

第三章

在多晶鑽石基材上成長奈米平板鑽石

3.1 前言

在第二章，雖有提到一些奈米結構鑽石相關的成長及相關的應用。可是奈米鑽石在合成利用由下而上法(bottom-up)方式合成奈米鑽石，尤其是低維度(一或二維)奈米結構鑽石相關的研究仍然相當稀少。為了能夠實現利用 bottom-up 法合成奈米結構鑽石，在本研究中，我們嘗試利用高溫電漿，其電漿溫度(>1100 °C)遠高於一般成長鑽石薄膜的溫度(800~950 °C)的條件，在鑽石基材上先鍍上一層鎳，預期能夠以氣相-液相-固相法(VLS)來合成低維度奈米結構鑽石。實驗結果卻獲得大量奈米級二維平板單晶鑽石。

在第二章已經有提過，在 1992 年時，Angus [1]首先發表平板狀的二維鑽石。Hirabayashi 等人發現利用 $O_2-C_2H_2$ 焰合成鑽石時，在高 O_2/C_2H_2 比時，也會產生類似 Angus 的{111}面平板鑽石 [2-3]。不過雖然二維度鑽石晶體雖然在早期已有人提出，並且也提出相關的成長

機制來解釋 [1-3]。然而這些二維平板鑽石大部分尺寸都是接近微米級(micrometer scale)，另外所成長出來的數量也較為稀少，甚至有些伴隨大量的三維度的鑽石晶粒在旁邊。在成長條件上對於板狀鑽石形貌的影響，也未能清楚交代。在本章節，我們利用微波輔助電漿化學氣相沉積技術，在多晶鑽石基材上合成大量奈米級的單晶的奈米薄片(nanosheets)或是奈米平板(nanoplatelets)鑽石。另外，佐以電鏡分析技術，對奈米平板鑽石進行微結構及成長機制的分析。另外也針對製程條件對於奈米平板鑽石的影響進行探討。

3.2 實驗設備介紹及實驗方法

本節將介紹成長奈米鑽石的相關設備及分析儀器。另外成長奈米平板鑽石相關製程也將加以詳述。

3.2.1 製程設備

如圖 3-1 所示，為本實驗室微波輔助電漿化學氣相沉積系統。是屬於 ASTeX 公司發展出來的鑽石薄膜沉積系統。電漿系統主要構造部分，分述如下：

(1) 微波產生器(microwave generator)：

主要功用為產生微波，最大功率可以加至 1000 瓦。產生頻率為 2.45 GHz 的微波。微波從磁控管(Magnetron)中產生出來。

(2) 波導管(wave guide)：

微波從微波產生器的 magnetron 中產生出來後，在方形的波導管傳遞。最後透過轉換天線(antenna)將方形波導管內微波導入到圓形不鏽鋼反應腔體內。在波導管上有三根調整鈕(stub tuners)，可以藉由調整金屬棒伸進微波行經的波導管中的深度，調整微波的相位，使得微

波得以駐波的形式出現，並在反應腔體中的微波振幅是最大，使得電漿得以產生。

(3) 循環器(circulator)：

循環器是將從腔體內反射回來的微波轉到 dummy load 將反射微波吸收掉。以防止反射微波傷害到 magnetron。

(2) 氣體反應室：

由不鏽鋼所製成，可以承受高溫。上方有石英罩隔絕，下方為可以升降的不鏽鋼基座，在上方和旁邊有視窗可以觀察電漿的情形。採用石英罩的目的是由於石英本身可以承受高溫，最重要的是石英本身對於微波的吸收非常小，因此被作為真空腔體跟微波源間的窗口(window)，以利微波傳導入反應腔體。

(3) 反應氣體輸送系統：

由 MKS 所製造的質流控制器，可以將由氣瓶流出的甲烷與氫氣混合後送入反應室內產生電漿。

(4) 壓力控制與真空系統：

壓力的控制系統為 MKS 公司所製造，以控制節流閥門的角度調整壓力值。真空系統主要由真空幫浦所構成，可以抽真空至 0.01 Torr 以下。

(5) 偏壓裝置：

本機台亦有加設直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，在進行鑽石沉積時，施加負偏壓，以增加鑽石沉積密度與改善鑽石品質。

(6) 冷卻裝置：

以循環水帶走電漿所造成的熱量，除了維持反應腔壁的溫度外，

還要冷卻微波產生器內磁控環的溫度，以及 dummy load。本冷卻系統在平時維持溫為 22~25 °C。

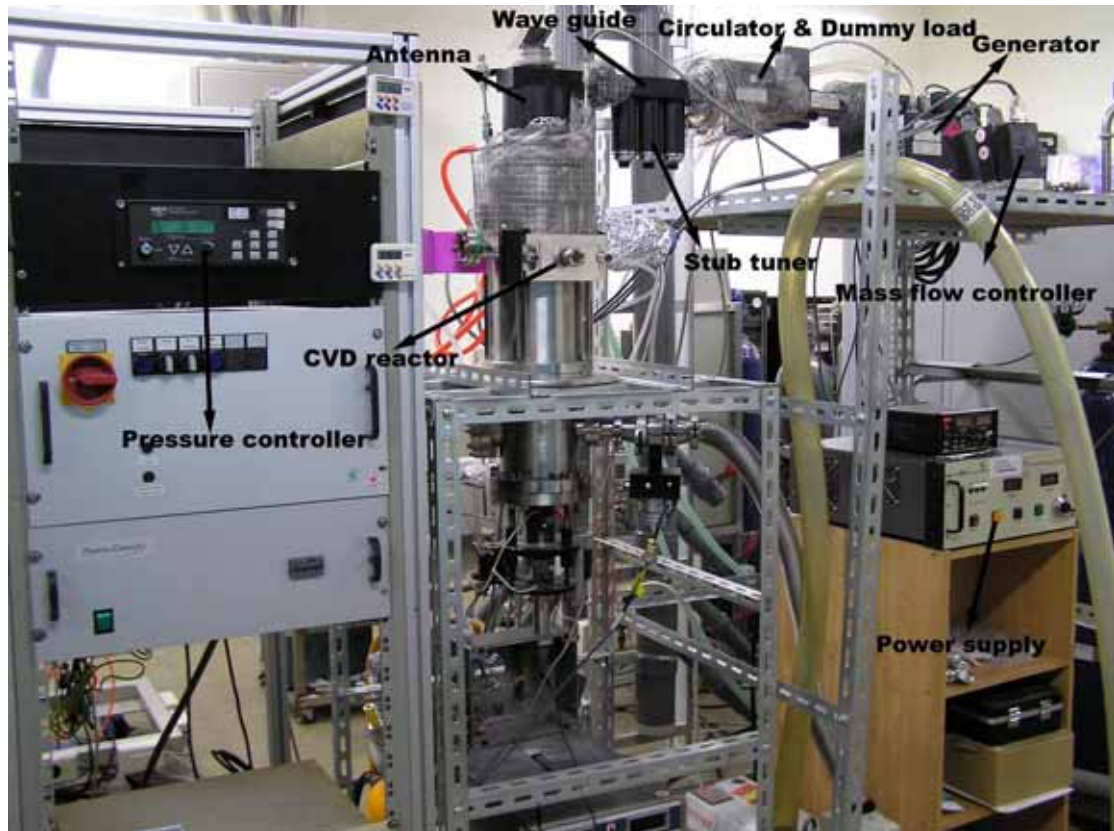


圖 3-1 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統。

3.2.2 分析儀器

(1) 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, 簡稱 SEM), 其原理是利用電子槍產生電子束, 電子經過加速電場加速到所要的能量後, 再透過電磁透鏡將這些加速電子聚焦之後, 最後透過掃描線圈控制電子束然後在打到要觀察的試片表面上, 由於這些加速電子跟試片作用會產生各種不同訊號。這些不同訊號分別對應試片上面各種不同的物理化學性質或是表面形貌, 因此 SEM 就是透過擷取這些訊號來進行材料分析。

一般而言, SEM 最常被採用來觀察材料表面形貌。由於電子束跟試片表面作用, 會因為電子束跟試片的非彈性碰撞, 表層的原子(約 5~50 nm 深)外圍軌域的電子會因為電子束會將部份動能轉移, 而被激發出去。通常這些激發出去的電子, 動能不會超過 50 eV, 對於這些被從試片表面激發出去的電子, 我們稱之為二次電子(secondary electron)。二次電子會對試片表面的高低起伏等幾何形狀非常敏感。因此被擷取來觀察試片表面形貌。利用 Everhart-Thornly 偵測器(俗稱 SEI detector)偵測擷取二次電子訊號, 並且配合掃描線圈控制電子束在試片上的位置, 同步將訊號傳送到螢幕上, 這樣就會將二次電子影像(SEI)就會在螢幕上呈現。

除了產生二次電子外, 電子束會跟試片作用產生 X-ray。由於電子束會將試片內層軌域的電子激發出去後, 外層軌域電子會遞補到內層軌域電子空缺時, 會釋放出能量以 X-ray 形式激發出來。由於電子能階軌域能量是固定, 在電子遞補及所激發的 X-ray 的能量都只跟原子元素有關, 因此我們也稱為特徵 X-ray (characteristic X-ray)。我們

可以藉由擷取從材料上激發的 X-ray 訊號來鑑定試片中的元素成分及元素的分佈，該技術又稱之為能量分散能譜儀(EDS)。

在本實驗中，我們採用是交通大學材料系上，由日本電子生產 JSM-6500 的 SEM。來觀察成長完成的鑽石晶體形貌。其倍率可達 500 k。在工作加速電壓為 15 kV 時，影像解析度可達到 1.5 nm。

(2) 歐傑電子

在前面介紹 SEM 時，有提到試片原子會因為受到電子束的激發，當原子內層軌域的電子激發出去後，外層軌域電子遞補到內層軌域電子空缺時，會釋放出能量除了會以 X-ray 形式激發出來外，也會在激發其他軌域上的電子，通常我們稱為這些被激發出去的電子為歐傑電子。由於歐傑電子的脫逸距離(escape distance)非常小大約~5 nm 深，因此是進行表面分析的利器。由於是利用電子束激發，所以可偵測面積非常的小，所以是非常適合針對非常微小的區域進行表面分析。歐傑電子可以用來鑑定試片表面的元素，甚至試片表面原子的鍵結。在本實驗我們採用是台大貴儀的 VG Scientific, Microlab 350 歐傑能譜儀。

(3) 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope 簡稱 TEM) 見，其原理是利用將高能量的電子束穿透過試片過程，電子束會跟樣品作用。一般而言，在 TEM 中觀察樣品影像的成像主要藉由三種對比方式來成像：第一是質量厚度對比(mass-thickness contrast)，第二是繞射對比(diffraction contrast)，第三是相對比(phase contrast)。在觀察

非晶質(amorphous)材料影像的時候，第一種成像將是非常重要的。而在分析晶體材料時，則主要要藉由繞射對比來成像。另外值得一提的是，可以透過擇區繞射技術(selected area diffraction)來分析晶體結構及缺陷。如要觀察高解析影像時，則是透過相對比來成像。透過穿透電子束跟繞射電子束之間干涉，產生對應晶體原子實空間(real space)排列的相對比影像，藉此分析技術，可以觀察到原子級尺度的影像。所以一直是分析晶體結構(crystal structure)及晶體形貌(crystal morphology)的利器。另外 TEM 除了擁有相當高解析度(視所用的電子槍而定)可以用來觀察晶體結構外，也可以如同 SEM 藉由擷取其 X-ray 訊號來得之樣品的成分。在本實驗中我們採用交通大學材料系 Philips Tecnai 20 的 LaB₆ 燈絲 TEM 及清華大學工科系的 JEOL-2010F 場發射 TEM。



(4) 電子能量濾鏡(Energy filter)

另外由於電子束經過樣品作用，會有一連串能量損失，透過分析這些電子能量損失的能譜(Electron energy loss spectrum 簡稱 EELS)，除了可以對知道樣品成分，更可以分析樣品的化學鍵結(chemical bonding)及電子結構(electron structure)。另外我們可以針對某特定的能損的電子來成像(Energy filtering transmission electron microscopy, EFTEM)，透過影像處理及計算，可以獲得成分元素以及其他物理性質在在試片中的分佈的情形。因此在材料分析上，TEM 扮演非常重要的腳色。在本研究中，電子能量濾鏡是在裝在 Philips Tecnai 20 上的 Gatan image filter (GIF)。

(5) 拉曼光譜儀

拉曼光譜是根據 Raman 在 1928 年時提出拉曼散射原理來量測試片的化學成分及分子鍵結。所謂拉曼散射是指，當入射一單射光，跟晶體作用時，最後散射回來的光的頻率跟原先入射光的頻率不一樣，這個能量差異主要是由於入射光被分子吸收。這些吸收能量，會激發試片分子，使分子會產生不同模式震動(vibration)或是旋轉(rotation)。這些特徵都反應出所分析試片分子的鍵結及結構，因此可以作為試片材料鍵結的分析。本實驗所用的 Raman 光譜，是中研院原分所陳貴賢研究員實驗室的 Renishaw Raman microscope, Model 2000。



3.2.3 實驗步驟

(1) 試片處理：

在本實驗中，採用是多晶鑽石膜基材。多晶鑽石是由中國砂輪公司提供，由熱燈絲化學氣相成長的。先將{100}晶面的 6 吋 Si 晶圓，進行清洗再以鑽石膏先對基材表面研磨，以產生利於後續鑽石成核。將試片送入腔體進行成長。其由於經過長時間成長，膜厚約為 300 μm 左右。薄膜的表面形貌及品質分別透過 SEM 及 Raman 光譜來鑑定。之後在多晶鑽石上再利用電子蒸鍍法鍍上一層約 100 nm 厚的 Ni。蒸鍍 Ni 是利用謝宗雍老師實驗室的電子束蒸鍍機蒸鍍。真空度約 10^{-6} Torr。沉積速率約 $\sim 1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 。

(2) 鑽石成長：

奈米平板鑽石的成長是透過微波電漿化學氣相沉積法合成得到。先將多晶鑽石基材置於石墨試片座，然後抽真空到 0.01 Torr 以

下(為機械 pump 極限)後，再通入流量 300 sccm 的氫氣使達到 10 Torr 時，再啟動微波產生器，使微波得以產生。然後藉由調整波導管上 stub tuner 來調整微波相位，當反射微波功率為零的時候，代表這時候所有入射微波功率完全傳輸到反應腔體去作用，這時也就使微波相位處於駐波的模式，這時在試片座上方微波電磁場振幅則是最大，電漿就此點燃。當電漿點燃後，將功率先調到 500 W 以及壓力調到 20 Torr，讓試片在氫電漿下加熱。加熱階段約 5 min。完成之後，將微波功率調高到 1000 W，製程壓力調到 60 Torr 左右。這時電漿球體積會縮小，試片溫度透過測溫槍(optical pyrometer)，發現試片溫度為 1130 °C 左右。通入甲烷(9 sccm)並將氫氣調到 291 sccm，使氣氛中甲烷濃度為 3 %。反應時間從 5 min 到 2 hr 不等，視要將奈米平板鑽石成長尺寸來決定。

(3) 穿透式電子顯微鏡試片製備：

穿透式電子顯微鏡的試片製作可分為，撈取式及橫截面式兩種試片製備方式。其中撈取式則是先將試片切成 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 大小，放入裝有酒精的樣品瓶中，然後以超音波震大約 30 min 左右，再以細針孔的針筒將酒精懸浮液吸出，然後滴在碳膜銅網上。而銅網上的碳膜是多孔性(lacey type)的碳膜，會採用此種碳膜，主要是因為所要分析對象也是碳結構的樣品。在進行 EELS 分析或是 TEM 影像觀察的時候，比較不會干擾觀察及分析。

3.3 實驗結果與討論

在本節，我們將介紹在多晶鑽石基材上成長奈米平板鑽石。首先，將針對在鑽石基材上成長的奈米結構材料，藉由各種分析技術來

進行鑑定及分析。除了初步 SEM 及拉曼的分析外，並利用歐傑電子儀來進行局部區域的鑑定。最後，將藉由 TEM 的觀察以及電子繞射的分析技術來鑑定其晶體結構。

3.3.1 形貌觀察

圖 3-2，為多晶鑽石基材 SEM 影像。可以看到經過 HFCVD 成長長時間的鑽石膜的形貌。平均晶粒都大於 10 μm 。其表面形貌基本上由{100}及{111}面所構成的。在經過兩小時高溫電漿成長之後，見圖 3-2(a-d)為不同倍率下的 SEM 影像，可以發現在原來鑽石基材表面看到，許多奈米平板垂直立著。在大部分區域，可以發現許多平板有相同方向平行朝某一方向排列。在圖 3-3(c)為高倍率影像，可以發現這些奈米平板的外形都有一些刻面(facet)的特徵，這些都代表這些奈米平板都是晶體材料。在圖 3-3(d)的影像，顯示每片奈米平板厚度大約 20~30 nm。而平均的長度及厚度比(aspect ratio)約 11-90 左右。

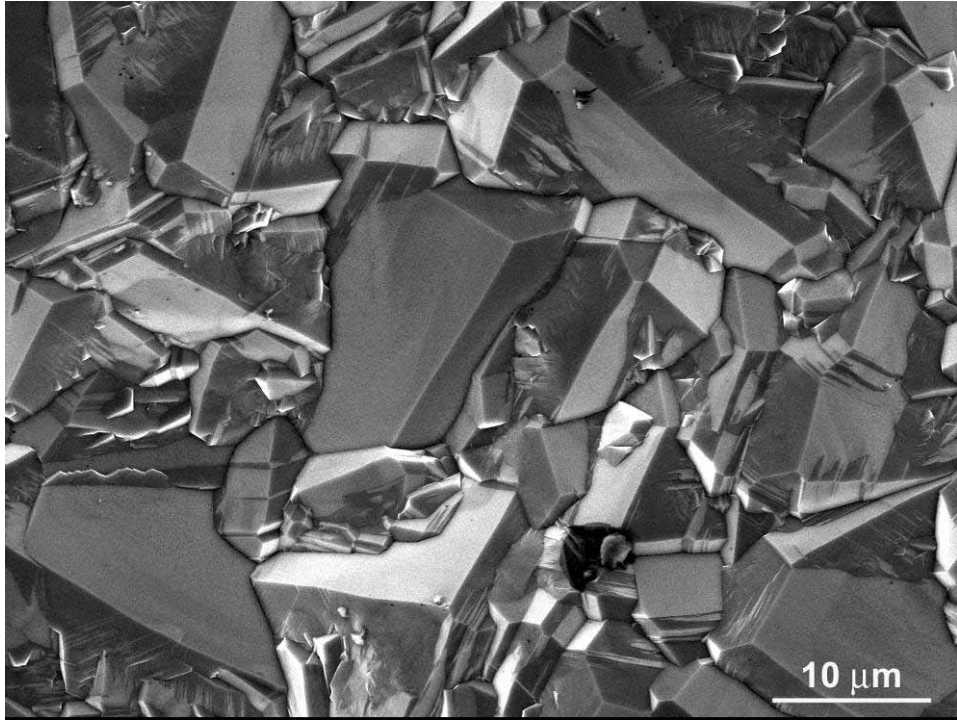


圖 3-2 為多晶鑽石基材，平均晶粒都大於 10 μm 。

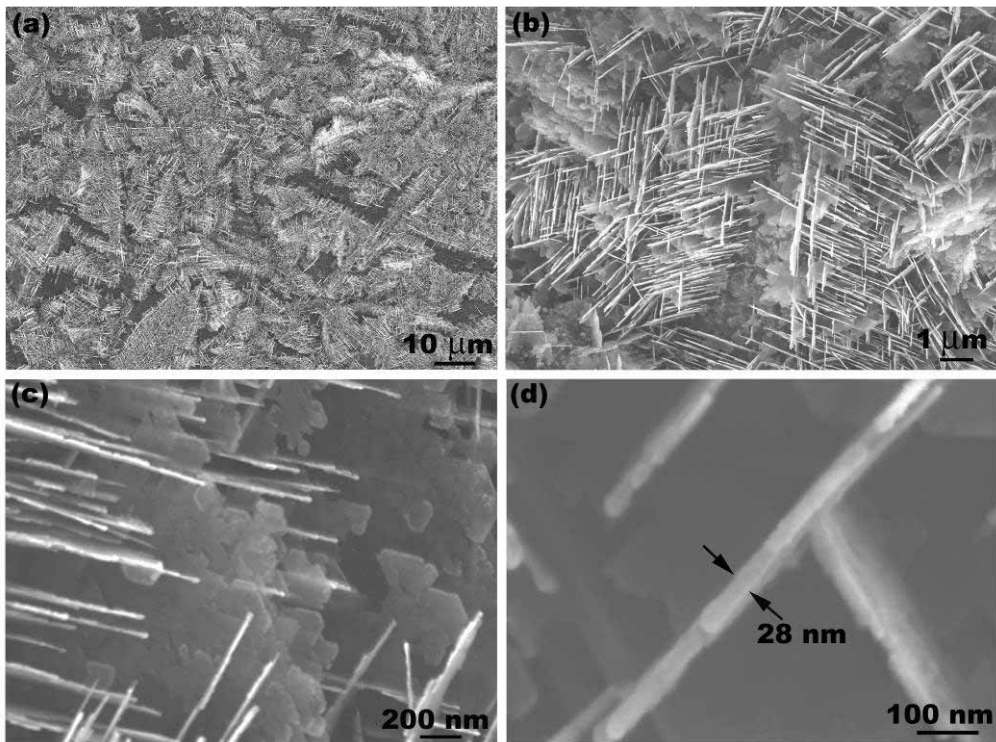


圖 3-3 (a)在鑽石基材上長滿奈米平板。(b)可以發現在局部區域的奈米平板擁有一致的排列方向。(c)在高倍率影像可以發現，奈米平板呈現刻面的特徵，代表這些奈米平板是結晶材料。(d)奈米平板厚約 30 nm。

3.3.2 拉曼光譜及歐傑電子能譜分析

透過拉曼光譜對試片上所成長的奈米平板進行分析。圖 3-4 是對多晶鑽石基材取的拉曼光譜，可以發現在 1332 cm^{-1} 處有非常銳利的峰值 peak 出現，該 peak 對應到就是鑽石 sp^3 鍵結。代表在長時間利用，HFCVD 所成長的鑽石薄膜基材擁有非常高品質。圖 3-5 是經過兩個小時高溫電漿成長之後的試片(即圖 3-3)之拉曼光譜，可以發現除了原先在 1332 cm^{-1} 位置有鑽石的 peak 外。發現在 1590 cm^{-1} 及 1355 cm^{-1} 附近都有 peak，這些都對應到碳 sp^2 的鍵結。而在 1136 cm^{-1} 處發現的有根小 peak，根據一些文獻，這些 peak 有可能是奈米晶粒鑽石(nanocrystalline diamond)所貢獻，但也不排除是在量測過程日光燈貢獻。從拉曼結果可以發現，在鑽石基材上覆蓋了相當的 sp^2 的碳。

另外我們利用歐傑電子能譜儀針對不同特定區域來進行化學分析。針對碳 KLL 歐傑電子能譜可以發現上面這些奈米平板的化學態及鍵結的訊息。分別從試片上這有奈米平板的區域(圖 3-6(a))及從沒有長奈米平板的基材區域(圖 3-6(b))取歐傑能譜。為了能夠了解這些物質的鍵結…等訊息，我們可以比較一些已知材料的能譜作為參考(reference spectrum)。我們就分別對多晶鑽石基材以及 sp^2 碳膜來擷取歐傑能譜。 sp^2 碳膜的製作，是將拋光鏡面的多晶鎳基材，放到微波電漿中，利用成長鑽石的條件進行成長，由於鎳在碳氫氣氛下，極容易催化產生大量 sp^2 的碳，因此，可以很容易在鎳表面收集到大量 sp^2 碳。圖 3-7(a)及圖 3-7(b)，為其 SEM 影像及 Raman 能譜。從能譜可以發現 1350 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 主要分別代表非晶質碳(disorder carbon)及結晶石墨(crystalline graphite)的訊號。圖 3-8(a)為奈米平板及參考材料的歐傑能譜。而圖 3-8(b)則是其他文獻中，不同 C KVV 的歐傑能

譜 [16]。從圖 3-8(b)可以看出鑽石跟石墨在能譜的形狀(lineshape)其實非常類似。如圖，它們主要的差異在鑽石 D1 能量位置的強度會高於 D2 能量位置，而石墨則會剛剛好相反，也就是石墨 G2 能量位置的強度會大於 G1 能量位置。

可以發現分別從圖 3-6 (a)及(b)兩個區域取出的能譜的形狀其實是很接近。而跟鑽石及 sp^2 碳膜相比較，雖然在形狀上，在 252 eV 位置強度大於在 262 eV，可是跟 sp^2 膜相比，在形狀上還是明顯的差距。代表在這些片狀生成物，不單是 sp^2 結構碳，應該也有包含 sp^3 碳的成分在裡面。這些訊息跟拉曼光譜的結果接近，代表在多晶鑽石上有覆蓋 sp^2 碳。只是就僅僅根據這些結果，還是無法精確判斷出這些奈米平板組成。主要理由是，就拉曼光譜而言，雖然經常被用來鑑定材料的鍵結(尤其是碳基材料)，可是由於光譜取樣的區域過大，也只能告訴我們上面整體的情況，可是要針對單一奈米平板的分析則是相當不易。再來就是拉曼光譜對於 sp^2 及 sp^3 鍵碳的響應強度相差非常大，約相差 100 倍的差異，所以可能同樣比例的 sp^2 及 sp^3 的碳，但是打出來的拉曼光譜 sp^2 的訊號會比 sp^3 強 100 倍，所以這也為什麼雖然是 sp^2 覆蓋在鑽石基材上，但是 sp^2 鍵的訊號卻比鑽石基材還要高。

而歐傑電子能譜儀，雖然可以利用場發射電子束針對特定區域分析可，雖然擷取區域可以縮到非常小，但是從這裡的實驗的結果，我們也很難保證所擷取的訊號是純粹從奈米平板擷取出來，而沒有鑽石基材貢獻。如果想把擷取的區域在進一步縮小，相對訊號就非常微弱，這也因此必須在擷取的電子束能量、電流密度及擷取訊號累積(accumulation)都必須拉長，由於在電子束長時間照射下，材料很容易

積碳或是損壞，尤其是在鑽石導電性又很差的情況，經過電子束的照射，非常容易石墨化(graphitization)，這些都會增加在分析上的變數。要取得準確的能譜，必須透過適當的訊號擷取才可以獲得。

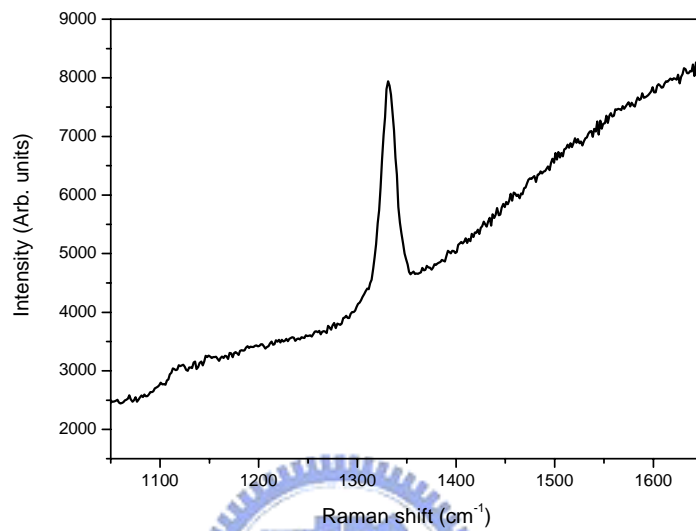


圖 3-4 為多晶鑽石拉曼光譜。

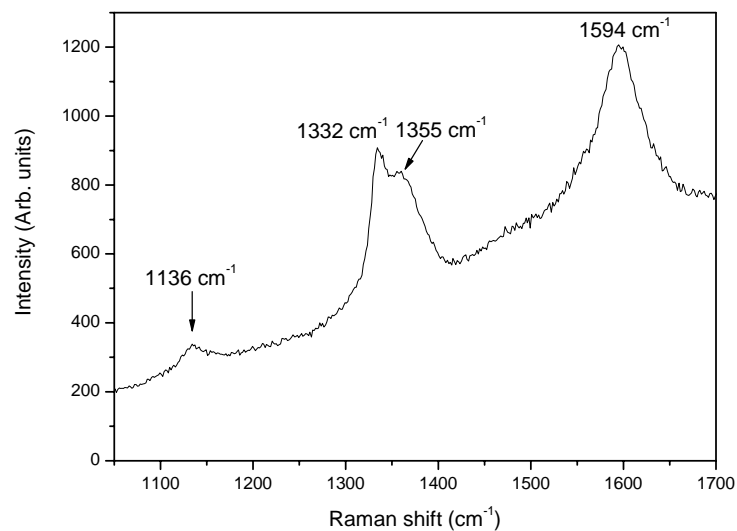
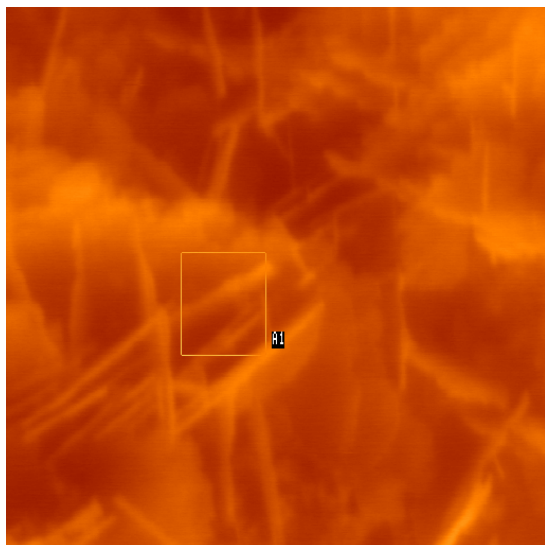


圖 3-5 為對應到圖 3-3 試片的拉曼光譜。

(a)



(b)

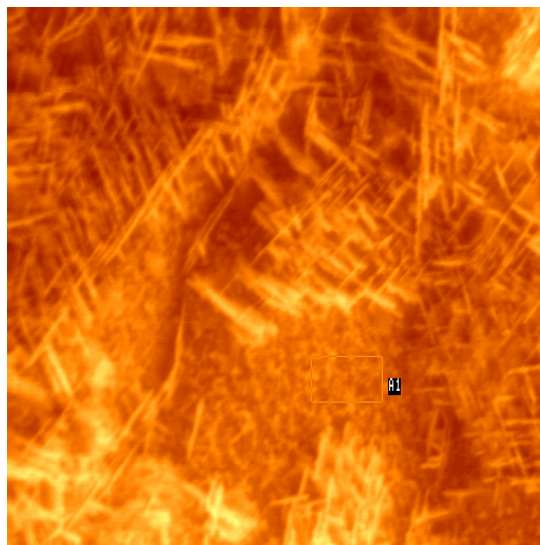
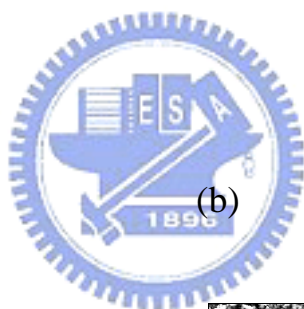
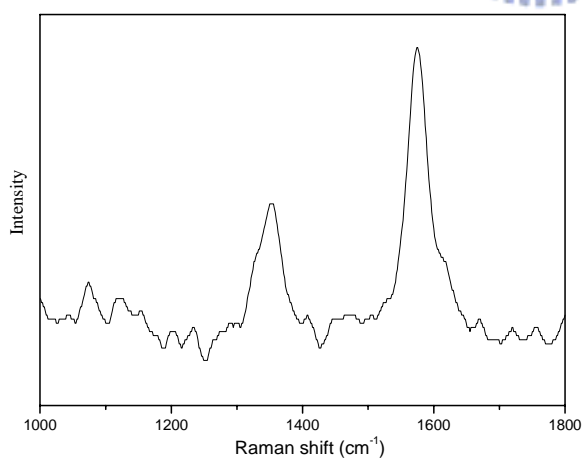


圖 3-6 分別對(a)是從有奈米平板的區域取歐傑能譜及(b)沒有長奈米平板的區域取歐傑能譜，影像中框區為擷取歐傑能譜的區域。



(a)



(b)

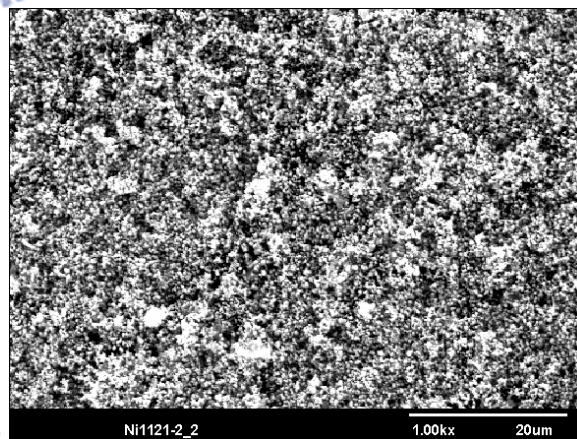
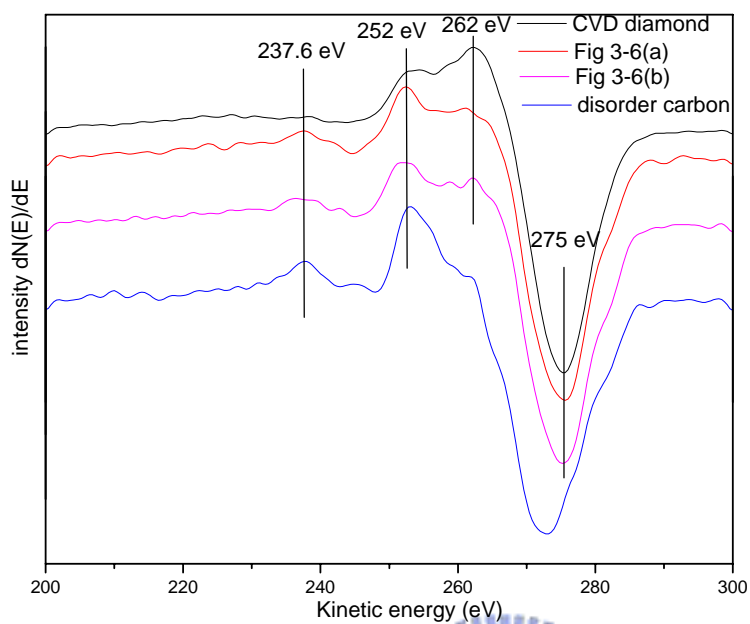
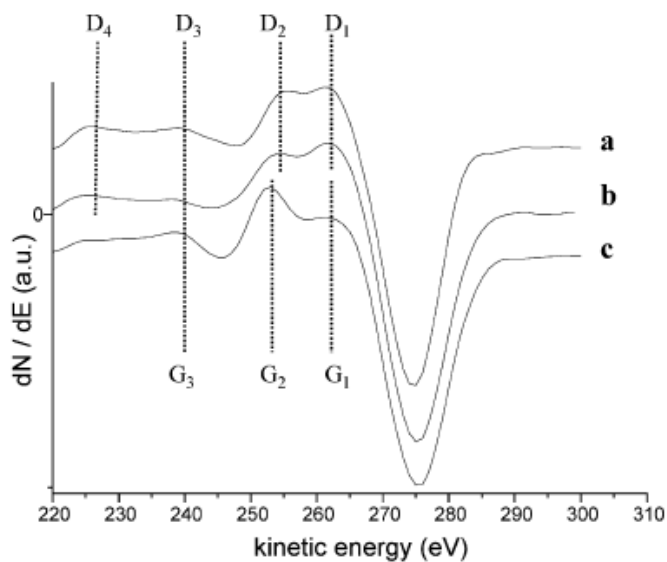


圖 3-7 (a)sp² 碳歐傑能譜參考試片之拉曼光譜，及 (b)SEM 影像。

(a)



(b)



(b)

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)其他文獻發表的 C KVV 歐傑能譜，其中 a 及 b 為是鑽石而 c 則是石墨(Highly oriented pyrolytic graphite)的歐傑能譜。[16]

3.3.3 穿透式電子顯微鏡分析及鑑定

圖 3-9(a)是其中一片奈米平板 TEM 明視野的影像。可以發現，這些奈米平板的形狀是由規則的平行四邊形或是梯形所構成。我們量測平板的邊緣，每個邊的夾角是 60° 及 120° 。從影像對比來看，這些平板的厚度非常均勻，表面很平整。經過利用 EDS 的初步定性的分析，除了碳元素之外並無何其他元素。在圖 3-9(b)是該奈米平板的電子繞射。雖然看起來，奈米平板是由多片各種形狀(近似於梯形或是平行四邊形等)小平板所構成的，可是從擇區繞射看出來只有一組完整六重對稱的繞射點。經過仔細量測繞射點的距離及彼此間的夾角，其結果列在表 3-1。根據結果來推算這些繞射點有可能是立方晶鑽石 $\langle 111 \rangle$ 晶軸的繞射點(其對稱空間群是 $Fd3m$ ，及 $a = 3.567 \text{ \AA}$)，可是也有其他可能是六方晶鑽石 $\langle 0001 \rangle$ 晶軸或是結晶的石墨 $\langle 0001 \rangle$ 所貢獻的繞射點。圖 3-10，顯示立方晶鑽石 $\langle 111 \rangle$ 、六方晶鑽石 $\langle 0001 \rangle$ (對稱空間群是 $P6_3/mmc$ ，及 $a = 2.52 \text{ \AA}$; $c = 4.12 \text{ \AA}$) 晶軸及石墨 $\langle 0001 \rangle$ (其對稱空間群是 $P6_3/mmc$ ，及 $a = 2.47 \text{ \AA}$; $c = 6.93 \text{ \AA}$) 等晶軸的模擬繞射點。表 3-2 分別列出各個繞射點的晶面間距。可以從圖 3-10 及表 3-2 可以發現這三種晶體在幾個特定的晶面彼此差異都非常小，例如在立方晶的鑽石 $\{220\}$ 跟六方晶鑽石及石墨的 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 以及六方晶及石墨的 $\{0\bar{1}10\}$ 。另外，在立方晶鑽石跟六方晶及石墨的繞射點差異在於立方晶的鑽石並沒有圖 3-9(b)中以箭頭標示的六個微弱的繞射點(即向量 b)。所以從這組繞射來看非常有可能是六方晶鑽石或是石墨的繞射。可是光從單一晶軸的電子繞射要來鑑定奈米平板的結構是不夠的。為了能夠詳細分析奈米平板上面晶體的上的晶體結構，我們嘗試將奈米平板傾轉不同的角度，從不同晶軸方向下的晶體繞射來進行鑑定。

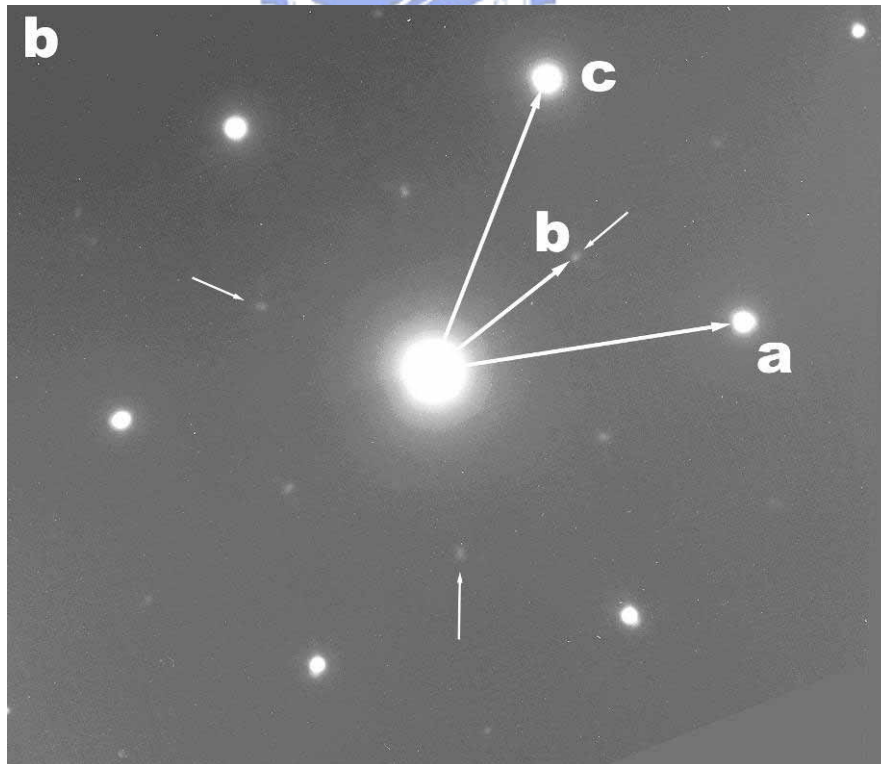
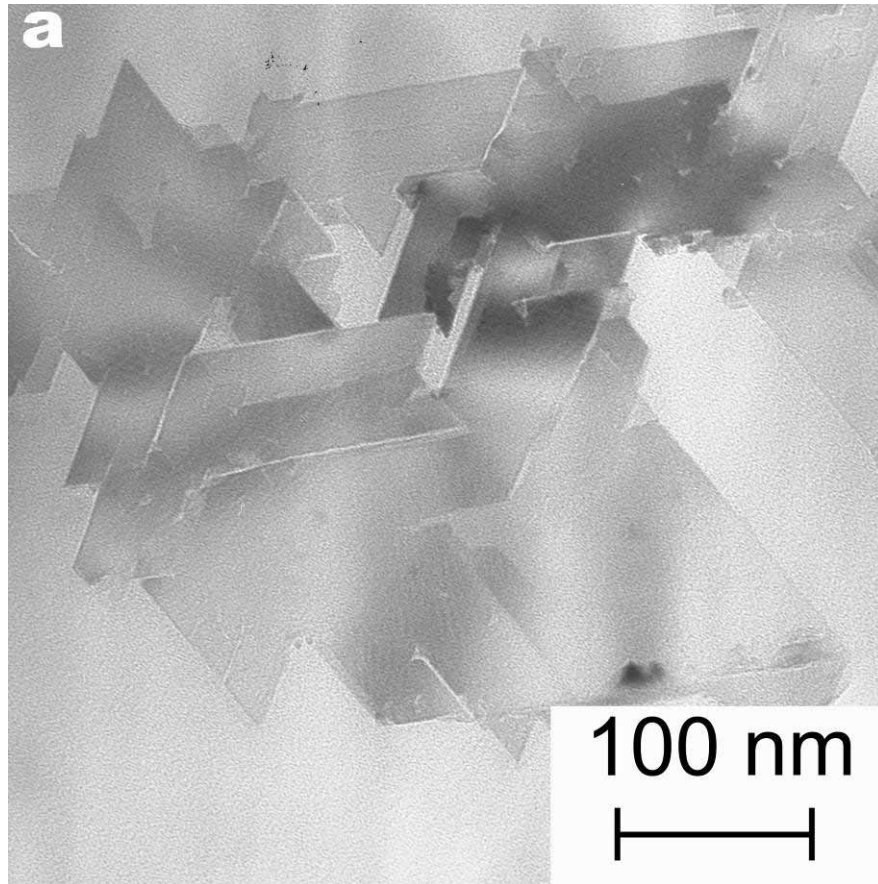
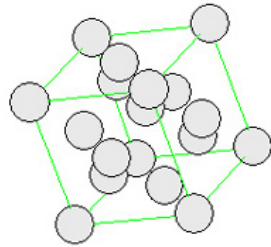
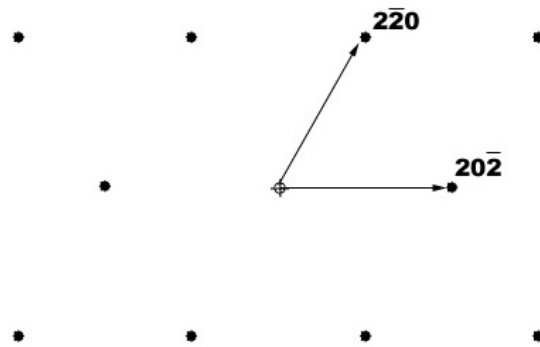


圖 3-9 (a)為奈米平板的 TEM 明視野影像。(b)為其擇區繞射(SAD)。

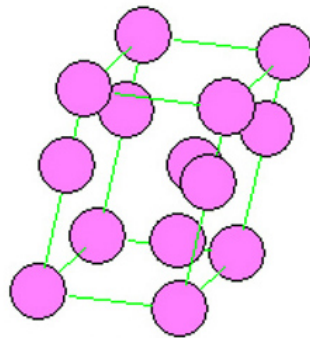
Diamond



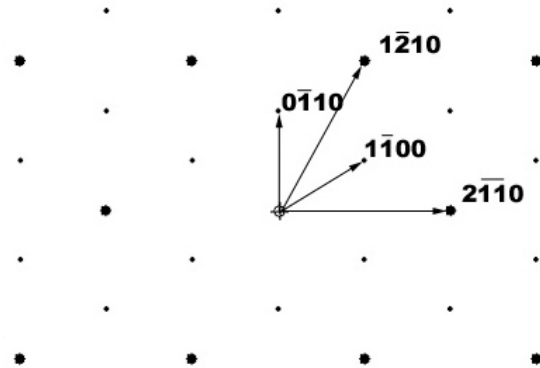
Diamond [111]



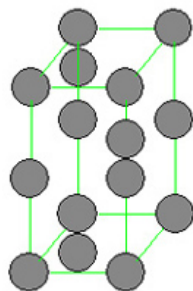
Lonsdaleite



Lonsdaleite [001]



Graphite



Graphite [001]

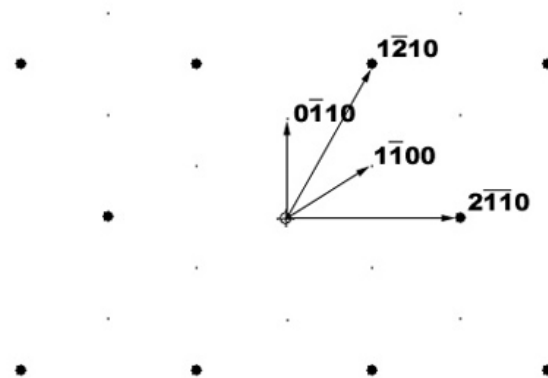


圖 3-10 為立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨的晶格結構及電子繞射模擬。

表 3-1 圖 3-9 (b) 繞射的個各繞射點晶面間距及夾角

DIFFRACTION SPOT	INTERPLANAR SPACING	<A-B	30°
A	1.268 Å		
B	2.196 Å	<A-C	60°
C	1.268 Å		

表 3-2 立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨的晶面間距

CUBIC DIAMOND	DIFFRACTION PLANE	INTERPLANAR SPACING
	$20\bar{2}$	1.259 Å
	$2\bar{2}0$	1.259 Å
Hexagonal Diamond	$2\bar{1}\bar{1}0$	1.260 Å
	$1\bar{1}00$	2.182 Å
	$1\bar{2}10$	1.260 Å
Graphite	$2\bar{1}\bar{1}0$	1.235 Å
	$1\bar{1}00$	2.139 Å
	$1\bar{2}10$	1.235 Å

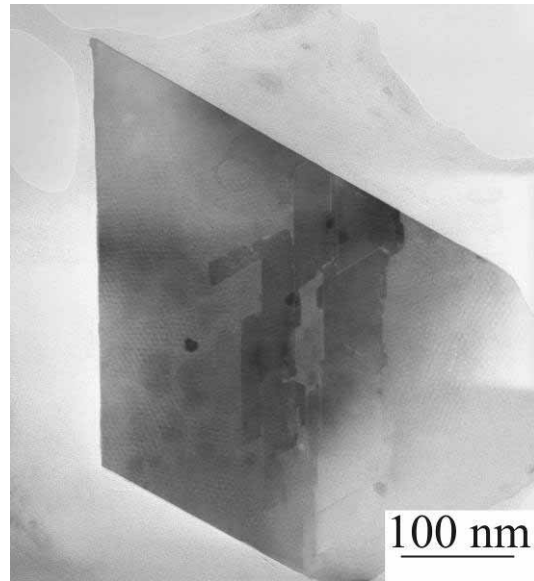
圖 3-11(a)為另一片奈米平板的明視野影像，我們將晶體傾轉不同晶向下來取電子繞射。圖 3-11(b)，是如同圖 3-9 的平板的繞射晶向。我們以外圍其中一組繞射點為轉軸(圖中虛線所示)，開始傾轉試片，轉約 10° 可以發現一組新的繞射點(該晶向簡稱為 A 軸向)。再繼續轉 9.5° 時，則得到另一組繞射點(該晶向簡稱為 B 軸向)。將所量到的繞射點換算成晶面間距及夾角，列在表 3-3。立方晶鑽石、六方晶鑽石以及石墨都有幾組晶向的繞射點跟圖 3-11(b)這幾組繞射點類似。圖 3-12 是立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨分別在不同晶軸下的模擬繞射點。現將立方晶鑽石、六方晶鑽石以及石墨跟在這幾個晶向(A 及 B 軸向)的繞射點比較。表 3-4，列出各個相關的繞射晶面間距及結構因子。發現在 A 及 B 軸向的繞射都跟立方晶鑽石及石墨都繞射都非常接近。但是跟六方晶鑽石 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 晶軸下的 $10\bar{1}1$ 晶面間距及跟 B 晶軸下之 d 相差很大。

利用一般晶向間夾角公式可以計算出立方晶鑽石的 $\langle 323 \rangle$ 晶軸距離 $\langle 111 \rangle$ 約 10.03° 以及石墨的 $\langle 10\bar{1}4 \rangle$ 距離 $\langle 0001 \rangle$ 相差 9.03° ，跟實際試片傾轉的角度 10° 相差非常接近。可是和六方晶鑽石的 $\langle 10\bar{1}4 \rangle$ 及 $\langle 0001 \rangle$ 間夾 14.83° 則跟實驗上試片傾轉角相差非常遠。另外在 B 軸向，立方晶鑽石的 $\langle 121 \rangle$ 晶軸跟原本 $\langle 111 \rangle$ 相差 19.47° 而石墨的 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 的晶向跟原本 $\langle 0001 \rangle$ 方向相差 17.64° 跟實際試片傾轉角度 (19.5°) 較為接近，而六方晶鑽石的 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 的晶向跟原本 $\langle 0001 \rangle$ 方向相差 27.91° 卻相差非常大。值得注意的是因為在穿透式電子顯微鏡中的電子繞射，由於會受到試片形狀效應(shape effect)的影響(因為試片必須有一維度尺寸要非常小，以利於電子束穿透)，所以一般而言繞射點會被沿著試片表面法向量拉長，一般稱這些呈現短棒狀的電子繞

射點叫做 rel-rod。由於繞射點是呈現短棒狀，所以在傾轉過程只要在倒空間中的 Ewald sphere 有跟 rel-rod 相切，就會觀察到繞射點；換句話說，這也為什麼在實際實驗時，當傾轉試片接近到晶軸附近(稍微偏離理論晶軸 $1\sim 2^\circ$)時仍然可以看到該晶軸的繞射，所以在這裡我們只能儘量將繞射點踩正(也就是繞射點對稱亮)的情況來記錄當時的試片傾轉角度，可是仍會有跟理論值稍微偏離 $1\sim 2^\circ$ 的情況，在這裡我們都當作是在實驗誤差容許範圍內。可是從六方晶鑽石的結果來看，其晶軸間夾角跟實際試片傾轉角度相差非常大，因此可以初步先把六方晶鑽石的可能給排除。

可是值得注意的是在晶軸 A 裡面也如同圖 3-9 內一樣出現六角形的繞射點(箭頭所標示，即 e 繞射點)。可是這六角形的繞射點卻都不會出現在立方晶的 $\langle 323 \rangle$ 晶軸方向的繞射及六方晶鑽石跟石墨等晶體 $\langle 10\bar{1}4 \rangle$ 晶軸方向的繞射。另外在 B 軸向中，也可以看到多出來的四的小點(箭頭所標示，即 f 繞射點)，同樣這四個小點也不會出現在鑽石 $\langle 121 \rangle$ 晶軸方向的繞射及石墨晶體 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 晶軸方向的繞射。另外值得注意的是在晶軸 B 的 d 繞射點的亮度比 c 繞射點亮，可是反觀石墨的結構因子來看，對應 d 繞射點是 $10\bar{1}1$ 的繞射而對應 c 繞射點是 $1\bar{2}10$ 的，從結構因子來看石墨 $1\bar{2}10$ 反而應該要比 $10\bar{1}1$ 還要強；可是在立方晶鑽石對應到 c 繞射點是 220，而對應到 d 繞射點是 111，根據鑽石的結構因子發現 111 擁有最強的強度。所以根據繞射點強度的比較，除了那多出來四顆微弱的繞射，其結果較接近立方晶鑽石的繞射。

(a)



(b)

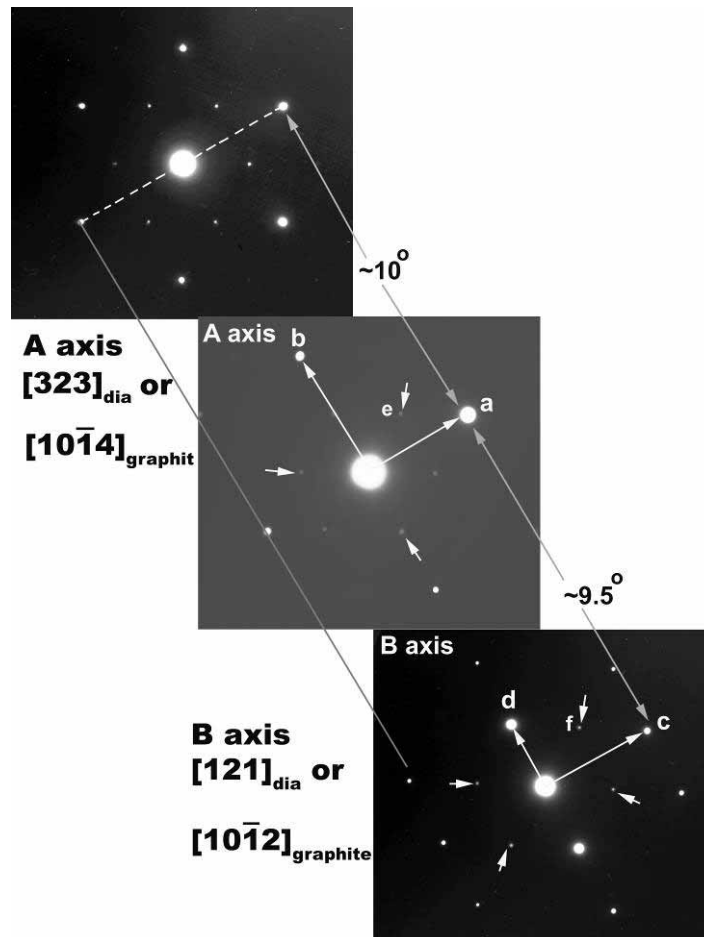


圖 3-11 (a)另一奈米平板的明視野。(b)將試片進行傾轉，以觀察不同方向下(A axis 及 B axis)的繞射。

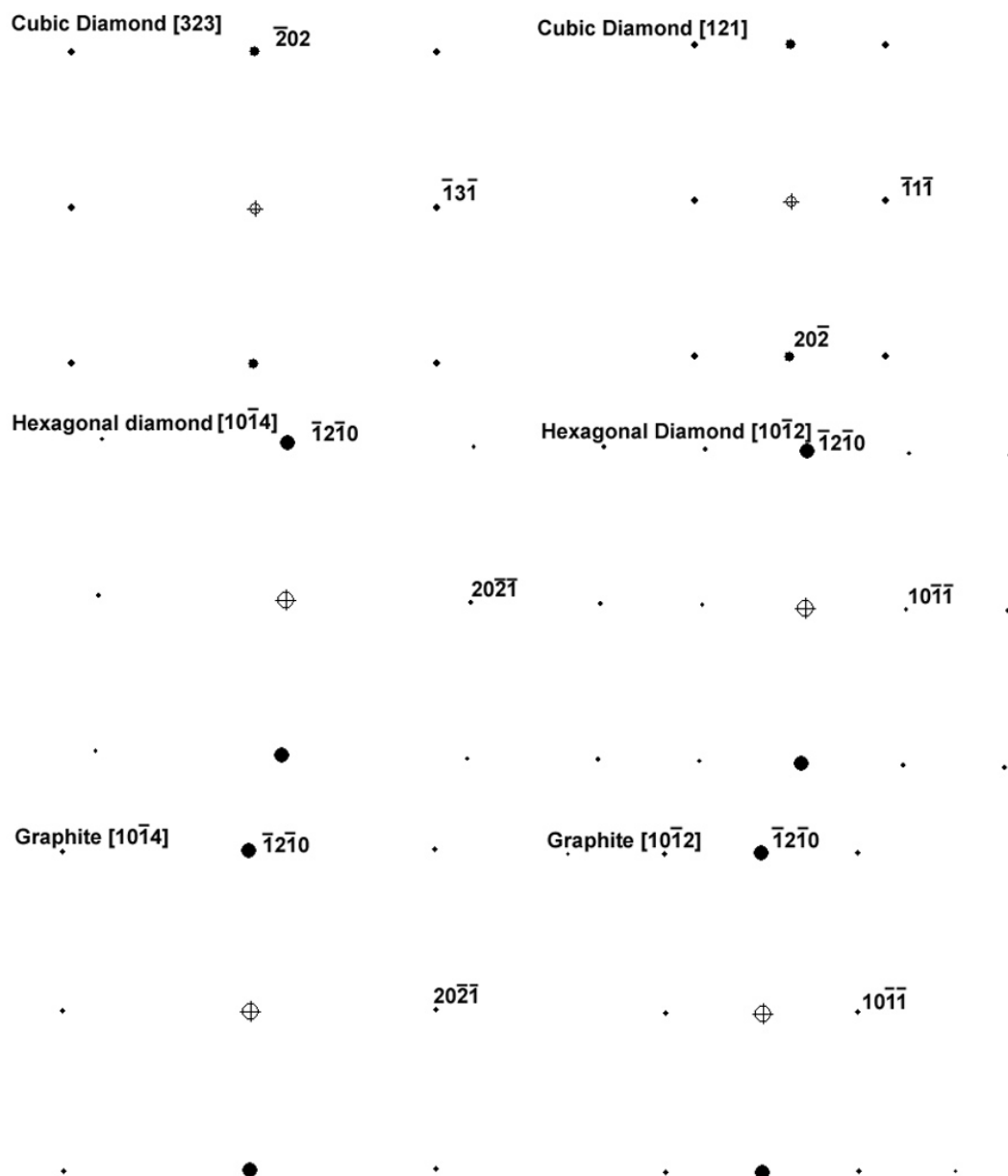


圖 3-12 立方晶鑽石、六方晶鑽石及石墨在不同晶軸下的繞射模擬。

表 3-3 分別量測 A 晶軸及 B 晶軸繞射的晶面間距及夾角。

A axis :

DIFFRACTION SPOT	INTERPLANAR SPACING	<A-B	90 ⁰
a	1.272 Å		
b	1.092 Å		
e	2.174 Å		

B axis :

DIFFRACTION SPOT	INTERPLANAR SPACING	<C-D	90 ⁰
c	1.271 Å		
d	2.08 Å		
f	2.169 Å		

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。

	DIFFRACTION PLANE	INTERPLANAR SPACING	STRUCTURE FACTOR (F^2)
CUBIC DIAMOND	111	2.055 Å	95.15
	220	1.259 Å	44.93
	113	1.073 Å	12.24
Hexagonal Diamond	$10\bar{1}1$	1.929 Å	60.8
	$1\bar{2}10$	1.260 Å	613.65
	$20\bar{2}1$	1.055 Å	8.49
Graphite	$10\bar{1}1$	2.044 Å	13.37
	$1\bar{2}10$	1.235 Å	17.3
	$20\bar{2}1$	1.057 Å	1.64



現在我們考慮立方晶鑽石[111]及石墨[0001]晶向的立體投影(圖 3-13(a)及圖 3-13(b))。如圖 3-13(a)上標示所示， $\langle 323 \rangle$ 跟 $\langle 121 \rangle$ 分別位於 $\langle 111 \rangle$ 兩側，也就是說，當進行試片的傾轉，如果從 $\langle 111 \rangle$ 晶軸出發以其中一組 $\langle 202 \rangle$ 方向為轉軸，在 TEM 試片座傾轉角度範圍內我們只會一次只看到一組 $\langle 323 \rangle$ 或是 $\langle 121 \rangle$ 的繞射點，也就是說，如果我們轉試片，當發現 $\langle 323 \rangle$ 晶軸之後，這時即使再繼續傾轉也不應該會再出現 $\langle 121 \rangle$ 的晶軸。可是從石墨的立體投影圖來看，轉到 $\langle 10\bar{1}4 \rangle$ 的晶軸後，再繼續傾轉就會到 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 晶軸，這是由於石墨在 $\langle 0001 \rangle$ 晶軸下是六重對稱，而立方晶鑽石在 $\langle 111 \rangle$ 晶軸下是三軸對稱。所以從立體投影圖來判斷，奈米平板似乎是石墨的結晶。

由於受限於試片作傾轉角度的限制($\pm 30^\circ$)，使得無法透過傾轉試片的方式來取得更高角度的晶軸繞射，而對單一奈米平板進行三度空間的晶體繞射分析。可是我們可以透過收斂電子束電子繞射(CBED)技術來獲得傳統電子擇區繞射(SAD)所無法獲得的訊息。由於一般 SAD 大多只獲得 Zero order Laue zone (ZOLZ)的倒空間訊息。利用收斂電子束可以獲的一般電子擇區繞射所不易觀察到的 High order Laue zone (HOLZ)的繞射訊息。由於可以藉由 Ewald sphere 跟 First order Laue zone (FOLZ) 相交叉的產生 Laue circle 的倒空間的幾何關係，可以間接的算出 FOLZ 跟 ZOLZ 間的距離；換言之，也就是跟電子束垂直的晶面的面間距等結果可藉由此法來推算得到，其倒空間幾何示意圖如圖 3-14 所示。我們假設 FOLZ 跟 ZOLZ 在倒空間間距為 (H)，d 為 FOLZ 跟 ZOLZ 在實空間的間距。(R)為 Laue circle 半徑，我們藉由下式：[4]

$$d = (1/H) = (2/\lambda)(\lambda L/R)^2 \quad (1)$$

可以算出 FOLZ 跟 ZOLZ 在實空間的間距。由於鑽石{111}及石墨{0001}的晶面間距相差非常大，所以可從[111]或是[0001]晶向來取 CBED 的繞射，藉由此分析法來鑑定出該奈米平板到底是鑽石還是石墨。圖 3-15(b) 為另一片奈米平板的 CBED 的繞射，而圖 3-15(a)為其擇區繞射點。我們可以藉由量測 FOLZ 跟 Ewald sphere 相交的圓環半徑(R)來計算 FOLZ 跟 ZOLZ 間的間距，算出對應實空間的數值為 6.22 Å。圖 3-16 (a)是從立方晶鑽石倒空間從垂直於<111>方向投影，可以發現鑽石的 FOLZ 跟 ZOLZ 間實空間距離為 6.18 Å。而圖 3-16 (b)是從石墨倒空間從垂直於 0001 方向投影，可以發現石墨的 FOLZ 跟 ZOLZ 間實空間距離為 6.93 Å。可以發現，從 CBED 的分析結果發現，其結果是比較接近立方晶鑽石的結果。詳細的計算將在附錄一敘述。

根據前面的分析，出現不一致的結果，像如果純粹從單一的繞射及經過試片傾轉不同晶向的繞射結果結合立體投影圖的分析，發現這些奈米平板是石墨的可能性比較大。不過還是有一些疑問有待解釋清楚，其中一個就是在傾轉試片的實驗中，在不同晶向都有發現在各個晶向的繞射點中，都有發現一些額外多出的微弱的小繞射點，而這些點都不隸屬於鑽石或是石墨晶體的繞射點。另外，其實石墨 $10\bar{1}1$ 的繞射點的繞射強度應該較 $1\bar{2}10$ 還要弱，可是跟在圖 3-11(b)的 B 晶軸的 d 繞射點強度卻是大於 c 繞射點強度。而在 CBED 則顯示，跟電子束垂直的倒空間中 FOLZ 跟 ZOLZ 間距，也顯示比較接近立方晶鑽石的繞射結果。另外，我們根據 CBED 繞射的 pattern 及強度，可以判斷出晶體的對稱性。在一般立方晶鑽石中[111]晶軸是 $3m$ 對稱，而石墨[0001]晶軸是 $6m$ 對稱。可是，從圖 3-15(b)可以發現是呈現 m 的對稱的 pattern，不同於單晶鑽石及單晶石墨的繞射。在後面段落，將會進

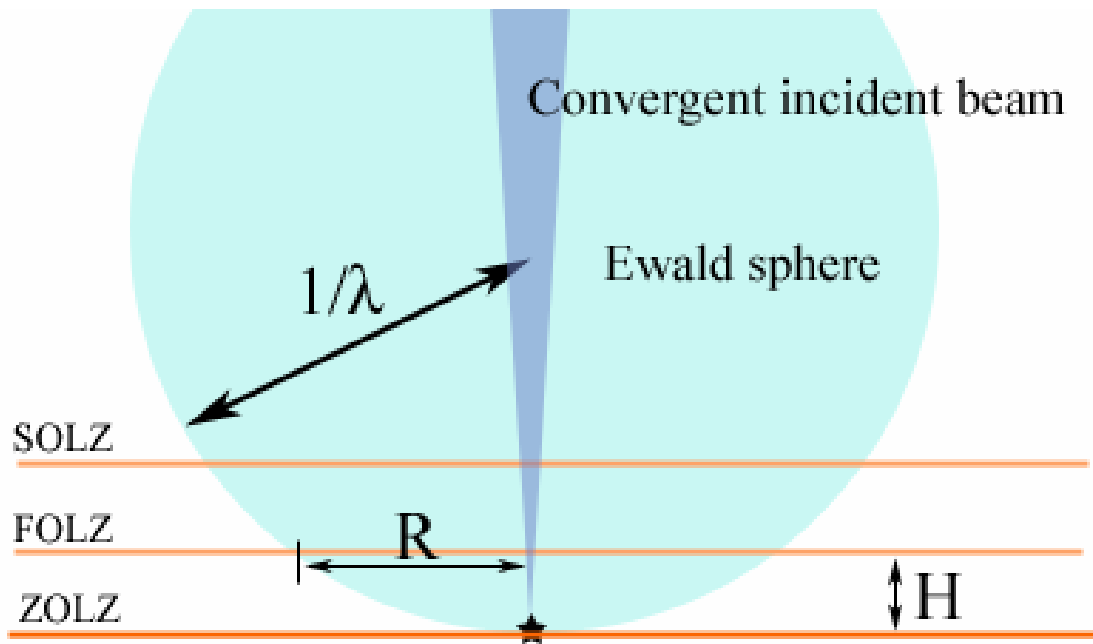


圖 3-14 CBED 其倒空間幾何示意圖如圖，FOLZ 跟 ZOLZ 間的距離跟 Laue circle 半徑間的幾何關係。



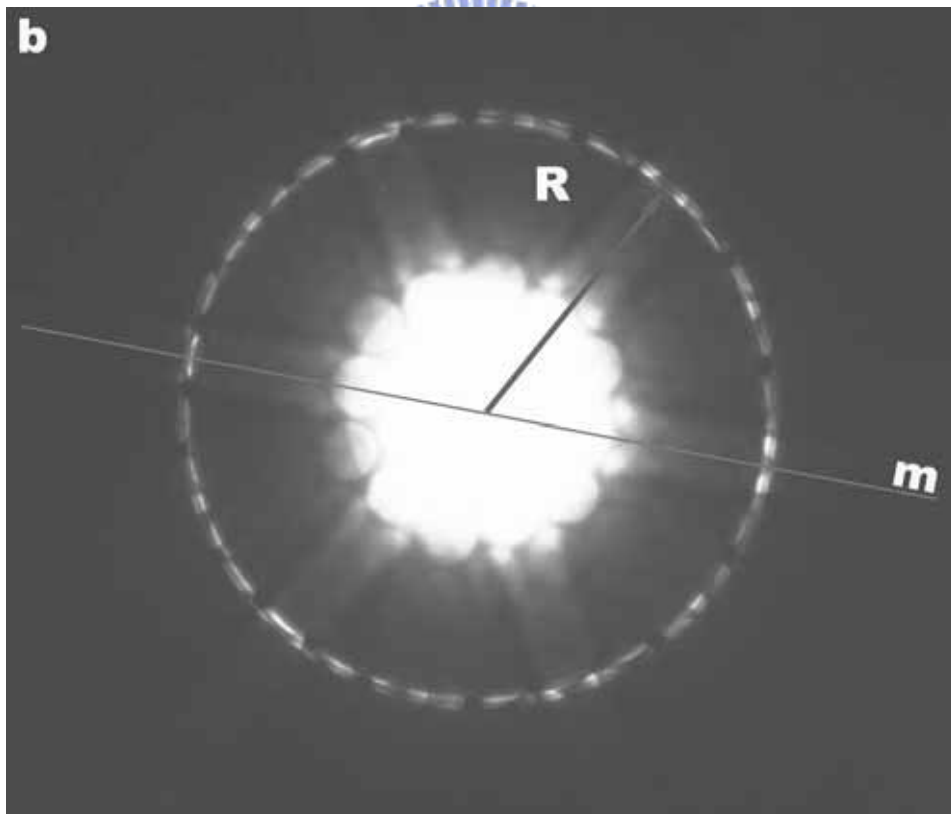


圖 3-15 (a) 電子束垂直奈米平板試片的擇區繞射(b)為電子束垂直奈米平板試片的 CBED 繞射圖。其中 R 為 Laue circle 的半徑。可以發現繞射強度呈現 m 對稱。

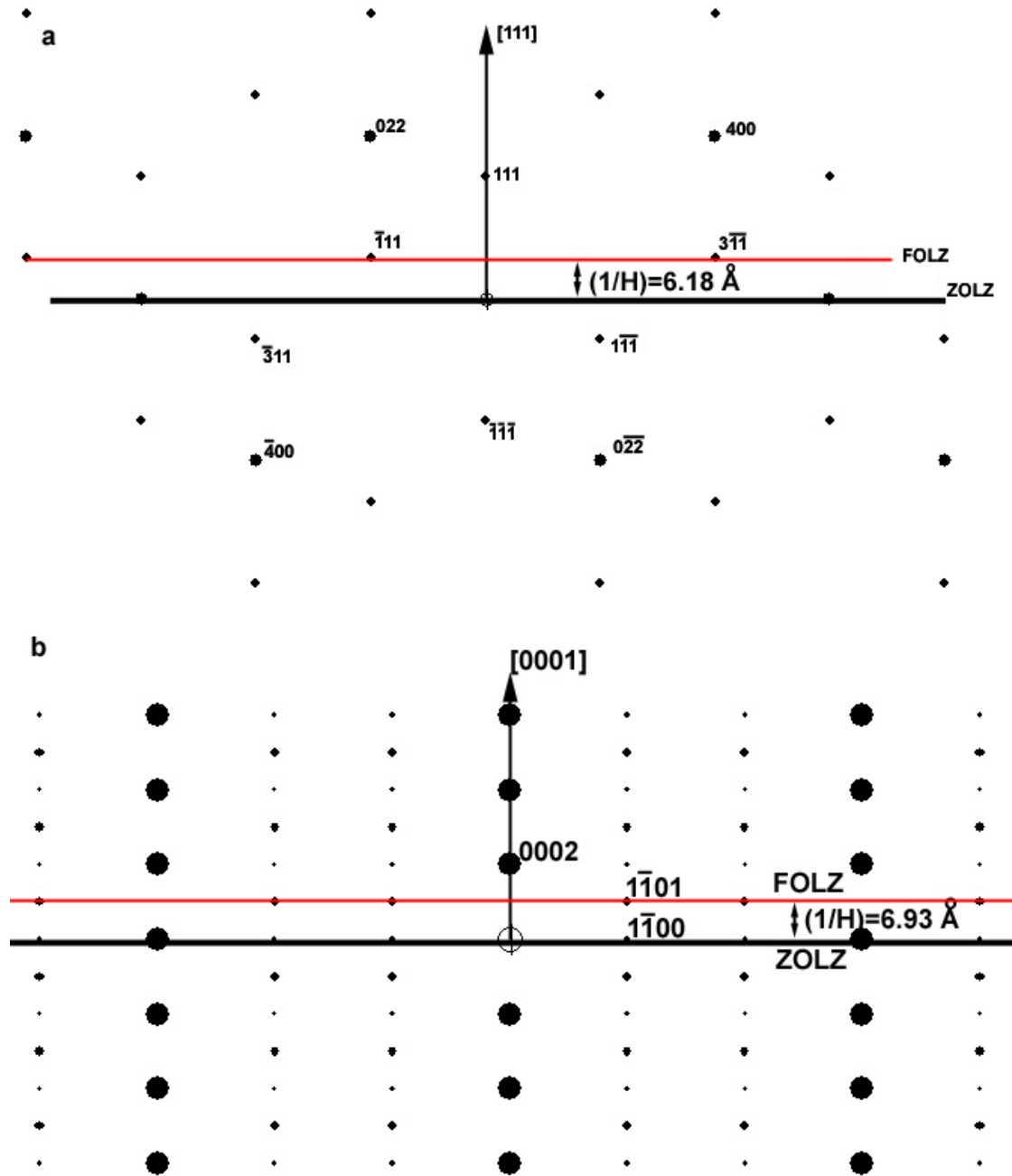


圖 3-16 (a) 從立方晶鑽石倒空間從垂直於 $\langle 111 \rangle$ 方向投影的繞射圖，
 (b) 是從石墨倒空間從垂直於 0001 方向投影。從中可以評估立方晶鑽石及石墨的 FOLZ 跟 ZOLZ 間距。

在圖 3-9 中的繞射點裡面那六顆微弱的繞射點，也剛好是立方晶 $1/3\{\bar{4}22\}$ 等禁制繞射點(Forbidden diffraction spots)的位置。這些繞射點經常出現在面心立方晶體中，由於晶體雙晶(twin)或是晶體表面階梯(surface step)所造成的。早期 Chern 發現在退火金薄膜的[111]晶軸的繞射有 $1/3\{\bar{4}22\}$ 等禁制繞射點(Forbidden diffraction spots)出現 [5]。根據他的推算，這些 forbidden diffraction 是由於表面階梯造成晶體不完整(incomplete)，而產生這些額外的繞射點。而他也指出雙晶面也會造成類似的現象。在後來 Iijima 及 Kirkland [6][17]更進一步證實這個現象。這些禁制繞射點的產生，在其他 FCC 晶系及鑽石結構雙晶體(如金、銀及矽 [19]等晶體)，都可以看到。如果說這些平板是鑽石雙晶平板，我們可以在重新評估這些雙晶對於電子繞射的貢獻。

如果這些奈米平板是鑽石的雙晶平板的話，就可以解釋為何在前面的實驗中鑽石的 $\langle 323 \rangle$ 跟 $\langle 121 \rangle$ 晶軸都可以在同一傾轉方向下觀察到。所謂雙晶會跟原先基底晶向呈 180° 旋轉對稱，在立體投影圖中(圖 3-13(a))，完美鑽石 $\langle 323 \rangle$ 及 $\langle 121 \rangle$ 晶軸不同向，但在雙晶鑽石中的立體投影圖(圖 3-17)， $\langle 323 \rangle$ 跟 $\langle 121 \rangle$ 晶軸是同一方向。為了能夠判斷是否是雙晶鑽石，我們可以藉由觀察試片特定晶軸的繞射點來決定。由於雙晶對稱的關係，在特定的晶軸下，會多出一些繞射點。我們嘗試將試片作其他方向傾轉。在面心立方的雙晶體中 [7]，FCC 雙晶體的[231]晶軸的繞射會同時發現的雙晶(Twin)及基底(Matrix)的繞射點並存。見圖 3-18(a-b)為單晶鑽石及雙晶鑽石晶體在[231]晶軸下的繞射模擬。圖 3-19 為一般從 $\langle 111 \rangle$ 晶軸傾轉到 $\langle 123 \rangle$ 的途徑軌跡。圖 3-20(a-f)為另一片奈米平板，除了一般明視野的觀察(圖 3-20(a))，以及在[111]及[121]晶向下觀察外(圖 3-20(b-c))，我們也將試片傾轉到[231]晶軸來

觀察。在[231]晶軸，可以觀察到由於雙晶造成額外的繞射點(圖 3-20(d))。另外，分別針對基底(matrix)及雙晶(twin)的繞射點做暗視野觀察(圖 3-20 (e-f))，可以觀察到不同影像對比，發現其實奈米平板是由許多不同形狀(近似於平行四邊形或是梯形)的小平板以雙晶的方式結合而成。所以，那在圖 3-11 中鑽石的[111]、[323]及[121]等晶軸，會出現的許多的微弱的小繞射點，這些都是由於雙晶所貢獻。另外 Wang 等人[8]，曾經針對鑽石薄膜中有雙晶的區域及無雙晶的區域來分別取繞射發現，這些禁制繞射點，只出現在有雙晶的鑽石薄膜區域。因此可以確定，我們所觀察到的這些禁制繞射點是雙晶所貢獻。至於為何雙晶會造成這些繞射點的產生？這時候就要考慮，在有雙晶的試片中，雙晶平面本身又跟平板平行，由於在形狀效應，使得在倒空間中，繞射是會沿著雙晶平面法向量拉長(streak)。所以可以想像，如果倒空間 FOLZ 平面的繞射，被拉長接近 ZOLZ 平面時，是非常有機會在一般擇區繞射(SAD)中觀察到這些 FOLZ 倒空間平面的繞射點，所以也就產生這些額外的小繞射點(見圖 3-21)。這些繞射點的拉長，在後面觀察奈米平板側面結構時，將會進一步詳述。

所以根據上面對於雙晶的繞射的觀察，就可以解釋前面一系列觀察到的現象。從立體投影圖中，各晶軸間的夾角關係可以透過雙晶 180° 的旋轉對稱關係，來解釋實際在傾轉試片時，觀察到 $\langle 323 \rangle$ 及 $\langle 121 \rangle$ 晶軸繞射在同一個傾轉方向。至於多出來的繞射點，則是因為雙晶造成的禁制繞射。另外，CBED的結果也是證實是立方晶鑽石的結果。

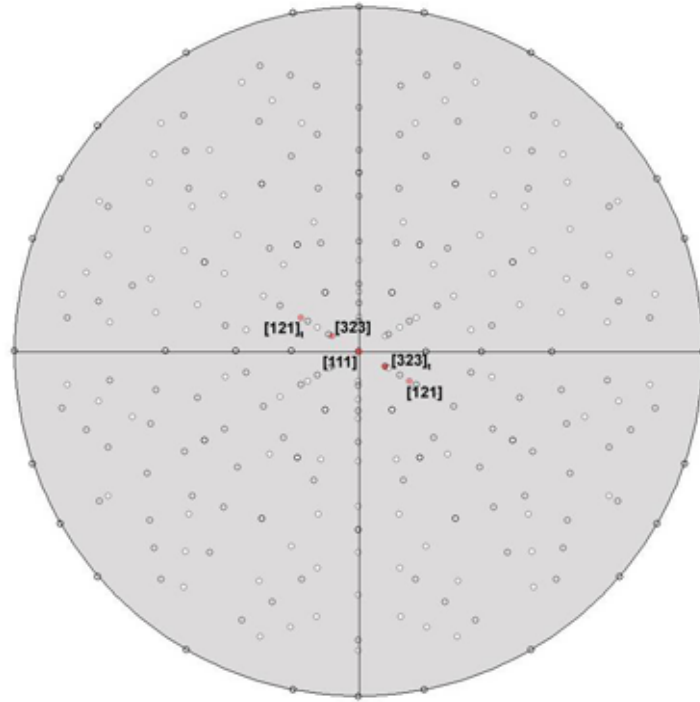


圖 3-17 雙晶鑽石在 $[111]$ 晶軸下立體投影圖。

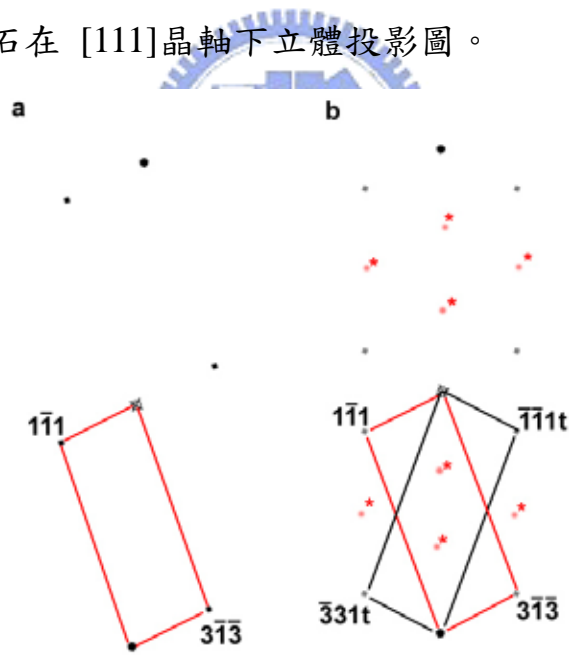


圖 3-18 (a)為單晶鑽石在 $[231]$ 晶軸下電子繞射點。(b)為雙晶鑽石在 $[231]$ 晶軸下的電子繞射點，其中紅色(*)代表二次繞射點(double diffraction)。

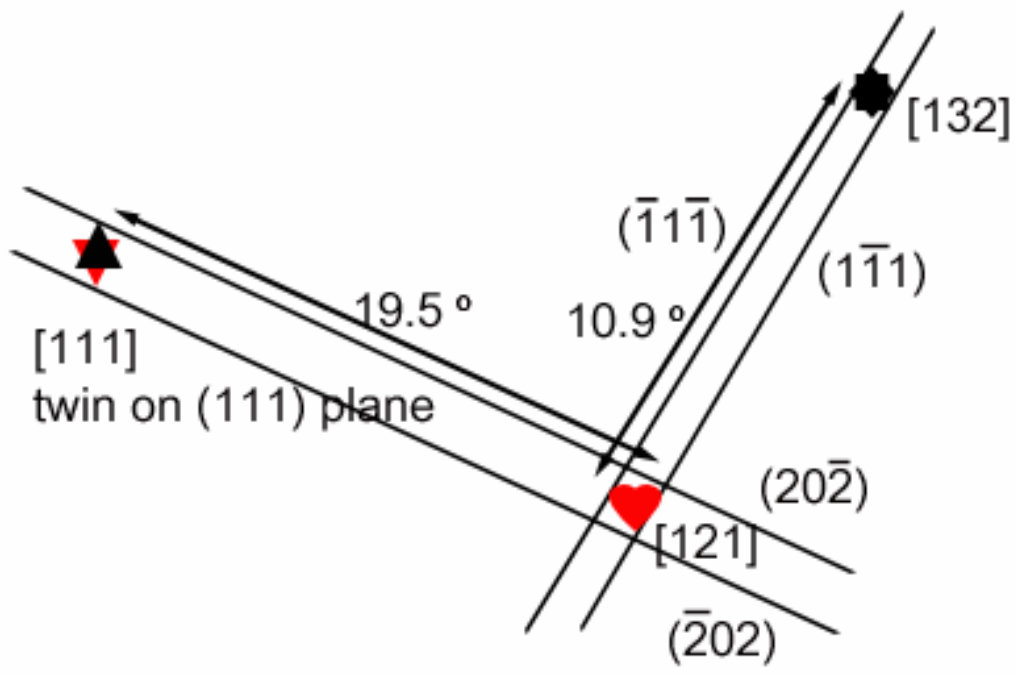


圖 3-19 為傾轉試片從[111]到[132]晶軸的途徑軌跡。

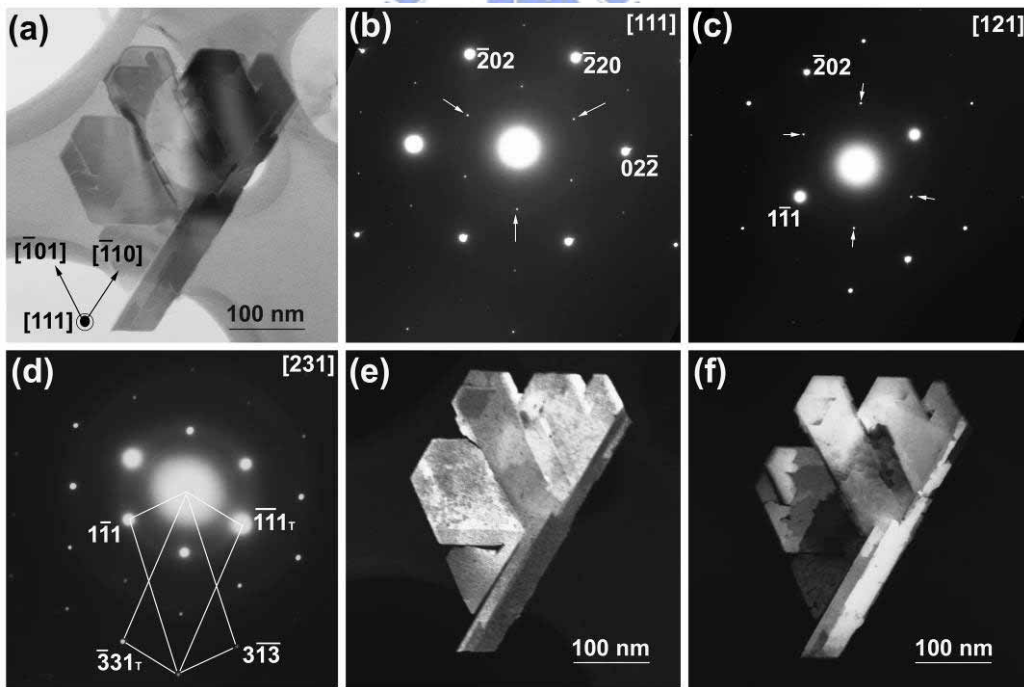


圖 3-20 (a)為另一片奈米平板，一般明視野的影像。(b)在[111]晶軸下的電子繞射。(c)為[121]晶軸繞射。(d)為[231]晶軸下繞射。(e)在[231]晶軸下，對繞射點 $1\bar{1}\bar{1}$ 作暗視野影像。(f) 在[231]晶軸下，對雙晶繞射點 $1\bar{1}\bar{1}_t$ 所作的暗視野影像。

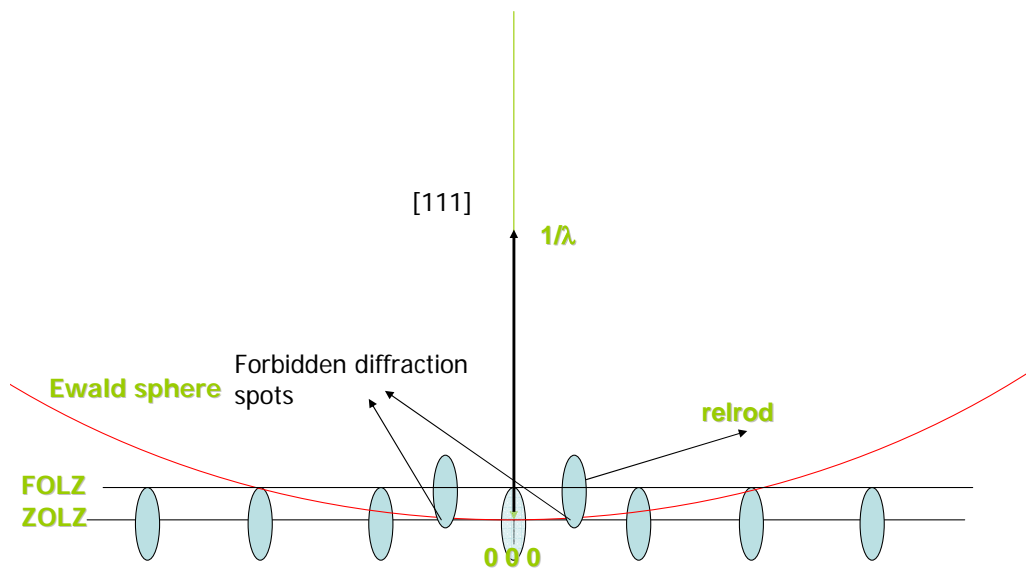


圖 3-21 由於雙晶造成形狀效應使得 FOLZ 的繞射點會出現在 ZOLZ 的倒空間平面，而使得在一般擇區繞射圖中會出現禁制繞射點。

3.3.4 電子能損譜及電子能量濾鏡的分析及觀察

一般可以利用 EELS 來分析奈米平板的化學成分以及鍵結。圖 3-22(a) 為電子能損能譜低能損(low loss)的區段，可以發現電漿子(plasmon)的小峰出現在 32 eV 的位置(見圖 3-22(a)插圖)。對應到的應該是鑽石體電漿子(bulk plasmon)，而在 23 eV 附近也有一個肩部(shoulder)，對應到的可能是鑽石表面電漿子(surface plasmon)或是 sp^2 鍵結之非晶質碳所貢獻 [9]。通常可以利用 log-ratio 法來進行試片厚度的評估。所謂 log-ratio 法是，透過量測零損峰(zero energy loss peak)以及低能損能段(low energy loss region)的積分強度來進行試片厚度的估算。我們可以根據下式來估算：[4]


$$\frac{t}{\lambda} = \ln \left(\frac{I_u}{I_0} \right) \quad (2)$$

其中， t 代表試片實際的厚度，而 λ 代表電子在試片中有效平均自由徑(會跟所用的電子束的能量、材料種類及 GIF 的接受角大小有關)，一般而言 t/λ 的商，代表相對厚度(relative thickness)。 I_u 則代表低能損能段的能譜積分強度， I_0 則代表零損峰的積分強度。通常 I_0 的範圍是零損峰兩旁最低點分別為零損峰積分的下限及上限；而 I_u 的積分範圍則是從零損峰上限值一直到 100 eV 的能量位置。在取能譜時，是以 Diffraction mode (image-coupled mode) 下取，camera length 固定為 150 mm。在交通大學材料系 Philips Tecnai 20 的 GIF 系統，在 camera length 為 150 mm 時，其 GIF 的收集角(collection angle; β) 為 3.9 mrad。有效平均自由徑(λ) 可以透過代入下式獲得：[18]

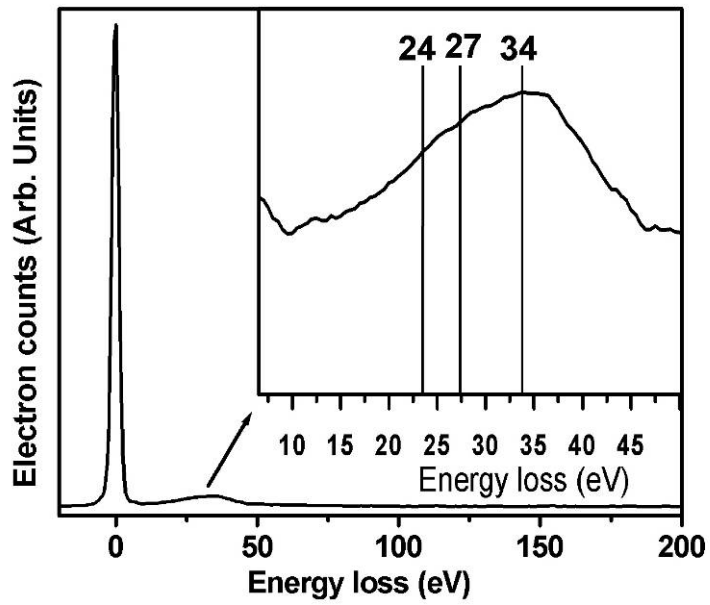
$$\lambda \approx \frac{106F(E_o/E_m)}{\ln(2\beta E_o/E_m)} \quad (3) \quad \text{其中 } F = \frac{1+E_o/1022}{(1+E_o/511)^2}$$

式中 λ 為有效平均自由徑(nm)， β 為 GIF 的收集角(mrad)， E_0 為入射電子束能量(keV)， E_m 為平均能量損失(eV)， F 為相對論因子(relativistic factor)。根據 Egerton 的實驗[18]，鑽石的 E_m 約 19.1 eV。因此有效平均自由徑可以得到是 $\lambda = 156$ nm。將 λ 跟從能譜上量得到的 I_u 及 I_0 的積分強度帶入式(3)計算出來，得出來的厚度約 30 nm 左右，其結果非常接近之前用 SEM 觀察所測之數值(圖 3-3)。為了能夠更進一步分析奈米平板上面的鍵結，我們也對碳的內層電子軌域的電子能損(core loss)進行分析。圖 3-22(b)，是奈米平板 core loss 的能譜。跟其他人發表的參考能譜比較起來(圖 3-23) [10-11]，其能譜形狀跟鑽石是非常一致。除了在 284 eV 有個小肩部，是對應到 sp^2 鍵結的碳，根據前面 EELS 的能譜分析，不論是在低能損區還是在內層電子軌域的電子能損，只顯示整個奈米平板，鑽石是最主要的成份，並且含有一些 sp^2 的碳在鑽石奈米平板上面。

接下來，透過電子能量濾鏡(EFTEM)技術來對奈米平板鑽石進行厚度分布影像的觀察(thickness profile map)。其實 thickness map 的原理也是如同前面利用 log-ratio 的方式從 Zero loss peak 跟 Low energy loss 能譜去計算厚度。在 EFTEM 裡面，可以藉由 GIF 來擷取不同能譜區段的電子來成像。透過 log-ratio 法，針對彈性碰撞影像(elastic image)其實就是零能損影像，其能量開口(energy slit width)約 5 eV。以及無濾鏡影像(unfiltered image，其實就非常接近 low energy loss 區段的電子影像)來進行計算，即可獲得相對厚度影像。圖 3-24(a-e)，則是將一奈米平板鑽石分別其彈性碰撞影像及無濾鏡影像經過式(2)，而獲得圖 3-24(c)的相對厚度影像。在圖 3-24(c)中，影像對比越強的區域代表該區的厚度越厚。從影像中，可以發現其實奈米平板鑽

石，表面有平台(terrace)及台階(step)結構。圖 3-24(d-e)，則是分別從奈米平板兩個不同方向的厚度分布，可以發現在奈米平板上面的平台非常平整，而平台間的台階高度差也都是固定($t/\lambda = 0.05$)。其中由於 thickness map 是在 image mode (spectroscopy coupled mode)下進行的。一般而言所以收集角是決定於物鏡光圈尺寸。由於在取零能損影像及無濾鏡影像，並沒有圈物鏡光圈，所以收集角會非常大。當收集角過大時，有效平均自由徑跟收集角的關係會達到一固定值，也就是有效平均自由徑不會因為收集角改變而有所影響。根據 Egerton 的計算[18]，在 200 keV 電子束能量，收集角大約 15 mrad。因此代入(3)式，有效平均自由徑可以得到是 120 nm。所以每個台階高約 6 nm。試片厚度約 24~30 nm。每個台階的邊緣也大都是跟整個平板外圍邊緣平行，大都沿著鑽石<110>的方向，邊緣彼此都有 60° 夾角。在前面章節有提到，從[231]晶軸下對奈米平板鑽石以不同繞射條件所取得的暗視野影像 (圖 3-20 (e-f))，實際上就是對應到圖 3-24 (c-e)所觀察到厚度分佈影像所呈現的平台及台階結構，都是由不同形狀小奈米平板鑽石以雙晶方式接合所造成的結構。圖 3-25 則是這些由雙晶造成這些台階結構的俯視及橫向剖面示意圖。

(a)



(b)

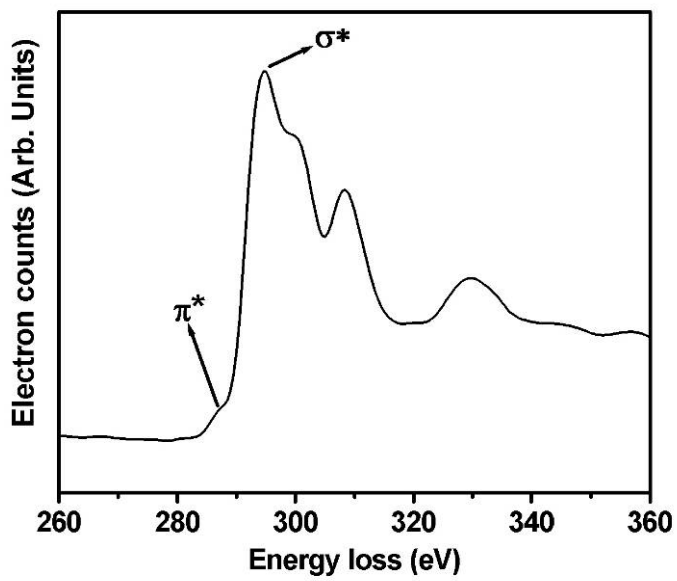


圖 3-22 (a)奈米平板的電子能損能譜，低能損區能譜。(b)奈米平板內層軌域的電子能損能譜。

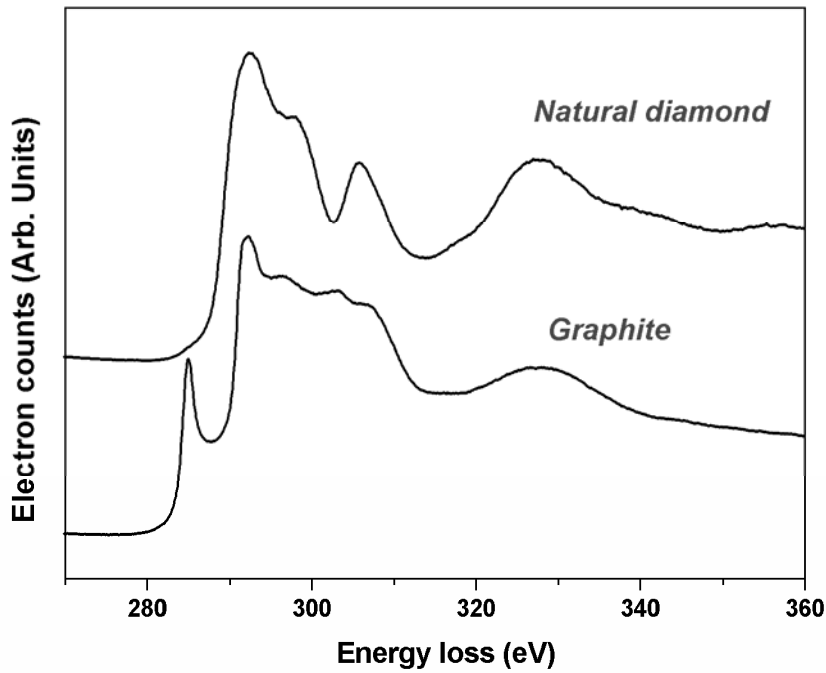


圖 3-23 天然鑽石及石墨的碳原子內層軌域電子能損參考能譜。[From Ref 10-11]

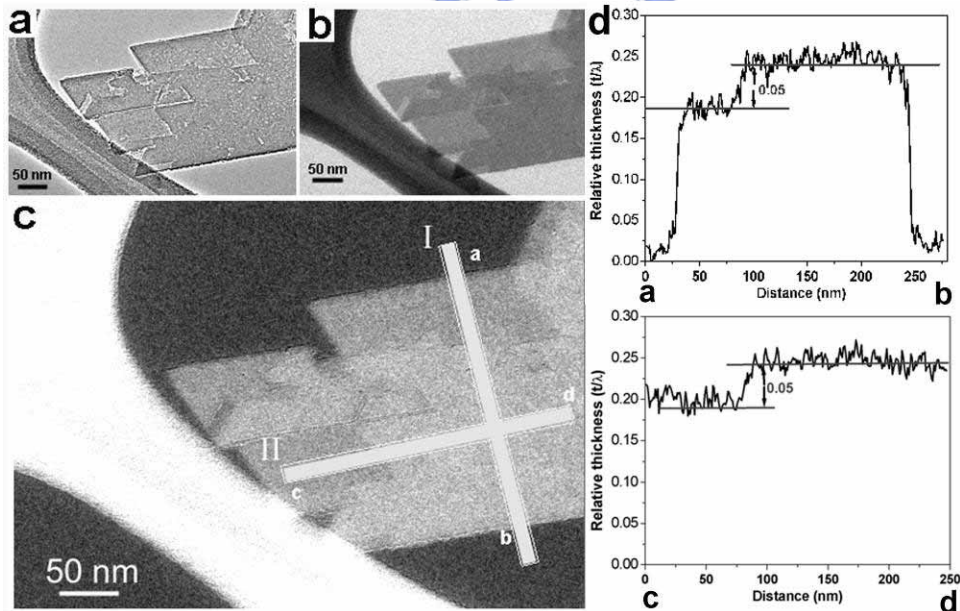


圖 3-24 (a)奈米平板鑽石 unfiltered image。(b)奈米平板鑽石 elastic image。(c)奈米平板鑽石的 thickness mapping image。(d)(e)分別是圖 3-24(c)中的線段 ab 及線段 cd 厚度分佈曲線。

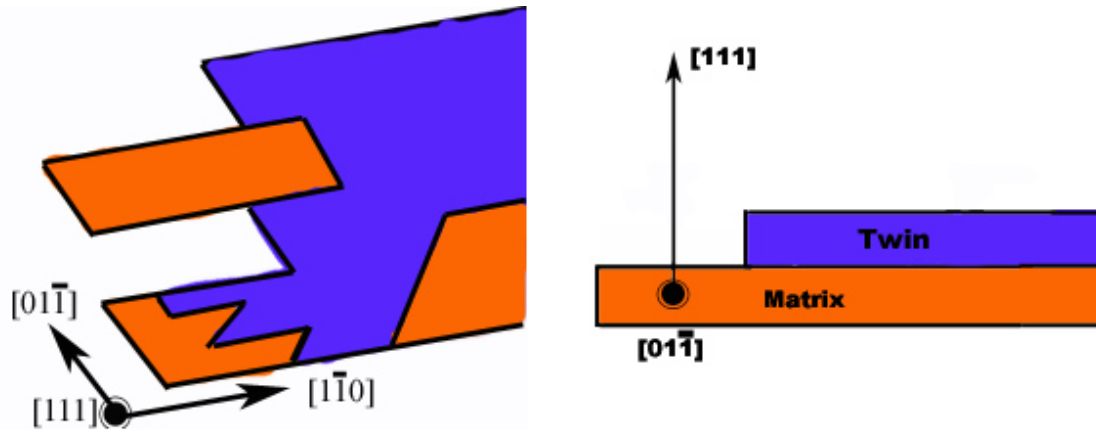


圖 3-25 為奈米平板鑽石中，由於雙晶造成的平台及台階結構示意圖。

3.3.5 在奈米平板鑽石上的石墨分析及觀察

在有些奈米平板鑽石的 TEM 影像上看到一些條紋(fringe)，見圖 3-26(a-b)。其實這些條紋就是所謂的 Moiré fringe。Moiré fringe 的產生原因是由於電子束通過有兩塊晶體重疊的區域，由於重疊的晶體彼此間晶格平面週期差異很小時，就會造成的電子束干涉，進而產生干涉條紋。其干涉條紋間距是(d_m)，晶體的晶格晶面間距為(d_1)，而另一塊晶體晶面面間距為(d_2)。當這兩個晶體相疊在一起時所產生的干涉條紋間距為 [4]

$$d_m = \frac{d_1}{1 - \left(\frac{d_2}{d_1}\right)} \quad (3)$$

在圖 3-26 (a)中，可以發現這裡的條紋跟對應的 SAD 繞射點有一特定關係。分別仔細量測上面條紋的間距及夾角，條紋間距大約是 57.6 Å，而夾角是 60°，見圖 3-26 (b)。如果配合 SAD 的繞射圖來看，鑽石 220 的方向跟這些干涉條紋相互垂直，代表在鑽石 {220} 晶面方向上有另一組晶面跟鑽石 {220} 相互平行，並且該晶面的面間距跟鑽石 {220} 晶面間距相差非常小。根據前面的 EELS 的分析，實際上在奈

米平板鑽石上，其實還覆蓋一層 sp^2 的碳。我們可以想像，如果在奈米平板鑽石上面是覆蓋一層石墨，會不會形成 Moiré fringe? 在石墨的 [0001] 晶軸的繞射其實跟鑽石 [111] 晶軸的繞射非常相似。石墨的 $\{1\bar{1}20\}$ 晶面跟鑽石 $\{220\}$ 面間距的相差約 0.02 \AA 。如果分別將鑽石 $\{220\}$ 及石墨 $\{1\bar{1}20\}$ 晶面間距帶入式(3)來推算 Moiré fringe 的理論間距值大約為 54.7 \AA ，跟實驗值是非常接近的，在實驗的量測誤差內。根據繞射及 Moiré fringe 的結果來判斷，鑽石跟石墨其實是有 $[111]_{\text{dia}}//[0001]_{\text{g}}$ 及 $(\bar{2}20)_{\text{dia}}//(\bar{1}2\bar{1}0)_{\text{g}}$ 的晶體關係存在。根據 Evans 等人曾經在鑽石單晶上經過真空退火後，發現鑽石上面有層石墨，並且跟鑽石就是以 $[111]_{\text{dia}}//[0001]_{\text{g}}$ 及 $(\bar{2}20)_{\text{dia}}//(\bar{1}2\bar{1}0)_{\text{g}}$ 關係結合[12]。另外這種鑽石跟石墨的晶體關係，也被 Lambrecht, Li 及 Jungnickel 等人分別在石墨基材上成長鑽石或是鑽石高溫退火中所觀察到[13-15]，代表鑽石跟石墨，會以此種晶體關係結合，是較為安定的結構。在試片邊緣處，觀察高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)影像(圖 3-26(c))，可以發現一層非常薄的石墨(約 2~3 層石墨 $\{0002\}$ 晶面)跟一些非晶質碳包在奈米平板鑽石外，直接證實有些奈米平板鑽石外有包覆一層非常薄的石墨。值得注意的是，在進行石墨層的 HRTEM 的觀察，我們發現這些石墨層非常容易因為電子束照射下，而變成非晶質碳。圖 3-27 是在進行石墨層 HRTEM 拍攝時發現，石墨層經過電子束照射下，有些區域的石墨條紋已經開始轉變成非晶質碳。另外在一般影像下觀察到的 Moiré fringe 也會因為電子束長時間的照射下而消失掉。圖 3-28(a-d)為在 [111] 晶軸下的奈米平板鑽石在電子束不同時間輻照下的影像變化。圖 3-28 (a)為在輻照開始的影像，可以發現 Moiré fringe 在奈米平板鑽石上。圖 3-28 (b)是經過 20 min 的照射的影像，可以發

現 Moiré fringe 依然在奈米平板鑽石上可以很清楚看到。圖 3-28 (c) 是經過 90 min 的電子輻照，Moiré fringe 已經消失掉，並且可以看到表面已經出現一些坑洞斑點。在照射長達 210 min 時可以發現，奈米平板鑽石上只留下粗糙的表面(見圖 3-28(d))。代表在奈米平板鑽石表面的石墨晶體結構經過電子束長時間的輻照下逐漸損傷。值得注意的是，這時在鑽石繞射的內六點，仍然可以發現，所以證實在圖 3-9 中所觀察到的那六顆微弱的繞射，是由鑽石雙晶造成的禁制繞射，而非石墨所貢獻。雖然詳細的石墨產生原因，仍不是很清楚。可能會跟利用高溫電漿成長奈米平板鑽石有關，由於 Jungnickel 等人曾經觀察到 [15]，利用化學氣相沉積成長的鑽石表面會由於電漿高溫，造成鑽石表面石墨化(graphitization)，並觀察到石墨在鑽石表面的生成。另外也可能是這些石墨也可能是在進行奈米平板鑽石成長完成之後，關掉電漿系統時，腔體內部由於有殘留的碳所沉積在鑽石表面的結果。

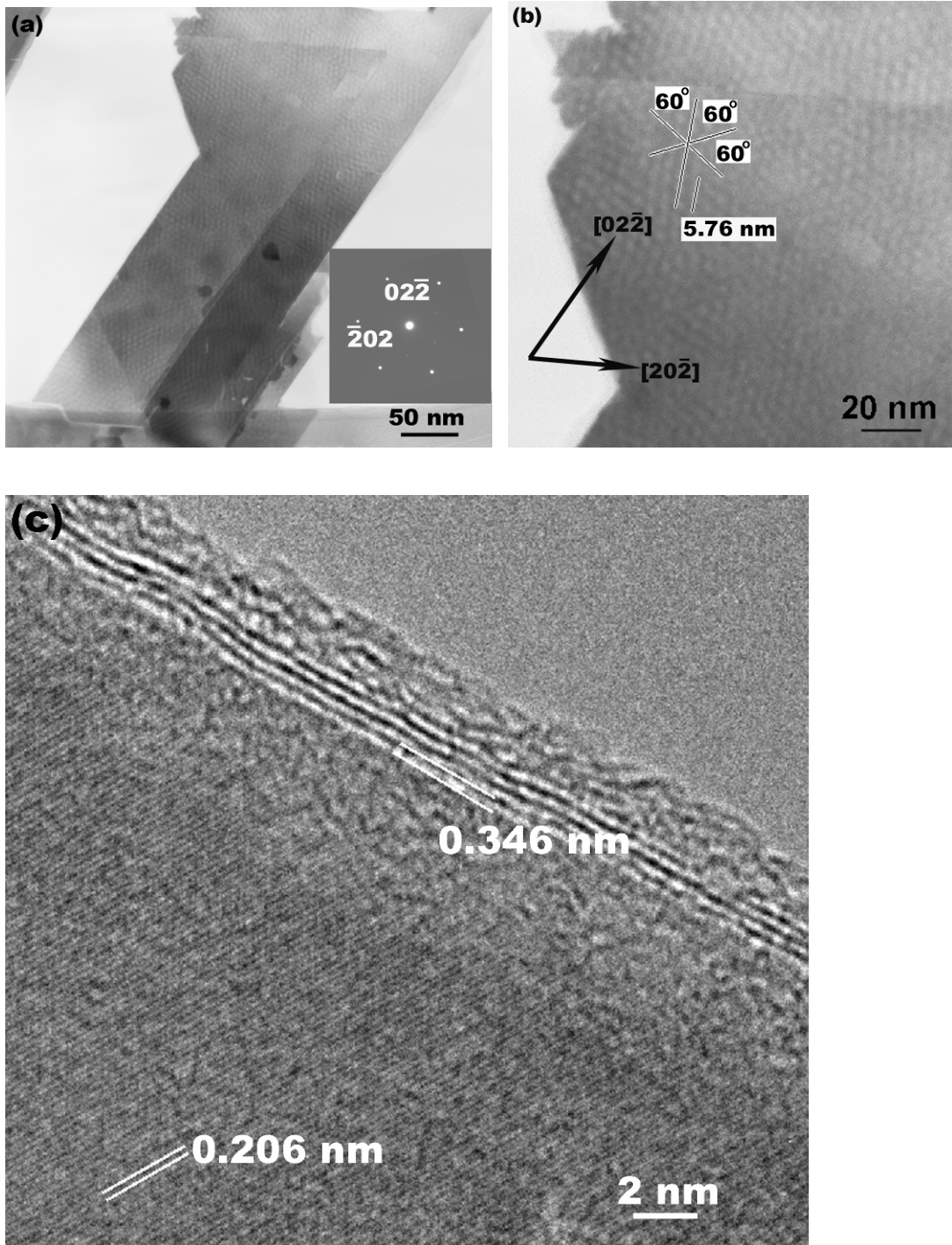


圖 3-26 (a)為另一片奈米平板鑽石的明視野影像。(b)在上面可以觀察到 Moiré fringe 的影像。(c)從 HRTEM 可以發現，在奈米平板鑽石外側可以發現超薄石墨層的包覆。

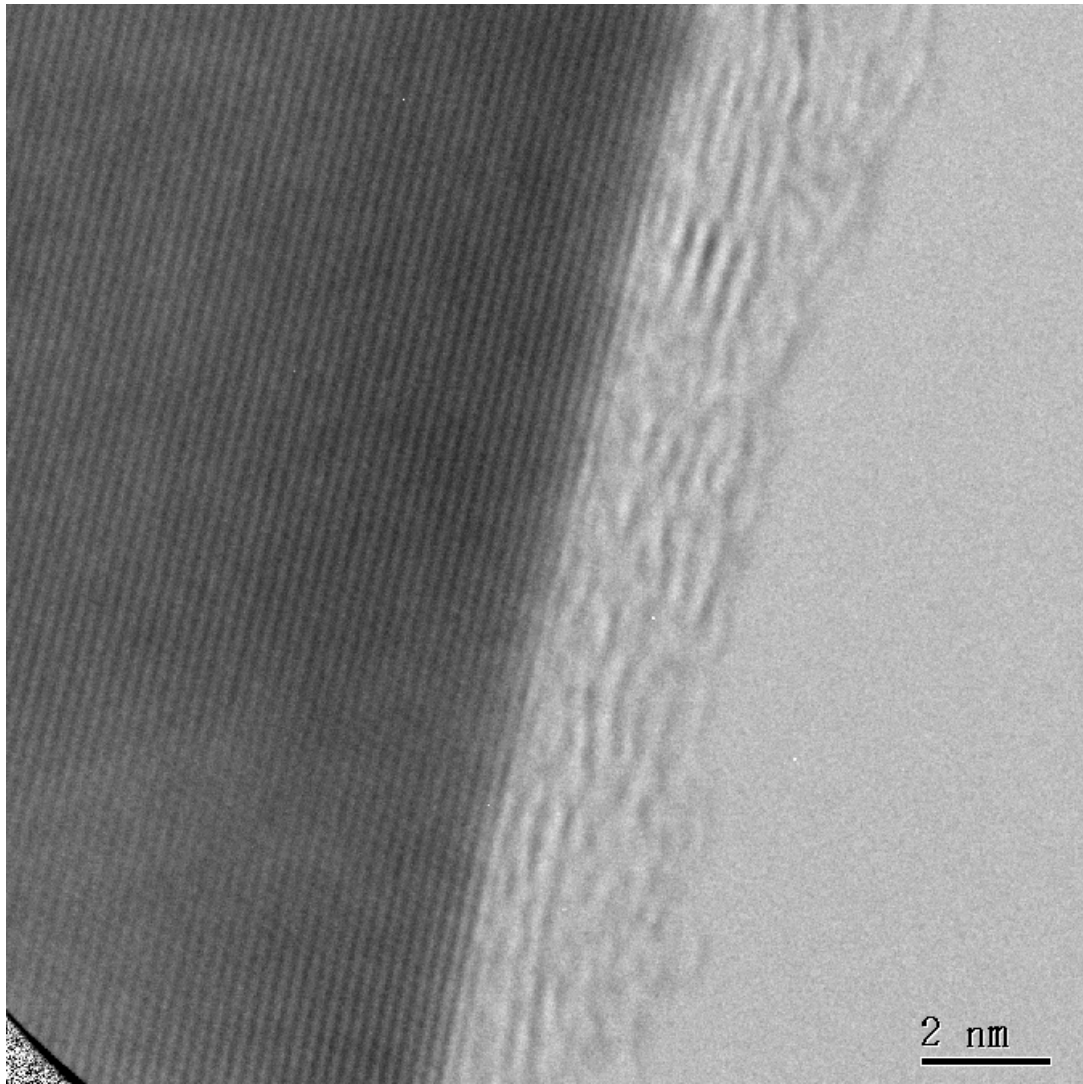


圖 3-27 為包覆在奈米平板鑽石外側的石墨層，經過電子束照射下逐漸變成非晶質碳。

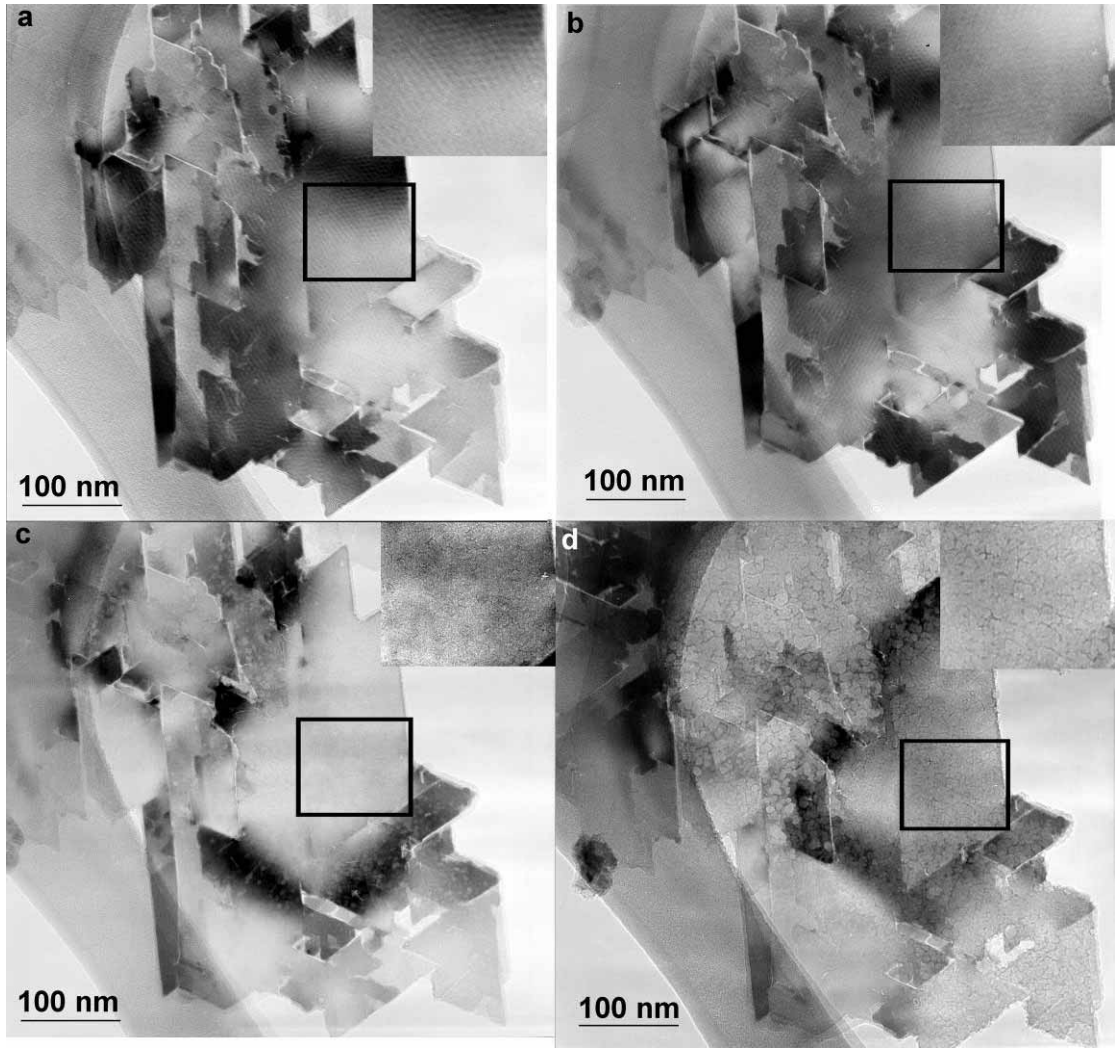


圖 3-28 奈米平板鑽石經過電子束輻照(a) 0 min，(b) 20 min，(c) 90 min，(d) 210 min。在奈米平板鑽石上 Moiré fringe 會因長時間電子束輻照而消失。

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

在前面，我們所觀察到的是奈米鑽石大都是由垂直於奈米平板鑽石的方向觀察。為了能夠更了解奈米平板鑽石的成長機制，奈米平板鑽石側面結構的觀察將會是非常重要的。由於受限於 TEM 試片座所能夠傾轉試片的角度極限，使得無法透過傾轉試片來觀察到奈米平板鑽石側面結構。不過由於有些奈米平板鑽石會懸掛在碳膜破洞邊緣，使得可以觀察到奈米平板鑽石的側面結構。圖 3-29 (a) 為其中一片奈米平板鑽石剛好就懸掛在碳膜破洞邊緣，經過試片的傾轉，到達 [110] 的晶軸，圖 3-29 (b) 為鑽石 [110] 晶軸繞射。從影像來看，奈米平板鑽石厚度約 20 nm。從圖 3-29 (b) 的繞射來看，證實奈米平板鑽石的雙晶結構，並且雙晶面跟平板平行。從繞射圖來看，繞射點呈現拉長曳光 (streak) 的相貌，主要是因為試片及雙晶層平面形狀效應造成，電子束在倒空間中的繞射點，會沿著平面的法向量方向拉長。圖 3-29 (c) 是從雙晶繞射點 111_T 來成像的暗視野影像。從暗視野影像可以看到其實奈米平板鑽石是包含多片的雙晶面。並且值得注意的是，有些雙晶層 (twin lamella) 的厚度非常薄 (約 1 nm，由白箭頭所示)。從圖 3-29(a) 的放大影像 (圖 3-29 (d)) 來判斷，奈米平板鑽石的側面的形狀是呈現凸角 (ridge edge) 的形狀。根據繞射 (圖 3-29 (b)) 來分析奈米平板鑽石側面凸角的晶面，發現都是由鑽石 $\{111\}/\{001\}$ 等晶面所構成的，其示意圖為圖 3-29 (e)。在透過 TEM 來觀察奈米平板鑽石的側面結構，實際上我們可以在圖 3-29(a) 中發現影像裡的奈米平板，是由三個小平板鑽石構成。並且如同於 EFTEM 所做的 thickness map (圖 3-24 (c)) 結果，可以看到平台及台階結構。圖 3-30(a) 為圖 3-29 (a) 的示意圖，這三片小平板分別以 a、b 及 c 來表示。根據之前觀察，奈米平板鑽石外形的

邊線，會跟 $\langle 110 \rangle$ 方向平行，所以可以大致推測從垂直於平板的方向的形貌三片小平板可能會是如圖 3-30 (b)所示。所以整體三度空間的示意圖將會是如圖 3-30 (c)，其中虛線代表雙晶面位置(在該位置上，可能包含數個雙晶面)。不過由於這只是根據側面 TEM 影像的觀察，再配合前面 TEM 所觀察其他奈米平板鑽石的正面形貌，所推測出來的示意圖，實際上可能的形狀可能跟圖 3-30 (c)有所出入。

我們相信，奈米平板鑽石的成長絕對會跟這些平行於奈米平板鑽石的雙晶面以及這些雙晶面在鑽石側面所造成的凸角結構有直接的關聯。由於在這奈米平板鑽石中有包含著厚約 1 nm 的超薄的雙晶層，由於受限一般傳統明視野影像的解析度，無法能夠清楚的觀察到這些雙晶層在側面的結構。為了能夠能更仔細分析這些超薄雙晶側面的結構，我們利用高解析穿透式電子顯微鏡來觀察。圖 3-31 是另一片奈米平板鑽石的 HRTEM 的影像。插圖是 HRTEM 影像的快速富利葉轉換(FFT)的繞射點，證實是跟圖 3-29(b)一樣是 $[011]$ 晶軸的雙晶繞射。從影像中，可以看到在平板裡面包含有三個雙晶面並且平行於平板，可以看到雙晶層厚度平均約 2 nm。將外圍的晶格條紋用粗黑線圍起來，也發現這些用粗黑線圍起來的晶面，也都分別對應到 $\{111\}$ 及 $\{001\}$ 等晶面。整個側面結構是 $(100)/(100)_T/(1\bar{1}\bar{1})/(100)_T$ 的凸角結構。證實在奈米平板鑽石的側面結構是由 $(100)/(111)$ 的凸角結構所構成的。值得注意的是，在這裡所發現的平板雙晶鑽石側面結構跟再第二章有提到的 Angus 教授及 Hirabayashi 所發表的 $\{111\}/\{111\}$ 晶面構成的凹角側面結構的平板雙晶鑽石側面不一樣 [1-3]。至於 $(100)/(111)$ 的凸角結構是如何形成以及如何造成鑽石晶體成長能夠以二維度方式成長，將在下一章會作深入的討論。

另外，在前面討論圖 3-9 的電子繞射時，有觀察到六顆非常微弱的繞射點，而這六顆繞射點並不出現在完美立方晶鑽石[111]晶軸下的繞射。在前面有提到(圖 3-21)，主要是因為試片的形狀效應造成繞射點會沿著垂直於雙晶面方向拉長曳光(streak)，使得在 FOLZ 的繞射會出現在一般以 ZOLZ 繞射為主的 SAD 的繞射點裡面。3-32 的 $[1\bar{1}0]$ 繞射點，就如同圖 3-29 (b)的繞射點，是從另一片奈米平板鑽石從側面方向拍攝得到的，並且可以發現拉長繞射點(圖中以紅線分別表示在[111]晶軸下的倒空間 ZOLZ 及 FOLZ 平面的位置)。另外，圖 3-33 是在[111]晶軸下的繞射，畫一條紅線垂直於某一對 $2\bar{2}0$ 的繞射點，會發現該條紅線會通過一組 $1/3\{4\bar{2}2\}$ 的繞射點，實際上該平面就代表在 $[1\bar{1}0]$ 晶軸下倒空間 ZOLZ 平面的位置。所以在圖 3-32 中，這些拉長的繞射點跟紅線(在[111]晶軸下的 ZOLZ)相交的位置，就是對應到[111]晶軸下的 $1/3\{4\bar{2}2\}$ 禁制繞射點。從此，可以直接證明，這些禁制繞射點，是由於試片的形狀效應造成繞射點拉長，由於繞射點的拉長，造成 FOLZ 的繞射會出現在以 ZOLZ 為主的 SAD 繞射裡面。

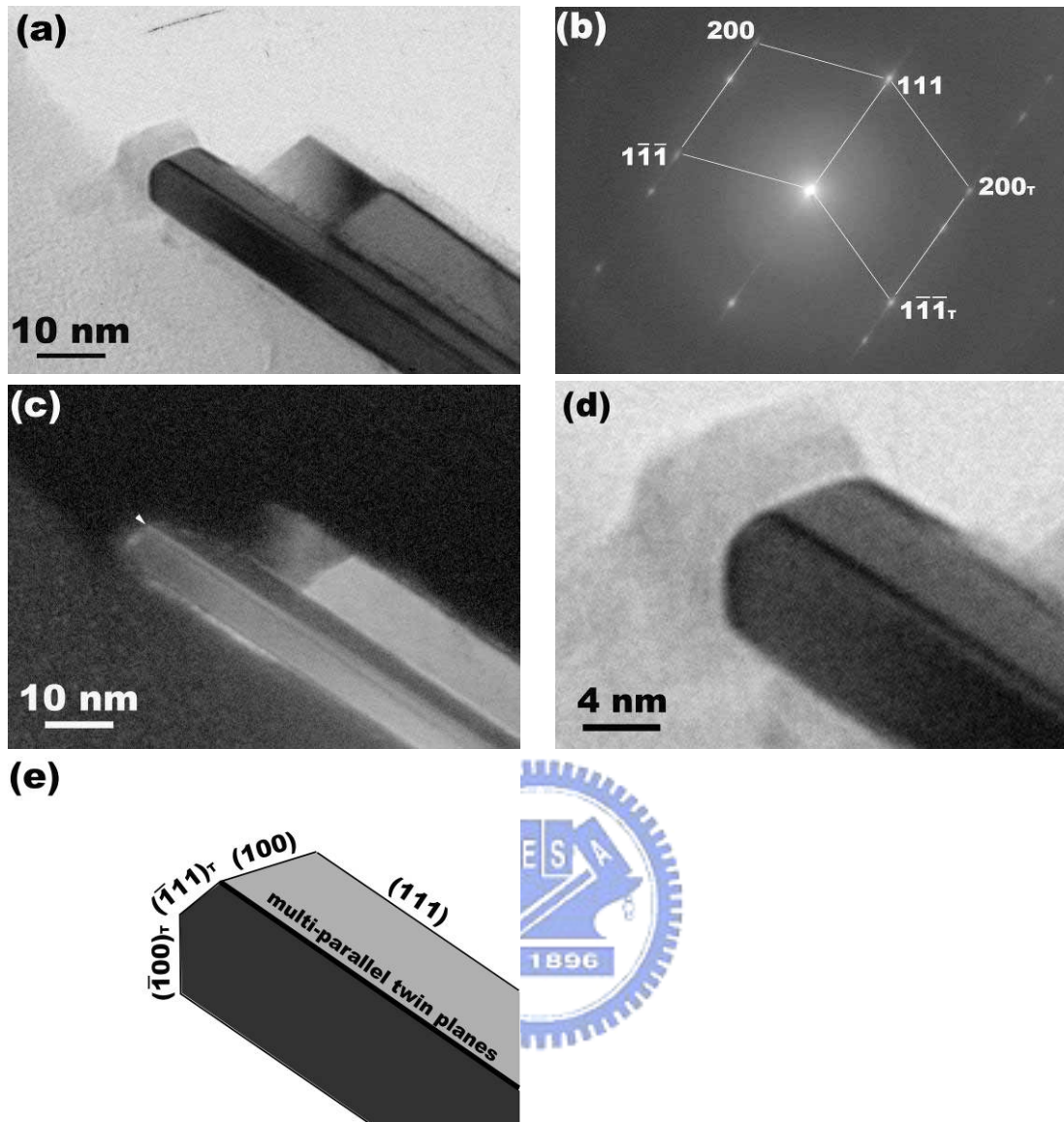


圖 3-29 (a)奈米平板鑽石側面 TEM 明視野影像。(b)對應圖 3-29 (a)的繞射點，其晶軸是 $[01\bar{1}]$ 。(c)暗視野影像，可以發現多層的雙晶層。(d)從圖 3-29 (a) 放大影像可以發現，奈米平板鑽石是凸角結構。(e)根據繞射定出奈米平板鑽石側面凸角的晶面，發現都是由鑽石 $\{111\}/\{001\}$ 等晶面所構成。

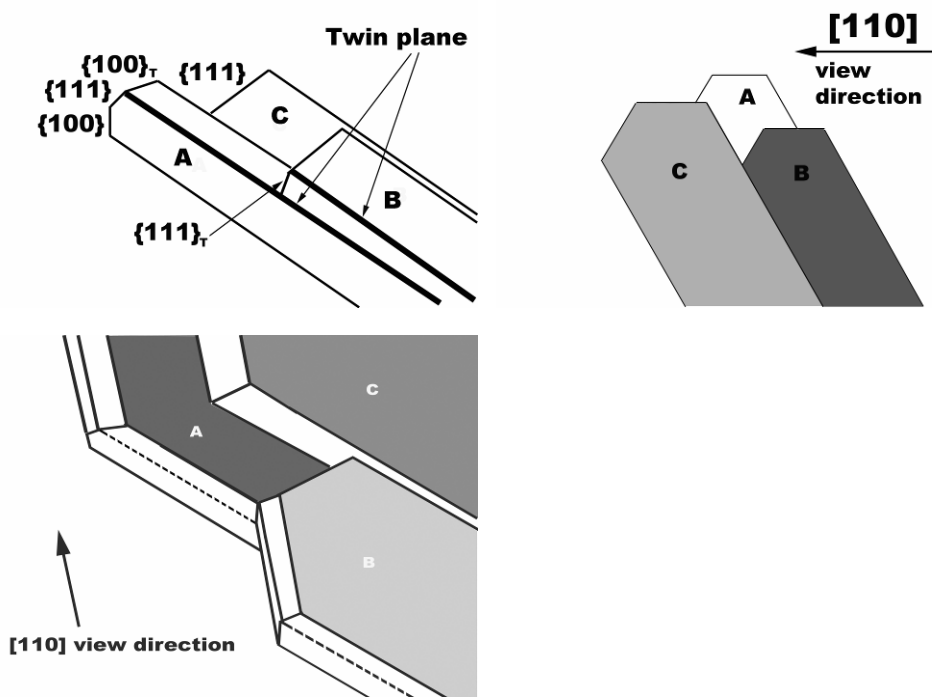


圖 3-30(a)為圖 3-28(a)奈米平板鑽石的示意圖。(b)從垂直平板平面方向觀察的示意圖。(c)為三維奈米平板鑽石的示意圖，虛線代表雙晶面位置(在該位置上，可能包含數個雙晶面)。

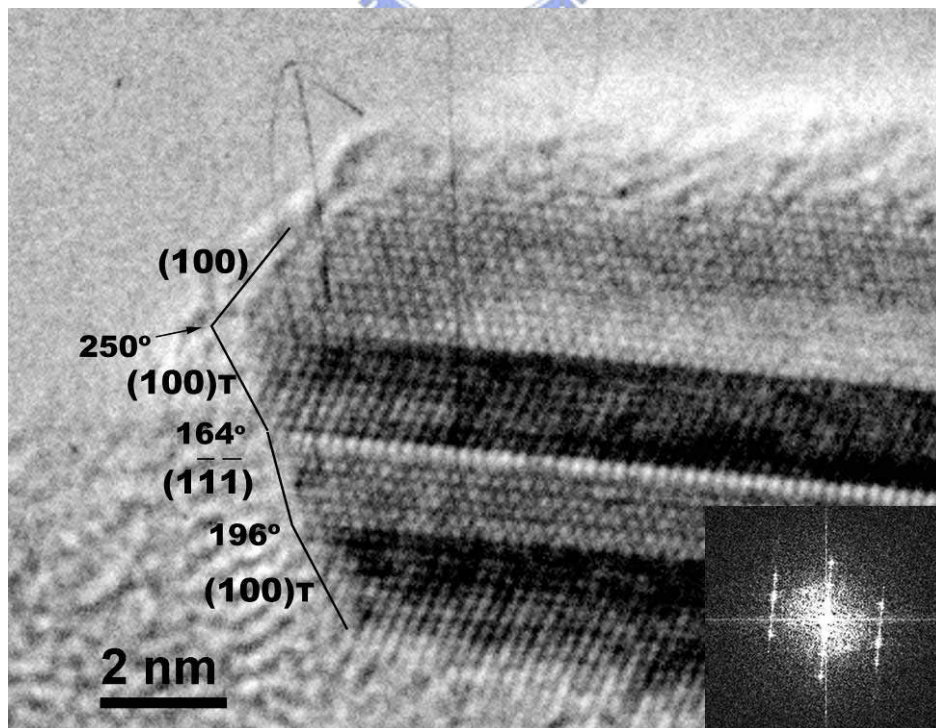


圖 3-31 高解析電子顯微鏡觀察奈米平板鑽石的凸角結構。

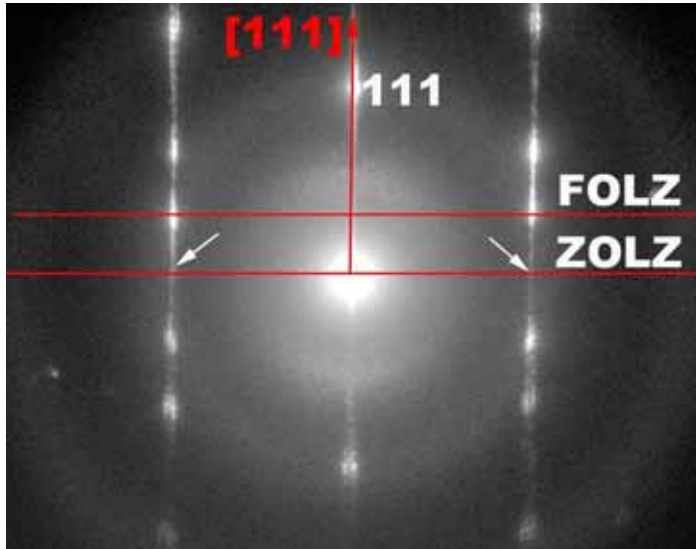


圖 3-32 奈米平板鑽石側面電子繞射 $[1\bar{1}0]$ 晶軸繞射。影像中紅線分別代表 $[111]$ 晶軸方向下倒空間 ZOLZ 及 FOLZ 平面。箭頭代表出現在 $[111]$ 晶軸下的 $1/3\{\bar{4}22\}$ 的繞射。

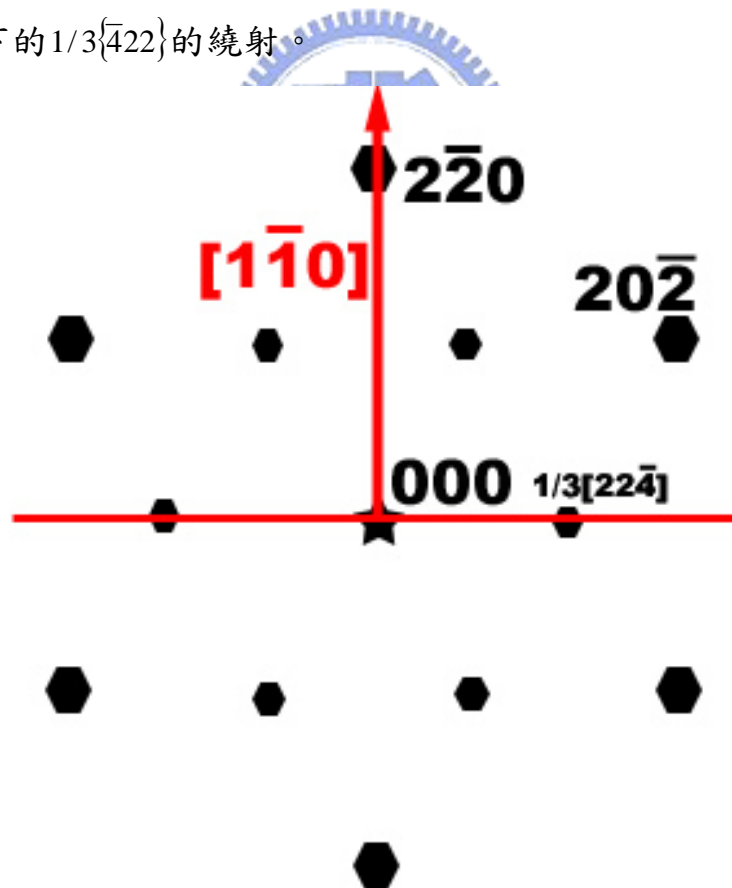


圖 3-33 奈米平板鑽石電子繞射 $[111]$ 晶軸繞射，圖中水平通過 $1/3\{\bar{4}22\}$ 紅線是代表 $[1\bar{1}0]$ 晶軸下的 ZOLZ 平面。

3.3.7 奈米平板鑽石在不同階段及條件成長觀察

在前面，我們討論的奈米平板鑽石是以電漿功率 1000 W，壓力為 60 Torr，甲烷為濃度 3%，經過 2 小時成長的結果。接下來，將討論不同成長階段的形貌觀察，探討甲烷、製程溫度以及鎳，對奈米平板鑽石的影響。

(1) 甲烷的影響

奈米平板鑽石的製程，都是在高溫下進行的。這時候，就會有問題浮現。因為在製程中，我們採用的是鍍鎳的多晶鑽石基材，會不會是可能由於非常高的電漿製程溫度對鑽石基材進行蝕刻而獲得這些平板的晶體結構。為了能夠釐清這的疑點。進行以下的實驗，希望澄清奈米平板鑽石是透過成長而並非因為電漿蝕刻鑽石基材而產生。透過實驗觀察奈米平板鑽石成長之前跟成長之後的橫截面 SEM 的影像，就可以了解整個反應是否是透過基材的蝕刻還是成長。圖 3-34(a-b)是在沒鍍鎳的多晶鑽石基材上以電漿功率 1000 W，壓力為 60 Torr，甲烷為濃度 3%，經過 2 小時成長的奈米平板鑽石前及之後的橫截面 SEM 的影像，可以發現在經過成長之後，奈米平板鑽石很均勻的在鑽石基材上成長。證實這些奈米平板鑽石並非是因為高溫電漿蝕刻鑽石基材得到的，而是透過晶體成長得到的。

另外圖 3-35(a-b)則是在有鍍鎳的多晶鑽石基材上，純粹只利用氫電漿來進行反應(其他製程條件跟前面有通甲烷的試片一樣)的鑽石基材表面。並且在{111}面留下許多被蝕刻的粗糙的表面，而在{100}面上也有許多四方形孔洞(pin hole)。很明顯，如果沒有甲烷，整個作用就純粹是蝕刻。因此證實甲烷的扮演成長碳源的作用。

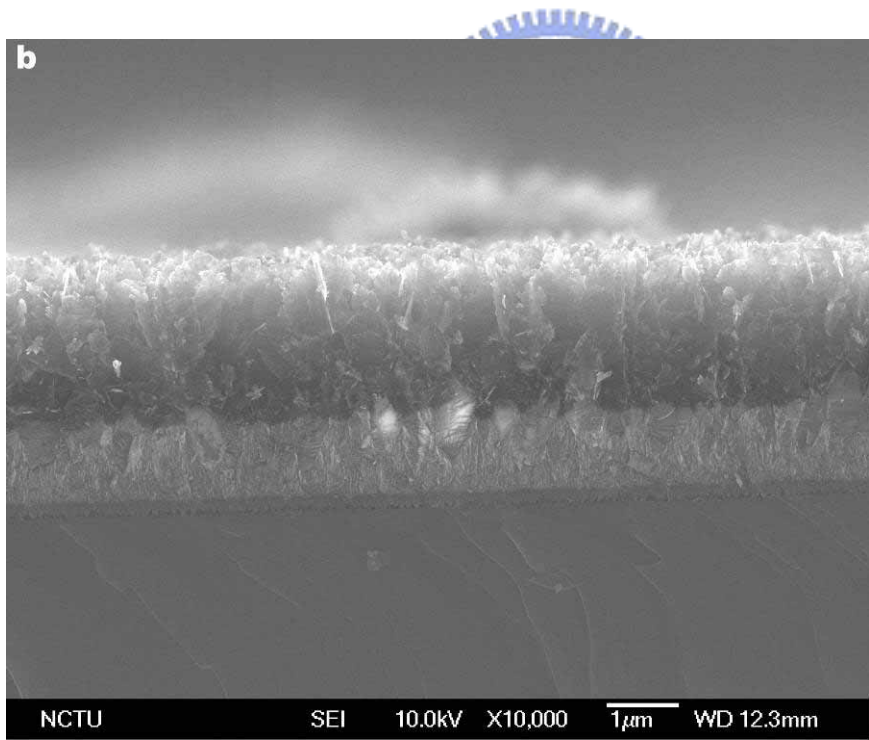
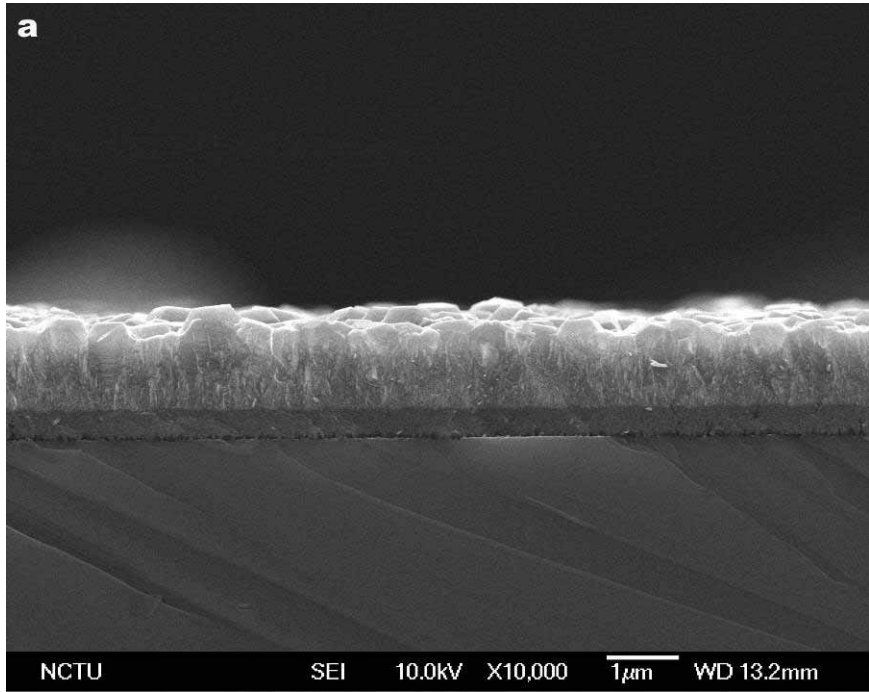


圖 3-34 (a)是多晶鑽石基材的橫截面影像。(b)經過高溫電漿成長，之後奈米平板鑽石在鑽石基材上生長。

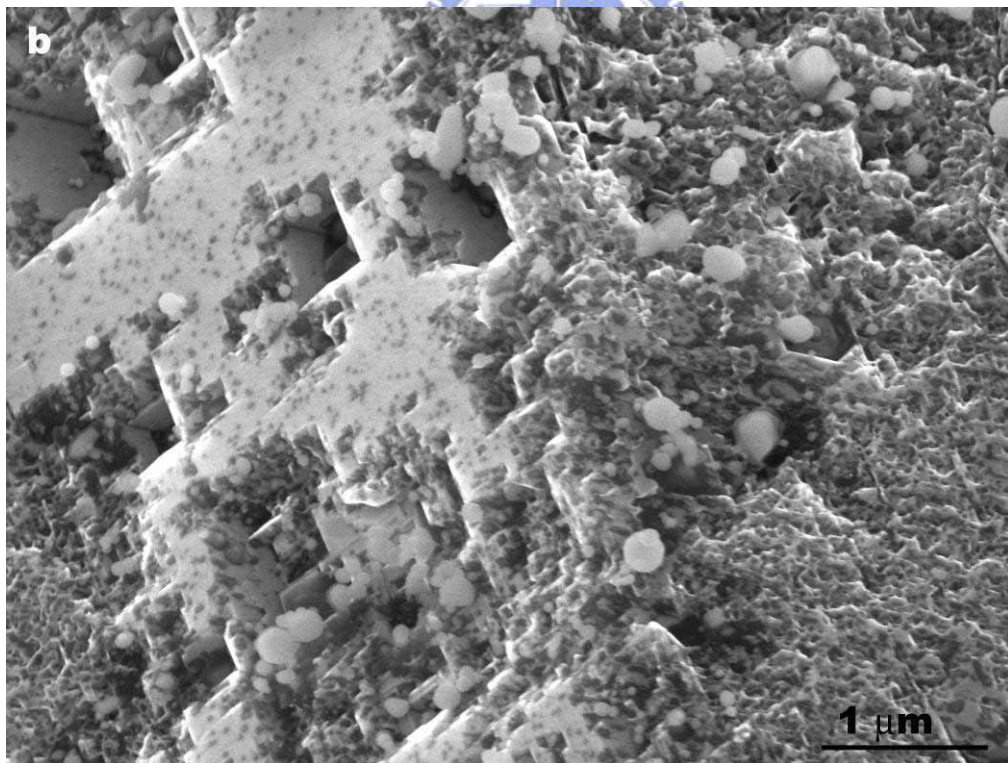
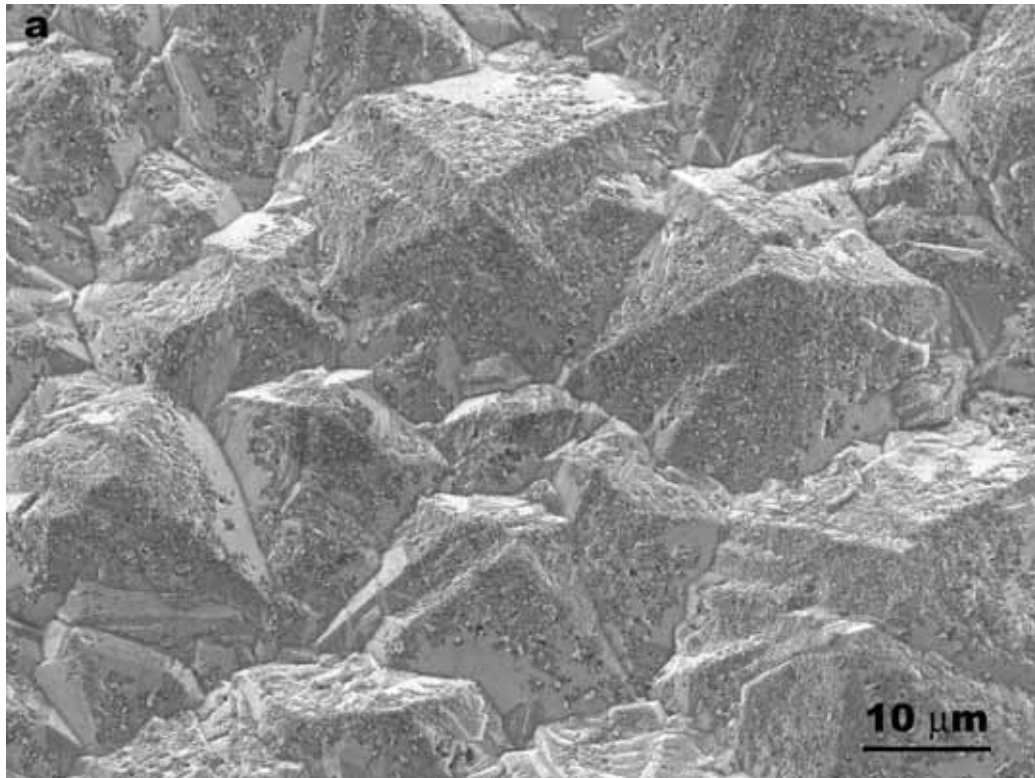


圖 3-35(a-b)鑽石基材(鍍鎳 100 nm)經過高溫氫電漿處理一小時之後的形貌，可以發現上面並沒有任何奈米平板鑽石產生。基材表面留下許多粗糙的坑洞。

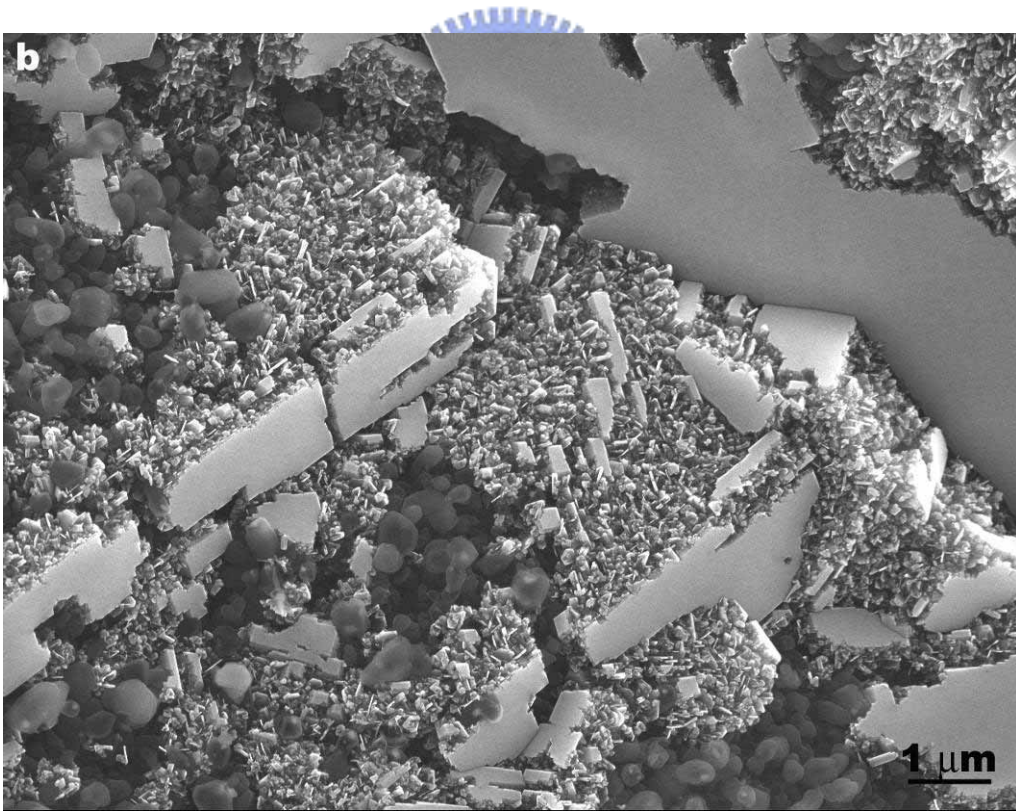
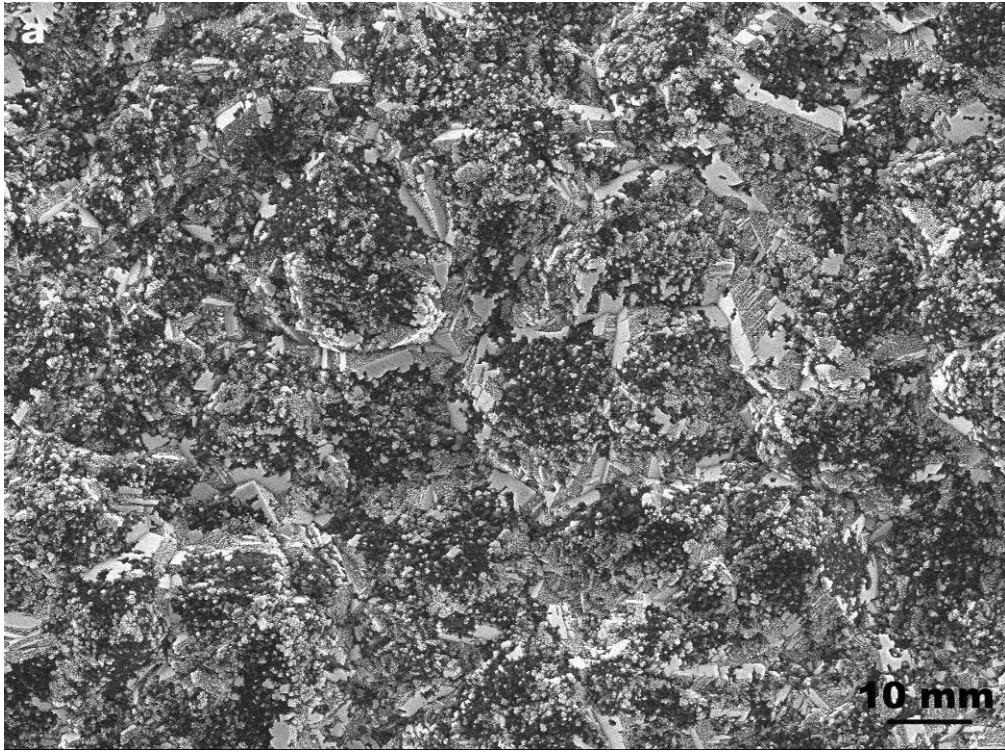
(2) 鎳金屬的影響

為了能夠觀察鎳金屬在奈米平板鑽石成長中扮演的角色，分別在有鍍鎳及沒鍍鎳的鑽石基材上，進行不同成長時間的觀察。圖 3-36(a-c)、圖 3-37(a-c)及圖 3-38(a-c)是在鍍鎳多晶鑽石基材上，以功率 1000 w，壓力為 60 Torr 以及甲烷濃度為 3 % 的條件分別成長 15 min、30 min 及 60 min 的結果。在圖 3-35，中可以發現在經過 15 min 的成長之後，觀察鑽石表面，發現原本平整的晶面變成非常粗糙。剩下少數平整的晶面都是原本鑽石基材{001}的晶面。以比較高倍率來觀察，可以看到在粗糙的區域上發現非常小尺寸的奈米平板以及鎳球散佈在四週。隨著成長時間的拉長，可以發現這些奈米平板會隨著時間而成長，並逐漸佈滿鑽石基材表面，如圖 3-37(a-c)及圖 3-38(a-c)。

在沒有鍍鎳的多晶鑽石來做為基材上沉積。圖 3-39(a-c)是用同樣於圖 3-36 的成長條件成長 15 min 的 SEM 影像。可以發現鑽石基材表面，也呈現兩種形貌。一種是較為平整的晶面，大都是{001}的鑽石晶面，而較粗糙的區域，研判為原先鑽石{111}的晶面。在粗糙的區域，可以發現上面有許多小晶粒以及小平板(小平板並不是非常明顯)。同樣的，經過長時間 2 小時的成長，也可以看到鑽石基材上佈滿了許多形狀不規則的奈米平板鑽石，見圖 3-40 (a-c)。不論有沒有鍍鎳，都可以發現一個共通的現象，就是鑽石基材在初期成長的時候，可以發現晶面粗糙化(roughening)的現象。因此我們相信奈米平板鑽石的成長，會在鑽石基材表面經過粗化之後發生。在粗糙表面中生成，並且會隨著時間成長。暫時不考慮奈米平板鑽石在不同成長條件下的形貌差異，就單單對奈米平板鑽石的成長而言，根據以上實驗結果顯示，鎳金屬實際上並不是必須條件，而是跟鑽石基材表面晶面

粗化有關。不過在有鎳的試片在初期的成長速率較為快(見圖 3-36 跟圖 3-39)，這是可能在有鍍鎳的鑽石基材在粗化速度比沒鍍鎳的鑽石表面還來的快。

接下來我們在同一片鑽石基材上，在鍍鎳的時候，用檔板將一部分的鑽石遮住，使得鎳只鍍在局部的區域。圖 3-41(a-b) 在經過 15 min 以同樣於圖 3-36 條件成長可以發現，在有鍍鎳的區域(右邊的區域)，上面的鑽石表面較沒鍍鎳的區域(左邊的區域)還粗糙。而且可以發現有些{100}晶面，在有鍍鎳的區域可以看到許多坑洞，而在沒鍍鎳的鑽石{001}表面，仍然是非常平整。另外，在有鍍鎳的鑽石基材表面上觀察到許多球狀的團聚物。圖 3-41(c)為團聚物的高倍率放大影像，發現有許多片狀物包含其中，研判應為是奈米平板鑽石。由於鎳金屬本身由於對於碳的固溶度非常高，所以可以預期，在有覆蓋鎳的鑽石表面，會因為高溫的關係，上面的鎳會先團聚成鎳球，然後會開始溶解周圍的鑽石，使得有鍍鎳鑽石表面，更容易粗糙化。至於為何{111}會較{100}還要容易粗化，可能是因為，在一般 CVD 的鑽石薄膜中，{111}晶面通常包含較{100}晶面多的缺陷(尤其是雙晶或是疊差)，在第二章中，有提到 Wang [8]的 TEM 觀察證實的這個結果。所以可能會因為{111}晶面有較高的缺陷密度，使得在高溫電漿作用下很容易被電漿所蝕刻，進而較{100}面更容易產生粗糙的表面。



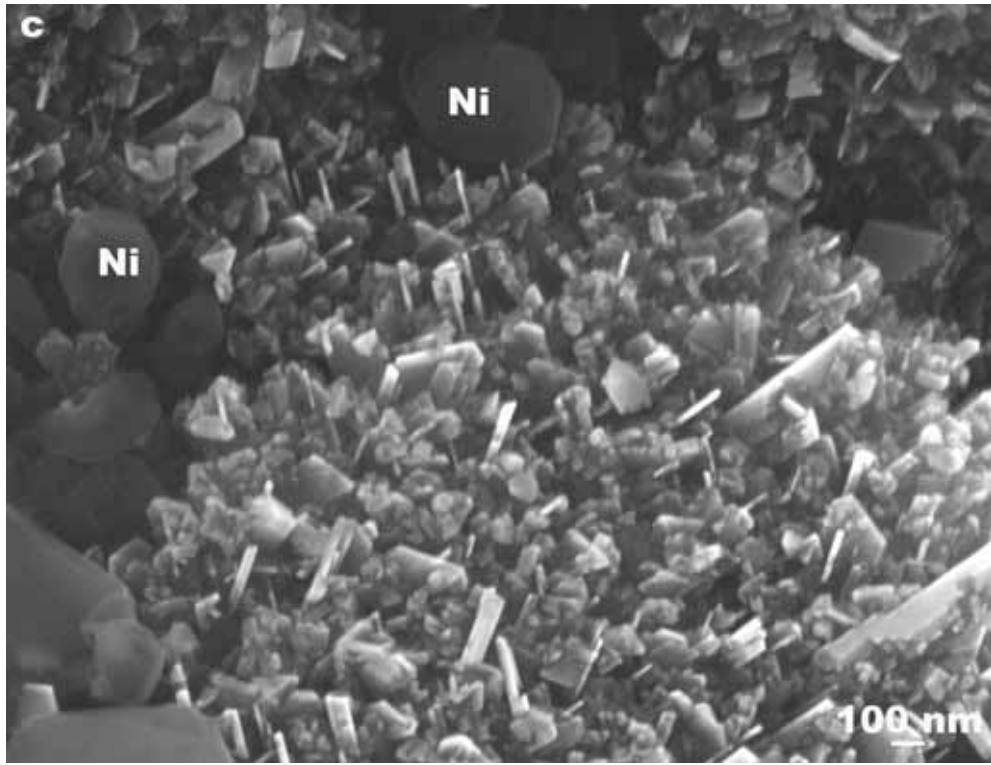
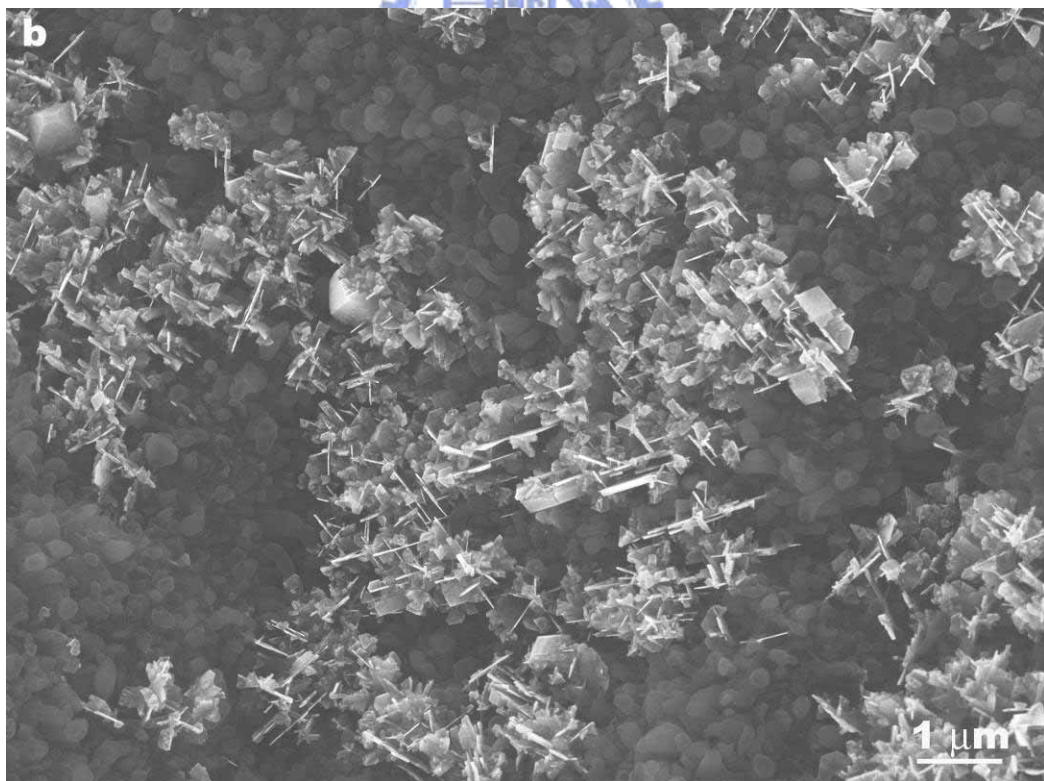
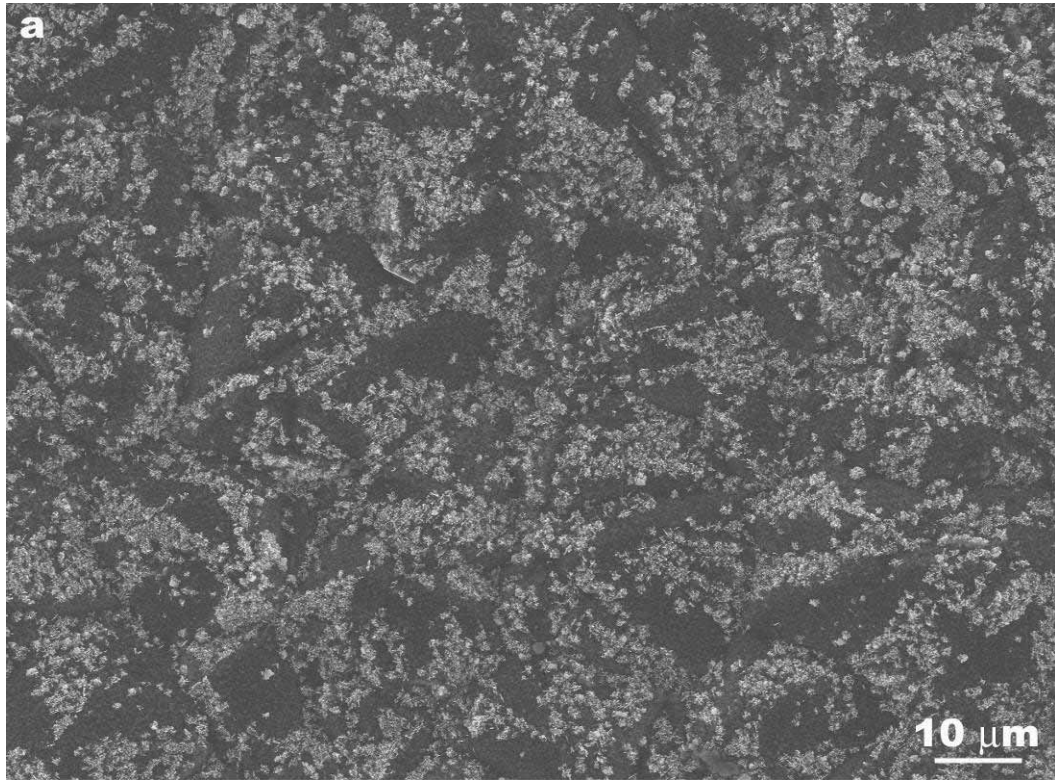


圖 3-36(a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過 15 min 成長之後的不同倍率下 SEM 影像。從(b)圖可以發現鑽石基材經過電漿作用後，呈現粗糙的表面及部分平坦區域。(c)圖可以發現一些小奈米平板鑽石在粗造區中產生。



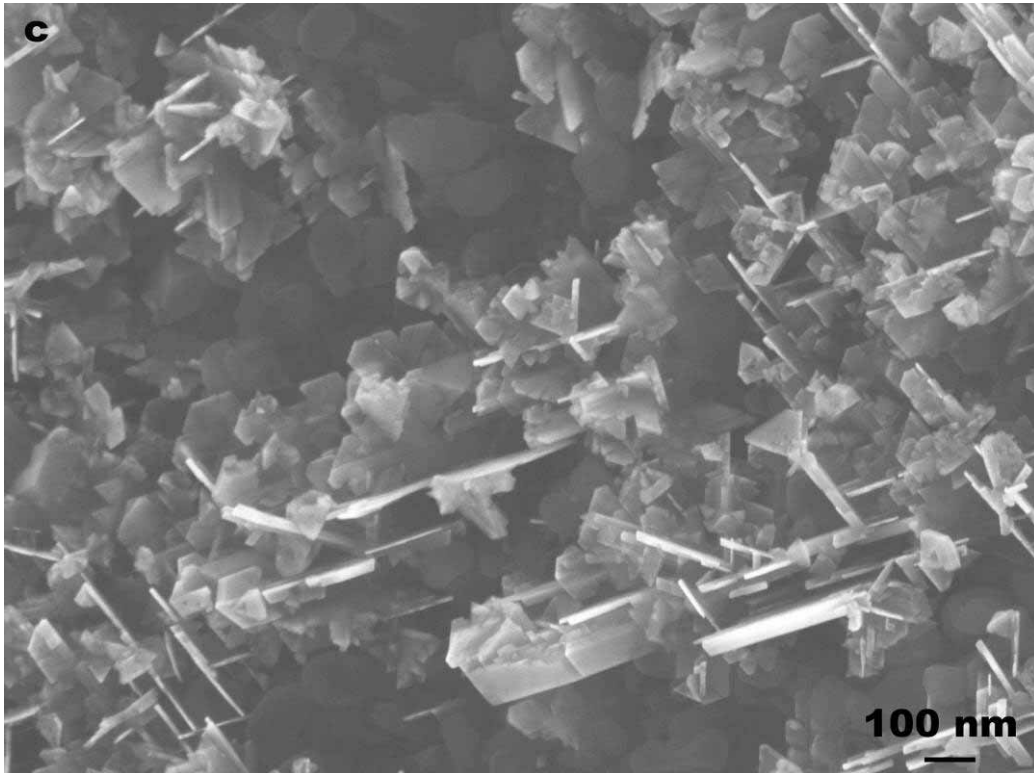
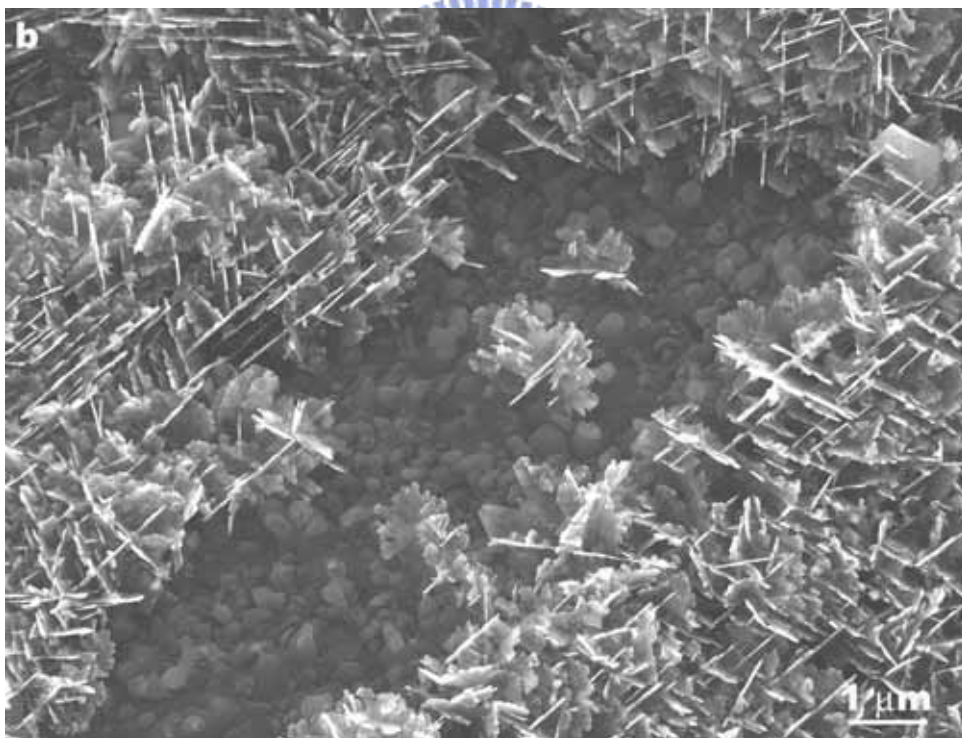
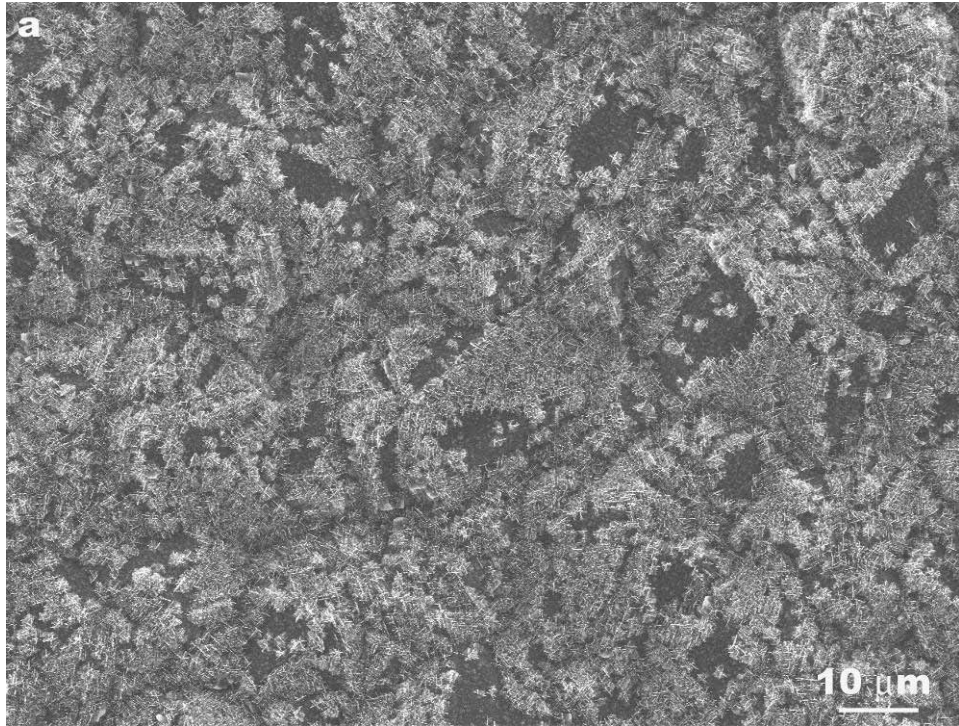


圖 3-37(a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過 30 min 成長之後的不同倍率下 SEM 影像。





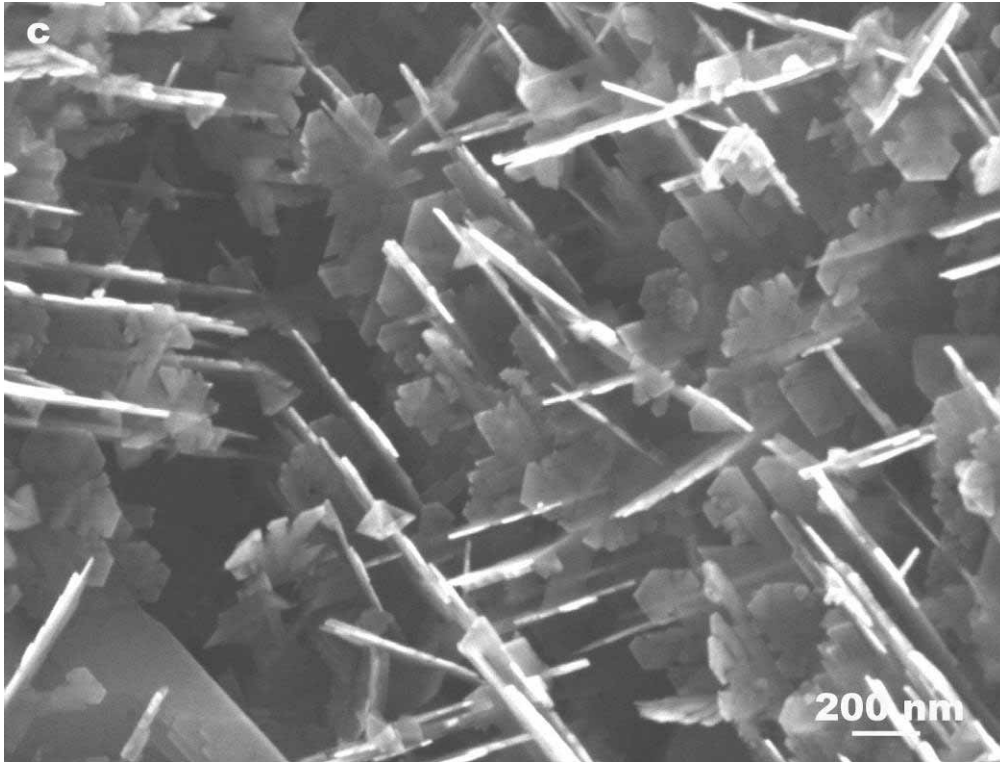
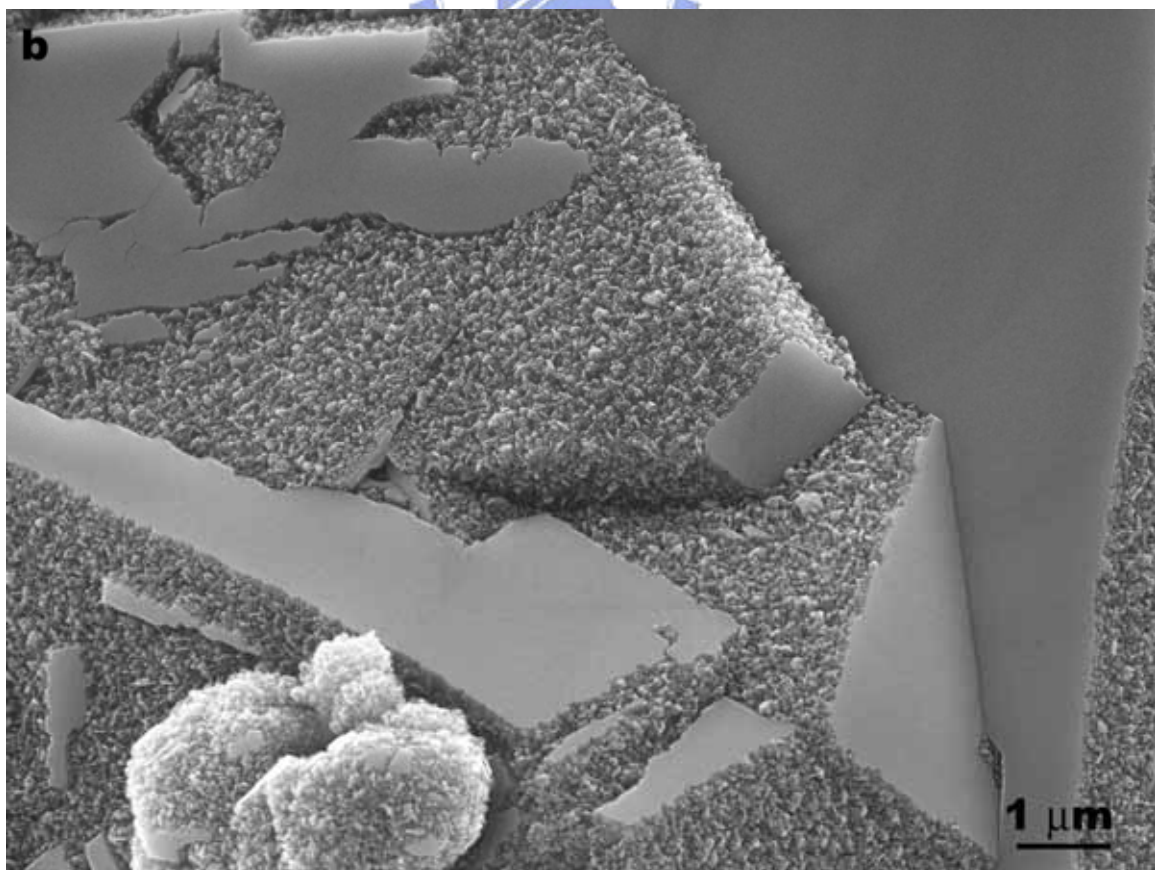
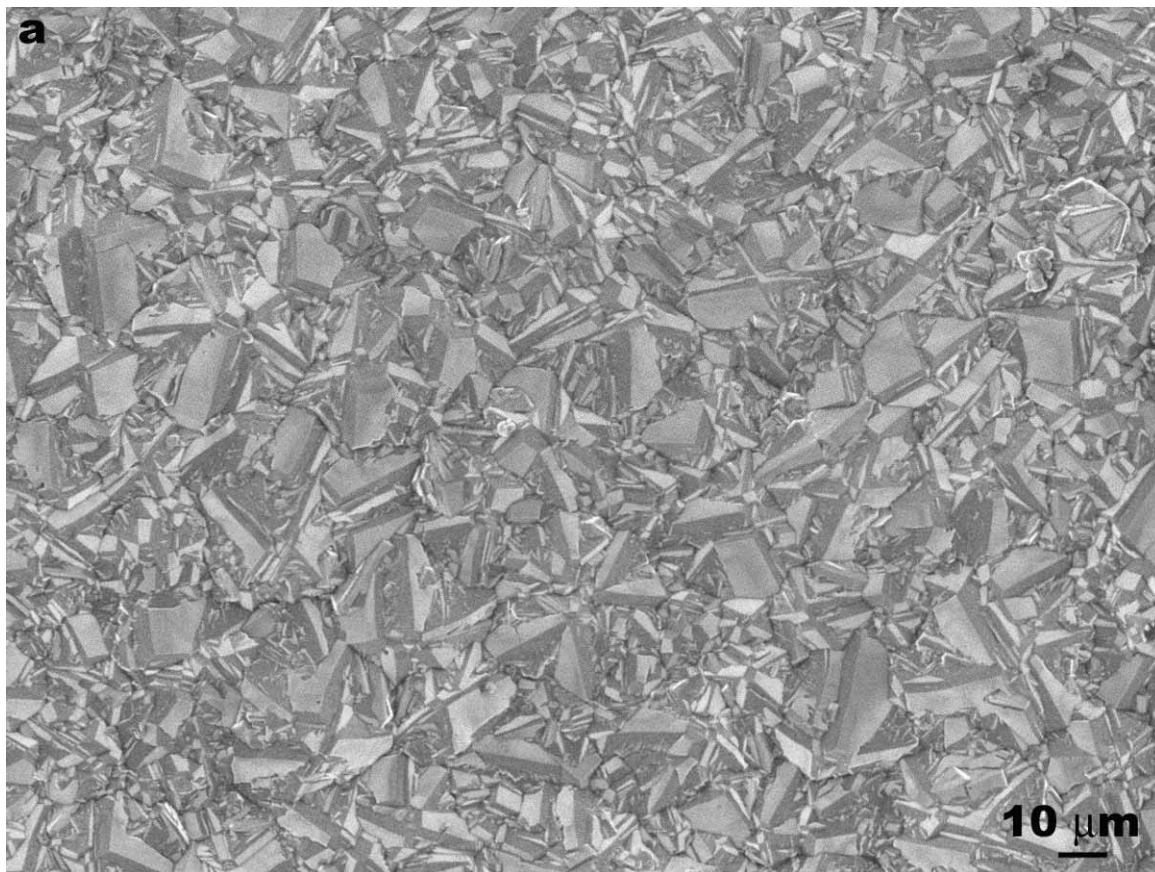


圖 3-38 (a-c)鍍鎳多晶鑽石基材經過一小時成長之後的不同倍率下 SEM 影像。





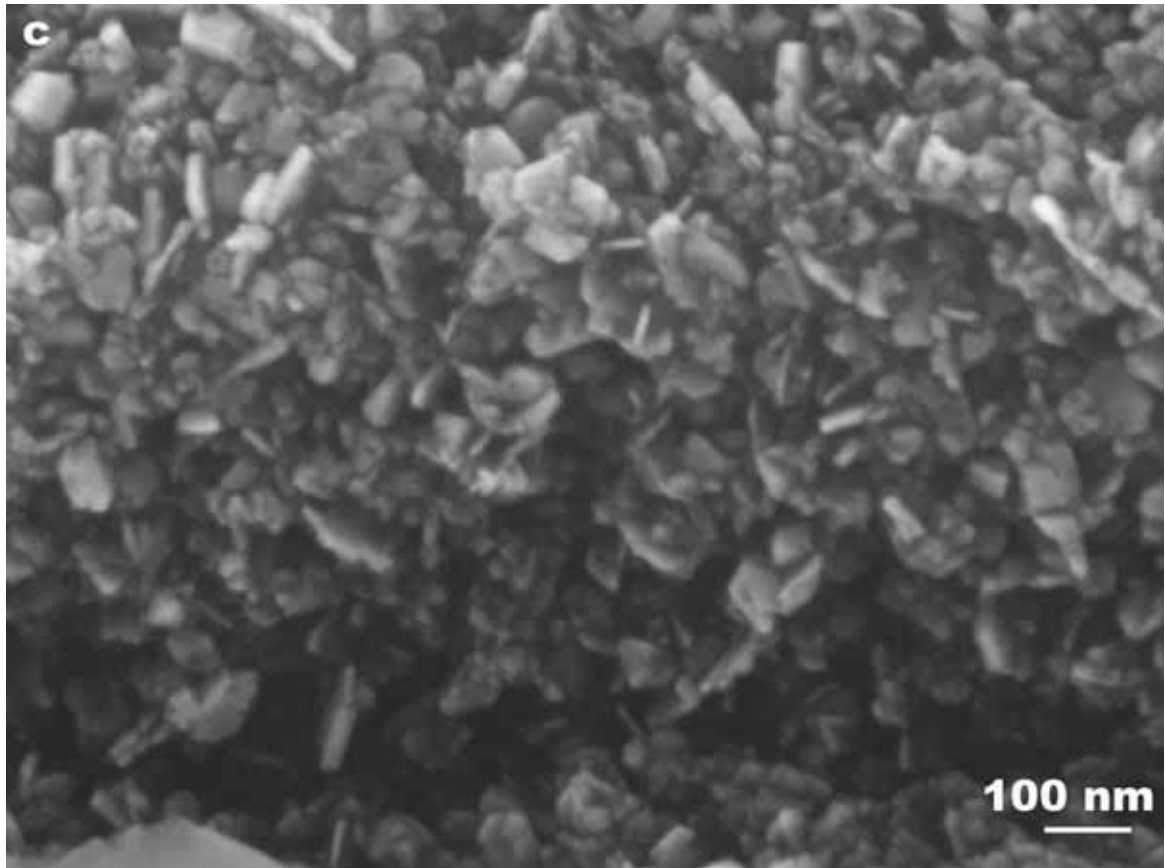
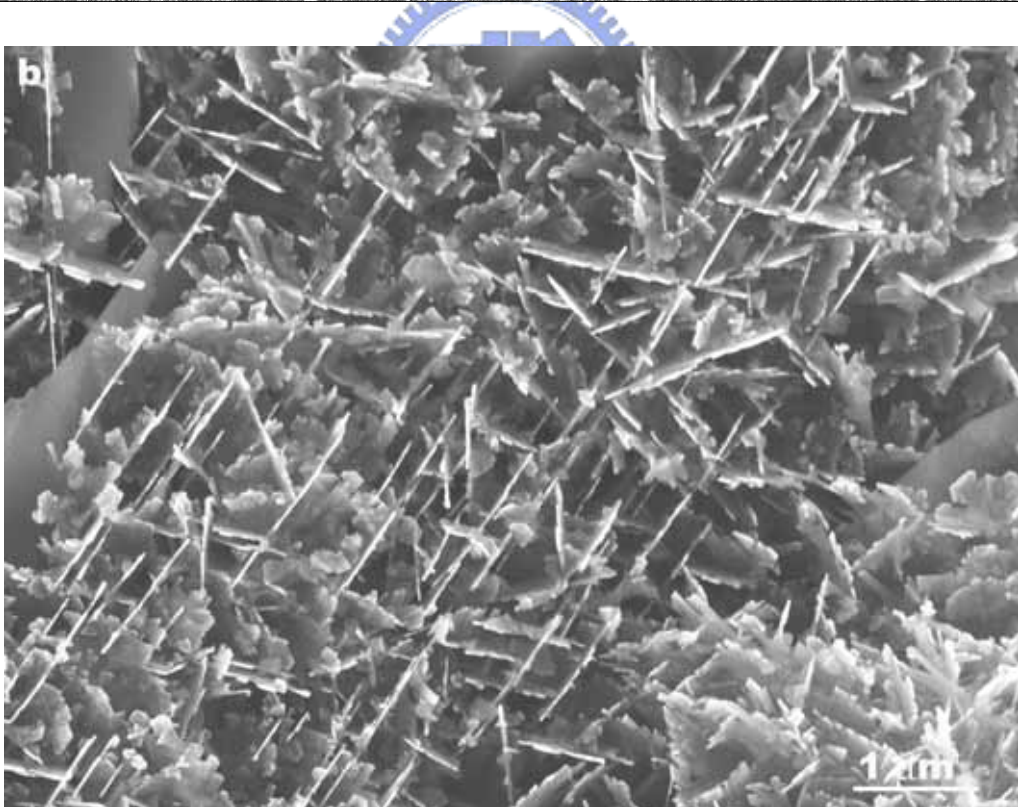
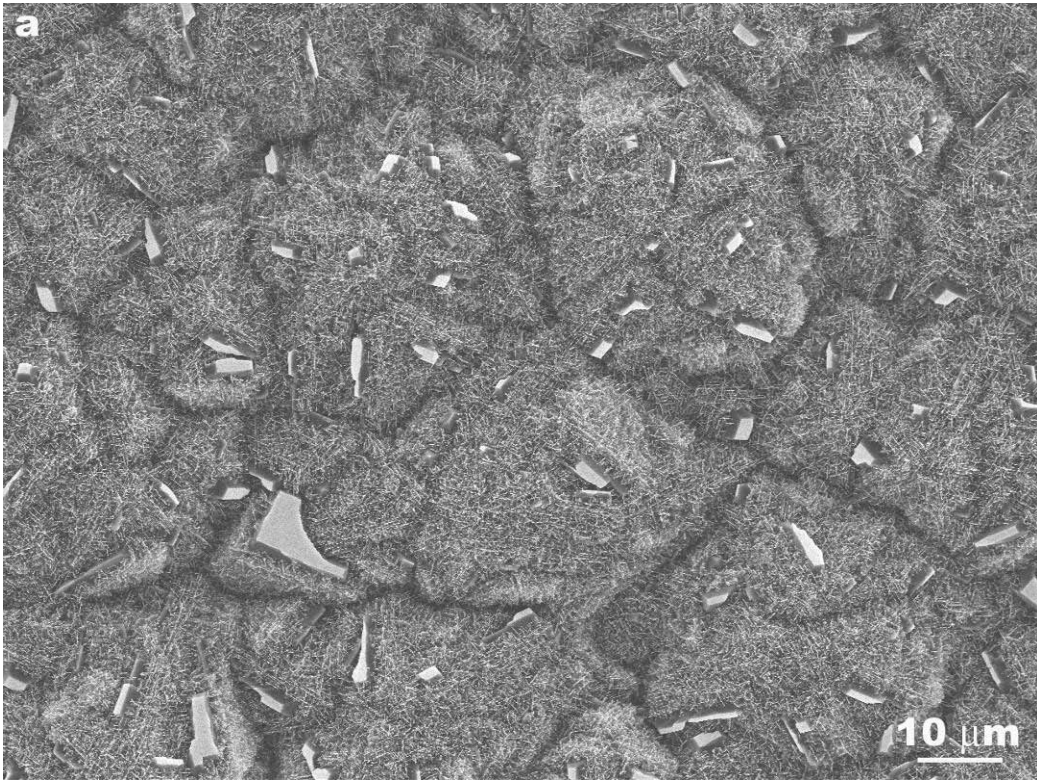


圖 3-39 (a-c)沒鍍鎳多晶鑽石基材經過 15 分鐘成長之後的不同倍率下 SEM 影像。可以很清楚發現鑽石粗糙區跟平坦的{100}晶面。(c)在高倍率影像觀察粗糙的區域，可以發現許多形狀不規則小平板散佈在上面。



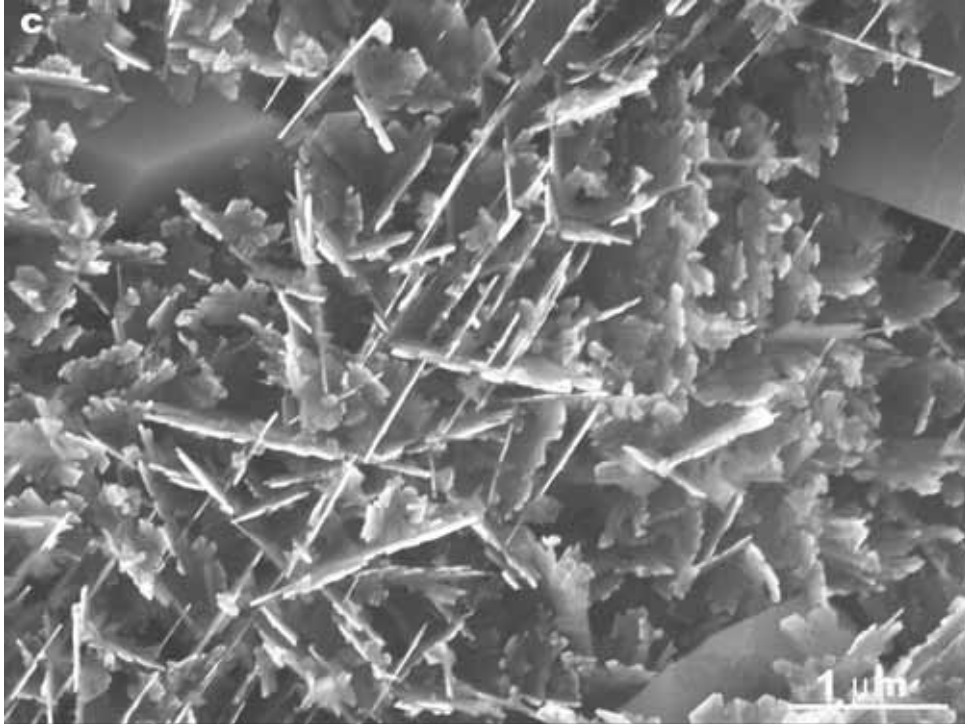
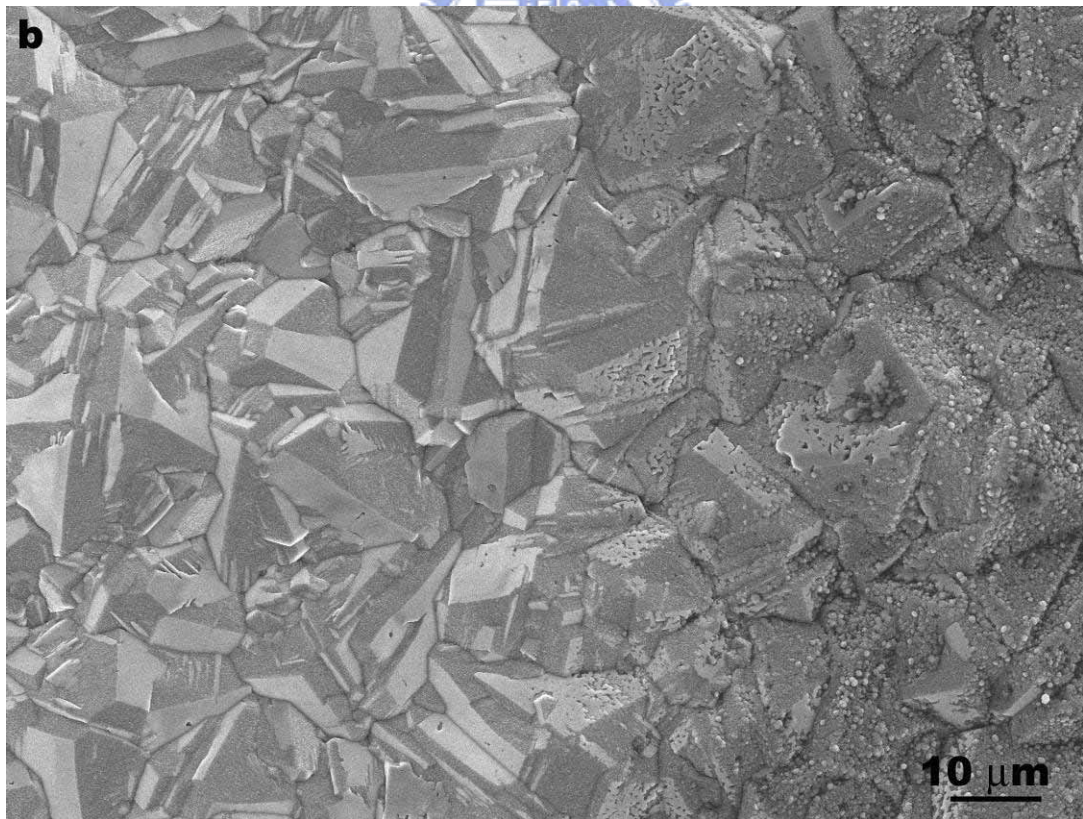
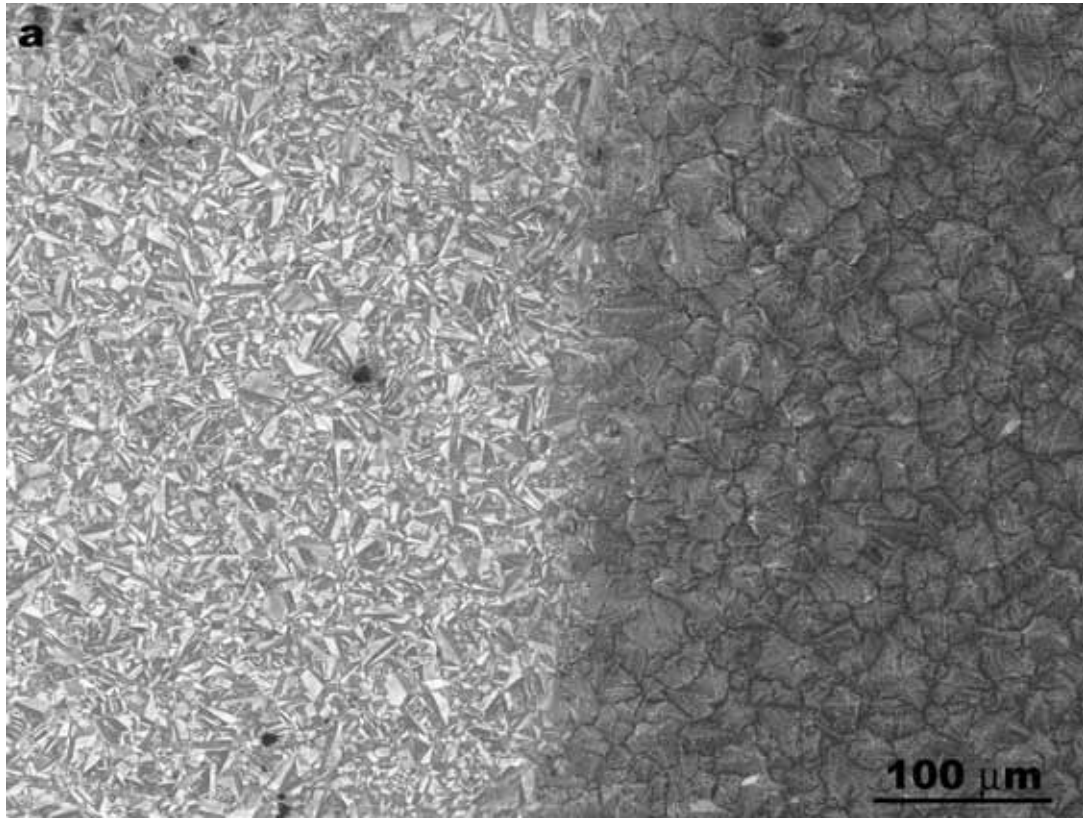


圖 3-40 (a-c)沒鍍鎳多晶鑽石基材經過 2 小時成長之後的不同倍率下 SEM 影像。除了大量的不形狀規則的奈米平板鑽石，仍然可以發現有殘留一些平坦的{100}晶面。



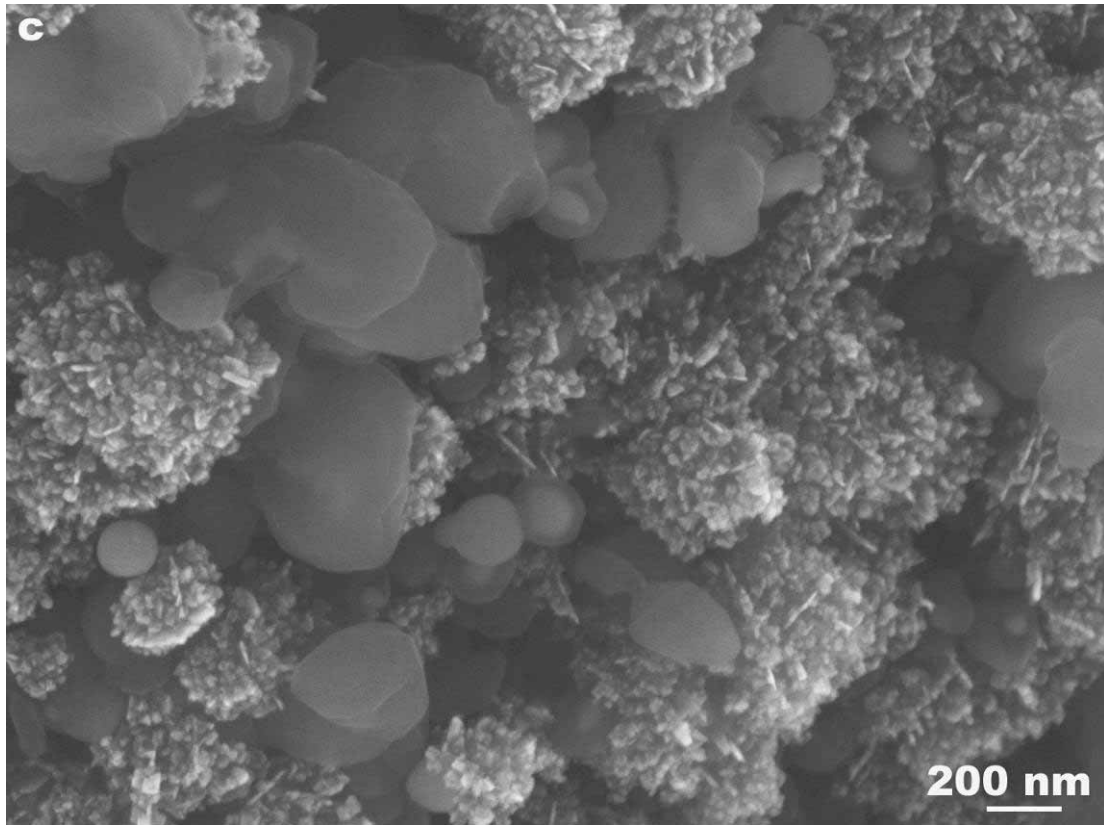


圖 3-41(a)低倍率 SEM 影像，右邊區域為有鍍鎳，而左邊是沒鍍鎳的區域。(b)可以發現有鍍鎳的鑽石表面較沒鍍鎳的表面還粗糙，並且可以發現許多團聚物。(c)為團聚物高倍率影像，可以發現團聚物包含小片的奈米平板鑽石。另外也可以看到鎳奈米球也到處散佈。

(3)在鑽石基材{100}優選方向鑽石基材及高粗糙度多晶鑽石基材成長奈米平板鑽石

以下分別在沒鍍鎳的{100}高指向鑽石 (highly-oriented diamond, HOD) 薄膜(圖 3-42(a))上以及沒鍍鎳的高粗糙度的多晶鑽石薄膜((圖 3-42(b))上成長奈米平板鑽石。其中{100}HOD 鑽石膜的成長條件如在附錄三中所述。經過 1 小時的成長，發現在 HOD 的鑽石基材上，奈米平板鑽石大多只出現在{100}晶面間的晶界處或是非{100}晶面的晶粒上(圖 3-43(a))，而在{001}晶面上，仍然是維持原來{001}晶面的形貌。然而在高粗糙度多晶鑽石膜上面，我們可以發現奈米平板鑽石很均勻的分佈在上面(圖 3-43(b))。

根據上面的觀察，奈米平板鑽石的成長大都先發生在粗化的區域。至於為何奈米平板鑽石會出現在鑽石表面粗化的區域？要解釋這個現象或許可以先考慮之前用 TEM 來分析奈米平板鑽石的結果，亦即在平板裡面有一些平行於平板的雙晶層。根據 Angus 的平板鑽石結果，雖然在本實驗之側向結構跟 Angus 的結果不一樣，但相信這些相互平行的雙晶層仍是造成鑽石得以二維度的方式來進行成長進而成長出奈米平板鑽石的主要原因。或許在這些粗糙的區域中，可能有包含非常高的缺陷密度的晶種或是小晶粒會在上面產生，尤其是多雙晶顆粒(multi-twin particle)會在上面產生。這些高缺陷密度的鑽石，可能可以提供平板鑽石的生成所必須的缺陷(例如是雙晶)。或許可以說明奈米平板鑽石大多集中在高缺陷密度區域成長，例如在{100}高指向鑽石基材上，平板鑽石大都集中有較高缺陷密度的非{100}晶面區域來成長。

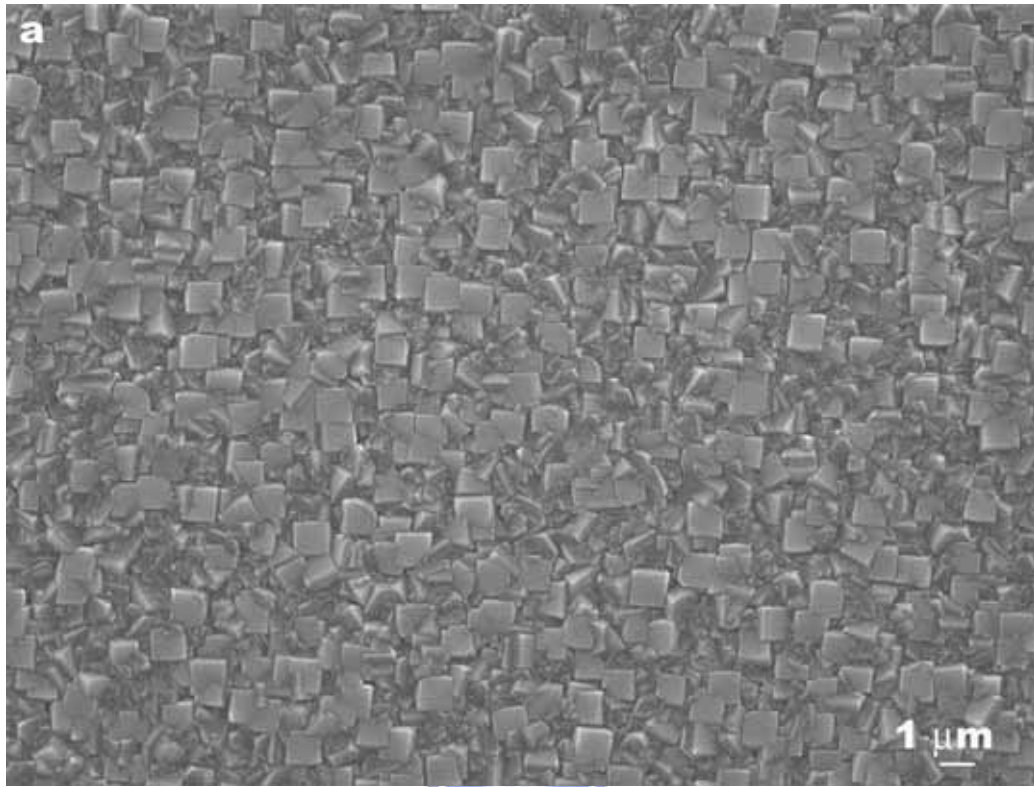


圖 3-42 (a)為{100} HOD 鑽石薄膜基材。(b)為高粗糙度多晶鑽石基材。

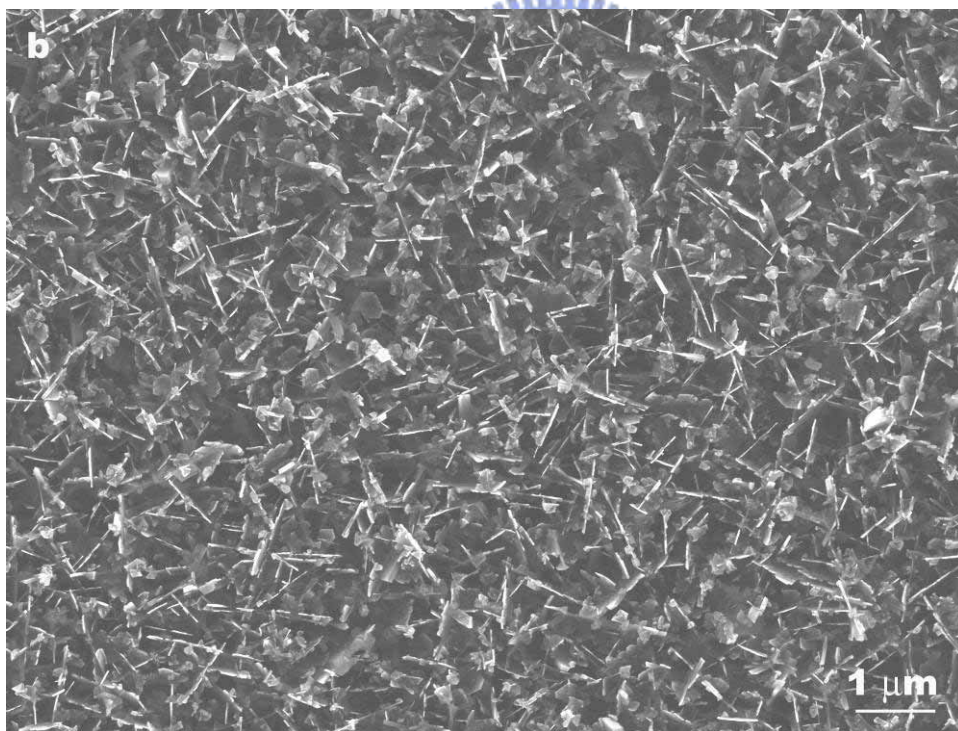
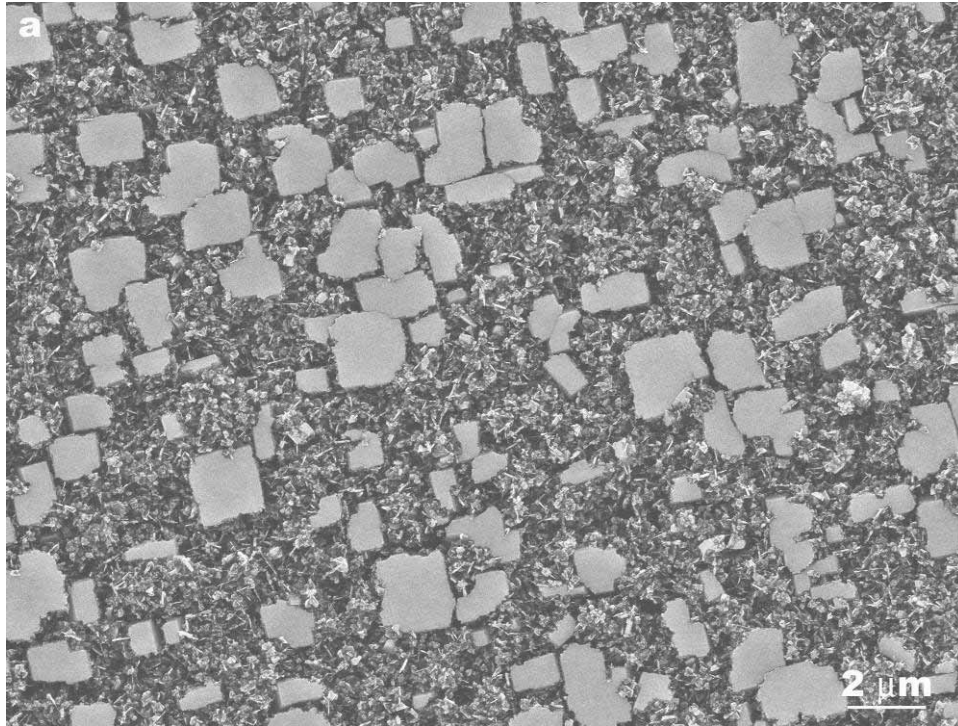


圖 3-43 (a)在 HOD 鑽石基材上成長奈米平板鑽石，可以發現奈米平板鑽石大都在 $\{100\}$ 晶面間成長。(b)奈米平板鑽石均勻分佈在高粗糙度的多晶鑽石基材上。

(4)電漿溫度的影響

在前面的成長奈米平板鑽石都是在溫度高於 1100 °C 以上。現在將嘗試將製程溫度降低到 1000 °C 附近，來觀察多晶鑽石基材表面會有什麼變化以及奈米平板鑽石會不會產生。

將製程壓力降到 40 Torr 時，可以發現這時基材的溫度大約會在 1020~1050 °C 附近。圖 3-44 顯示鑽石基材表面在較低溫度成長一小時，在甲烷濃度約 3 % 左右的表面形貌。除了可以發現鑽石基材表面非常粗糙外，可以發現並沒有任何奈米平板鑽石產生。說明了在過低溫度的電漿條件，奈米平板鑽石是無法獲得的。

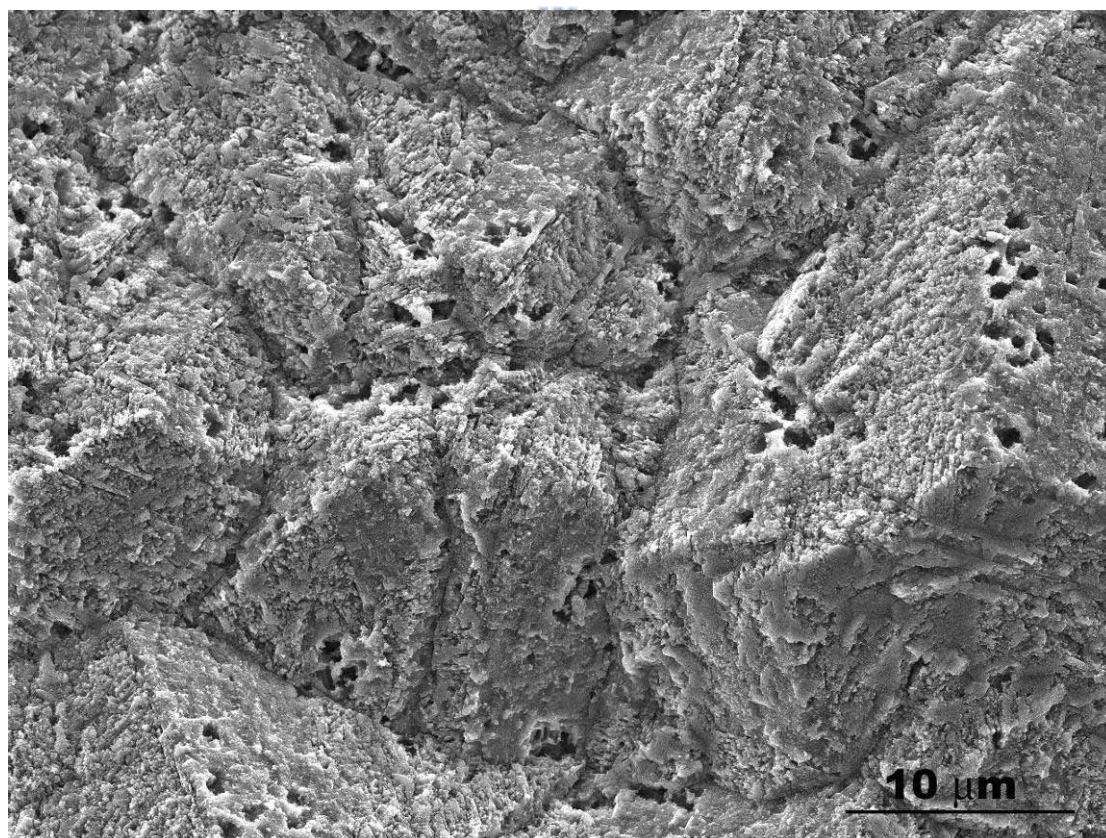


圖 3-44 以低溫(1020~1050 °C)的電漿溫度進行的成長。發現在鑽石基材上並沒有奈米平板鑽石生成。

3.4 結論

在本章節中，我們介紹了利用高溫微波電漿成長奈米平板鑽石，以及利用 TEM 及相關晶體繞射技術鑑定奈米平板鑽石的晶體結構及化學組成及鍵結。從 TEM 觀察的結果指出，奈米平板鑽石平行於{111}晶面，而平板外圍邊線跟[110]晶向平行。平板的厚度約 20~30 nm。並且奈米平板鑽石的形貌是由不同形狀(近似於梯形或是平行四邊形)的小平板所構成。這些不同外形的小平板彼此間是以雙晶的關係所構成，並且會以平台及台階的結構來呈現。經過從側向 TEM 的分析結果指出，奈米平板鑽石其實是由許多平行於平板的雙晶層所組成的。另外奈米平板鑽石的側面結構是由{111}/{100}等晶面所構成的凸角結構，異於 Angus 教授所發表由{111}/{111}晶面所構成的凹角結構的平板鑽石[1]，這種由{111}/{100}及雙晶面所構成的凸角結構是第一次在鑽石晶體中被發現。

另外並觀察甲烷對於奈米平板鑽石生成的影響，以及在不同成長時間下奈米平板鑽石的尺寸變化。鑽石基材表面在初期的成長過程，會先經歷表面晶面粗糙化。然後在粗糙表面上會進行奈米平板鑽石成長。在實驗中觀察到，這些粗糙表面以及平板鑽石的生成是跟鑽石基材的缺陷密度其實是有直接關係。從實驗中證實了，奈米平板鑽石唯有在高製程溫度的條件下，平板鑽石才能得以生成。對於高溫電漿及基材缺陷對於奈米平板鑽石的生成及成長的影響將在下一章在作更深入的討論。至於由{111}/{100}及雙晶面所構成的凸角結構在鑽石側向晶體成長所扮演的角色，也將會在下章做詳細的晶體成長模型探討。

3.5 参考文献

- [1] J. C. Angus, M. Sunkara, S. R. Sahaida, J. T. Glass, Twinning and faceting in early stage of diamond growth by chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 3001.
- [2] K. Hirabayashi, T. Kimura, Y. Hirose, Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 354.
- [3] K. Hirabayashi, S. Matsumoto, Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H₂ system, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1151.
- [4] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York, 1996.
- [5] D. Cherns, Direct resolution of surface atomic steps by transmission electron microscopy, *Phil. Mag.*, 30 (1974) 549.
- [6] S. Iijima, Observation of atomic steps of (111) surface of a silicon crystal using bright fields electron microscopy, *Ultramicroscopy* **6**, 41 (1981).
- [7] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nichololson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, 1965, pp. 143-144.
- [8] Z. L. Wang, J. Bentley, R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, Direct correlation of microtwin distribution with growth face morphology of CVD diamond films by a novel TEM technique, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1552.

- [9] A. Duarte-Moller, F. Espinosa-Magaña, R. Martinez-Sanchez, M. Avalos-Borja, G. A. Hirata and L. Cota-Araiza, Study of different forms of carbon by analytical electron microscopy, *J. Electron Spectrosc.* 104 (1999) 61.
- [10] V. Serin, E. Beche, R. Berjoan, O. Abidate, D. Rats, J. Fontaine, L. Vandebulcke, C. Germain and A. Catherinot, *Proc. of the Vth Int. Symp. on Diamond Materials*, J. L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Splysin and J.C. Angus Eds, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1998, p. 126-141.
- [11] <http://www.cemes.fr/eelsdb>.
- [12] T. Evans in *The Properties of Diamond*, edited by J. E. Field (Academic Press, London, 1979), pp. 403-424.
- [13] W. R. L. Lambrecht, C. H. Lee, B. Segall, J. C. Angus, Z. Li, M. Sunkara, Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors, *Nature* 364 (1993) 607.
- [14] Z. Li, L. Wang, T. Suzuki, A. Argoitia, P. Pirouz, J. C. Angus, Orientation relationship between chemical vapor-deposition diamond and graphite substrates, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 711.
- [15] G. Jungnickel, D. Porezag, T. Frauenheim, M. I. Heggie, W. R. L. Lambrecht, B. Segall and J. C. Angus, Graphitization effects on diamond surfaces and the diamond graphite interface, *phys. status. solidi. (a)*, 154 (1996) 109.

- [16] J. C. Arnault, F. Vonau, F. Wyczisk, P. Legagneux, Bias enhanced nucleation of diamond on iridium buffer layers studied by a NanoAuger probe, *Diamond Relat. Mater.*, 13 (2004) 261.
- [17] A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, I. Gameson, B. F. G. Johnson, D. J. Smith, Structural studies of trigonal lamellar particles of gold and silver, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 440 (1993) 589.
- [18] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 1996.
- [19] X. Chen, J. M. Gibson, Measurement of roughness at buried Si/SiO₂ interfaces by transmission electron diffraction, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2846.

