.....261