

第四章

鑽石基材及製程條件對奈米平板鑽石成長的影響

4.1 前言

在第三章中，我們在多晶鑽石基材上面成長出奈米平板鑽石，並且發現在這些平板鑽石中，包含許多跟平板平行的雙晶面。這些相互平行的雙晶將可能會在平板鑽石進行側向成長中扮演關鍵的角色。在成長初期，可以發現鑽石基材表面的晶面粗糙化，在基材粗糙化之後，奈米平板鑽石會在粗糙的鑽石表面生成。值得注意的是，鑽石粗糙化的區域，通常會先在有較高的缺陷密度的晶面上發生(如{111}面)。在這些粗糙區域上面可能佈滿許多高缺陷密度的鑽石微晶或是多雙晶顆粒(multi-twin particle)；根據這些發現的結果，在本章中將嘗試在富含缺陷(特別是雙晶等缺陷)的奈米晶粒鑽石薄膜上進行成長。由於奈米晶粒鑽石薄膜中的缺陷(雙晶、疊差或是晶界)均勻的分佈在薄膜裡面，因此是非常理想用來做為奈米平板鑽石成長觀察的基材。另一方面，我們也將探討，這些雙晶在鑽石奈米平板內，如何導致平板鑽石的側向成長。

另外，在第三章結論指出，奈米平板鑽石的成長必須是要在較高溫的電漿溫度條件下才會生成。根據這個結果，我們我們將嘗試利用不同的加熱手段使得試片溫度都能達到 1100 °C 以上的高溫，並觀察不同加熱方式鑽石成長行為。在第三章中，是將電漿的功率及壓力調高，藉以提高電漿密度，使得電漿溫度得以提高(> 1100 °C)。在本章，我們除了利用提高電漿輸入功率及壓力的手段提高溫度外，也嘗試直接將試片伸入電漿中，而不調高輸入功率及壓力等方式來達到同樣的高溫，藉以觀察不同加熱試片的手段對平板鑽石成長的影響。

4.2 實驗方法

4.2.1 奈米晶粒鑽石的成長

在進行奈米鑽石薄膜成長之前，我們會先在鉬試片座上先長上一層鑽石膜。先以 1 x 1 cm² 或是 0.5 x 0.5 cm² 大小的{100}矽單晶放在鉬試片座上，來進行鉬基座鑽石膜的成長。放矽單晶的目的，主要是為了避免在之後進行鑽石成長實驗時，會因為試片跟鉬基座間有鑽石膜的關係而被絕緣，而使得無法進行偏壓輔助成長。所以鉬試片座除了將被用來放成長奈米鑽石試片的區域外，都被鑽石薄膜所覆蓋。

先將矽單晶切成 1 x 1 cm² 或是 0.5 x 0.5 cm² 大小，然後用丙酮及酒精用超音波分別清洗約 10 min。最後用氮氣將試片吹乾，並立刻送進 CVD 中來進行成長。在進行奈米晶粒鑽石的製程時，同樣的先以 500 W 及壓力 20 Torr 的氫電漿進行加熱約 5 min，然後再通入 4 % 甲烷之後，再將功率提高到 900 W，在試片上施加 -200 V 的負偏壓，鍍膜時間大約 15~25 min 左右。在偏壓成長過程，從視窗外可以觀察

到試片上有一圈輝光，會先從試片外圍先形成，最後會隨的時間的增加，而漸漸往試片中心擴散，最後整的試片上面會整個被輝光所籠罩。當整個上面試片都是輝光所覆蓋時，就將電漿關掉。如過在輝光完全籠罩試片之前將電漿關掉，這時候奈米晶粒鑽石只會發現只出現在原先輝光所籠罩的區域。所以整個反應時間要視輝光區擴散的情形而定。

4.2.2 奈米平板鑽石成長

在本章中，採用第三章一樣的製程及條件在奈米晶粒鑽石薄膜基材上成長奈米平板鑽石。也就是透過高製程壓力及高輸入微波功率來產生高溫高密度的電漿，試片在電漿中溫度可達到 1100°C 以上，並以此高溫來進行成長。



除了利用高溫高密度電漿來進行奈米平板鑽石的成長外，我們也嘗試利用其他手段，來達到高製程溫度但是較低的反應壓力的條件來成長奈米平板鑽石。一般而言，在微波電漿中，溫度在電漿球中的的分布是非常不均勻。在電漿中的溫度通常可以達到 2000°C 以上。因此我們也嘗試將試片伸入電漿球中心藉由調整試片在電漿球內的位置來達到高製程溫度 ($> 1100^{\circ}\text{C}$) 而非藉由提高反應壓力及輸入功率。藉由不同手段來達到高製程溫度，來研究是否也可以成長出奈米平板鑽石。

圖 4-1，是將試片伸入電漿球內的示意圖。將試片放置改良的鈹製的試片座上，使試片得以伸入電漿球內達到所要的溫度。實驗開

始，將事先長好的奈米晶粒鑽石薄膜的試片(約 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 大小)放在試片座中心。然後抽真空，接著通入氫氣，使壓力達到 10 Torr 時，將電漿點燃，先以功率 500 W 及壓力 20 Torr 的氫電漿來進行初步的加熱。這時試片的溫度大約是 850°C 。經過 5 min 之後，將電漿功率調高到 800 W 之後，通入 0.667~1 % 的甲烷。這時試片的溫度利用測溫槍量測大約是 $1120\sim 1150^\circ\text{C}$ 。電漿球大小約 3 cm，試片約伸入電漿 1 cm。

在這裡所進行的實驗，不論是用高溫高密度電漿或是將試片伸入電漿內成長，溫度的控制是藉由調整電漿的壓力及功率來達成的。溫度的監測是透過測溫槍，隔著石英窗從外面往腔體內測。

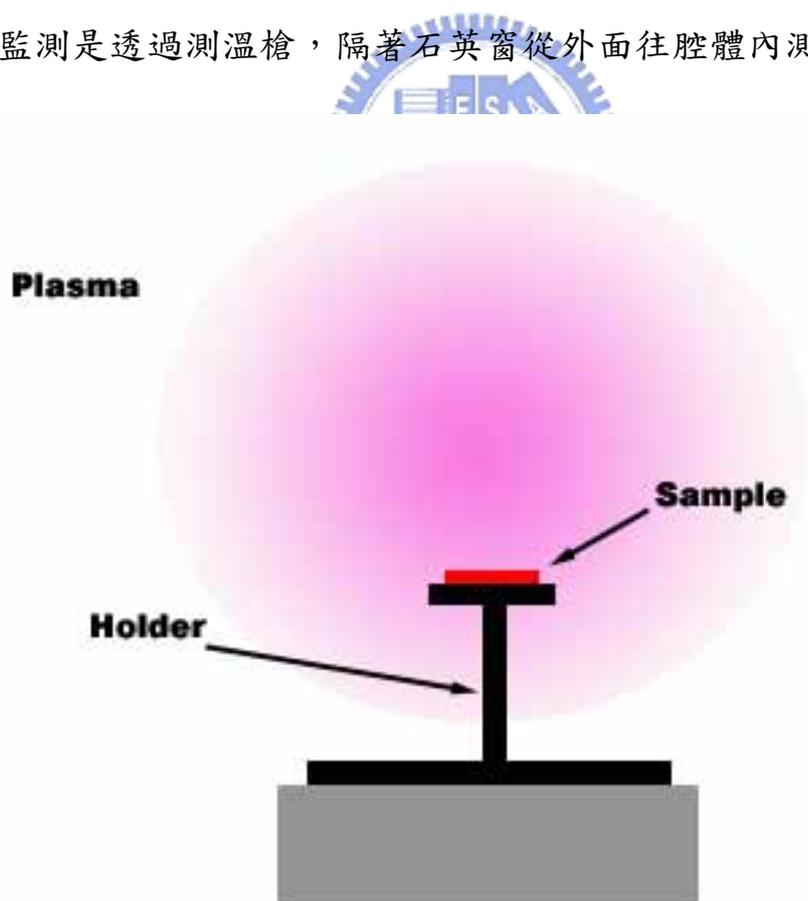


圖 4-1 將試片伸入電漿成長示意圖。

4.2.3 橫截面穿透式電子顯微鏡試片之製備方法

橫截面穿透式電子顯微鏡(cross-section)的試片的製備，則是先以鎢鋼筆將試片切割成長寬為 $5.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$ 之長條狀試片。並利用樹酯接著劑 (G1 Epoxy) 將試片含有鍍膜的面跟另一片同尺寸的空片對貼之後，又再試片兩側貼上與試片大小相同的矽晶片，兩側的矽晶片主要目的為保護及平衡中間的試片，避免研磨試片時磨耗速率過快而造成欲觀察的部分剝落分離，再以燕尾夾夾緊後放置在加熱盤 (Hot Plate) 上加熱約 30 分鐘使接著劑凝固變乾。將切好的試片放在加熱盤上與載玻片以熱融膠黏合，再依次用 180、400、800、1200、2400 及 4000 號的碳化矽砂紙由粗磨逐漸細磨，每道砂紙更換時機在於將上道砂紙的刮痕去掉。再完成 4000 號的研磨時，改用鑽石砂紙研磨依序 3、1 及 $0.5 \mu\text{m}$ 的鑽石砂紙研磨最後可獲得如鏡面般無刮痕的表面。然後取下試片換第二面，再以如同第一面研磨程序研磨試片，當試片很薄時可以透出紅光後，即以鑽石砂紙拋光一邊去除刮痕一邊讓透光區在擴大，到最後介面會完全在透光區中。在以外徑 3mm，內徑 $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的銅環用 AB 膠黏著於已磨薄的試片上，此時銅環中空部分必須圈住欲觀察的界面處，等待約兩個小時 AB 膠乾後，用筆刀將超出銅環邊緣的試片切除。接下來將試片浸泡於丙酮(Acetone) 溶液中溶去熱融膠，讓試片與載玻片分離後以便取出試片。最後以離子減薄機 (Gatan Precision Ion Polishing System 691,PIPS) 修薄試片，使用 double mode 的狀態，先用高角度 6° ，能量 4.0 keV 電流約 25 ~ 30 mA 的氬離子束修薄，約 5~10 min，視試片研磨情況，再改以低角度 4° ，能量 3.5 keV，電流約 15 ~ 20 mA 的氬離子束，並同時維持旋轉試片的方式，細修試片約 1~3 min，試片便可以放入電子顯微

鏡中觀察。

4.3 實驗結果與討論

在本章中的實驗結果，將分成兩部分來討論。第一部分，我們將利用高溫高密度電漿在奈米晶粒鑽石上進行奈米鑽石的成長。另一部分，我們討論將試片伸入到電漿中，來進行成長的結果。

4.3.1 利用高溫高密度電漿成長奈米平板鑽石

圖 4-2 是奈米晶粒鑽石薄膜的 SEM 影像。可以觀察，大致上鑽石晶粒都非常細小。隨後，將鍍有奈米晶粒鑽石的試片放置在石墨試片座中以高溫電漿來進行成長。圖 4-3(a-b)，是以 3 % 的甲烷濃度經過 1 小時的成長，可以發現在奈米晶粒鑽石上面均勻長滿奈米平板鑽石。從高倍率來觀察，其外圍形貌非常不規則。我們在嘗試將成長時間縮短到 5 分鐘及 15 分鐘來分別觀察在成長初期時的晶體形貌。圖 4-4(a-b)及圖 4-5(a-b)則分別為成長 5 分鐘及 15 分鐘的 SEM 影像。從圖 4-4 可以發現，在成長初期，會先在奈米晶粒鑽石基材上會先成長出形狀規則的小平板(有些小平板呈現六角形的形貌)。在經過 15 分鐘的成長之後可以發現，這些小平板逐漸增大，平板外圍形狀逐漸有類似於鋸齒狀且不規則的形貌。會產生這些鋸齒般不規則的形貌的原因，有可能是在成長過程中發生二次成核，使得在晶體成長過程，由於產生了跟原先晶體不同晶向的新的核種，導致改變原來晶體成長的方向，進而造成不規則的晶形出現。另外，隨這平板的成長，平板尺寸變大，平板彼此之間會碰在一起，進而會相互交叉，也可能是造成晶形不規則的原因。

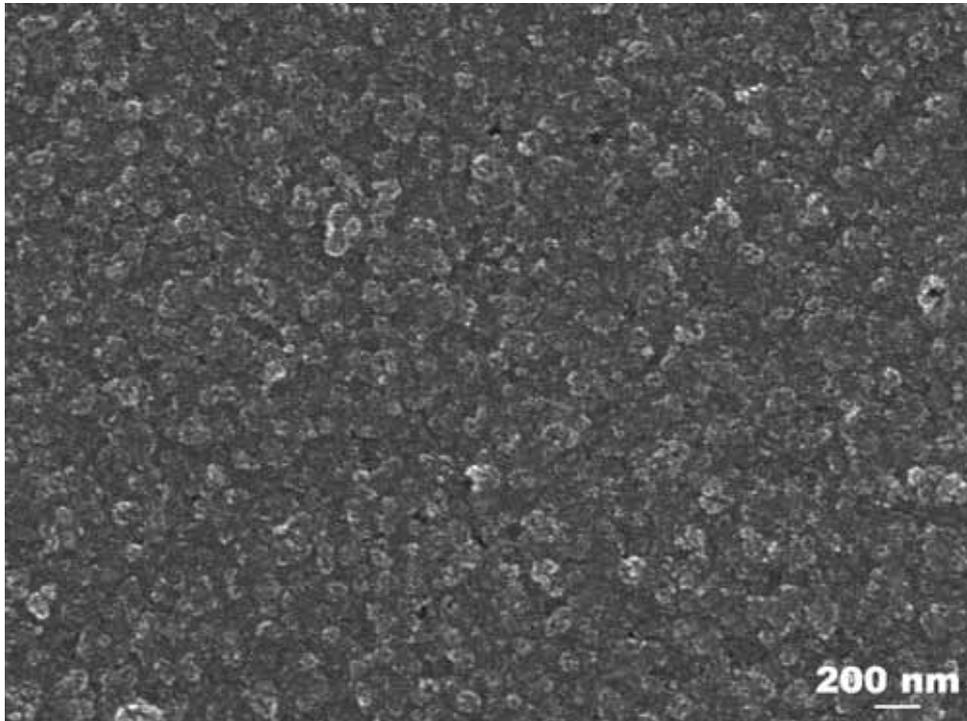


圖 4-2 為奈米晶粒鑽石薄膜 SEM 影像。

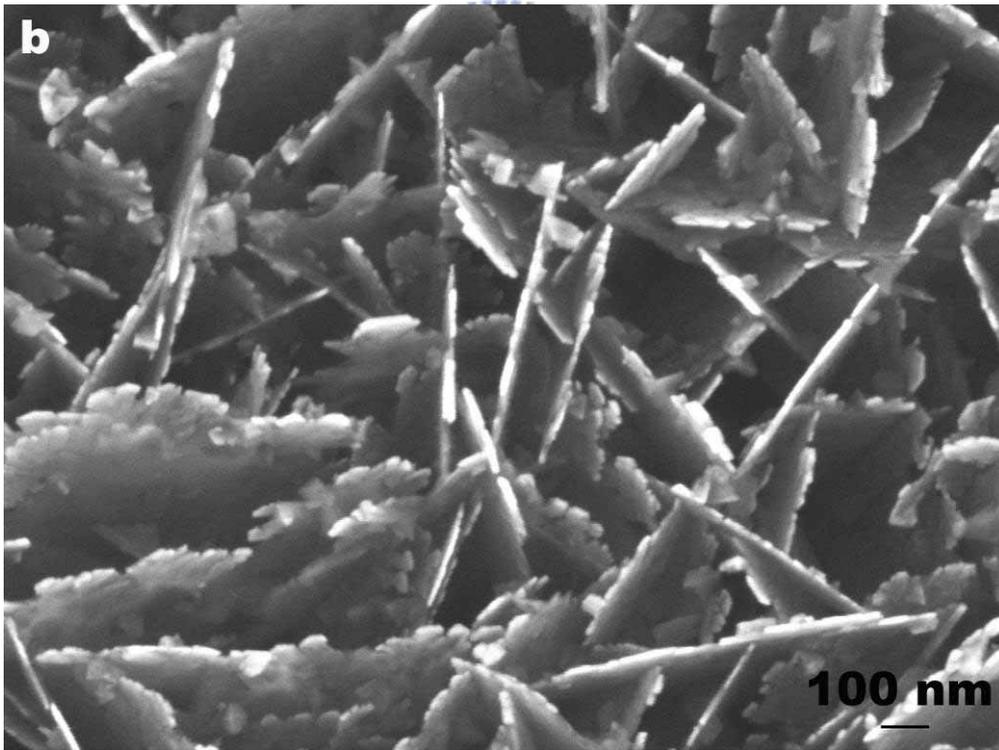
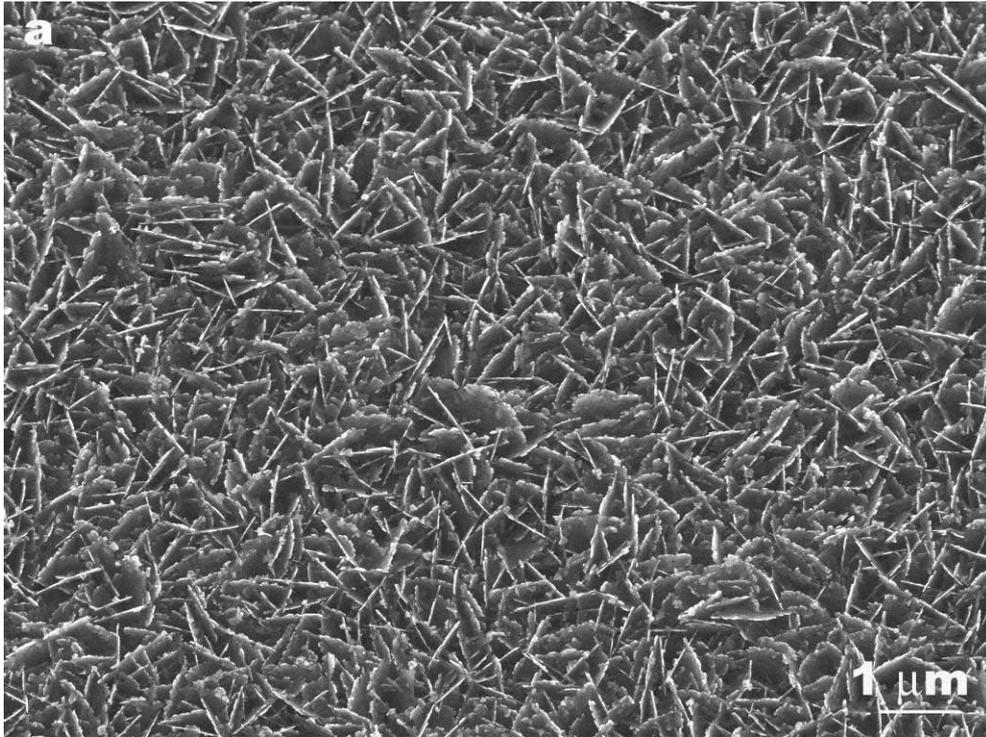


圖 4-3(a-b)為在奈米晶粒薄膜經過 1 小時成長的奈米平板鑽石。電漿功率為 1000 W，壓力為 60 Torr，甲烷濃度 3 %。

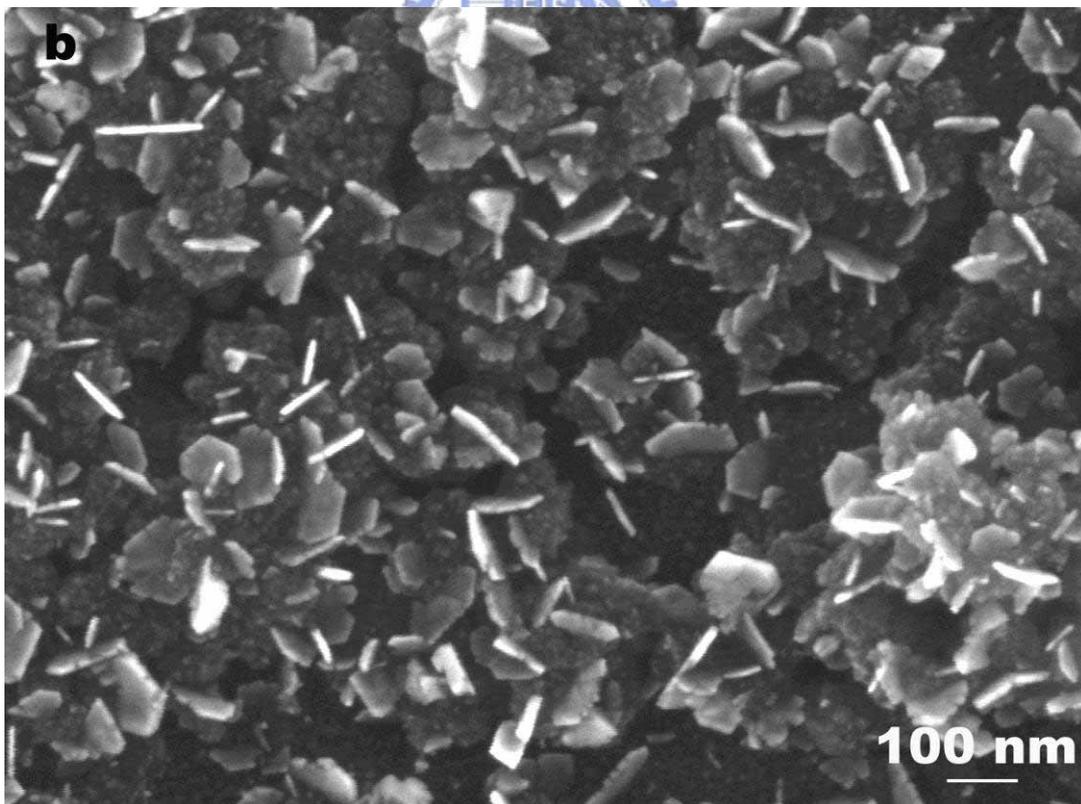
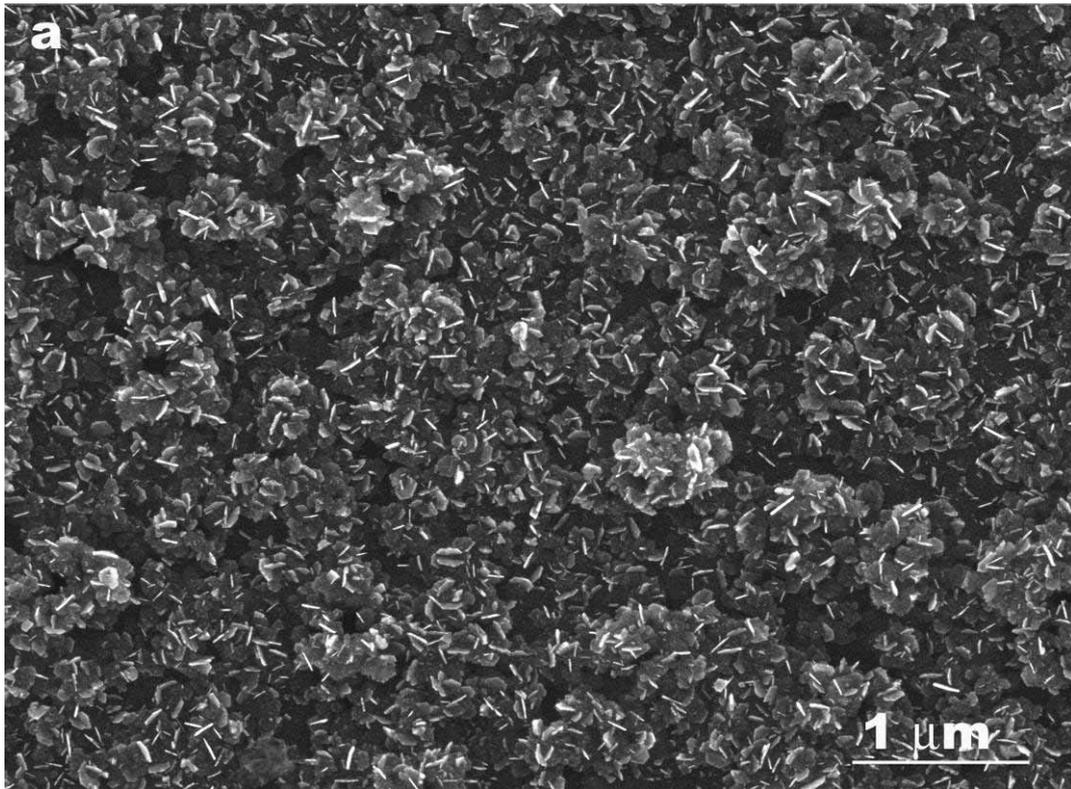


圖 4-4(a-b) 為在奈米晶粒薄膜經過 5 分鐘成長的奈米平板鑽石。電漿功率為 1000 W，壓力為 60 Torr，甲烷濃度 3 %。

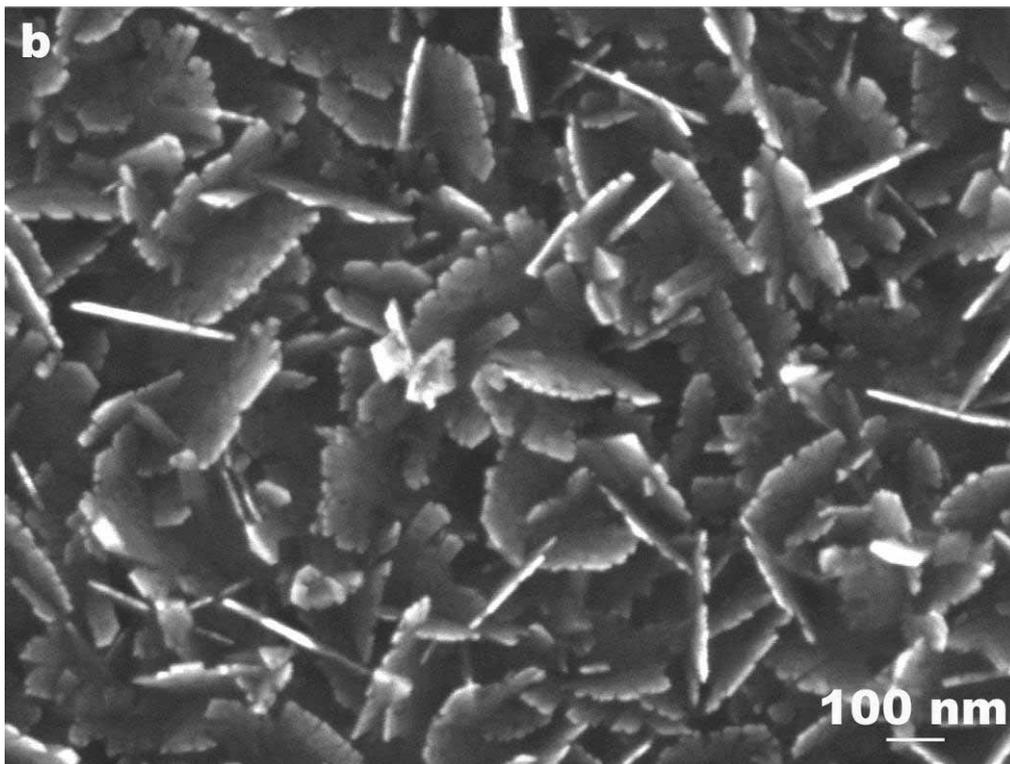
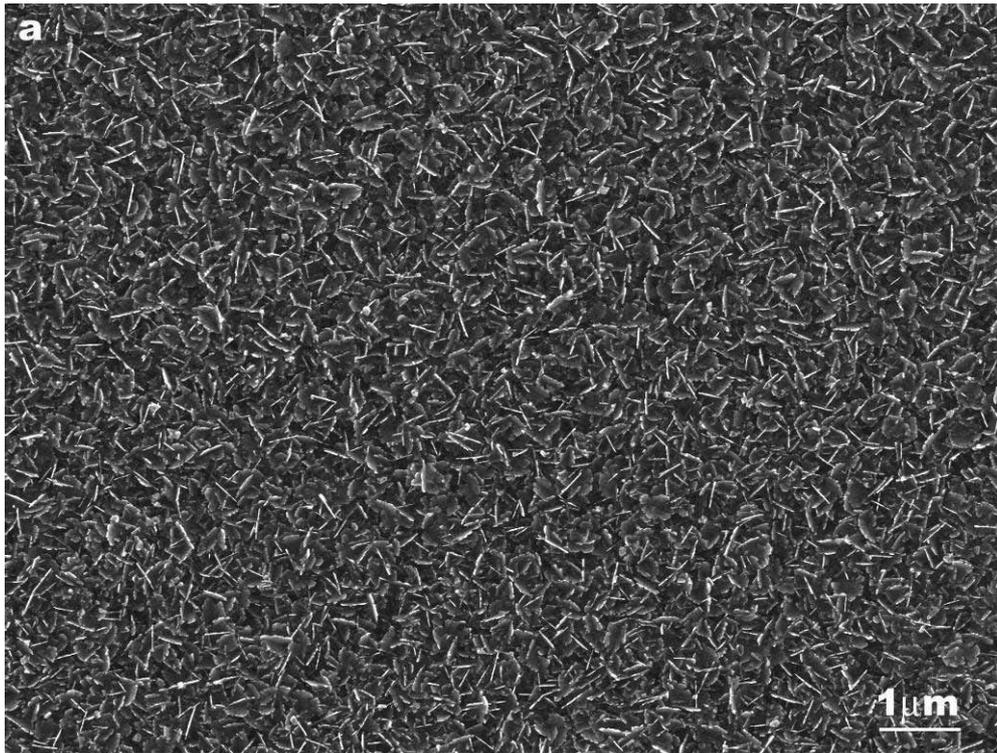


圖 4-5 (a-b) 為在奈米晶粒薄膜經過 15 分鐘成長的奈米平板鑽石。電漿功率為 1000 W，壓力為 60 Torr，甲烷濃度 3%。

接下來，我們嘗試改變製程條件，來進行各個製程條件對奈米平板鑽石形貌影響的觀察。利用改變電漿壓力來達到控制電漿密度及溫度以及改變甲烷來觀察對平板鑽石成長的影響。觀察奈米平板鑽石在不同甲烷濃度及電漿壓力(溫度)的條件下成長的行為。

我們先固定甲烷的濃度為 3 % 及電漿功率 1000 W，成長時間為 15 分鐘，改變電漿壓力從 70 Torr (圖 4-6 (a-b))、50 Torr (圖 4-7(a-b)) 及 40 Torr (圖 4-8 (a-b))。可以發現，隨著壓力的減小，奈米平板鑽石形貌可以發現仍有一些改變，可以發現在較高的壓力條件下奈米平板鑽石的尺寸較低壓條件下生成的奈米平板鑽石大。在低於 40 Torr 時，就沒有發現有任何奈米平板鑽石產生(圖 4-9 (a-b))。另外，在甲烷濃度 3 % 的條件，平板鑽石除了大都是呈現不規則的形狀以外，鑽石形貌及品質也會隨著製程溫度降低而變的更不規則以及更差。

接下來，將探討較低甲烷濃度(1%)，在不同壓力下的成長情形。分別是在 50 Torr (圖 4-10 (a))、60 Torr (圖 4-10 (b))及 70 Torr(圖 4-10 (c))不同壓力下，電漿功率固定 1000 W 來進行成長 15 分鐘後所成長的奈米平板鑽石，可以發現奈米平板鑽石的密度及尺寸會隨著，電漿壓力增加而減小。到 70 Torr (圖 4-10 (c))時上面奈米平板的密度就非常稀少。可以發現所成長出來的奈米平板鑽石的尺寸都較 3%的條件所成長出來的奈米平板鑽石小，而且平板晶體形狀，大多呈現較整齊規則的(truncated triangle)截角三角形或是六角形。

根據以上實驗結果的觀察，在較低濃度甲烷的條件時，如果電漿

的壓力(溫度)逐漸提高時，奈米平板鑽石的成長速率會逐漸變慢。以同樣是在功率 1000 W 及 70 Torr 的成長壓力及 1 % 的甲烷的濃度條件，將成長時間拉長到 30 分鐘，可以觀察到出現大量規則的奈米平板鑽石並伴隨一些小鑽石晶粒，有些奈米平板鑽石的形狀呈現截角三角形或是六角形，見圖 4-11 (a-b)是不同倍率下 SEM 影像。

根據前面觀察的結果，我們可以簡單的來設計實驗，藉由不同階段，通入不同濃度的甲烷，來觀察奈米平板鑽石形貌的改變。由於在前面的實驗中，發現在高甲烷濃度(3%)的條件，以 5 分鐘的短時間成長，實際上就可以獲得非常高密度的奈米平板鑽石，由於成長時間還不算長，所以由於二次成核所造成晶形不規則的情形就不是很嚴重。之後在用比較低甲烷濃度(1 %)的條件來進行成長，應該可以獲得尺寸較大且形狀規則的奈米平板鑽石。圖 4-12 (a-b)則是以電漿 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。可以發現，奈米平板鑽石的尺寸變大，平均尺寸約 200~250 nm，雖然可以發現奈米平板鑽石的外圍輪廓仍出現不規則形狀，但是相較之前純粹利用高濃度甲烷條件成長的結果相比較，鋸齒般的結構則大幅減少，並且獲的高密度及大尺寸的形狀整齊規則的奈米平板鑽石。

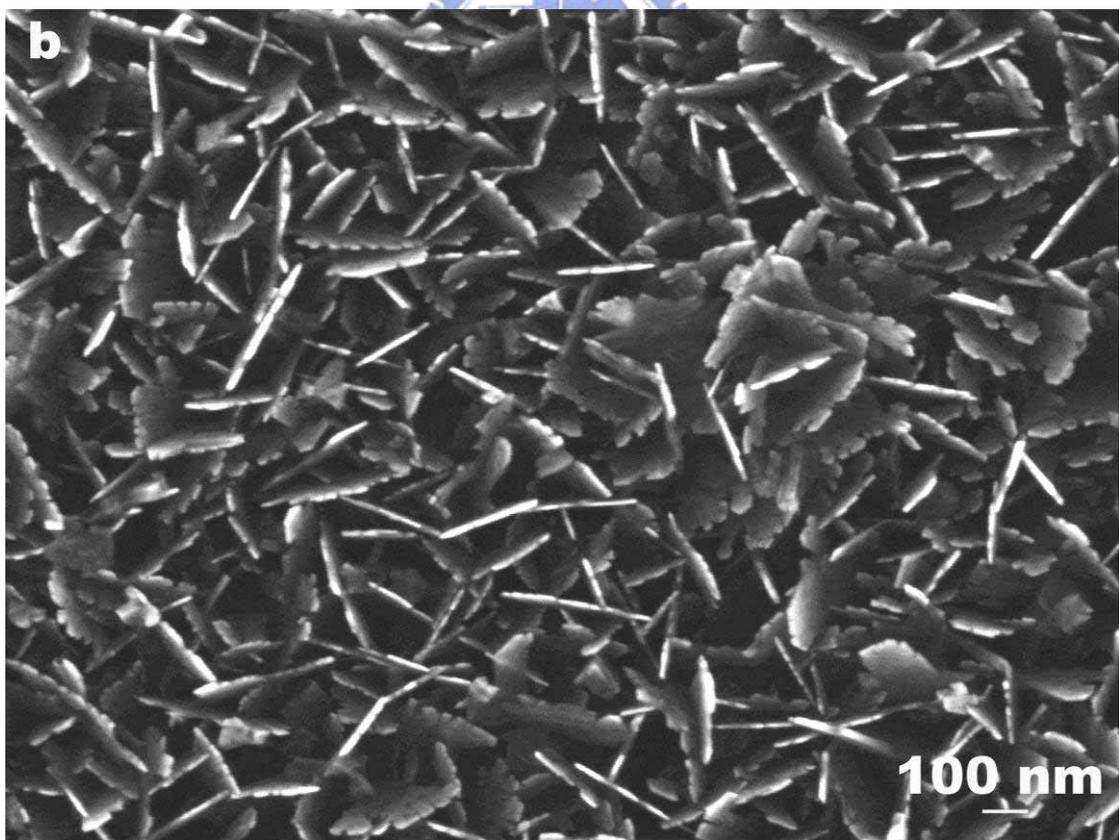
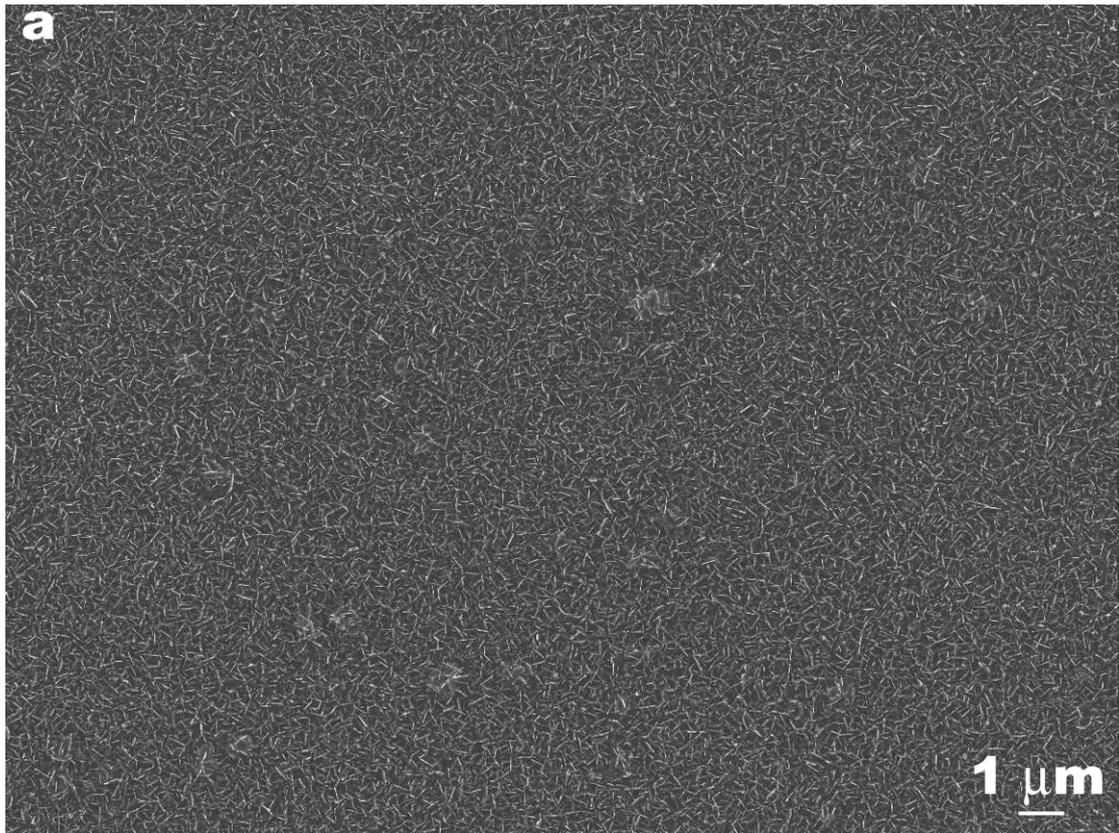


圖 4-6(a-b) 以電漿壓力 70 Torr、電漿功率為 1000 W 及甲烷濃度 3 % 進行成長的奈米平板鑽石。

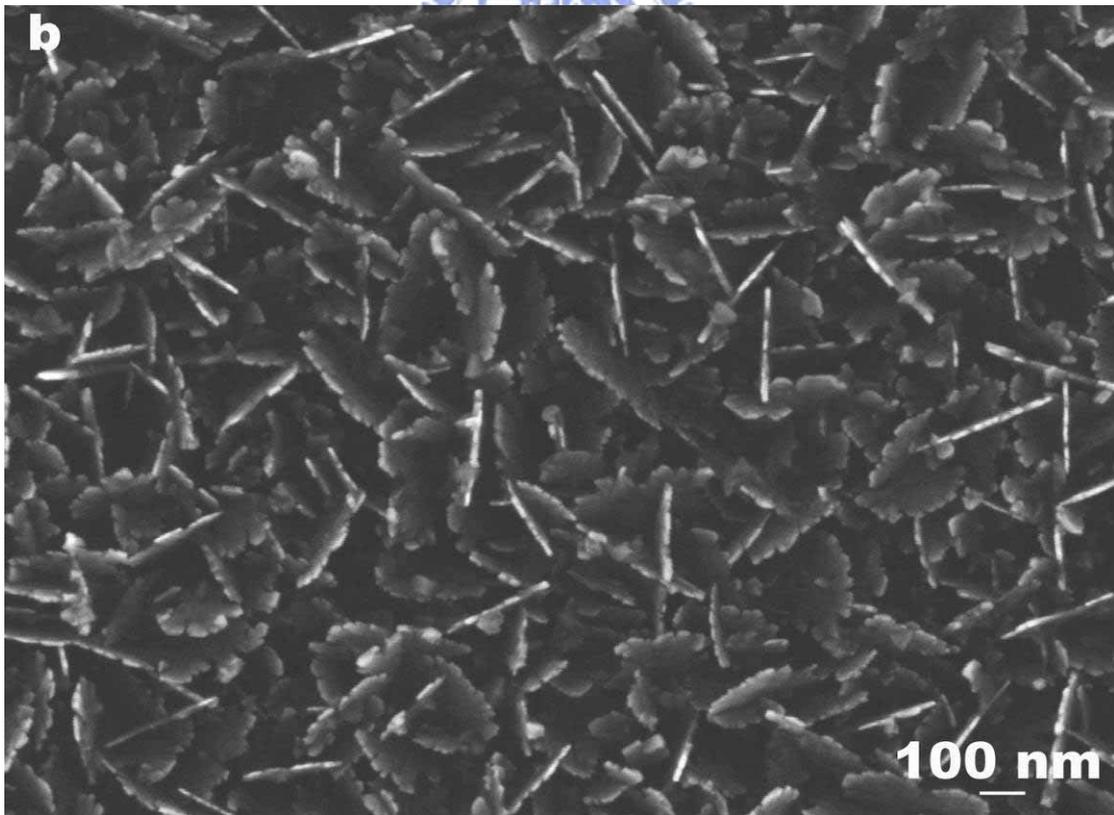
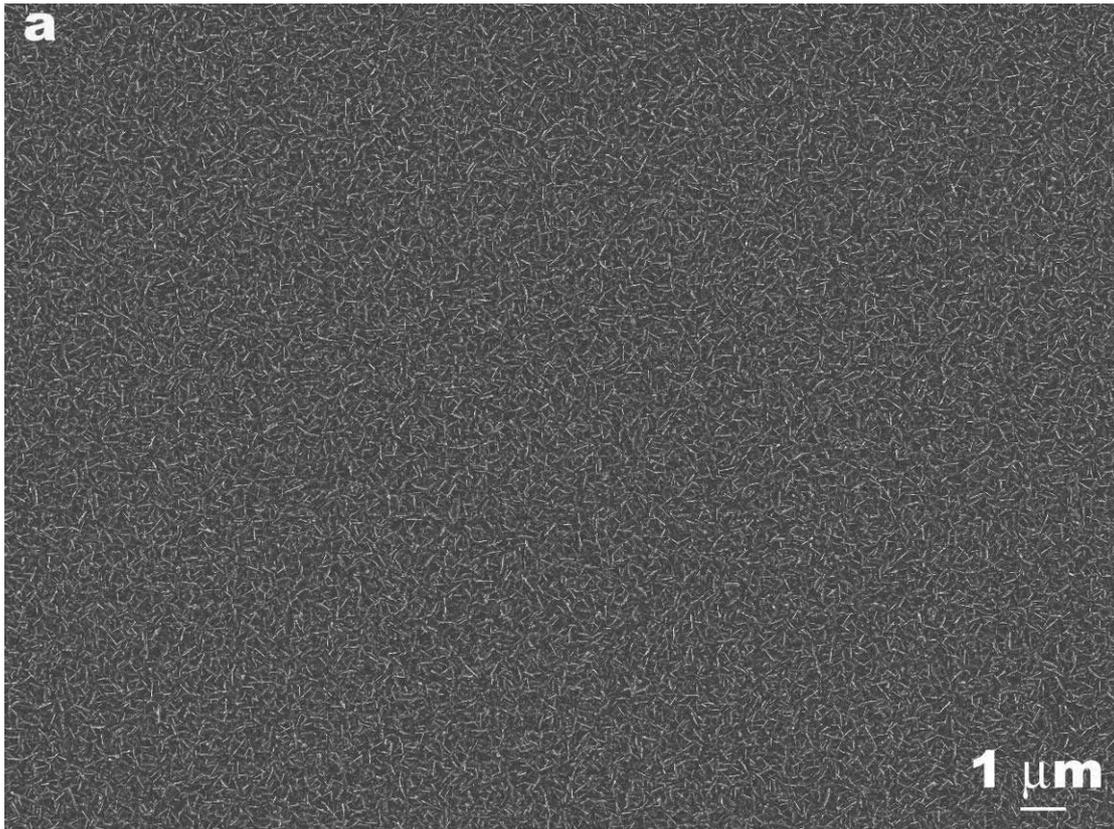


圖 4-7(a-b) 以電漿壓力 50 Torr、電漿功率為 1000 W 及甲烷濃度 3 % 進行成長的奈米平板鑽石。

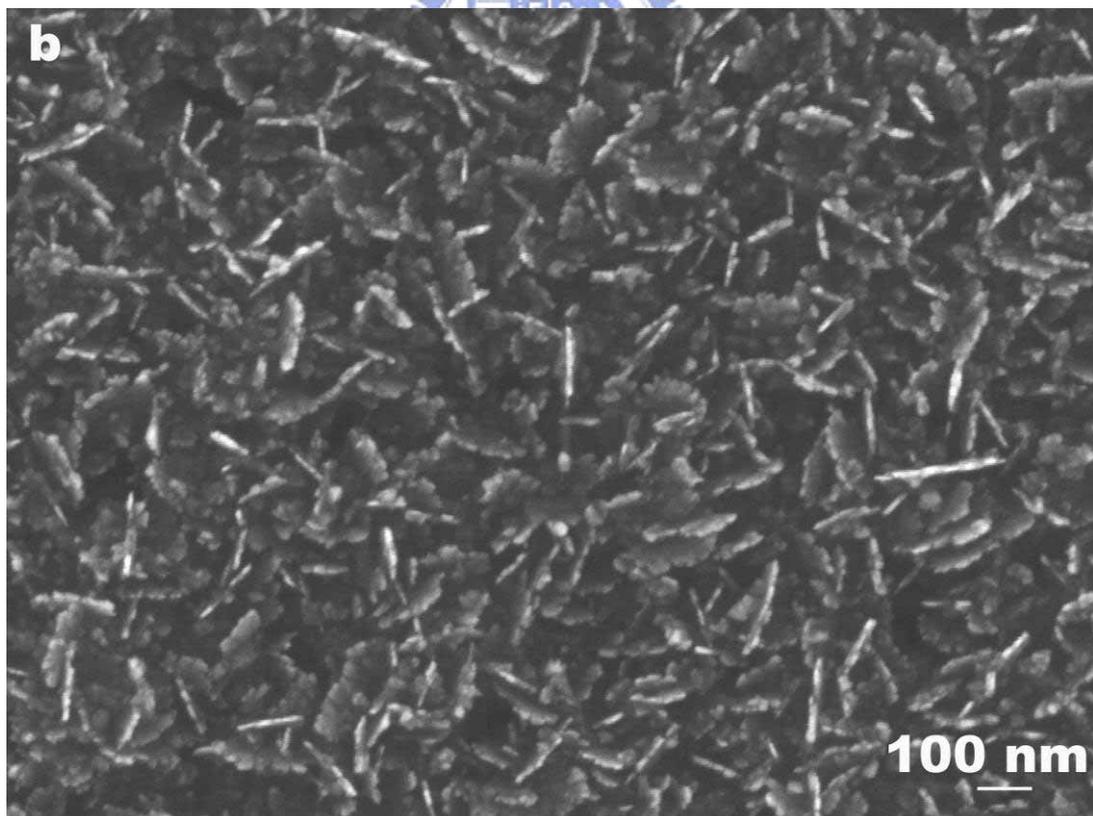
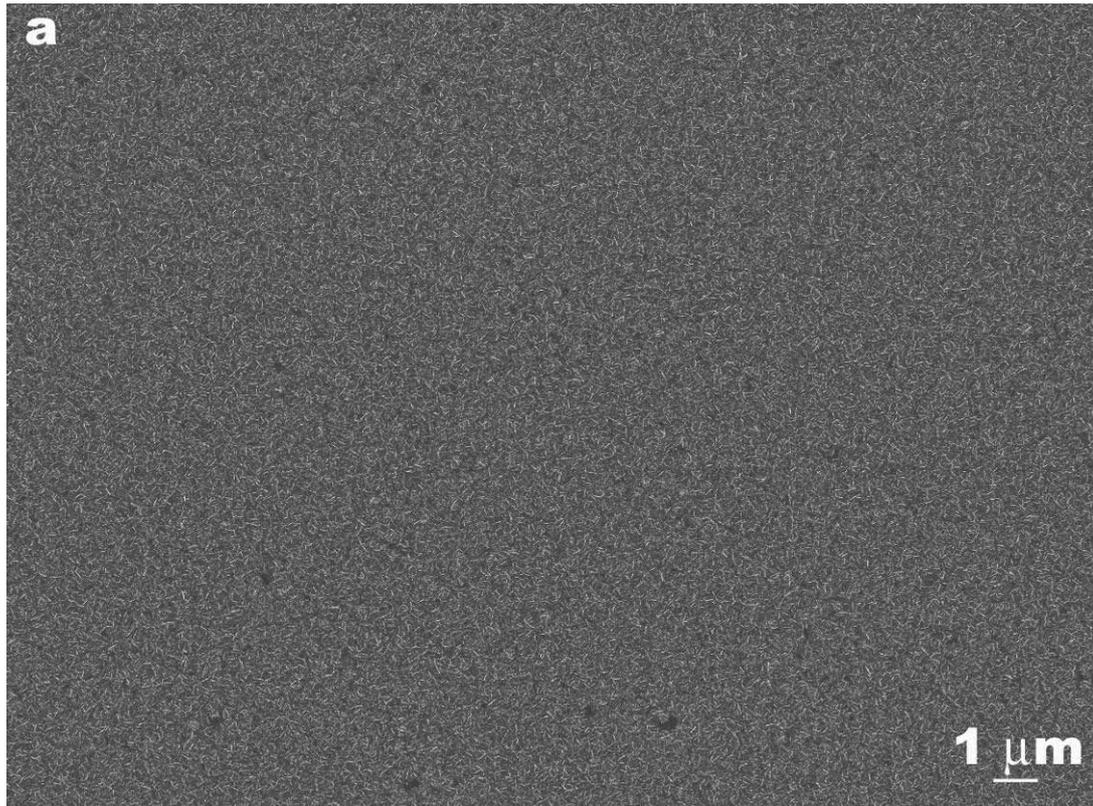


圖 4-8(a-b) 以電漿壓力 40 Torr、電漿功率為 1000 W 及甲烷濃度 3 % 進行成長的奈米平板鑽石。

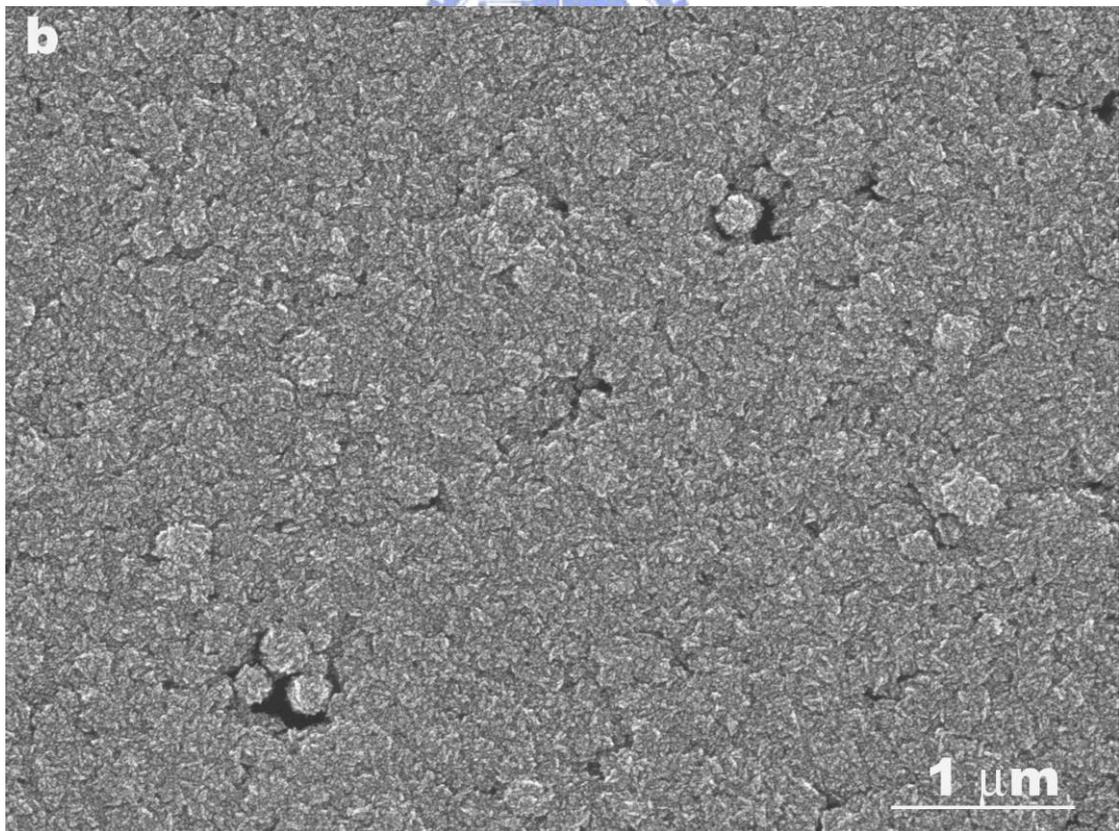
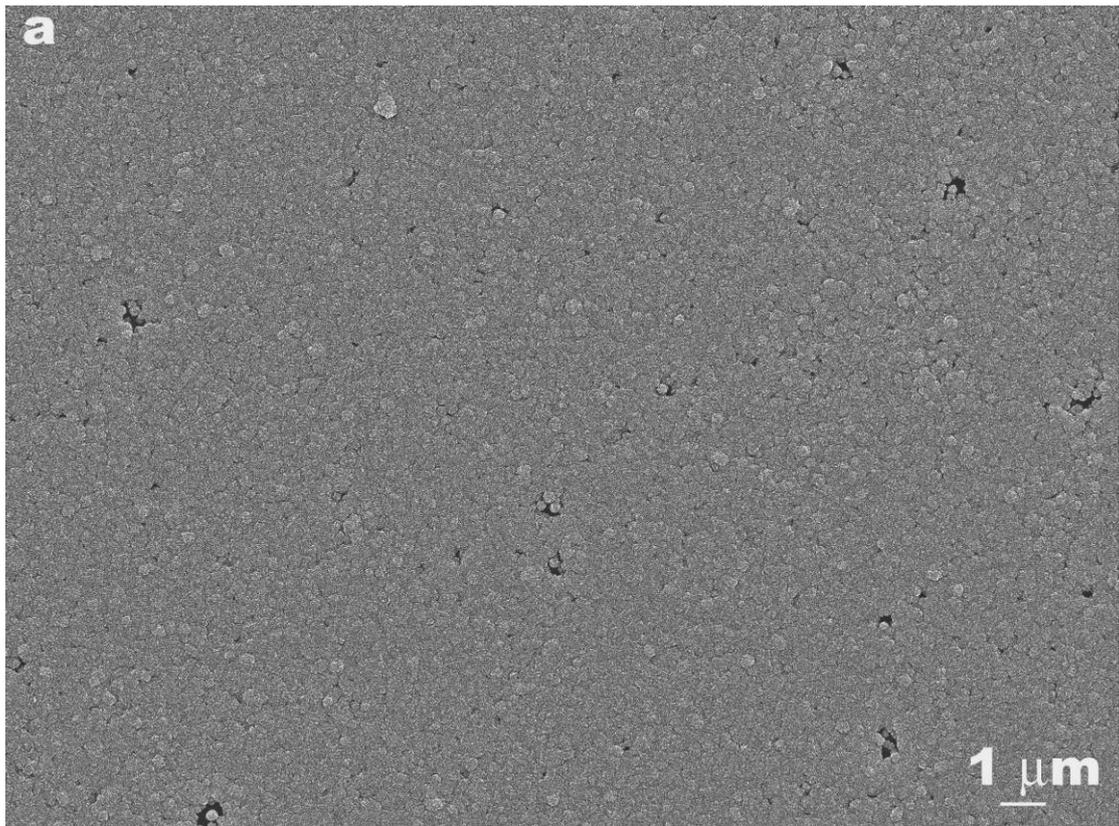
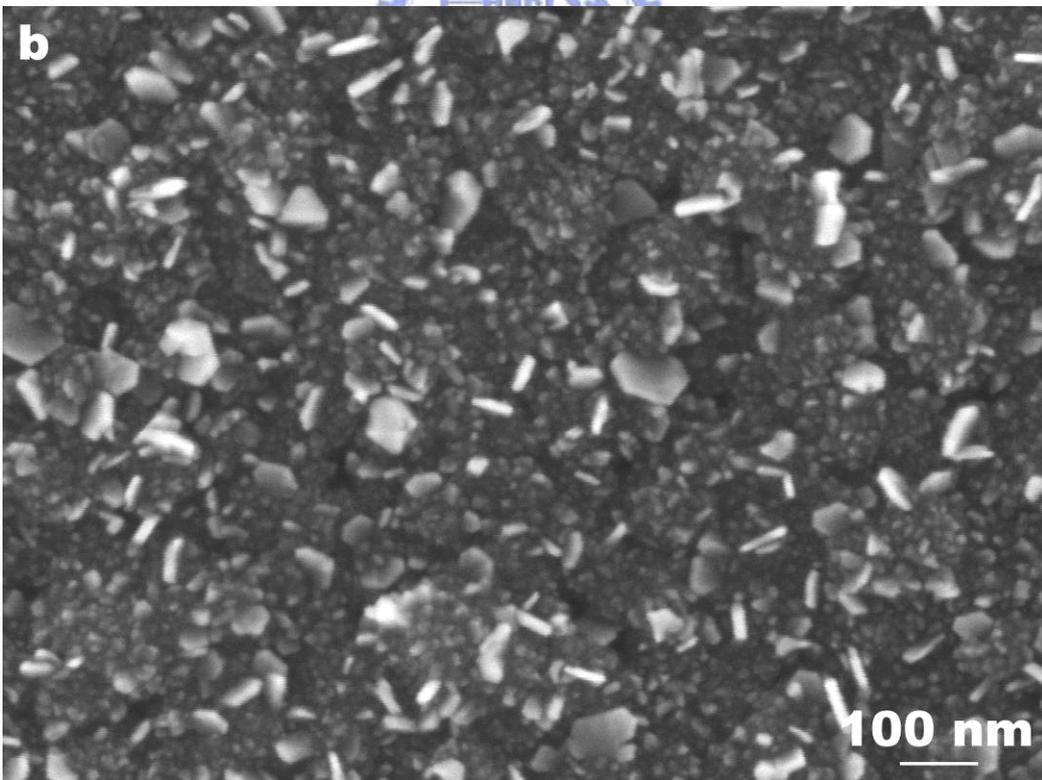
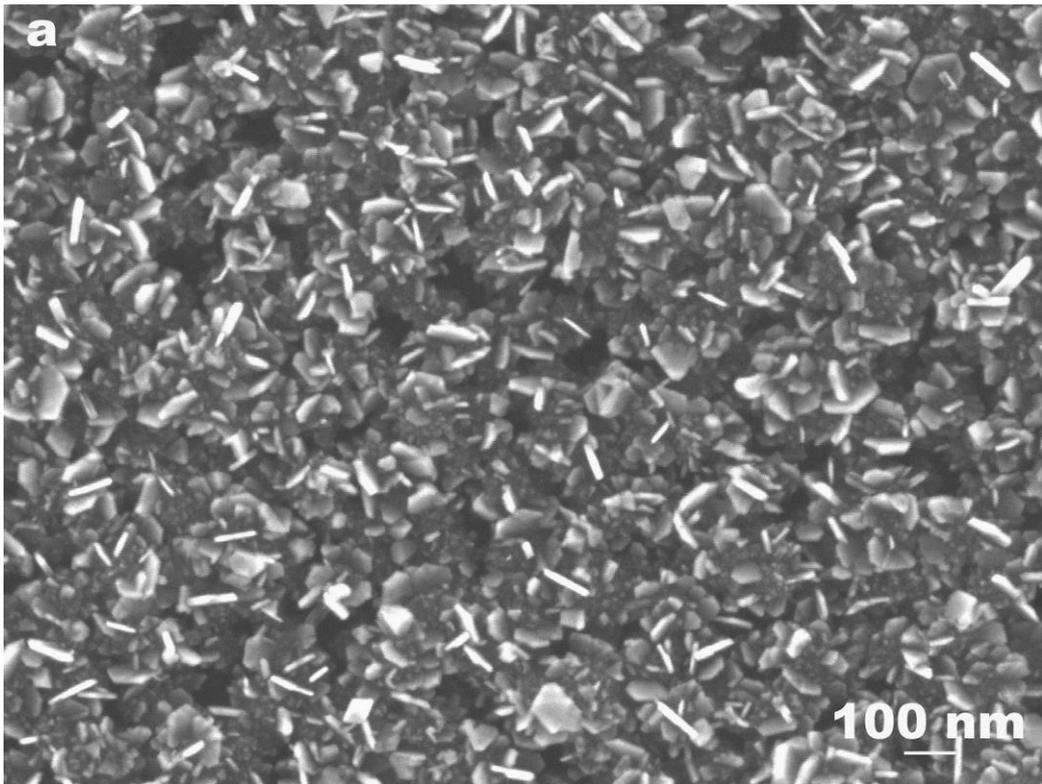


圖 4-9(a-b) 以電漿壓力 30 Torr、電漿功率為 1000 W 及甲烷濃度 3% 條件進行成長，發現並無奈米平板鑽石生成。



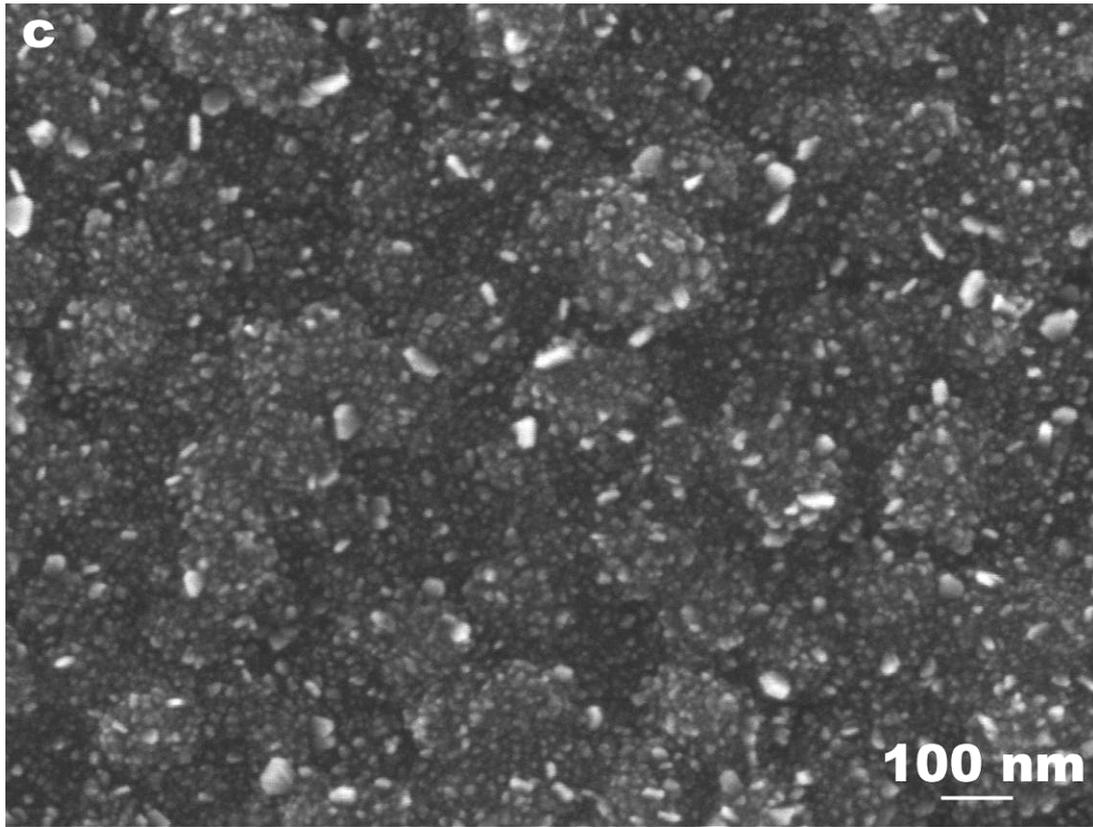


圖 4-10 (a)以甲烷 1 % 及 50 Torr 的壓力來進行成長，(b)以甲烷濃度 1 % 及 60 Torr 的壓力來進行成長，(c) 甲烷濃度 1 % 及 70 Torr 的壓力來進行成長。電漿功率固定為 1000 W。

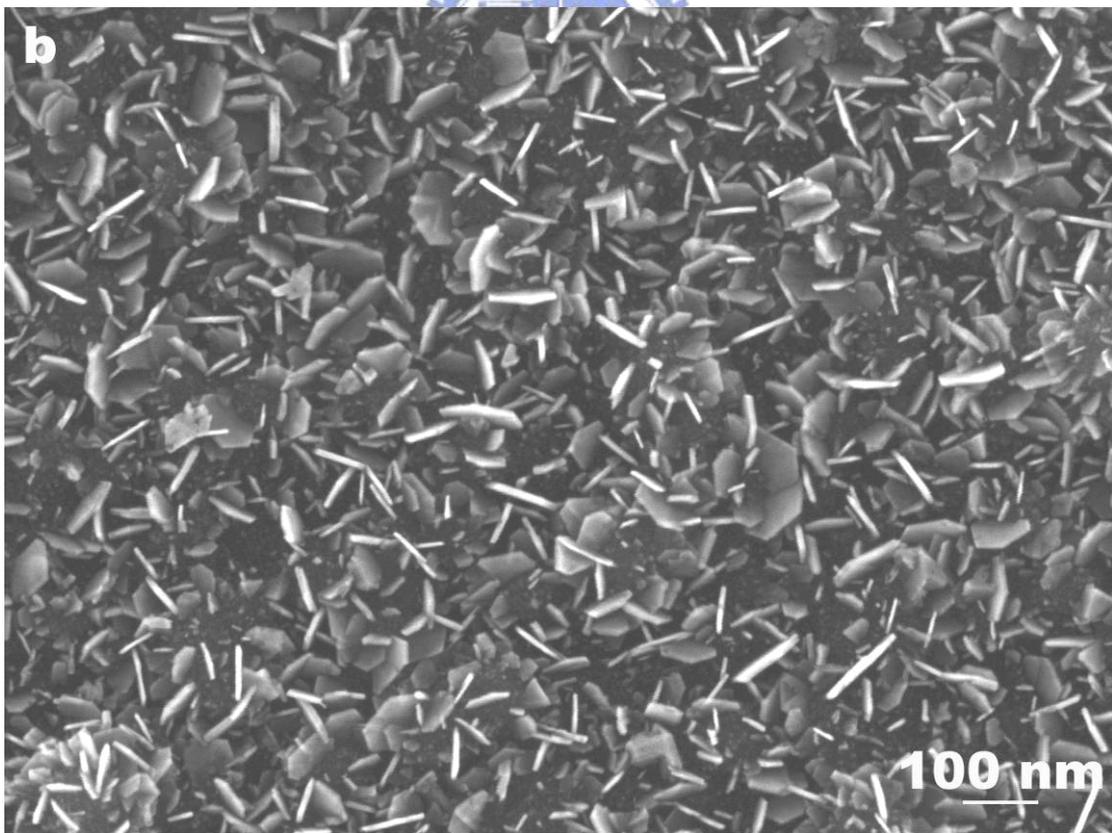
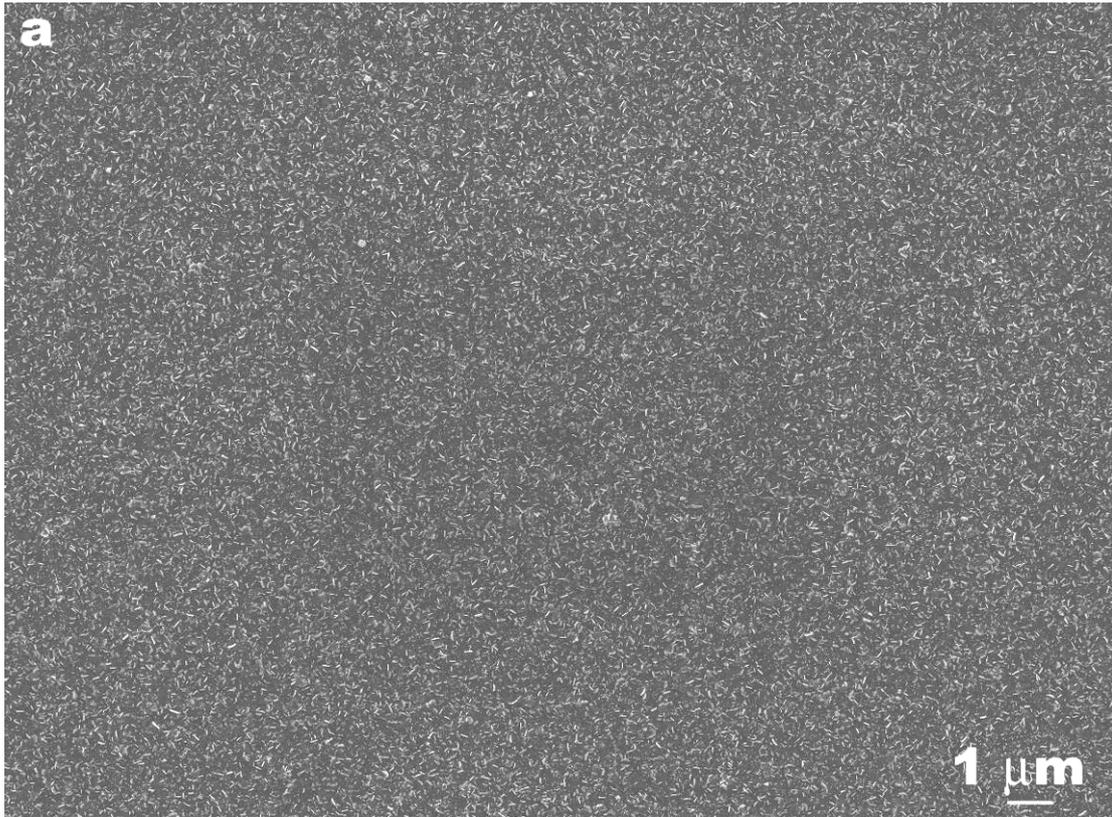


圖 4-11(a-b) 以功率 1000 W 甲烷 1 % 及壓力 70 Torr 的條件進行 30 分鐘成長。

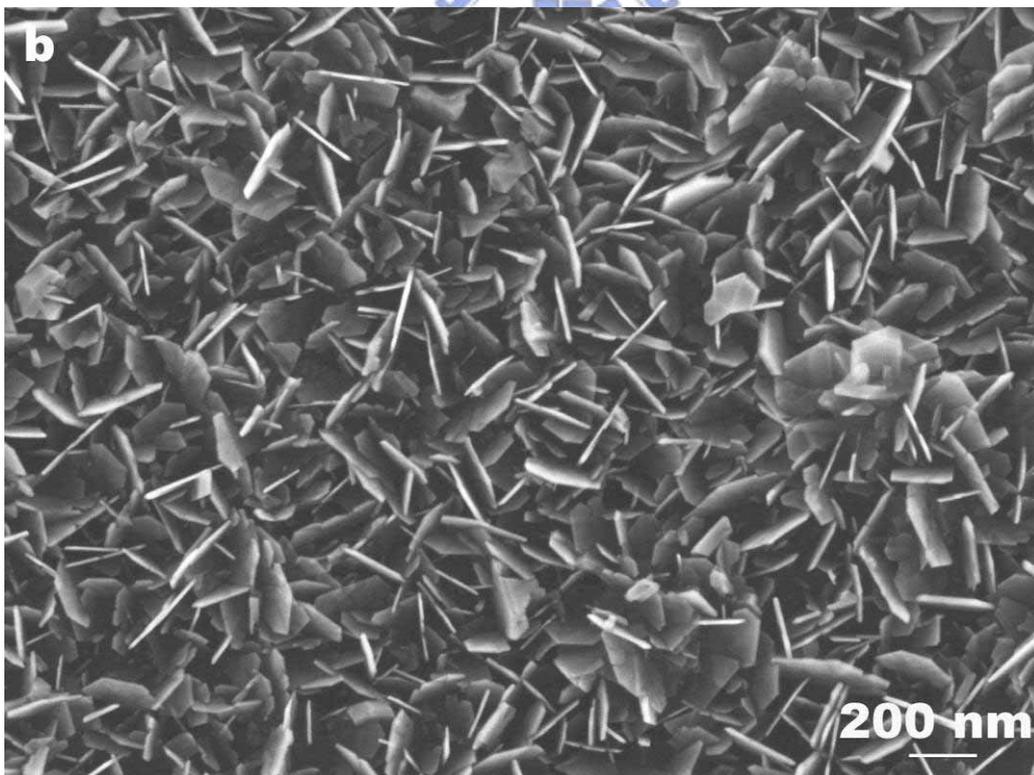
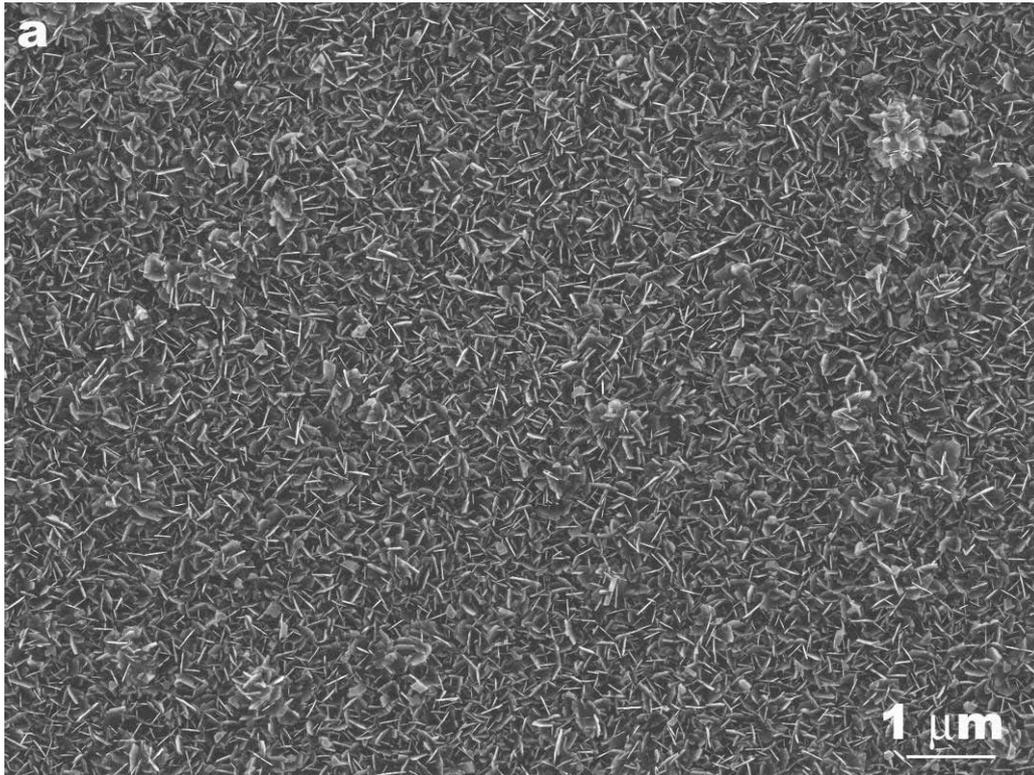


圖 4-12(a-b) 以電漿 1000 W，製程壓力在 60 Torr 的條件下，先以高濃度 3% 的甲烷進行短時間 5 分鐘的成長，接下來再以低濃度 1% 的甲烷來進行成長約 25 分鐘的成長的奈米平板鑽石。

4.3.2 奈米平板鑽石之橫截面穿透式電子顯微鏡觀察

為了能夠直接觀察奈米平板鑽石在鑽石奈米基材上成長情形。我們利用橫截面穿透式電子顯微鏡(XTEM)的技術來觀察。將圖 4-11 的奈米平板鑽石試片製作成橫截面穿透式電子顯微鏡的試片來觀察。圖 4-13(a)為奈米平板鑽石的 XTEM 明視野的的影像。奈米晶粒鑽石薄膜厚約 200 nm，在上面長滿奈米平板鑽石。插圖為奈米鑽石晶粒的擇區繞射，可以發現繞射呈現多晶環狀的繞射，從每個繞射環來看亮度均勻沒有間斷，代表奈米晶粒鑽石的晶粒的晶向在薄膜裡面是以隨機方式分佈。另外，還有針對其中一片奈米平板鑽石取擇區繞射，該繞射是鑽石[110]晶軸的繞射。從暗視野影像(圖 4-13(b))，可以觀察到奈米晶粒鑽石及奈米平板鑽石。奈米晶粒鑽石的晶粒平均 10 nm。從圖 4-13(a)可以發現，奈米平板鑽石大都垂直站立在奈米晶粒鑽石基材上面，有些奈米平板鑽石可以觀察到呈現六角形的結構，有些可以觀察奈米平板鑽石側面結構。為了能夠進一步了解奈米平板鑽石成長，觀察仔細能觀察到奈米平板側面結構是非常重要的。將其中一片奈米平板鑽石其側面方向傾轉到跟電子束平行。圖 4-14(a)為其低倍率影像，根據繞射點的觀察，可以發現是鑽石[110]晶軸繞射點，並且伴有雙晶所貢獻的繞射。除了奈米平板鑽石的繞射點外，也可以看到奈米晶粒鑽石薄膜所貢獻的環狀繞射。根據明視野(圖 4-14(a))的觀察，可以看到在奈米平板鑽石內有厚度非常薄的雙晶層(約 5 nm)，且跟平板平行。我們利用 HRTEM 來觀察奈米平板鑽石側面的結構。圖 4-14(b)為該試片高解析電子顯微鏡的影像，可以發現其側面晶體結構跟在第三章觀察奈米平板鑽石類似，都是 $\{111\}\{100\}$ 等晶面所構成的凸角結構。因此可以推斷在第三章的奈米平板鑽石跟本章所提到的奈米平板

鑽石的成長機制基本上是相同的，都是透過雙晶來成長。至於這些多層相互平行的雙晶以及 $\{111\}\{100\}$ 側面結構是如何造成鑽石是以二度空間長晶的方式來成長，將在後面章節再進行詳述。

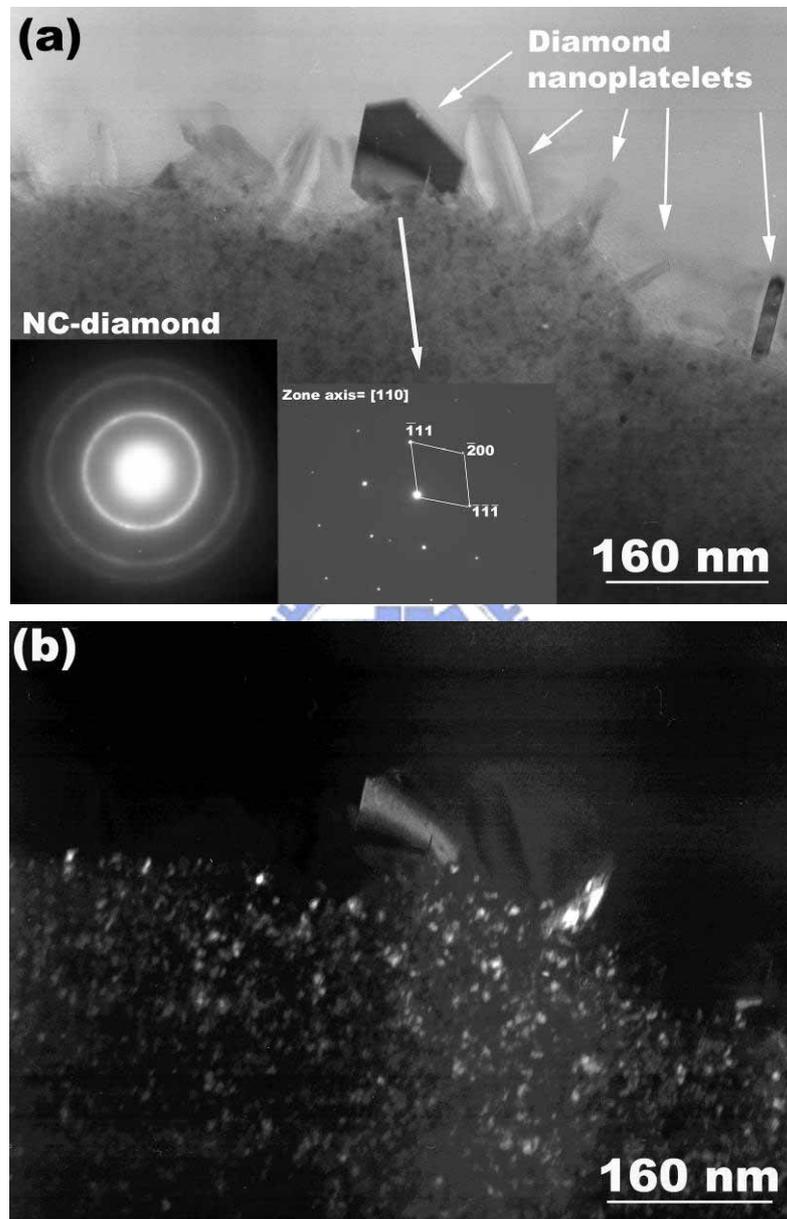


圖 4-13(a)為在奈米晶粒鑽石基材上成長奈米平板鑽石的 XTEM 明視野影像。插圖為對奈米晶粒鑽石及其中一片平板鑽石的擇區電子繞射。(b)為對鑽石 111 繞射環進行暗視野，發現鑽石奈米晶粒大小約 10 nm。

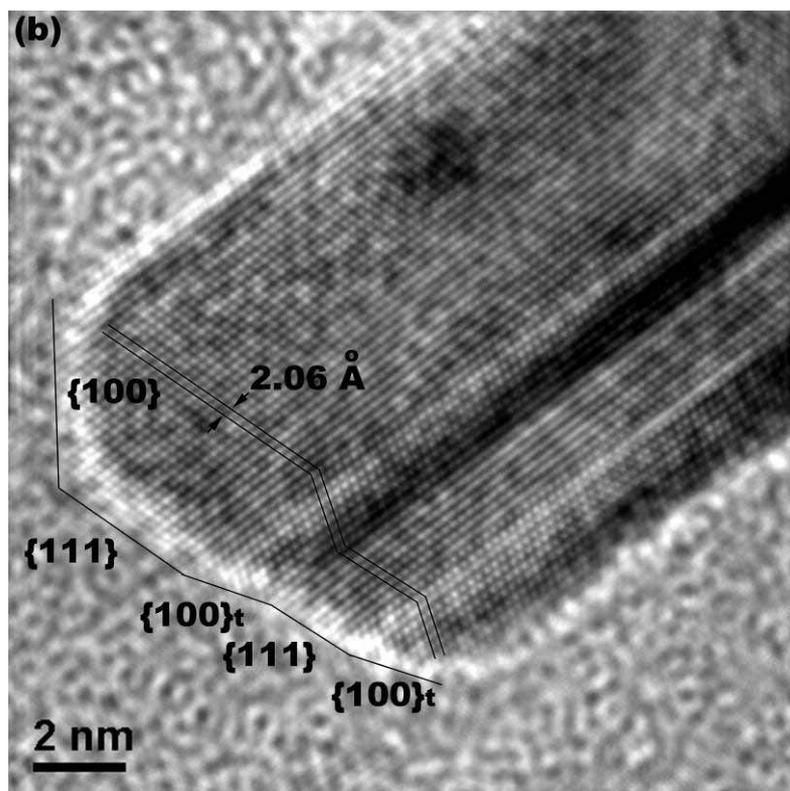
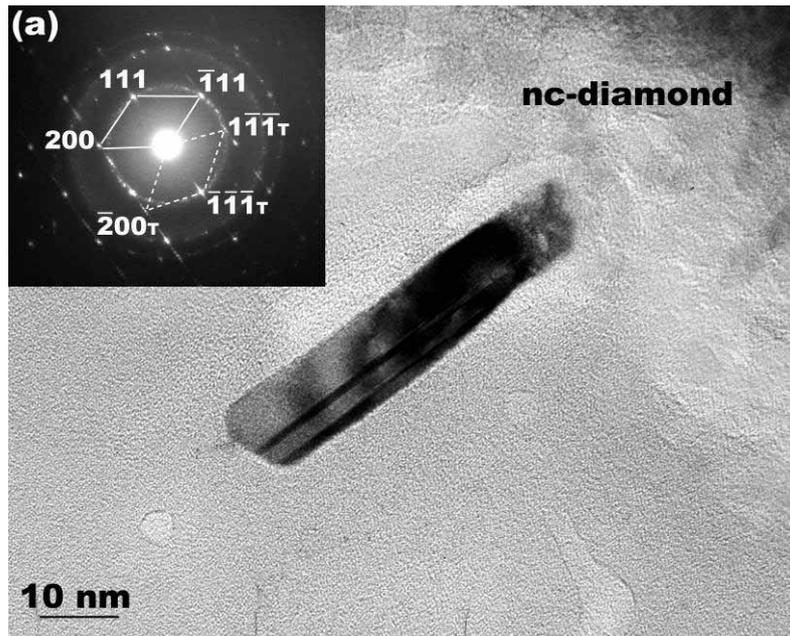


圖 4-14 (a)為在 nc-diamond 基材上的奈米平板鑽石側面的低倍率 TEM 影像。插圖為其擇區繞射為鑽石[110]晶軸的繞射。(b)為該奈米平板鑽石側面結構的 HRTEM。可以發現側面結構是由{100}/{111}晶面所構成的凸角結構。

4.3.3 伸入電漿中成長奈米平板鑽石

在前面章節中，我們是將電漿的功率及壓力調高來達到高製程溫度來成長奈米平板鑽石。由於在一般微波電漿中，在接近電漿中心的位置溫度可以達到 2000 °C 以上，所以如果能夠將試片伸入到電漿中，並且盡量減少試片座對電漿的干擾，應該是可以獲得非常高的製程溫度。本節將探討把奈米晶粒鑽石及多晶鑽石基材伸入到電漿的中心，觀察在較低的製程壓力下，奈米平板鑽石能不能藉由電漿中心的高溫在不同種類的鑽石基材上成長。以下是改變不同製程條件的實驗結果觀察。

(1) 改變甲烷濃度及電漿功率的影響

成長的流程大致跟前面利用高溫電漿成長相同，會先以氫電漿進行加熱，其條件為 500 W 的功率及 20 Torr 的壓力進行 5 分鐘，再將功率調高到 800W 後，再通入甲烷為 0.667 % 的濃度進行成長 30 分鐘。圖 4-15(a) 為 SEM 影像，可以發現在奈米晶粒鑽石基材上，可以看到形狀規則的奈米平板鑽石，可以看到大部分奈米平板鑽石呈現規則的六角形或是截角三角形的晶形。圖 4-15 (b) 則是甲烷濃度為 1 % 時的成長結果，可以發現奈米平板鑽石有明顯的二次成核。相較於之前利用高壓力的高溫電漿，在將試片伸入電漿中成長，二次成核會在較低的甲烷濃度的條件(1 %) 下出現。如果在進一步將甲烷濃度提高(見圖 4-15(c))，可以發現除了奈米平板鑽石外圍呈現許多因二次成核所造成的鋸齒結構，在奈米平板鑽石週遭佈滿許多絲狀物。根據影像形貌的觀察，研判這些絲狀物可能都是一些 sp^2 鍵結的碳。這些 sp^2 鍵結碳非常類似 Wang 等人利用 PECVD 所成長的石墨奈米薄片的形貌 [1]。

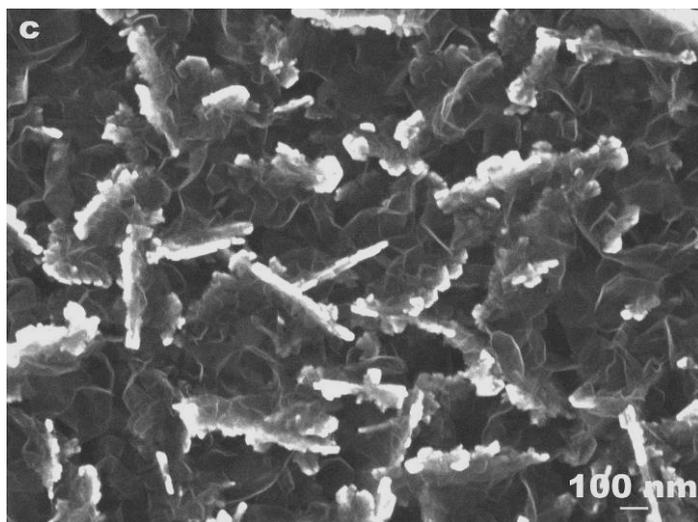
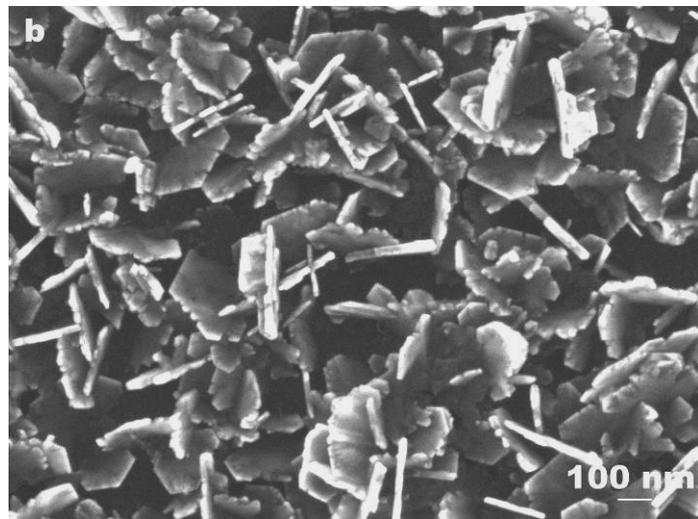
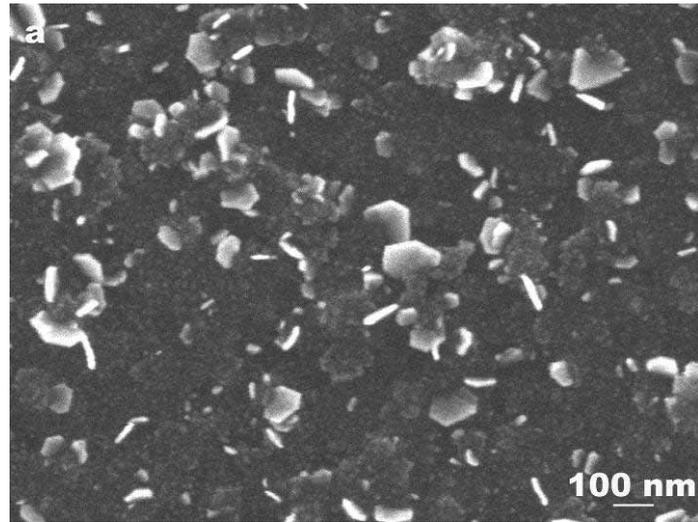


圖 4-15 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 800 W 及壓力 20 Torr，
(a) 甲烷濃度 0.667%，(b) 甲烷濃度 1%，(c) 甲烷濃度 2% 的條件進行
成長。

藉由將電漿功率提高來使的試片的溫度增加，在進一步觀察在較高的製程溫度中，奈米平板鑽石成長行為跟甲烷濃度的關係。將電漿功率調高到 900 W，並觀察改變甲烷濃度對奈米平板鑽石的影響。圖 4-16 (a)及圖 4-16 (b)分別為甲烷 0.667 % 及 1 % 的條件下成長結果。從圖 4-16(a)來看，可以發現大致跟在 800 W 時 0.667 % 的甲烷濃度並沒有差異很多。然而在 900 W 甲烷濃度為 1 % 時，可以發現數量更多且晶形很好的六角平板鑽石(見圖 4-16(b))。跟同樣甲烷濃度但是較低的功率(800 W)的結果相比較，在較低功率(試片溫度)所成長的晶形較差且二次成核的情形較為嚴重。可是如果在進一步將透過增加製程壓力，則試片溫度將會更進一步提高增加，在上面的平板鑽石則會迅速減少而且尺寸也會非常小，代表奈米平板鑽石的成長速率在更高溫度的條件會迅速減低。圖 4-17 是將電漿壓力稍微調高到 22 Torr 功率維持 900 W，而甲烷濃度為 0.667 % 時的條件。

試片伸入電漿成長的實驗結果跟利用高功率高壓成長的結果，在濃度跟製程溫度的趨勢關係實際上非常類似。在這裡我們可以根據以上觀察結果歸納出一些簡單的結論。一般而言，增加甲烷濃度，由於是增加碳源，因此在成長的速度及數量上絕對會跟甲烷濃度呈現正比的關係；可是由於過高的濃度，會導致鑽石二次成核的發生，進而出現較不規則鋸齒狀的晶形(圖 4-15(b))。另外，在更高的甲烷濃度時，會發現大量 sp^2 碳的產生(圖 4-15(c))。同樣的情形，在一般鑽石晶體成長也會有類似的趨勢，因此可以理解在成長奈米平板鑽石會有這樣結果發生。至於當提高的製程溫度時，在較低甲烷濃度的條件，會有較慢或是幾乎不成長的結果(圖 4-17)；而在較高的甲烷濃度時，可以

發現原先在低溫較高甲烷濃度下的晶形較差的平板鑽石(圖 4-15(b))，在高溫的條件下反而變好(圖 4-16 (b))。

因此可以推測利用調高電漿功率或是增加電漿壓力來增加電漿溫度時，同時在電漿中蝕刻的作用也會隨著電漿溫度增加而增強。一般而言，在富含氫的電漿環境下，沉積跟蝕刻這兩種反應同時並存實際上已經是大家所公認的事實。氫原子在鑽石成長中扮演蝕刻抑制 sp^2 鍵結碳的作用在第二章都有詳述。因此可以理解，在較高的電漿反應溫度，氫原子的反應必定會更激烈，因此在如此激烈的蝕刻反應，如果沒有提供足夠的碳源來進行反應的話，整個反應必定會朝向蝕刻及抑制成長的趨勢傾斜——造成成長速率減緩或長不出來的結果。同樣的，如果能夠提供適量的碳源來參與反應，則可以預期的成長出高品質的鑽石晶形。由於在較高的電漿密度作用下，大部分缺陷或是一些二次成核的晶種會被蝕刻掉，所以可以得到較好的晶形。

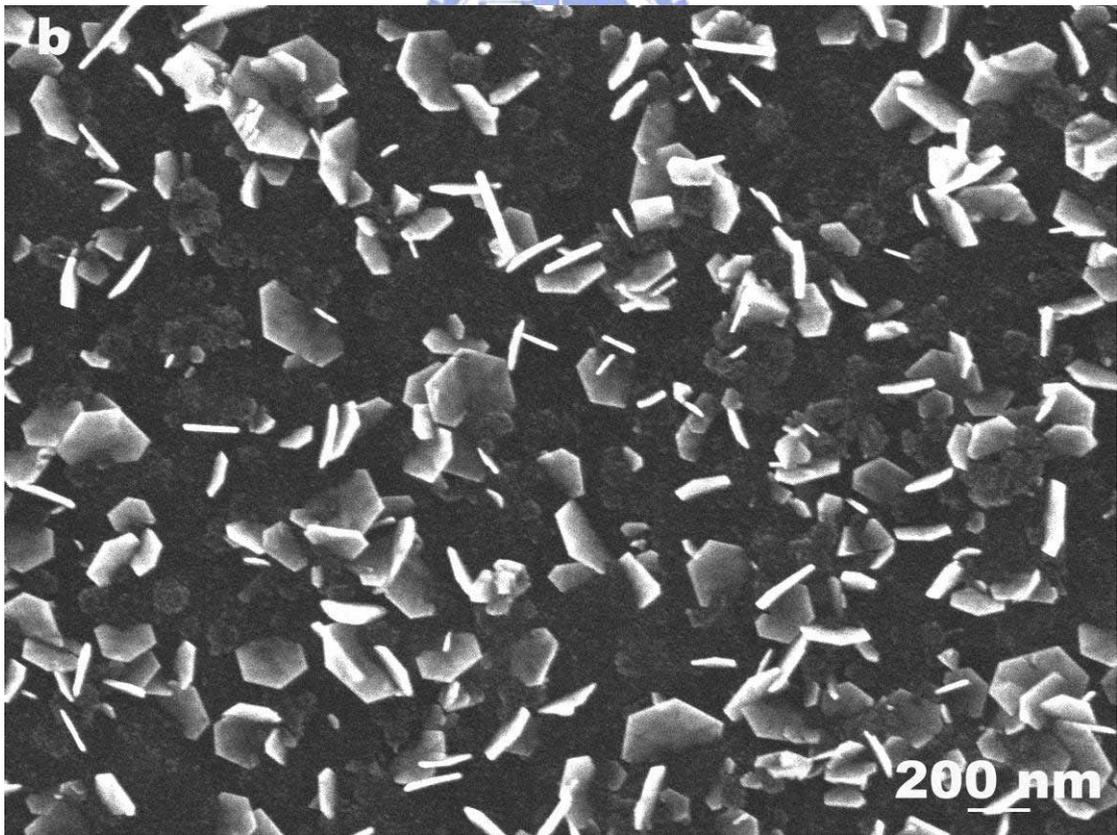
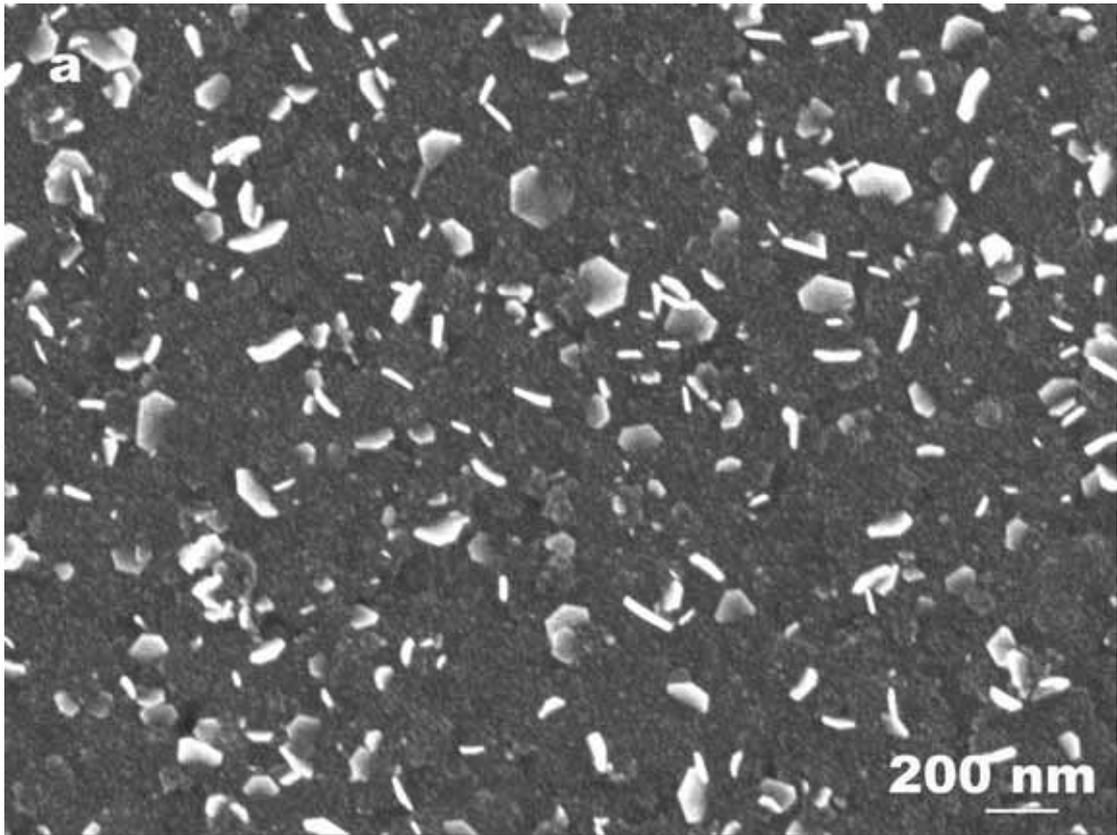


圖 4-16 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 900 W 及壓力 20 Torr，
(a) 甲烷濃度 0.667%，(b) 甲烷濃度 1%。

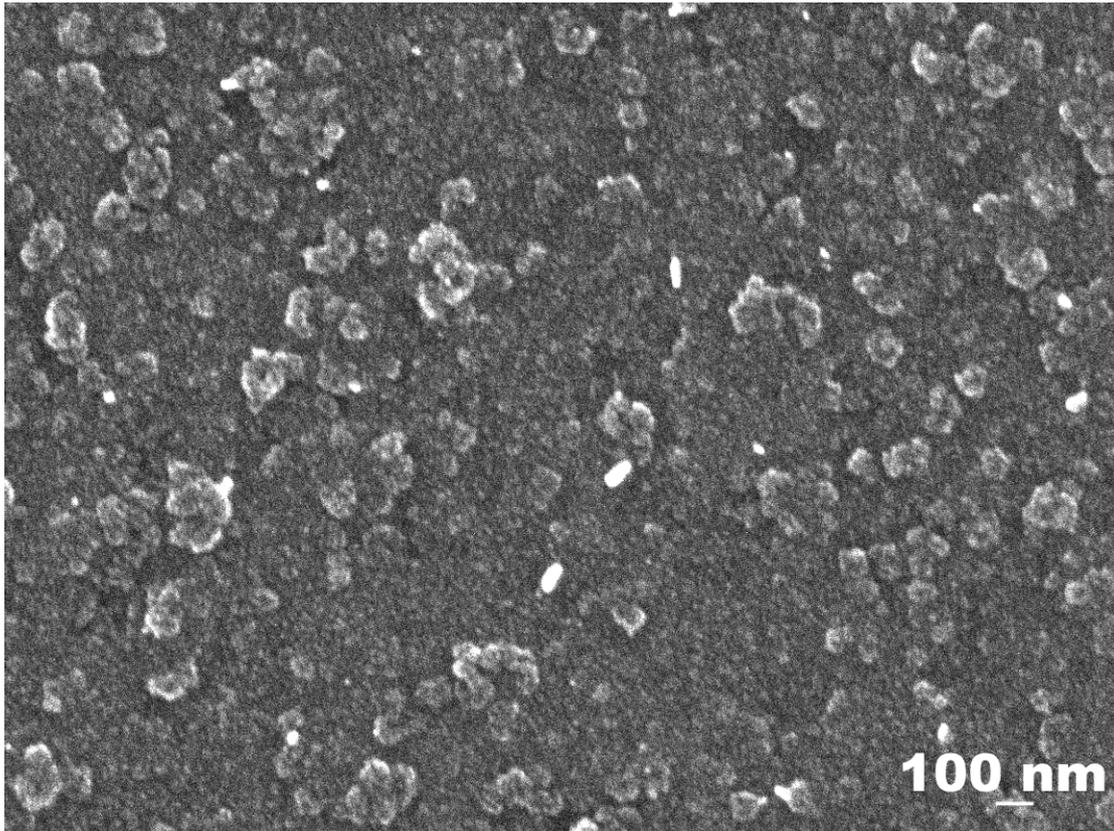


圖 4-17 將試片伸入電漿中進行成長，以功率 900 W，壓力為 22 Torr，甲烷濃度 0.667 %。發現在更高溫度的條件下成長，奈米平板鑽石的成長則大幅減少。

(2)在大晶粒多晶鑽石薄膜基材及單一鑽石晶粒上成長奈米平板鑽石

接下來分別在大晶粒多晶鑽石及單一孤立的鑽石晶粒上成長奈米平板鑽石，藉此來觀察在不同晶面的基材上平板鑽石的成長。首先，我們利用第三章實驗中所採用的多晶鑽石薄膜，並將試片置於伸入電漿型的試片座中進行成長。其成長的條件為電漿功率為 900 W，壓力為 20 Torr，而甲烷 1%。在不同時間下的成長情形，其成長時間分別為 5 分鐘(圖 4-18(a-b))、10 分鐘(圖 4-19(a-b))及 15 分鐘(圖 4-20(a-b))。可以發現在 5 分鐘時，基材表面就開始出現粗糙的晶面。在較粗糙的區域，可以發現有許多呈現三角形且排列很整齊的坑洞。而較為平整的晶面看的出來是{100}的晶面，研判其他較為粗糙的晶面應該是{111}的晶面(由於一般 CVD 多晶鑽石薄膜表面晶面是由{100}及{111}面所組成。在經過 10 分鐘的成長，在原來粗糙的區域可以發現開始有一些小片平板鑽石產生。到 15 分鐘後的反應，可以發現六角形的奈米平板鑽石很整齊的在鑽石基材晶面上面成長。可以發現大部分平板鑽石整齊的沿著鑽石基材特定方向排列。

為了能夠更進一步了解奈米平板鑽石在各個鑽石晶面上成長的情形，我們採用單顆獨立的立方八面體鑽石晶粒來作為奈米平板鑽石成長基材。一般而言在 CVD 鑽石的晶體中，大部分的晶形都呈現{100}及{111}晶面所構成的八面體晶體的外形。如此，可以根據立方八面體各晶面已知的幾何關係，來研究這些在鑽石晶面上成長的奈米平板鑽石排列方向以及跟鑽石基材晶向的關係。我們將一般矽單晶浸入鑽石晶粒約 100 nm 的懸浮液中，以超音波振約 15 分鐘後，將試片取出放到酒精中，再以超音波清洗約 10 分鐘後，然後放到 CVD 中進行成長。以功率 650 W、壓力 15 Torr 及濃度為 0.667% 來進行成長。圖

4-21(a)是所長出的典型立方八面體的鑽石，可以很清楚看出鑽石上{100}及{111}的晶面。而圖 4-22(a)則是經常在化學氣相沉積中出現的二十面體(icosahedra)鑽石多雙晶晶粒。二十面體鑽石都是由{111}晶面所構成，並且呈現類五重對稱(pseudo-fivefold symmetry)。我們在 SEM 觀察時會根據先前在試片上做的標記(mark)做為基準，再將這些鑽石晶粒的跟標記間相對位置紀錄下來，送回 CVD 中以成長奈米平板鑽石的條件來進行成長，其成長參數如同在大晶粒多晶鑽石基材上進行平板鑽石成長的條件。經過 30 分鐘的成長，可以發現在原先的鑽石各晶面呈現粗糙的表面(見圖 4-21(b-c)及 4-22(b-c))。圖 4-21(c)，可以看到一些平板鑽石在鑽石晶粒{111}面上成長(如箭頭所示)。可以發現，每個平板排列大致上都是有一定規則性，大致上都會跟基材三角形的晶面外圍邊線($\langle 110 \rangle$)方向平行。而在二十面體上(圖 4-22(c))，可以發現許多規則奈米平板鑽石，大都沿著[110]方向({111} 三角形晶面的邊線)來排列。接下來，我們嘗試將成長時間延長到 1 小時。圖 4-23(a-c)及圖 4-24(a-b)分別是兩顆不同方向的立方八面體鑽石晶粒。在{111}晶面可以發現上面佈滿奈米平板鑽石。從高倍率影像觀察，大量奈米平板鑽石呈現六角形規則的形貌，一樣彼此間都是沿著[110]晶向排列。除了奈米平板鑽石變大外，值得注意的是經過一個小時的成長，整顆鑽石尺寸都變大。見圖 4-24(b)，可以看到原先{100}晶面的高度都比周圍晶面還要突出。由圖中箭頭所標示的{100}晶面間的距離，比原先鑽石成長前大了 500 nm，證實{100}晶面在高溫電漿的條件下，仍然可以穩定的持續成長。根據圖 4-24(b)推估{100}晶面為 250 nm/hr，而奈米平板鑽石成長速度約 180~200 nm/hr (從圖 4-22(c)推算)。另外，在{100}晶面上可以發現上面並沒有任何平板鑽

石。圖 4-21 的鑽石晶粒上面{100}面跟圖 4-23 上面{100}面雖然一樣都沒有成長奈米平板鑽石，可是在圖 4-21 中的{100}面卻可以發現非常多錐坑(pits)。圖 4-21 的成長時間反而還比圖 4-22 還要短，研判應該是在圖 4-21 的鑽石晶粒中，從包含有過多的缺陷(在這裡應該是一些差排之類的線缺陷)，經過高溫電漿作用後，在表面會留下大量錐坑。而這些坑洞，很明顯對於奈米平板鑽石的成長並沒有任何幫助。

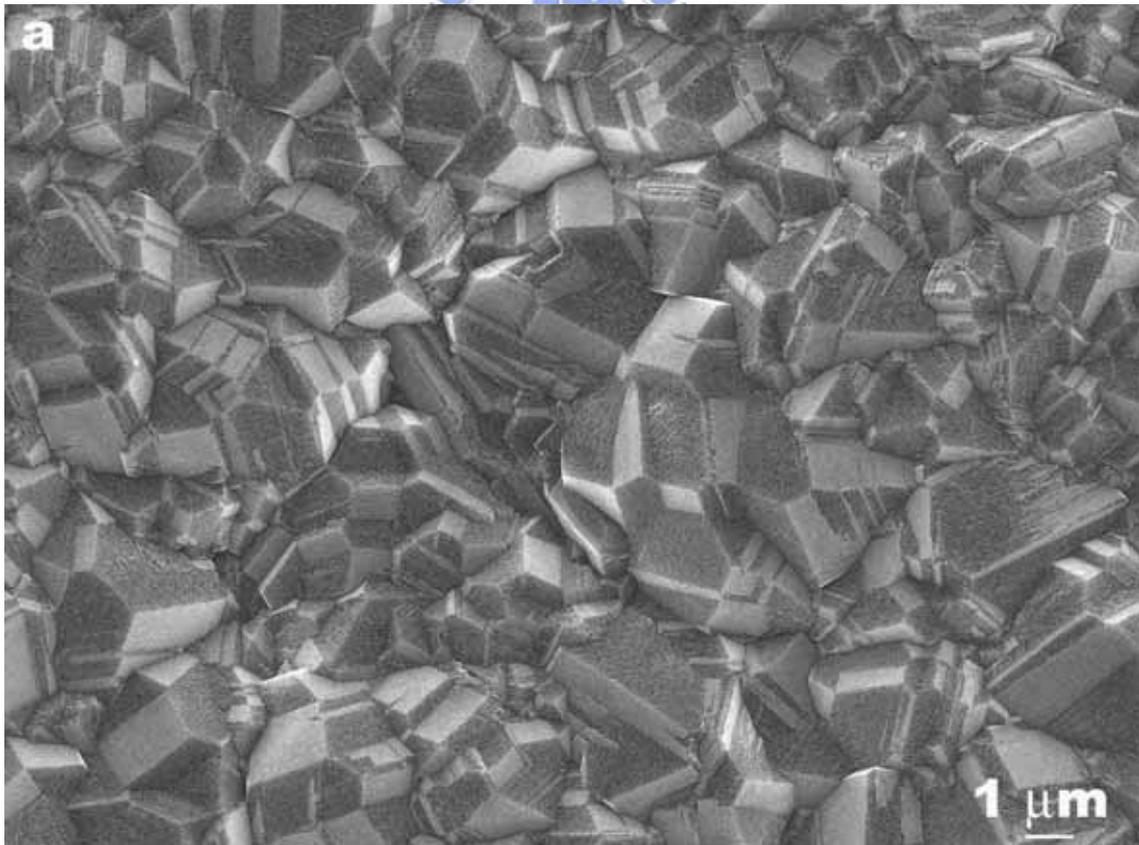
根據前面的觀察，我們相信這些奈米平板鑽石的生成絕對會跟原本就存在鑽石晶粒內的雙晶等缺陷有關。詳細的討論已經在第二章已經討論過。我們在第二章中有提到，Wang 等人利用 TEM 的觀察 [2]，發現實際上在一般立方八面體鑽石中，裡面可以根據缺陷的分佈大致分成兩個區域。其中以{100}晶面為主的區域裡面則大都是缺陷較少的區域；而{111}晶面內大都包含大量的雙晶缺陷，這也說明了為什麼在一般 CVD 鑽石晶粒，{111}面總是比{100}面還要來的粗糙(見圖 2-28、圖 2-30(a)、圖 4-21(a)及圖 4-23(a))。而值得注意的是，這些雙晶面大都不會跟原來在平行於表面的{111}晶面平行，而是跟其他{111}平面族平行(見圖 2-30)。這種現象被 Kasu 等人 [3] 透過 TEM 來觀察鑽石{111}面上進行均質磊晶成長所證實，並解釋產生雙晶將不會跟原先{111}基材平行，而是會跟其他{111}平面族相平行(見圖 2-31)的機制。另外，從 Wang 的 TEM 的結果來看(圖 2-30(b))，在{111}面上雙晶層的厚度約 10 nm 左右，其尺度也非常接近奈米平板鑽石厚度的大小。因此，我們可以根據 Wang 及 Kasu 等人[2-3]的發現來推論，可以了解這些在鑽石內的雙晶面，可能都會集中在{111}面的區域，也說明了平板鑽石大都集中在{111}晶面上成長，另外奈米平板彼此間都是會沿著[110]方向排列。圖 4-25 是根據以上的推論，所

提出的奈米平板鑽石成長跟立方八面體中雙晶關係之示意圖。由於鑽石晶粒中包含的雙晶面，並且都集中在{111}面上，所以將導致奈米平板鑽石都集中在{111}上成長。

我們根據 Wang 的觀察{111}面上雙晶密度，並且來比較在我們實驗中，奈米平板鑽石的密度是否有一致。從圖 2-30 (b)上可以粗略算出上面雙晶的密度約 11 nm^{-1} 。而我們從圖 4-23 (c)上推算出奈米平板鑽石密度約 3 nm^{-1} 。會有密度上的差異，可能是通常每片奈米平板鑽石大都必須要有兩個以上的雙晶層，所以，在有些只有單一層雙晶的位置是不會長出奈米平板鑽石。例如，同樣像是在圖 4-22(a)，雖然是由雙晶面以五軸對稱的方式構成的二十面體鑽石，且每的雙晶介面都有一個明顯的凹角晶界。可是由於這些主要構成二十面體鑽石的五軸凹角晶界大都是單層的雙晶層，所以在這些雙晶介面上，奈米平板鑽石是不會在這些構成二十面體鑽石的雙晶介面上成長(圖 4-22 (c))。

我們在第二章有提過，一般在成長 CVD 鑽石過程，除了在{111}晶面的成長，極易有雙晶出現。而在{100}面上成長，出現雙晶時，一般我們會稱之為 penetration twin [4]。以下是我們在一顆富含有 penetration twin hillock 的立方八面體鑽石上進行奈米平板鑽石的成長的觀察(圖 4-26(a))。由箭頭所指示的是 penetration twin hillock。圖 4-26(b)是經過 1 小時的成長可以發現，除了{111}晶面變粗糙以及可以看到一些平板鑽石在上面成長。可以發現原先在{100}晶面上的 penetration twin hillock 完全被蝕刻成坑洞。在坑洞中我們可以觀察到一些奈米平板鑽石。我們針對其中兩區放大倍率來觀察。圖 4-26(c-d)分別是對應圖 4-26(b)的 I 及 II 區的高倍影像。可以清楚看到六角形奈米平板鑽石，在坑洞中成長。圖 4-26(e)則是我們再將試片放回電

漿中繼續成長 30 分鐘，可以發現在 $\{111\}$ 晶面及原先在 penetration twin 位置上的奈米平板鑽石的尺寸變的更大。圖 4-26(f)，我們可以看到左上那顆鑽石上奈米平板鑽石的集中在 $\{111\}$ 晶面上，並且以特定的方向排列著。回顧第二章中，Sawada 利用 FIB 技術，觀察鑽石 $\{100\}$ 面上 penetration twin 內部結構(圖 2-32)可以發現在 penetration twin 區域其實缺陷密度非常高。因此，這些高密度缺陷可能是造成這些 penetration twin 所翬起的小丘(hillock)被高溫電漿蝕刻掉的原因，另外也是奈米平板鑽石在該區集中成長的主因。



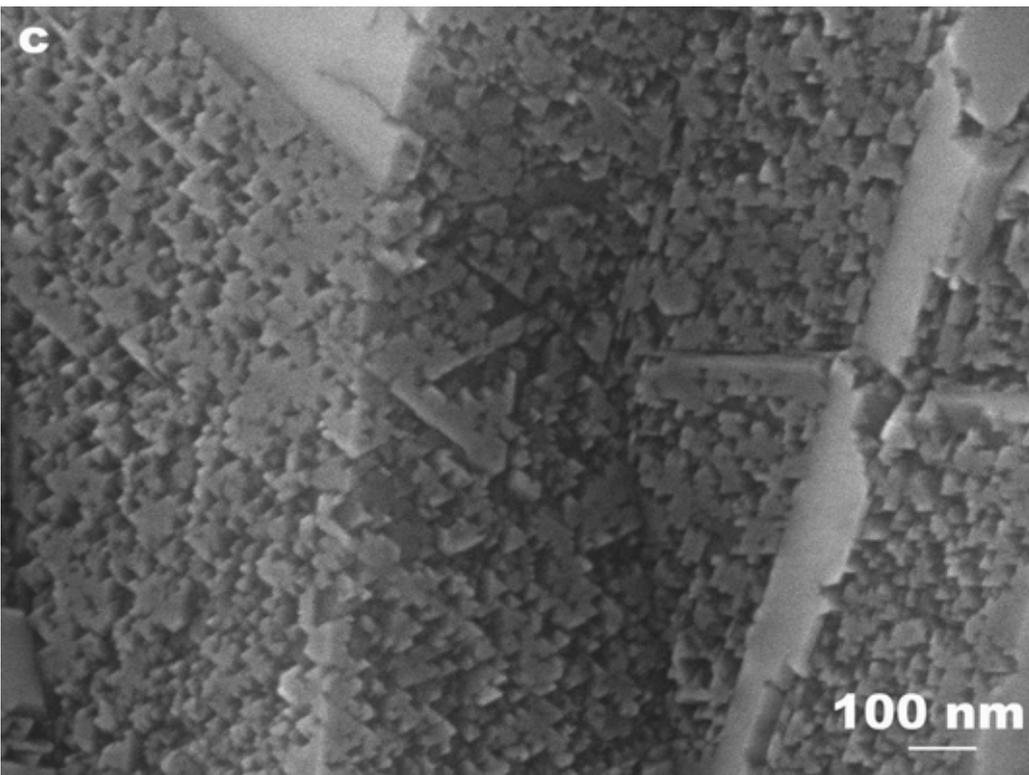
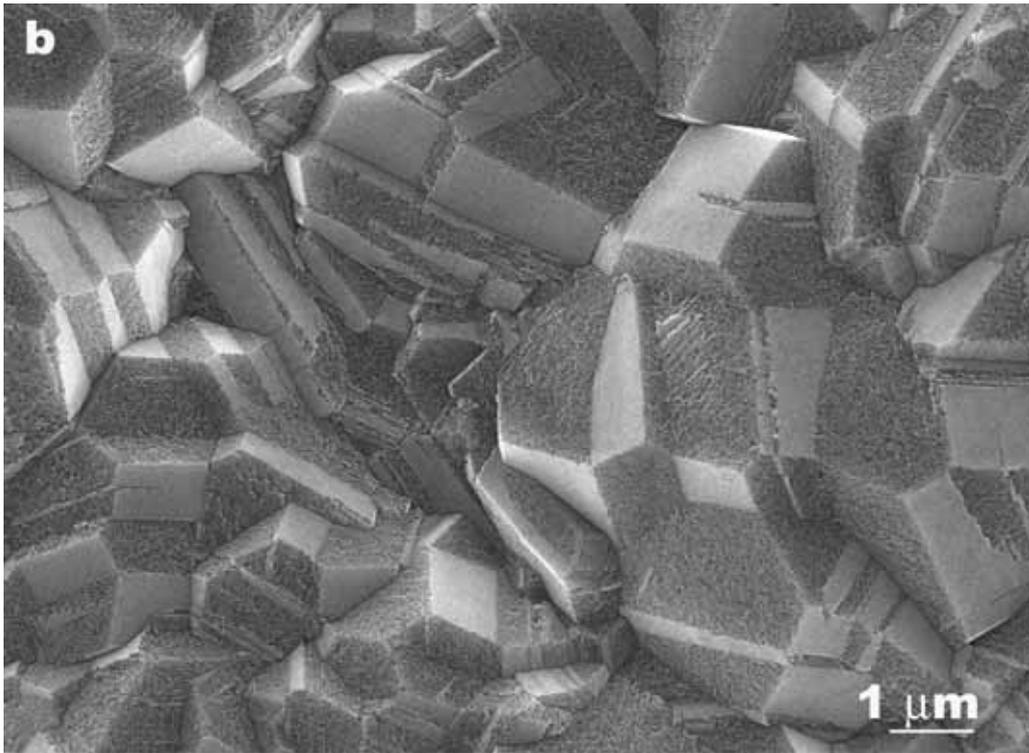
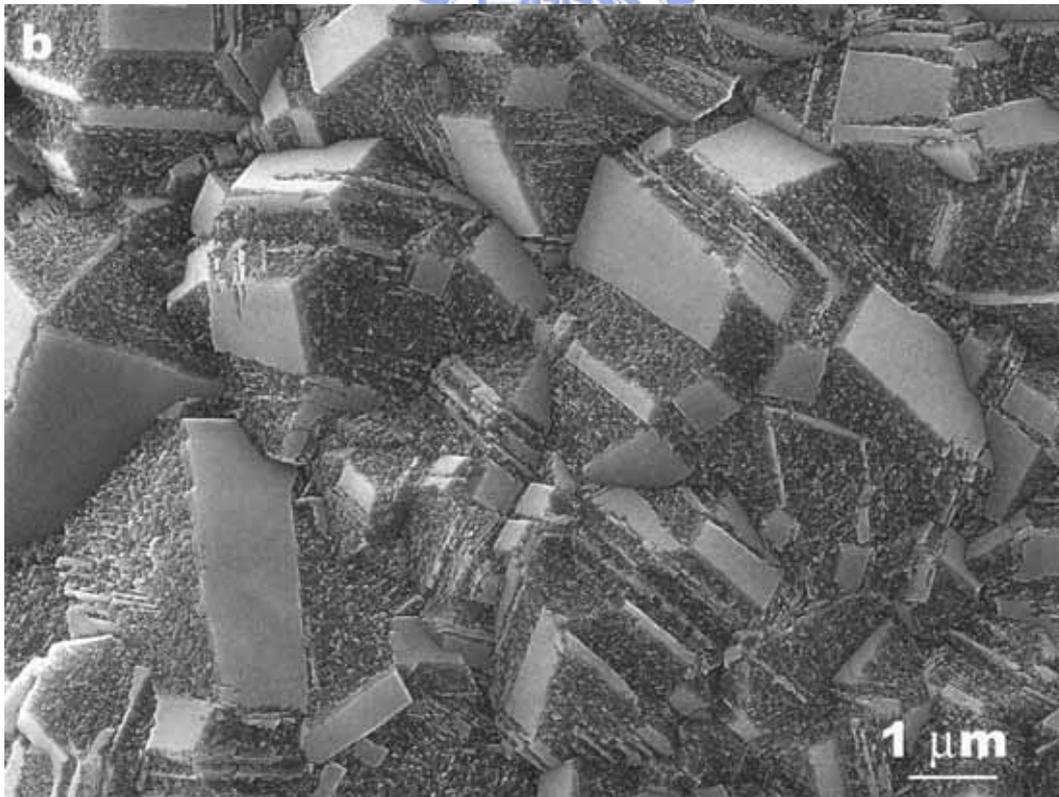
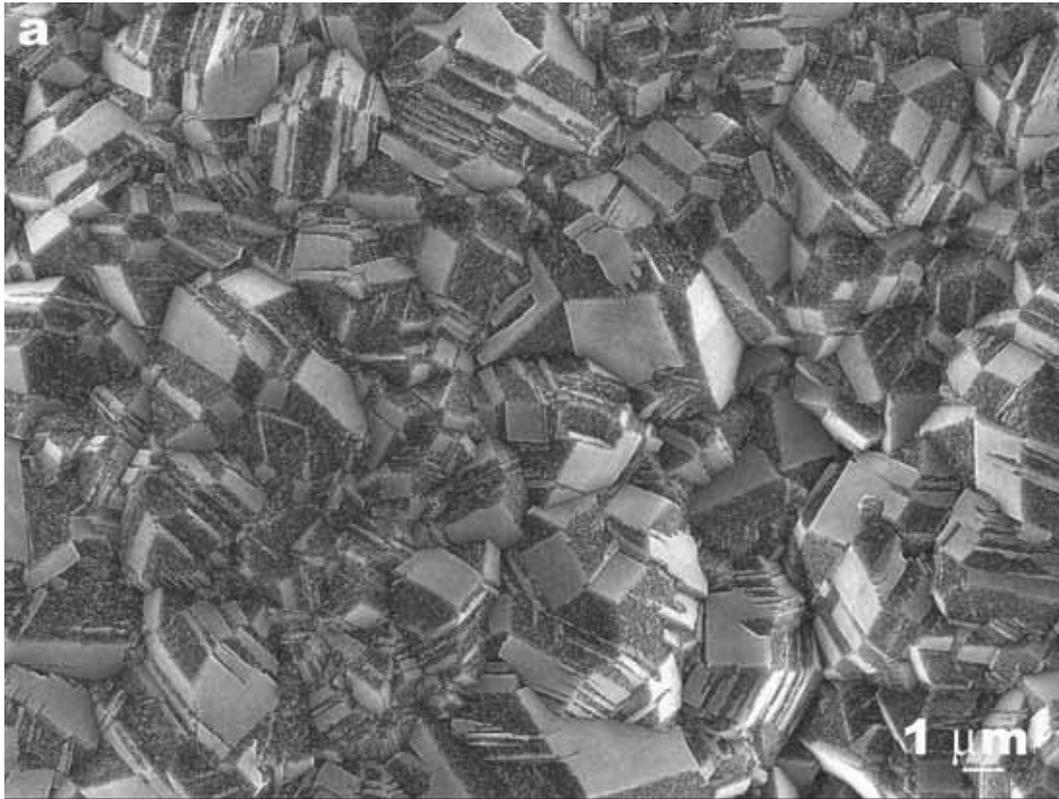


圖 4-18 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 5 分鐘。(c)在鑽石基材的{111}面上有許多呈現三角形的坑洞。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 1%。



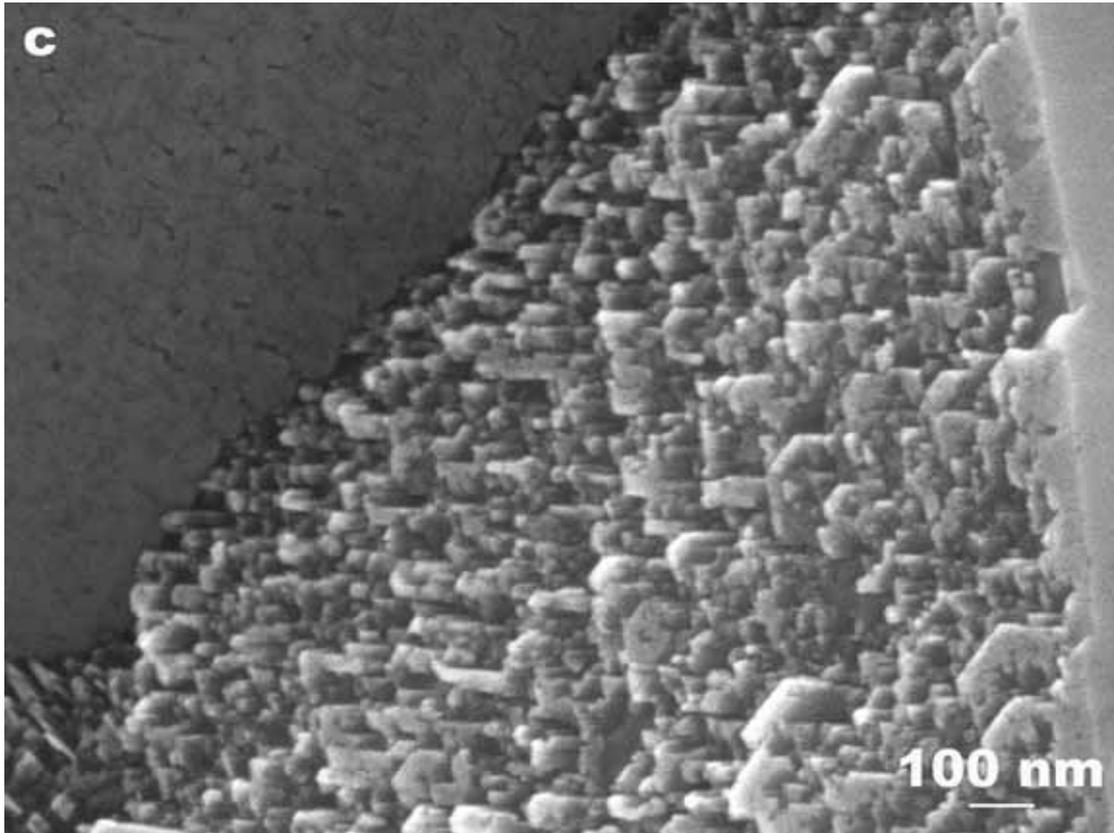
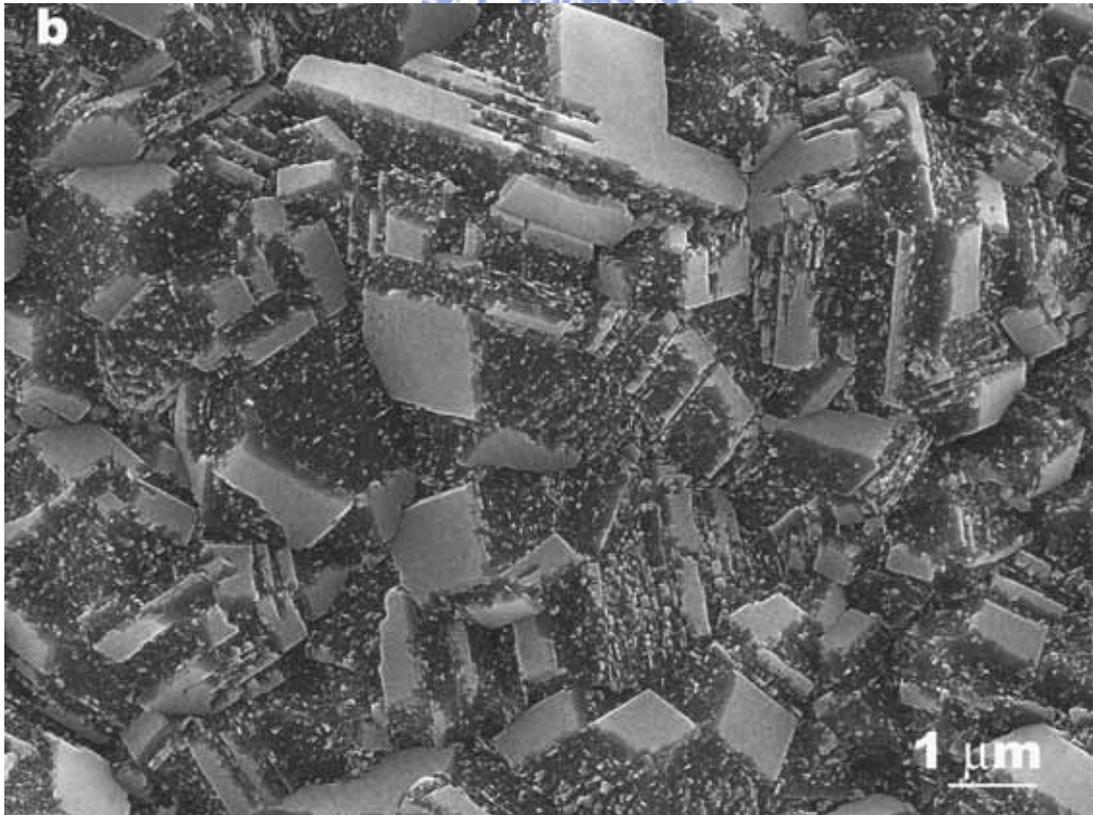
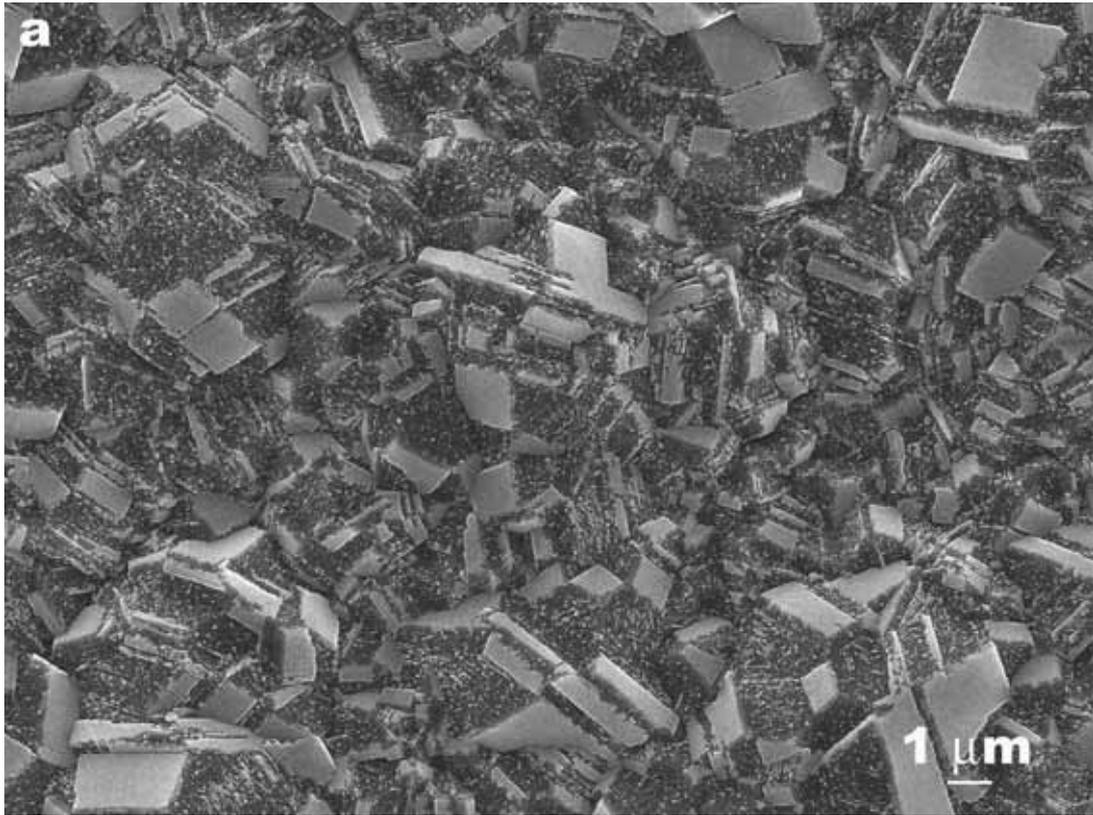


圖 4-19 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 10 分鐘。(c)在鑽石基材的 {111} 晶面上可以發現許多小片狀的鑽石生成。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 1 %。



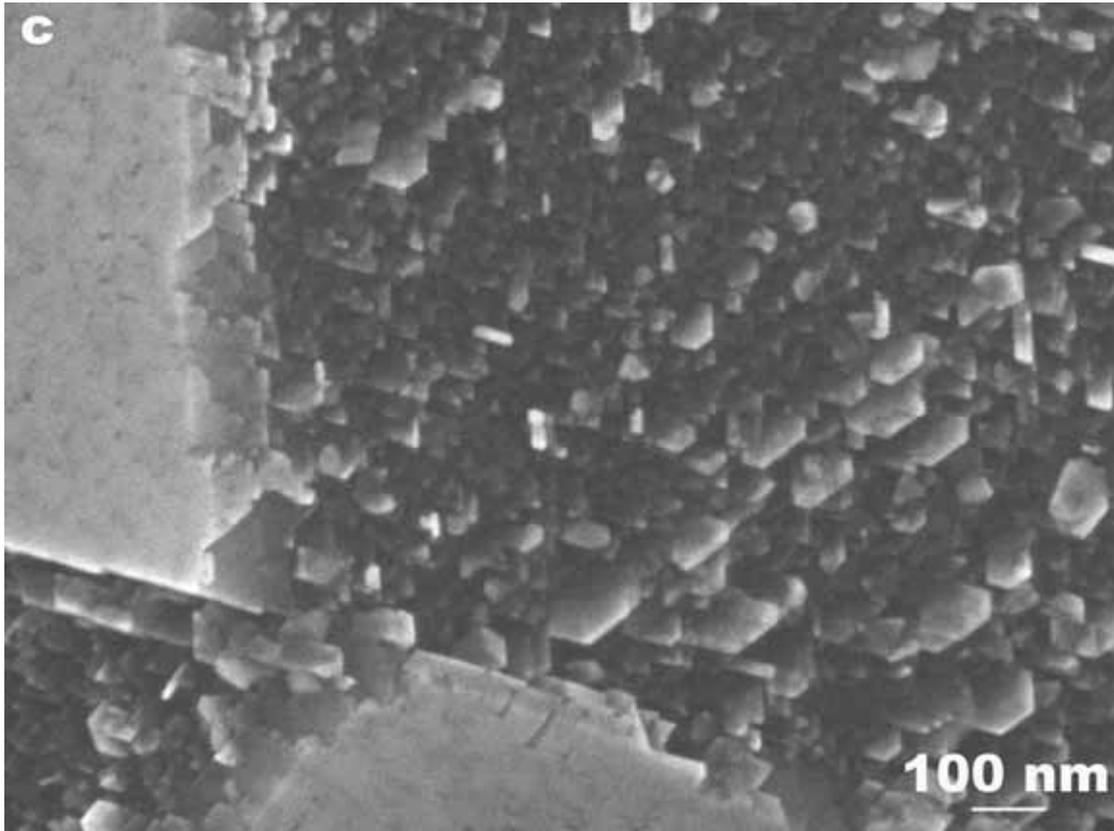
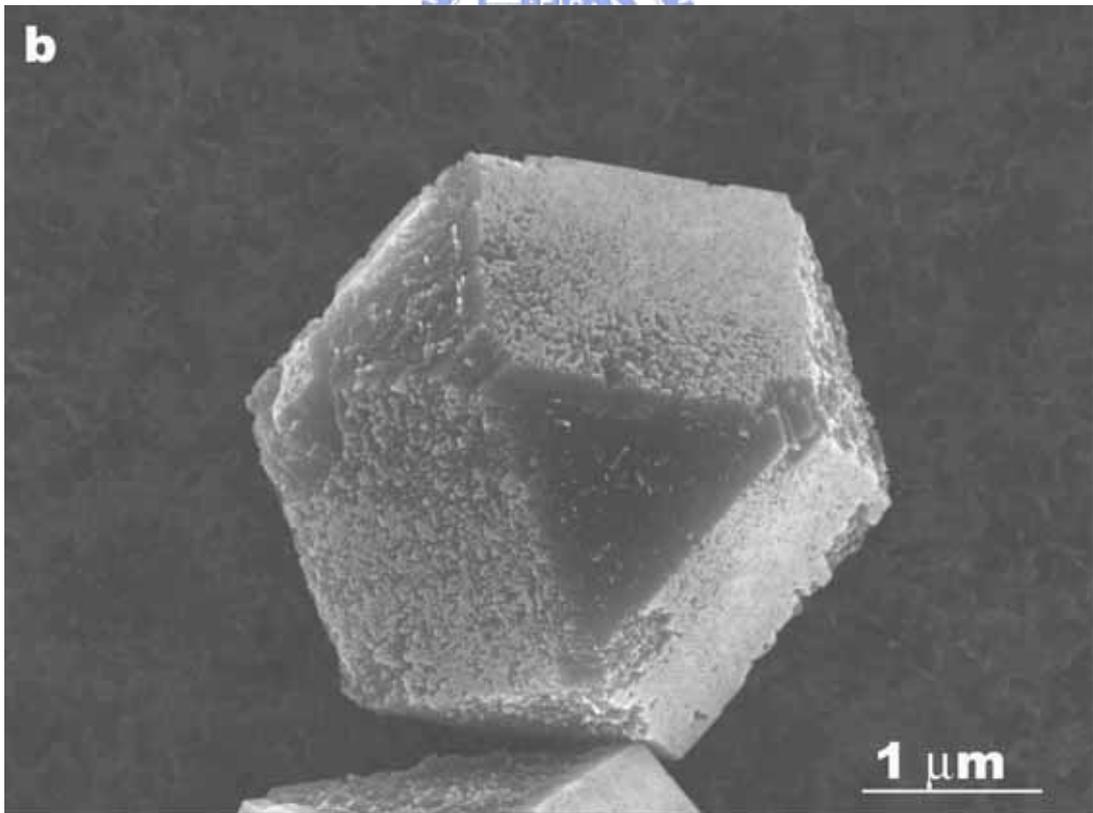
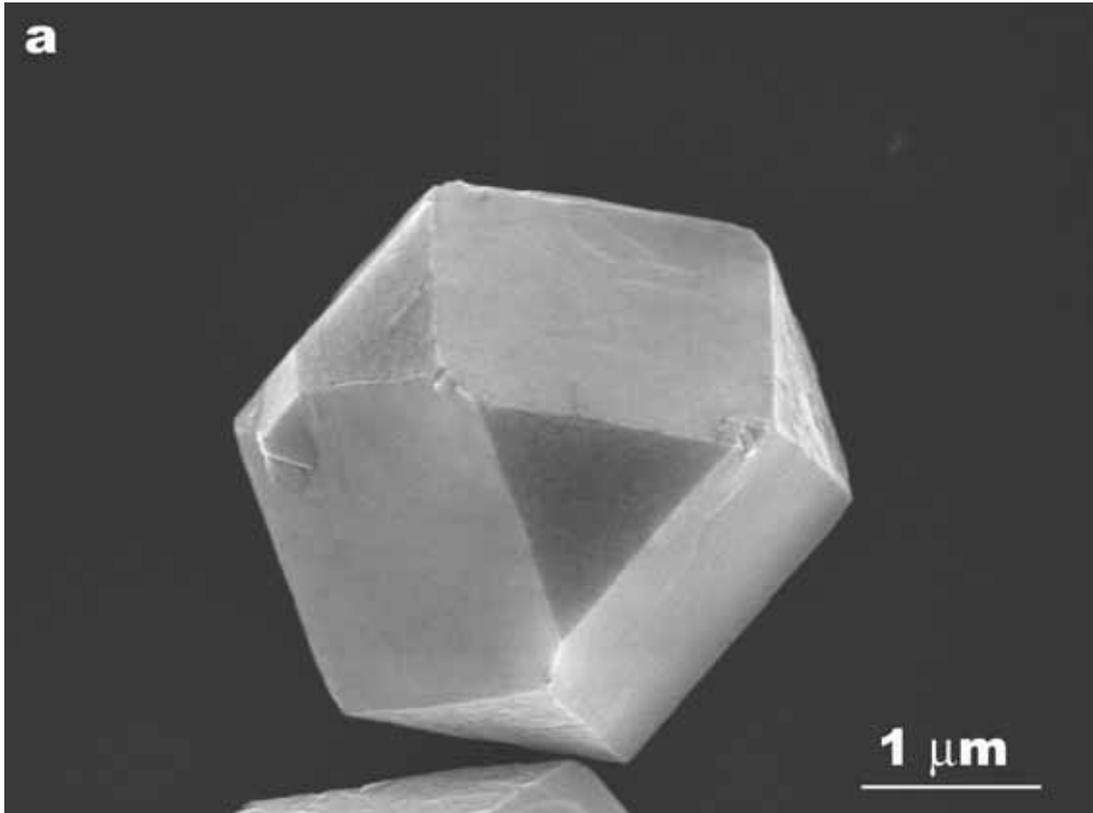


圖 4-20 (a-c)在多晶鑽石基材上進行成長 15 分鐘。(c)可以發現許多六角形的平板鑽石在鑽石基材上生成，並且沿固定特定方向排列。而原來鑽石基材{100}面，則仍然保持平整。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 1%。



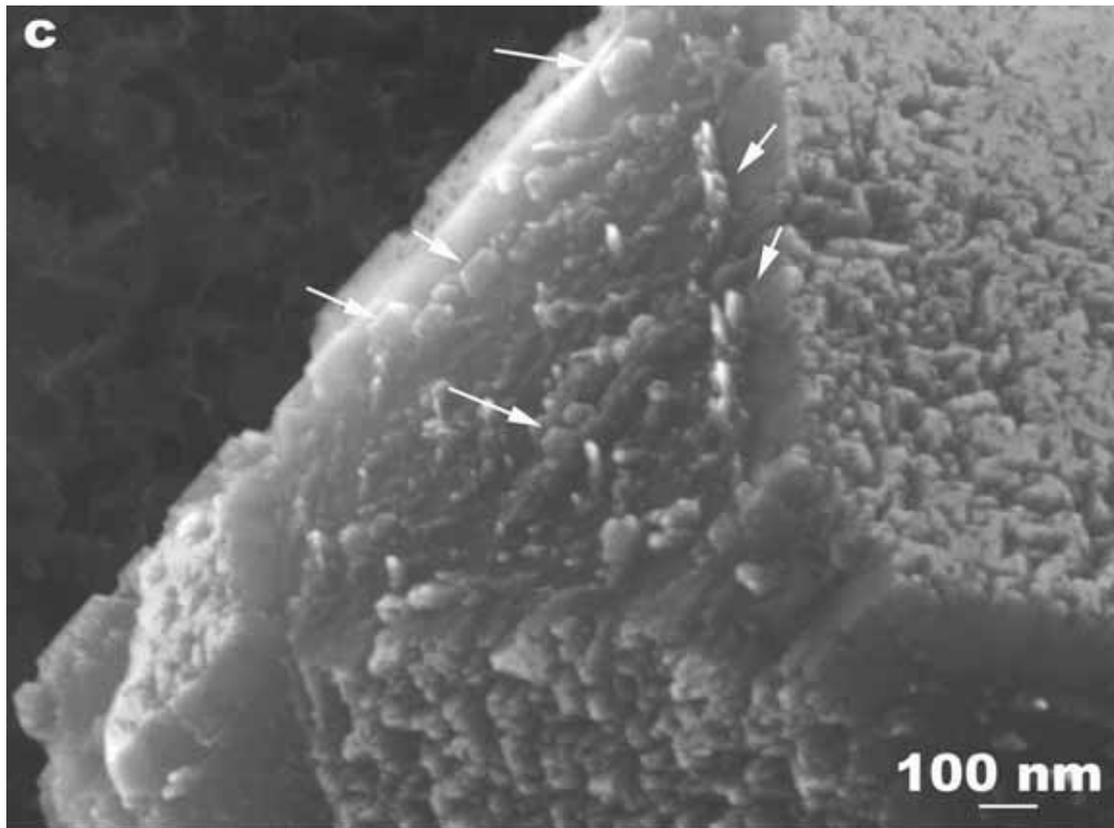
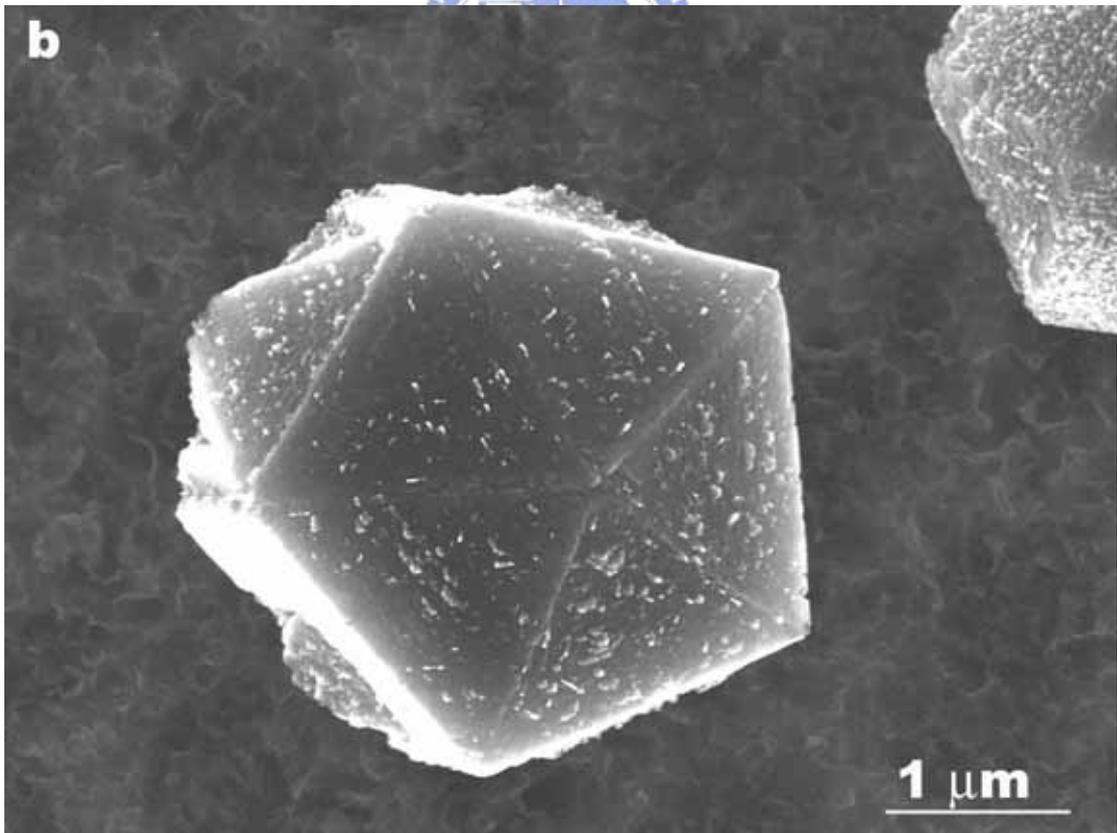
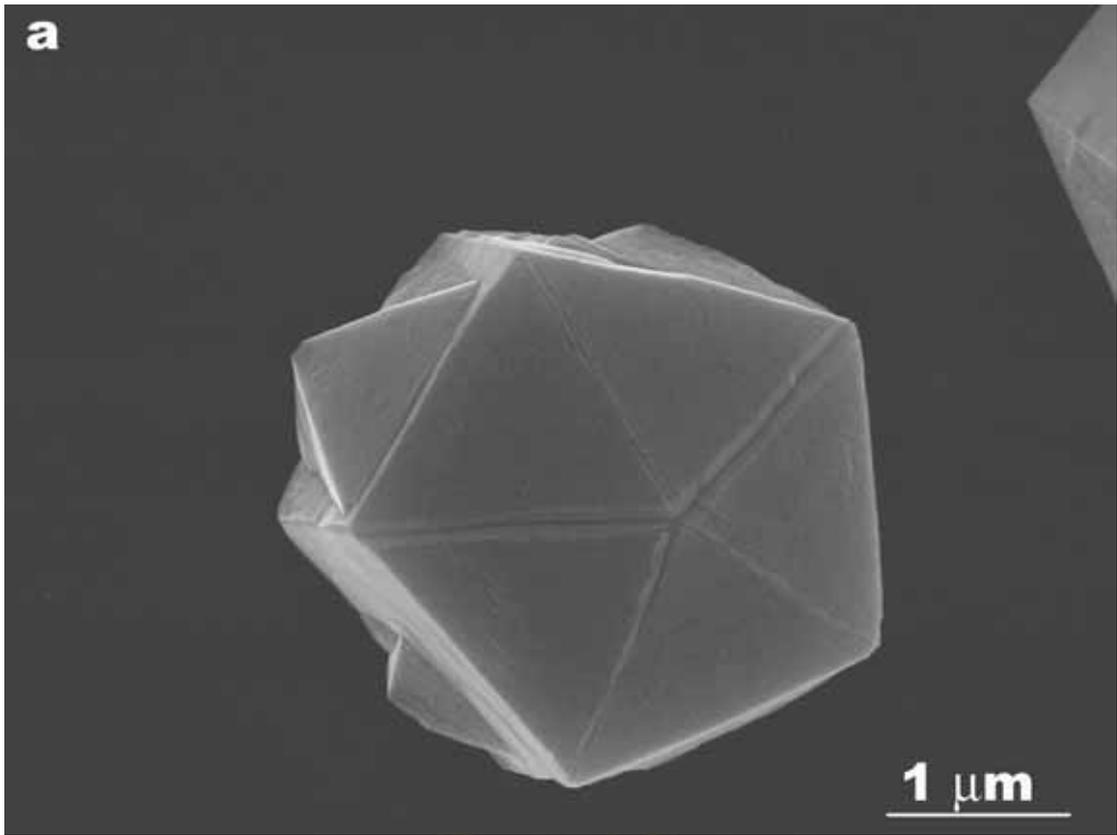


圖 4-21 (a)為立方八面體的鑽石。(b)經過 30 分鐘成長。(c)在高倍率影像可以發現平板鑽石都在{111}鑽石晶面上成長。並且沿著[110]方向({111}晶面邊線)排列。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 0.667 %。



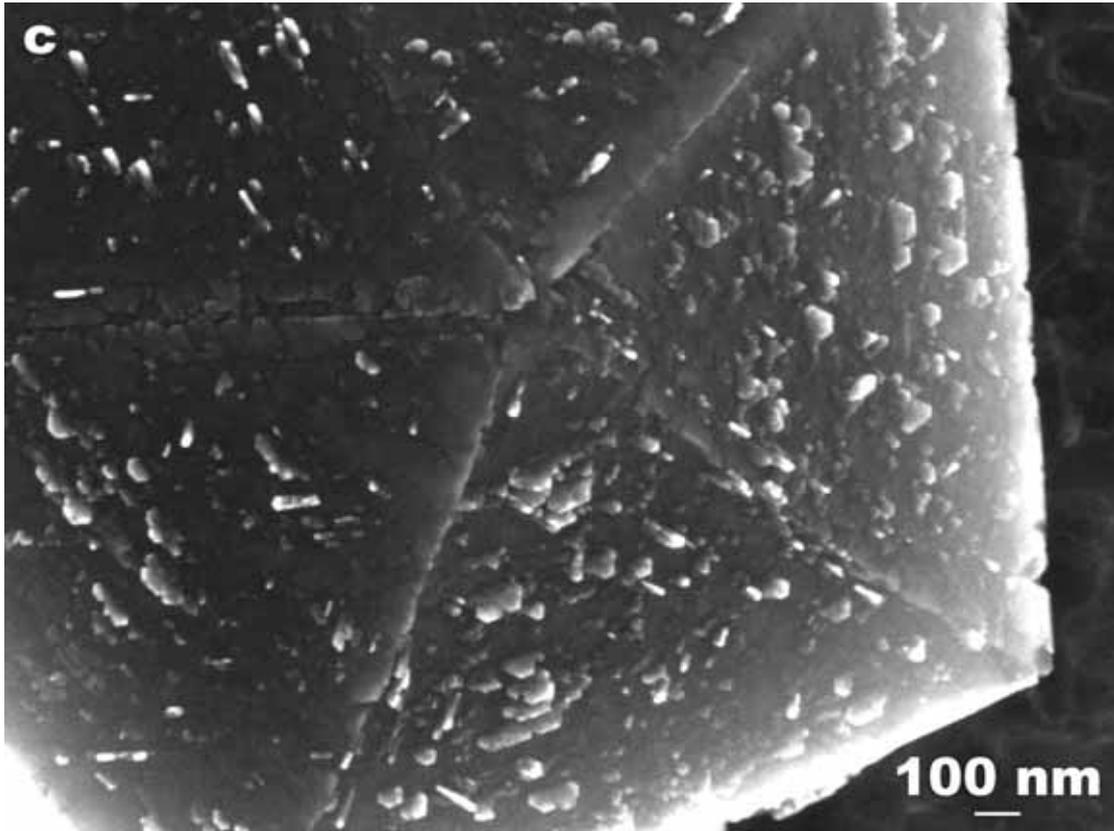
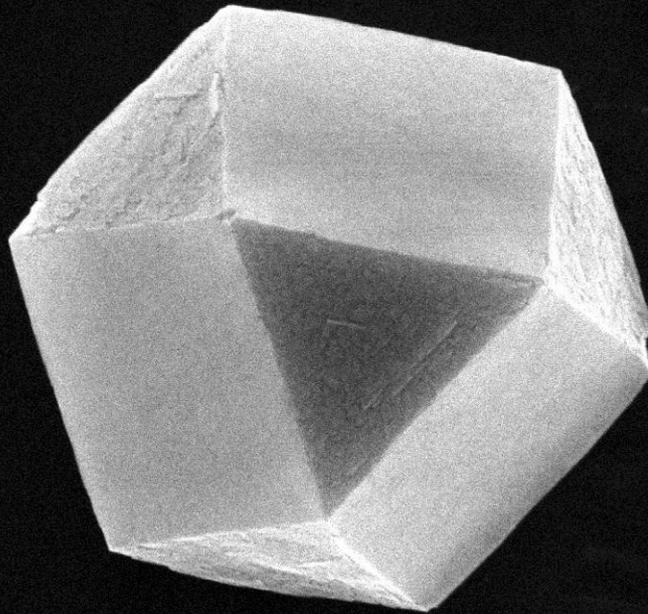


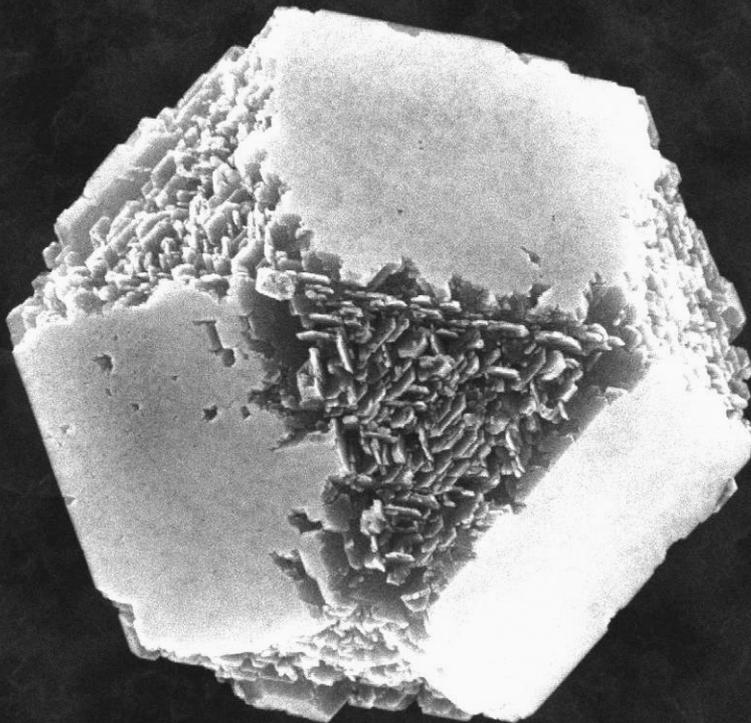
圖 4-22 (a)為二十面體的鑽石。(b)經過 30 分鐘成長。(c)在高倍率影像可以發現六角形平板鑽石都在 $\{111\}$ 鑽石晶面上成長。並且沿著 $[110]$ 方向($\{111\}$ 晶面邊緣)排列。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 0.667 %。

a



1 μm

b



1 μm

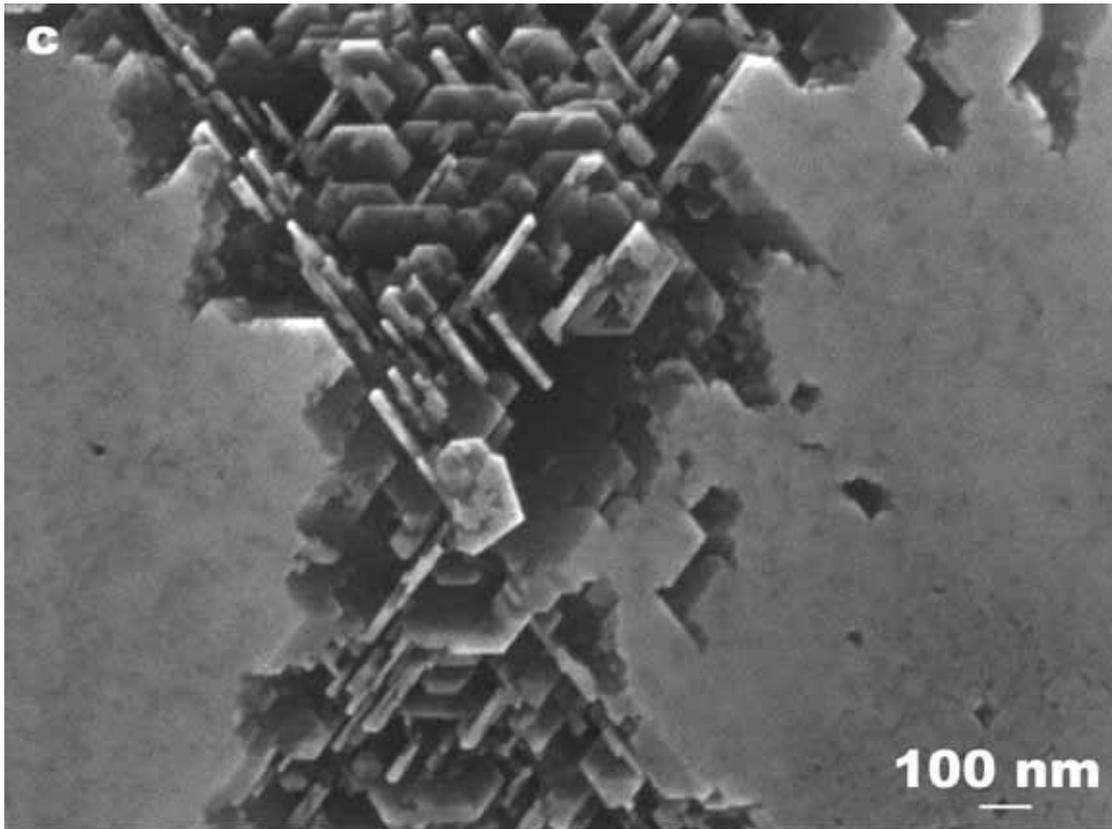


圖 4-23 (a)為二十面體的鑽石。(b)經過 1 小時成長。(c)在高倍率影像可以發現六角形平板鑽石長滿載{111}鑽石晶面上。而{100}鑽石晶面仍然維持平坦。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 0.667 %。

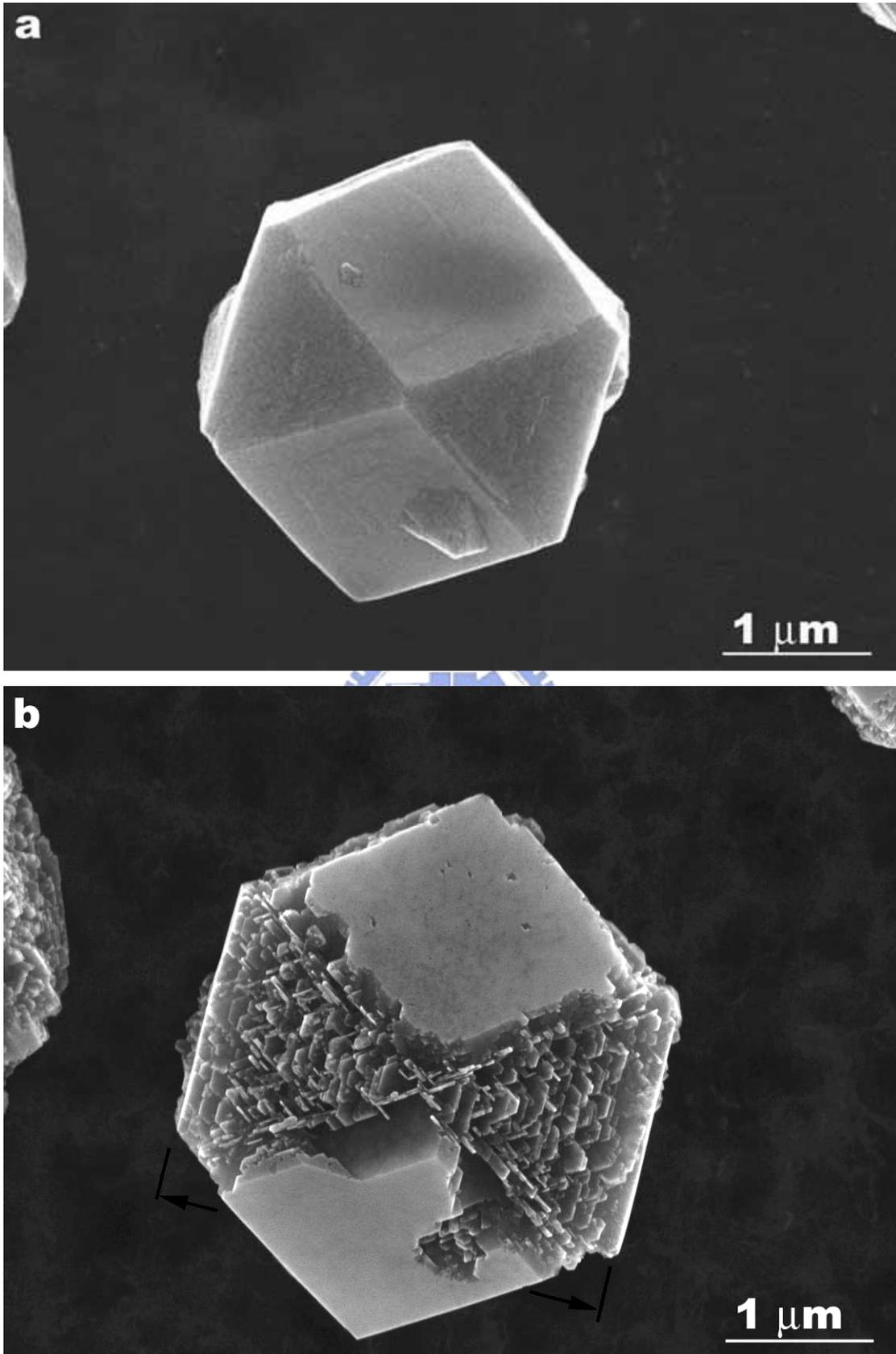


圖 4-24 (a)另一顆不同方向的立方八面體。(b)經過一個小時成長，可以發現{100}間晶面距離(箭頭所示)比原先增加 500 nm。

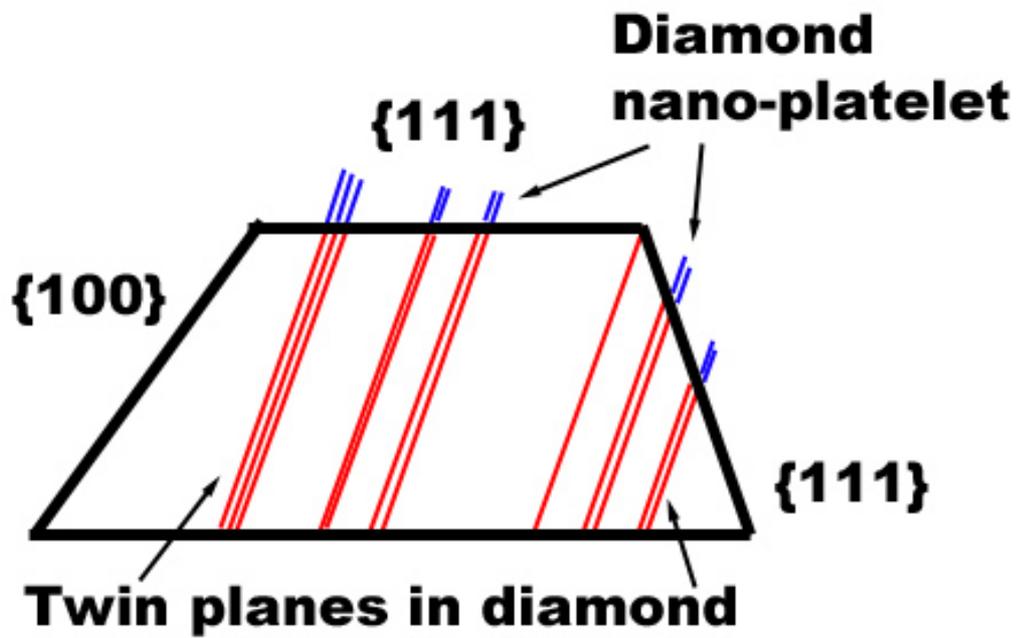


圖 4-25 奈米平板鑽石在立方八面體鑽石晶粒上成長示意圖。



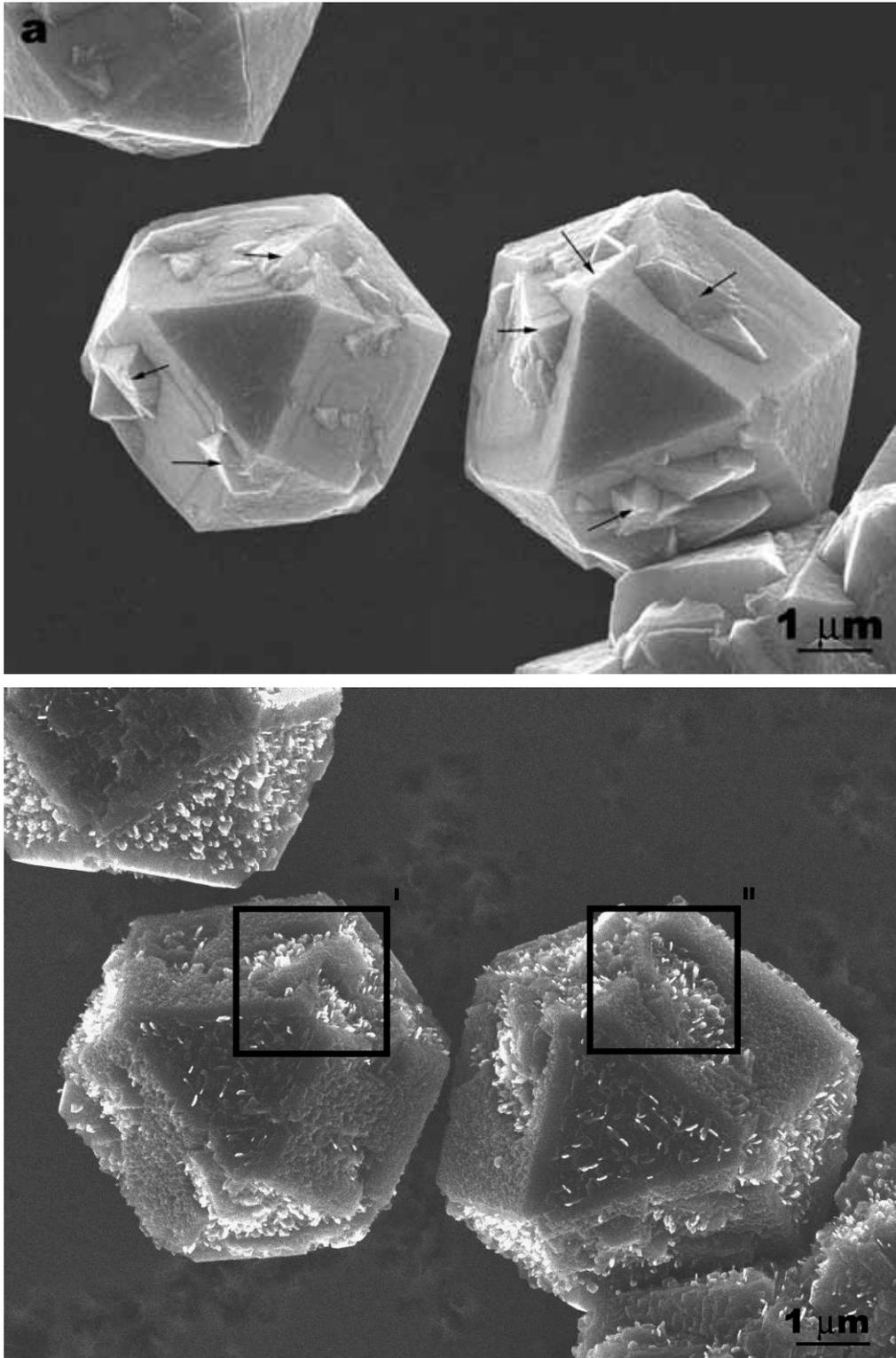


圖 4-26(a) 富含有 penetration twin 的立方八面體鑽石。(b)經過 30 分鐘的成長，可以發現原先 penetration twin 的區域變成坑洞，並且在坑洞中可以發現六角平板鑽石成長。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 1%。

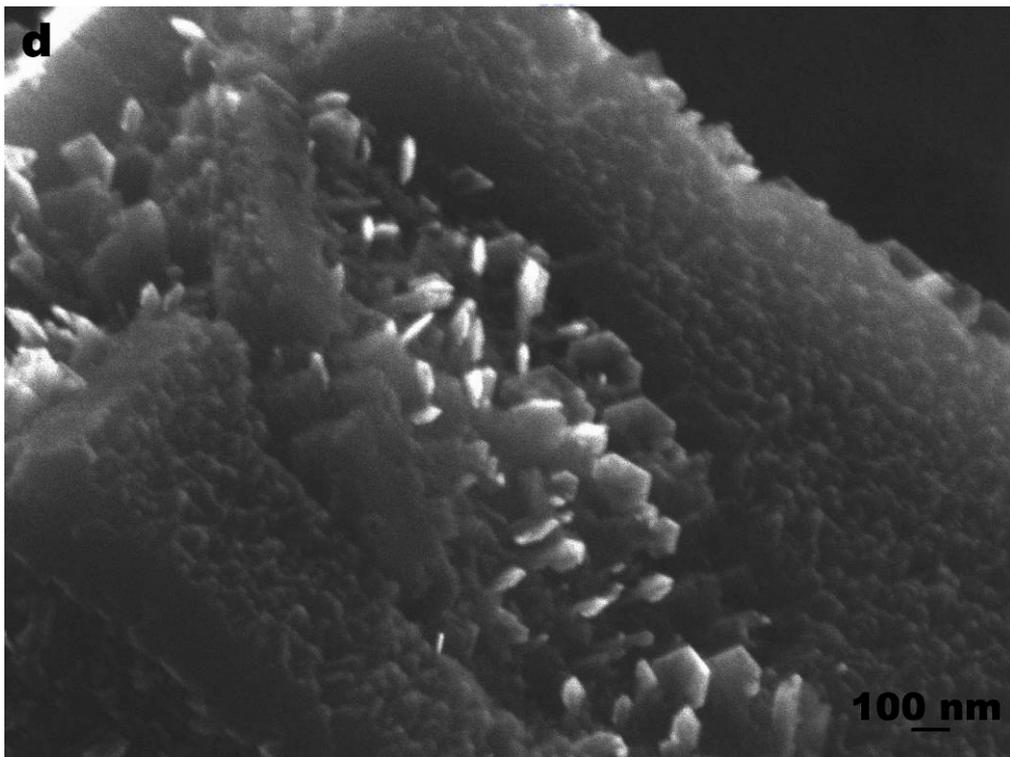
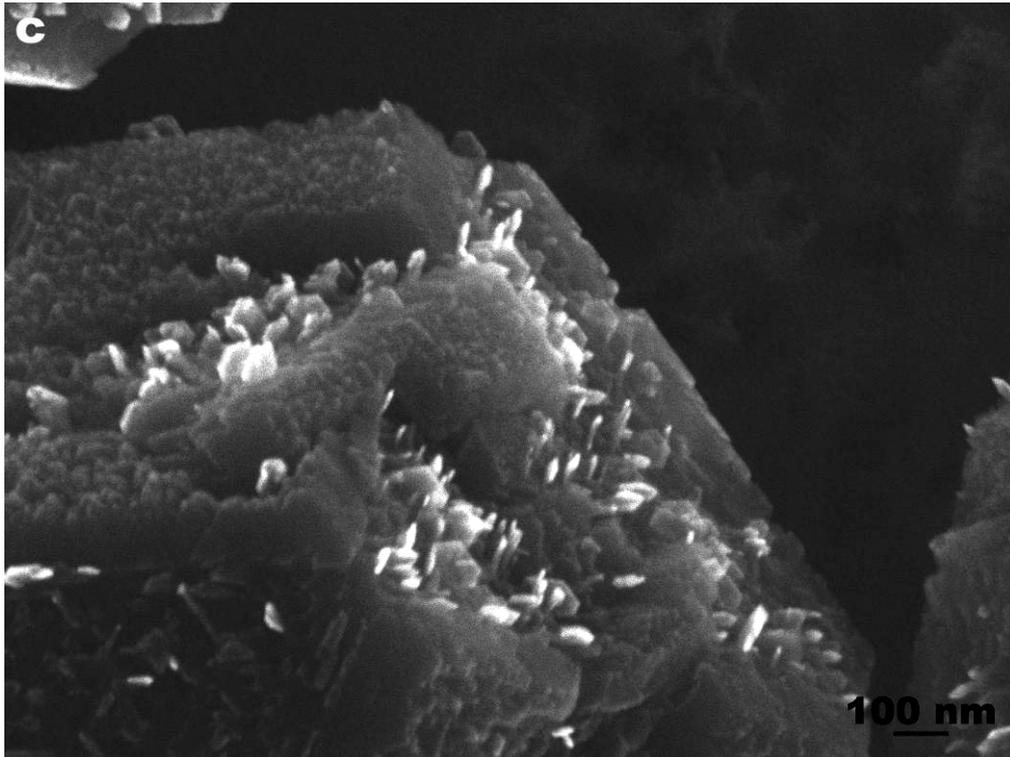


圖 4-26(c) 針對圖 4-26(b)的 I 區高倍率影像。(d) 針對圖 4-26(b)的 II 區高倍率影像。在原先 penetration twin hillock 位置已經變成坑洞，並且裡面成長許多奈米平板鑽石。

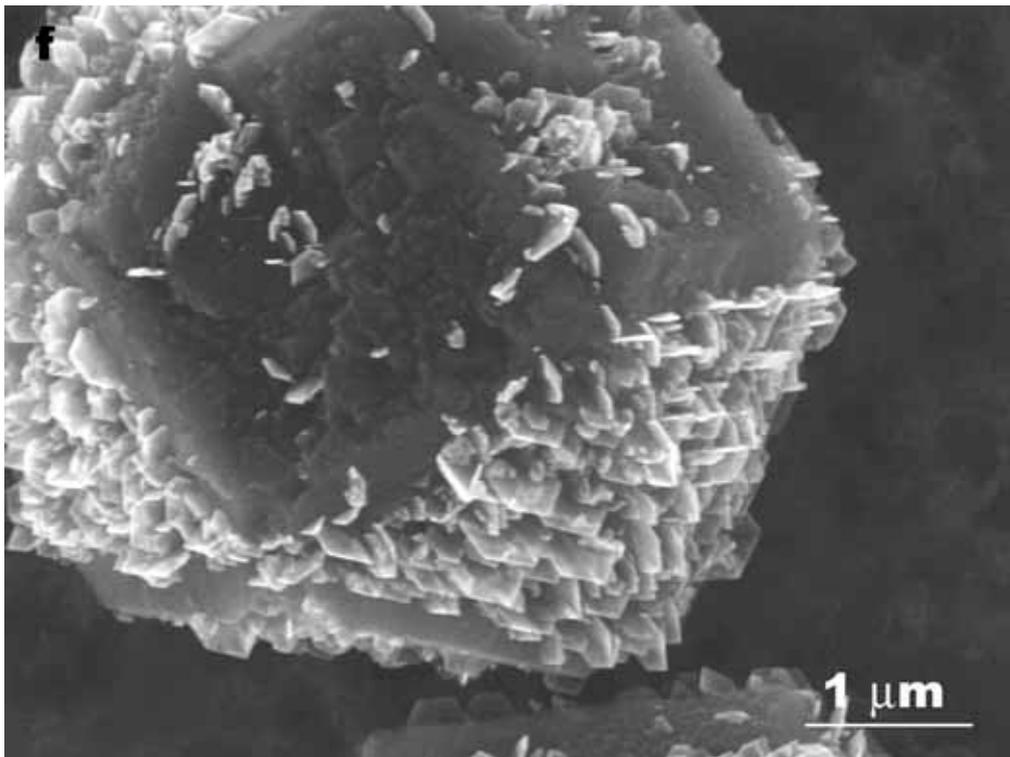
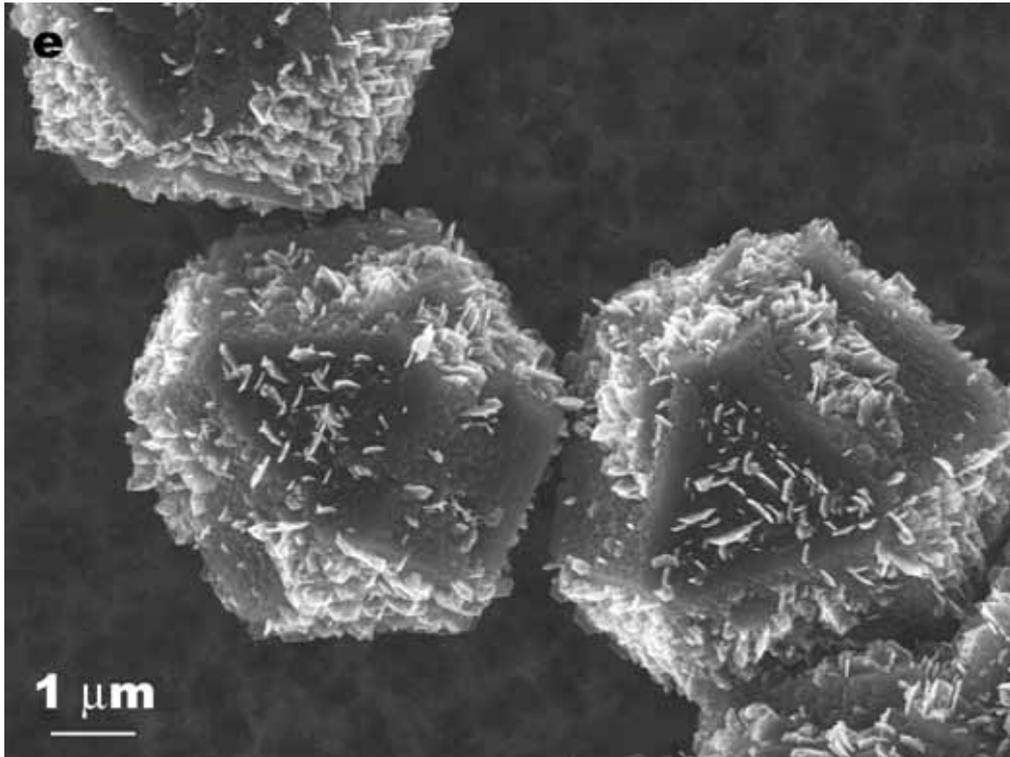


圖 4-26 (e)在繼續成長 30 分鐘後，原先奈米平板尺寸進一步變大。(f)左上方鑽石晶粒的高倍率影像，可以發現在原先{111}晶面上，奈米平板鑽石沿特定方向整齊排列。電漿功率 900W、壓力 20 Torr 及甲烷濃度 1 %。

4.4 平板鑽石雙晶體成長機制探討

在第二章中，曾有提到在晶體成長時，會因為雙晶的存在造成晶體形貌偏離晶體的平衡形狀(Wulff body)。由於雙晶面跟晶體外側會形成一凹角的結構(圖 2-9)，由於在凹角處擁有較高的配位數，使得外來物種極易在凹角處沉積，並發展出晶體成長所需的表面階梯，由於獨特的幾何結構，可以持續提供晶體成長的表面階梯源，而使得晶體得以在平行於雙晶面方向的成長速度會較快。當初 Hamilton and Seidensticker 等人在成長鍺晶體時發現 [5]，平板狀的晶形。他們利用 X-Ray 繞射的技術，發現有平行於平板的雙晶存在晶體內。在觀察到晶體側邊時有發現一些凹角及凸角的結構。根據他們的觀察，其側面的詳細結構是由一組 $\{111\}/\{111\}$ 面所構成 141.1° 的凹角、及 $\{111\}/\{111\}$ 面所構成 218.9° 的凸角所組成(圖 2-10(a-b))。由於會有這種凹角結構，可以持續的提供晶體成長所需的表面階梯，使得晶體在平行雙晶方向的成長速率遠高於垂直平板上的速度。

在鑽石晶體中，類似的平板雙晶體也曾發表過。Angus 等人[17] 首先在以微波電漿化學氣相沉積鑽石，發現到有一些鑽石呈現六角形平板伴隨其他鑽石晶粒生成。後來 Hirabayashi [2-3]也利用 $O_2-C_2H_2$ 焰合成鑽石時，在高 O_2/C_2H_2 比時，也會產生類似的以 $\{111\}$ 二維平板結構的鑽石，並且在平板的側面也發現類似於 Hamilton and Seidensticker 在鍺平板雙晶體所觀察到的凹槽結構。由於鑽石平板雙晶體的凹角結構，導致平板鑽石在側面成長速度，遠高於平板晶面的成長速度。然而在第三及第四章中，我們透過 TEM 觀察奈米平板鑽石中雖然包含許多平行的雙晶，可是值得注意的事，根據我們在平板鑽石上 TEM 觀察的結果，在平板鑽石側面呈現 $\{100\}/\{111\}$ 所構成凸

角結構而並沒有發現由 $\{111\}/\{111\}$ 面所構成的凹角結構。跟 Hamilton and Seidensticker 在鍺晶體及 Angus 及 Hirabayashi 在平板鑽石上觀察到的形貌不一樣。接下來的章節，我們將討論即使沒有 $\{111\}/\{111\}$ 凹角結構的雙晶體是如何也可以擁有較高的成長速率進而造成平板晶體的成長。另外在前面圖 4-22 中，在二十面體雙晶鑽石晶粒中，其凹角雙晶介面處並未長出平板鑽石。

4.4.1 AgBr 平板雙晶體的側面結構的發現

在討論平板鑽石如何透過雙晶來進行側面成長之前，我們先來討論一下類似的情形在銀的鹵化物(AgX ; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\dots$)晶體。通常銀的鹵化物晶體經常被用在攝影感光劑(emulsion)的場合。而銀鹵化物晶格結構是面心立方，基本上跟鑽石是一樣。而在實際上應用，大都希望這些鹵化物晶體能夠是平板狀的形貌存在。在最初時，在解釋平板晶體成長的機制，當初有人提出解釋會造成銀鹵化物晶體非等向性成長，主要是透過螺旋差排晶體成長機制而導致晶體異向性的成長 [6]。可是後來有人透過 TEM 的觀察，發現在晶體內是沒有任何差排存在。反而發現一些雙晶面平行於銀鹵化物平板晶體 [7]。在過去，大部分對於平板雙晶銀鹵化物的成長，大都是引用 Hamilton and Seidensticker 所提出雙晶晶體 $\{111\}/\{111\}$ 凹角側面結構來解釋 [5]。但在最近 Jagannathan 等人 [8] 觀察銀鹵化物的雙晶體的側面結構並沒有發現如同 Hamilton and Seidensticker 當初所提出的理論是由 $\{111\}/\{111\}$ 面所構成的凹角及凸角結構，而是其他由 $\{100\}/\{111\}$ 等晶面所構成的凸角結構。後來 Bögels 等人在觀察不同 AgBr 溶液濃度下 AgBr 平板雙晶的側面結構之後更進一步指出，實際上平板雙晶體的

側面結構實際上是會跟晶體成長環境有關聯的 [9-10]。至於什麼情況下會出現 $\{111\}/\{111\}$ 的凹角及凸角結構，還是 $\{100\}/\{111\}$ 的凸角的結構，這完全要看 $\{100\}$ 跟 $\{111\}$ 晶面的成長速度比來決定。後來 Lee 等人 [11] 利用 Monte Carlo 根據不同原子 Second nearest neighbor 跟 First nearest neighbor 作用力的比值(γ)來模擬完美 FCC 晶體及擁有兩個相互平行雙晶面的雙晶體的成長形貌，見圖 4-27(a-e)及圖 4-28(a-e)。圖 4-29(a-e)為雙晶結構側面結構的模擬結果。發現在非常低的 γ 值時($\gamma = 0$)，在完美晶體會最高的 $\{100\}$ 成長速率，所以整個晶體完全都是由 $\{111\}$ 面所圍成的八面體(圖 4-27(a))；同樣成長條件來觀察雙晶體，發現雙晶體呈現二維平板的形貌(4-28(a))，而平板側面則是呈現 $\{111\}/\{111\}$ 凹角結構 4-29(a)。而隨著 γ 值得增加， $\{100\}$ 晶面速度漸漸減少(不過 $\{100\}$ 的成長速度仍然大於 $\{111\}$ 的成長速度)使得在完美晶體的 $\{100\}$ 晶面漸漸顯露，形成立方八面體(圖 4-27(c))；在雙晶體側面將會出現擁有 $\{100\}/\{111\}$ 的凸角側面結構的平板晶體(圖 4-29(c))。當在更進一步增加 γ 值時，可以發現當 $\{100\}$ 跟 $\{111\}$ 兩晶面成長速度會逐漸接近相等時，而雙晶體也逐漸由二維平板晶體逐漸變成三維的晶體(圖 4-28(d))。所以在 FCC 晶系的平板雙晶體基本上都會出現在高 $\{100\}$ 成長速度的條件下，其側面結構也會隨 $\{100\}/\{111\}$ 晶面成長速度比值有關。後來 Bögels [10]在研究利用氣相及水溶液長晶成長 AgX (X = Cl, Br)中也指出，在 AgX (X = Cl, Br)的晶體中，晶體的形貌會隨著反應的驅動力增加(基材表面跟氣氛間溫差或是溶液中離子濃度)，而 $\{100\}$ 晶面的成長速率會逐漸增高，而發現平板雙晶體的大都只出現在高驅動力的成長條件下，而剛好 $\{100\}$ 晶面的成長速度必須遠比 $\{111\}$ 晶面快，見圖 4-30(a-c)。另外，

在 Hirabayashi 發現在平板鑽石的成長的同時，周圍有時候都可以看到小顆八面體(純粹只有{111}晶面構成晶形)的鑽石晶粒 [12]，因此可以證實當時鑽石晶體{100}晶面的速率遠大於{111}的速度。並且發現平板鑽石的側面結構是{111}/{111}晶面所構成的凹角及凸角結構，證實了 Lee 的模擬的結果 [11]。

根據在銀的滷化物的平板雙晶體觀察及相關理論模擬的結果，其實並不是唯獨{111}/{111}凹角側面結構造成平板雙晶體的生成，實際上{100}/{111}的側面結構也會造成平板雙晶的成長。會造成平板雙晶體側面結構的差異，主要都是因為{100}及{111}晶面成長速度比不同緣故。一般而言，不論是平板雙晶體側面結構是{111}/{111}凹角凸角結構還是{100}/{111}凸角結構，{100}晶面的成長速度絕對要比{111}晶面還要來的快。



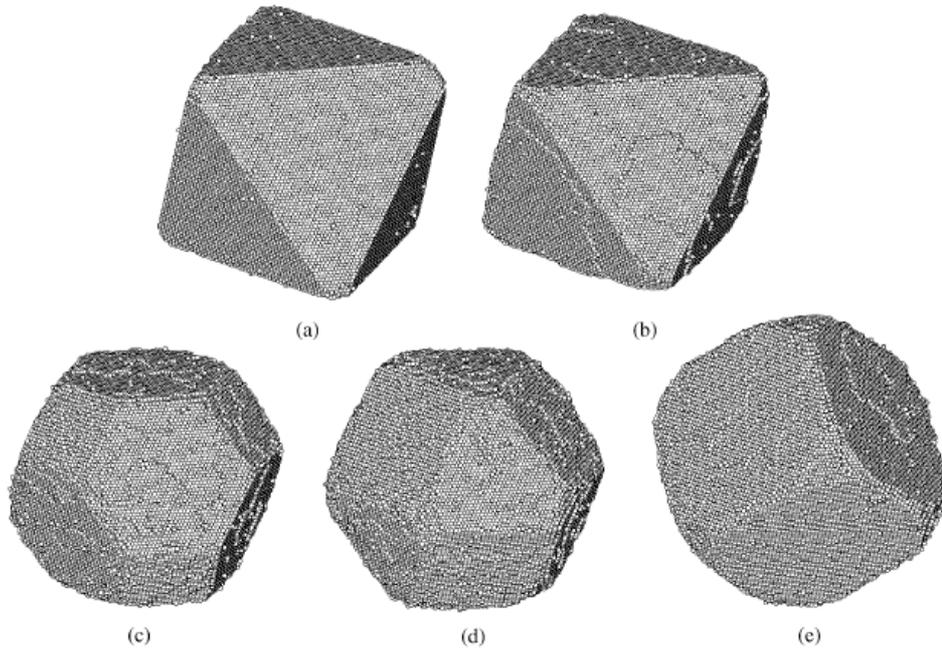


圖 4-27 為完美晶體在不同原子 Second nearest neighbor 跟 First nearest neighbor 作用力的比值(γ)下的形貌。(a) -0.25。(b) 0.0。(c) 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0。[11]

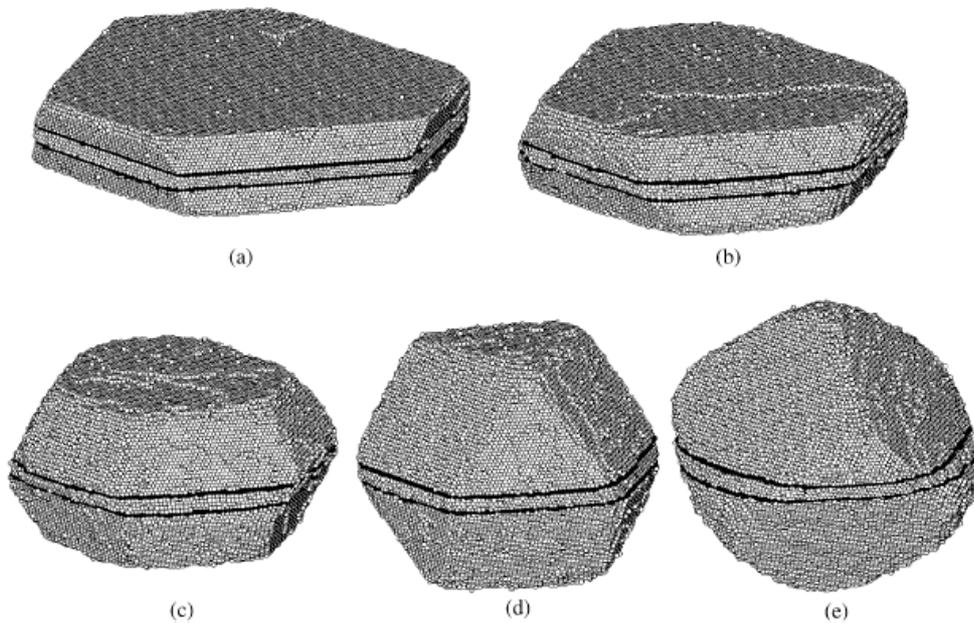


圖 4-28 當有兩平行雙晶體存在時在不同原子 Second nearest neighbor 跟 First nearest neighbor 作用力的比值(γ)下的形貌。(a) -0.25。(b) 0.0。(c) 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0。[11]

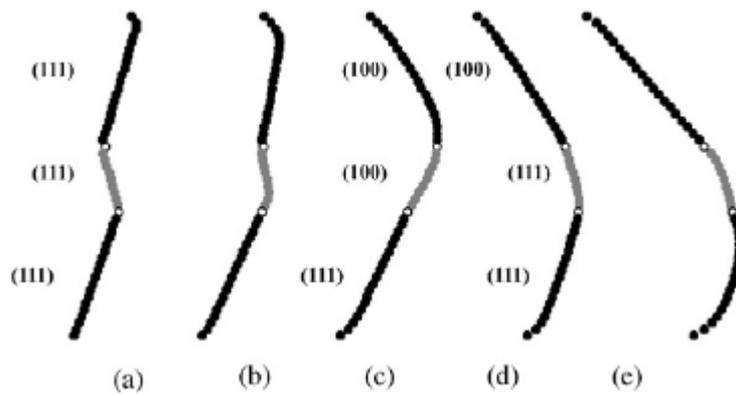


圖 4-29 在不同原子 Second nearest neighbor 跟 First nearest neighbor 作用力的比值(γ)下雙晶體的側面結構。(a) -0.25。(b) 0.0。(c) 0.3。(d) 0.5。(e) 1.0。[11]

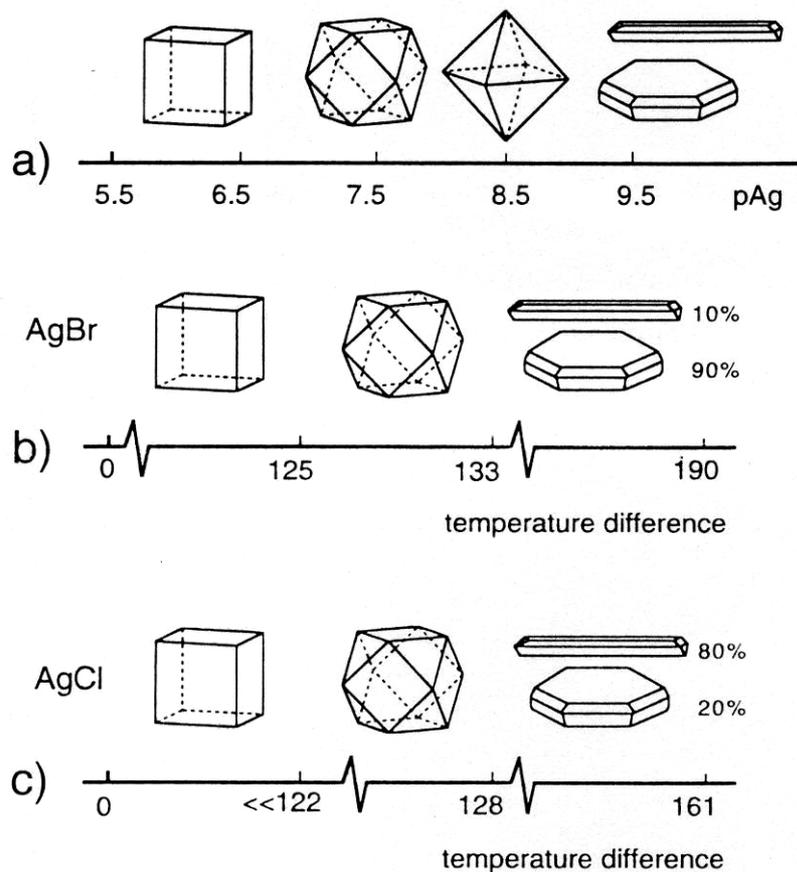


圖 4-30 (a-c)為不同成長驅動力(基材表面跟氣氛間溫差或是溶液中離子濃度)下 AgBr 及 AgCl 晶體及雙晶體形貌的變化，平板雙晶體指出現在高反應驅動力的條件。[10]

4.4.2 次階梯成長機制

至於{100}/{111}的凸角結構是如何也可以加快成長速度，Boggle 則採用次階梯(sub-step)成長機制來說明成長平板 AgBr 晶體的結果。次階梯成長機制最初是由 Ming [13] 根據硬球模型及 Monte-Carlo 模擬，提出來解釋為何在雙晶{100}/{111}凸角結構，也可以扮演類似 Hamilton and Seidensticker 所提出 self-perpetuation 成長的{111}/{111}凹角結構。根據在 TEM 下觀察的結構，我們也嘗試用次階梯成長機制來說明在奈米平板鑽石的成長。

在說明次階梯機制之前，會先假設在{100}晶面上的成長速率實際上遠高於{111}面的成長速度。實際上這個假設，也合乎實際上實驗觀察的結果。因為在上一節，有提到會不論是{111}/{111}凹角結構，還是{100}/{111}凸角結構，發生平板雙晶的成長條件也都必須在較高的{100}成長速率。圖 4-31(a)為典型在奈米平板鑽石上觀察到的側面結構。由於{100}面成長速度較快，見圖 4-31(b)，所以二維成核較容易在{100}面上成長。當表面階梯延伸到雙晶介面時，會在雙晶介面處產生約高為原先階梯 1/3 高的次階梯，如圖 4-31(c)。Ming 提出在次階梯上，一樣可以提供較平坦晶面多的配位數，使得外來物種一樣可以很容易附著在次階梯上，使得階梯得以持續延伸成長而跨越過雙晶，而進入{111}晶面並持續成長，最後得以完成一原子層的成長，見圖 4-31(d)。因此，整個側面的結構可以週而復始透過這種方式來進行側向成長。

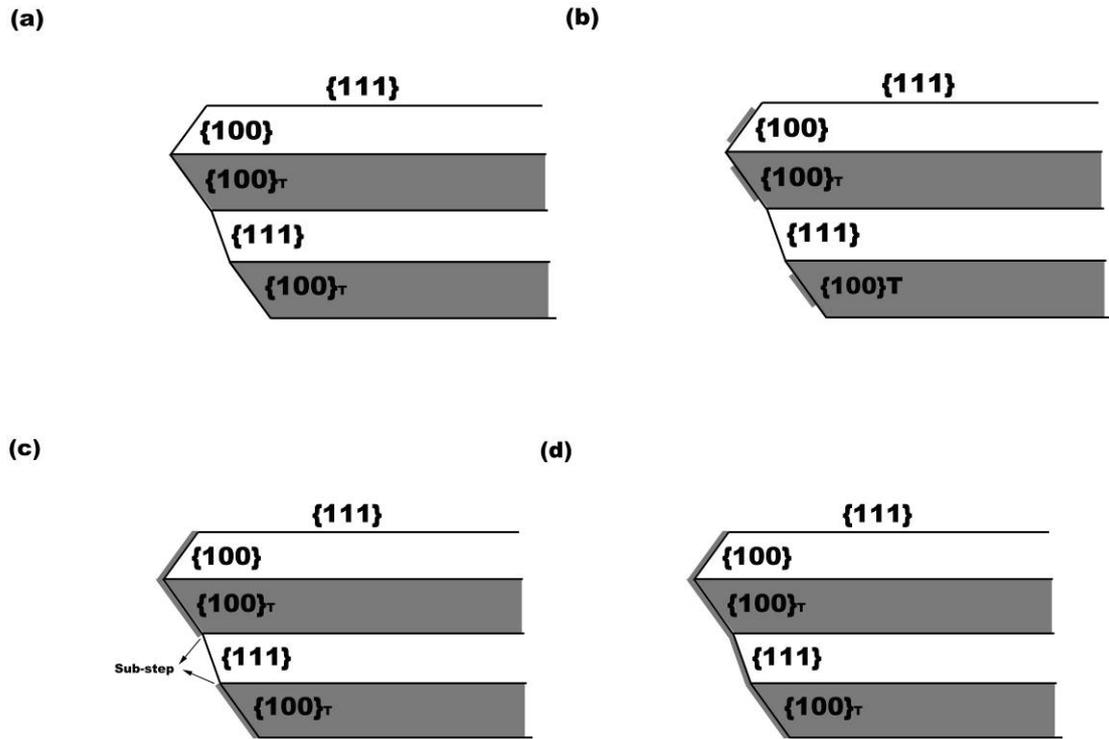


圖 4-31 (a)最初的晶體側面結構。(b)新的成核發生在(100)晶面上。(c)晶體成長藉由表面階梯的延伸來進行。當進行到雙晶介面(也就是跟{111}晶面交界，這時會在交界處會形成次階梯。(d)由於次階梯的產生，使表面階梯的延伸得以進一步進行到{111}以完成整的平板晶體側面的成長。

4.4.3 平板鑽石雙晶原子模型

(1) 鑽石{111}面成長：

在第二章提到，一般在鑽石表面，會先接滿氫原子，所以要在鑽石表面進行成長，必須要透過電漿中的氫原子將鑽石表面的氫原子萃取出來。之後，被萃取出來的位位置會跟氣氛中的碳氫物種像是 CH_3 等物種相接。在探討 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 電漿中碳氫物種(如， C_2H_2 及 $\text{CH}_3\dots$)在鑽石{111}面上成長的影響時，就要考慮這些物種在{111}面上的吸附能(adsorption energy)。在電漿的製程中，這些剛吸附上去的物種也非常容易跟氣氛中的氫原子反應而被萃取出而又返回氣相中。一般來說，吸附能越高，物種比較容易在基材上面形成穩定的鍵結，才能進行成長。表 4-1 是根據 Alfonso 利用分子動力學計算出來[18]。可以發現 C_2H_2 跟鑽石(111)表面，幾乎是沒有辦法形成鍵結。在第二章有提到，雖然在電漿中比例最高的碳氫物種是 C_2H_2 ，可是由於跟鑽石{111}表面幾乎沒有辦法形成鍵結，所以這些即使有大量的 C_2H_2 在氣氛中，可是對於{111}面的成長並沒有任何貢獻。除非 C_2H_2 分子必須再跟電漿中氫原子作用，形成 C_2H 之後，才有機會跟鑽石{111}表面形成鍵結。所以在{111}面上的成長，主要還是靠 CH_3 或是 CH_2 。一般而言，電漿氣氛中 CH_3 的比例高於 CH_2 。

圖 4-32(a)是鑽石{111}面上都接滿氫原子。圖 4-32(b)則是透過氣氛中的氫原子反應，而將鑽石表面的吸附氫萃取脫附出來，隨後外來 CH_3 在立即地鍵結上去。不過由於只跟鑽石表面的碳原子以單鍵的方式鍵結，所以很容易會被氣氛中氫原子反應並返回氣相中。另外由於空間排斥力(steric repulsion)的作用，使得在 CH_3 在鑽石{111}表面吸附， CH_3 彼此間是無法以 1×1 的排列方式靠在一起；而是會以

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ 方式在鑽石 {111} 面上排列，見圖 4-33 [19]。吸附在鑽石表面的 CH_3 會跟氣氛中的氫原子反應並再萃取出一顆氫原子，變成 CH_2 。只有當變成 CH_2 ， CH_2 彼此間才有機會靠在一起，見圖 4-32(c)，當變成 CH_2 就可以跟週遭或是氣氛中的碳進行反應及鍵結。圖 4-32(d)，通常需要三個碳原子鍵結在一起，才能在 {111} 表面形成穩定的結構。由於再這個核上面的原子至少都有跟兩個碳原子鍵結，所以會跟氫原子反應而返回氣相中的機率就大大的降低。所以之後的成長，就從這個結構開始發展，產生表面階梯並進一步往四周擴展。所以在 {111} 晶面上的成長速率會密切跟上面三顆碳原子一次湊齊的機率有關。[14-17]



表 4-1 不同碳氫物種在(111)面上的吸附能 [From Ref. 18]

Diamond (111)	Adsorption energy (eV)
CH_3	2.68
C_2H	7.05
CH_2	3.76
C_2H_2	No binding

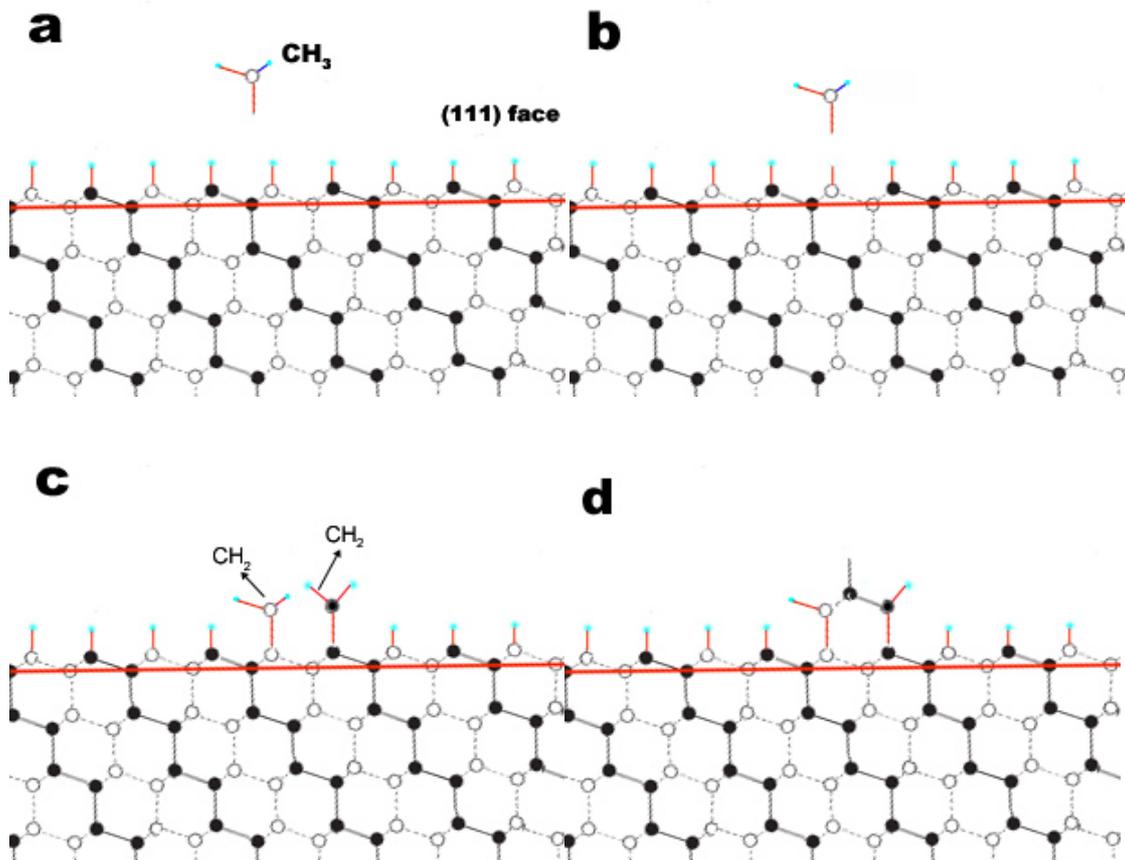


圖 4-32 從鑽石[110]方向投影的原子模型，其中實心跟空心圓球分別代表不同平面高度的原子。水藍色小點代表氫氣。(a)鑽石{111}晶面表面吸附滿氫原子。(b)會因為跟電漿中的氫原子作用而被萃取掉，形成斷鍵會跟氣氛中 CH_3 作用鍵結。(c)吸附在鑽石表面的 CH_3 會在被進一步萃取，最後變成 CH_2 。 CH_2 會跟週遭的碳或是氣氛中的碳進行鍵結。(d)最後三顆碳原子形成較為穩定的鍵結。隨後的晶體成長，就從此結構繼續延伸下去。

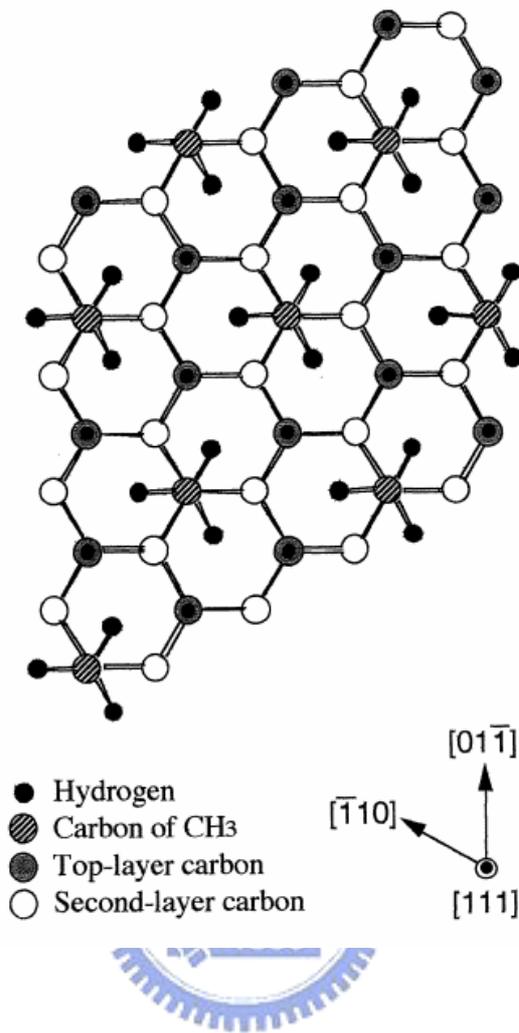


圖 4-33 為 CH₃ 在鑽石 {111} 表面以 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ 方式排列。[From Ref. 19]

(2) 鑽石{100}面成長：

鑽石{100}面的成長是非常複雜的。由於跟鑽石{100}表面複雜的結構有關。由於在{100}面上的碳原子會相互藉由跟鄰近的碳原子進行重組(reconstructure)，進而形成 dimer 以降低表面能。所以會因為 dimer 在鑽石表面的排列，進而形成(1 x 2)及(2 x 1)兩種 domain。同樣，當階梯邊緣(step edge)垂直於 dimer 方向時該階梯稱之為 S_A ，而平行於 dimer 則稱之為 S_B 。圖 4-34(a-b)分別是在 {100} 表面 S_A 及 S_B 階梯結構 [18]。外在碳氫物種在 S_A 及 S_B 不同階梯結構進行成長的機制有很大的差異。表 4-2 是 Alfonso 利用分子動力學計算出來 [18]，不同碳氫物種在平坦{100}面、 S_A 及 S_B 階梯上面不同位置的吸附能。可以發現， CH_3 或是 CH_2 在階梯上的吸附能會比在平坦{100}面上還要來的大。另外，不像在{111}面上， C_2H_2 在{100}某些位置會有較高的吸附能，代表了 C_2H_2 是會參與{100}表面反應。

由於結構上的特點，一般而言，在進行鑽石成長時會有兩種機制在反應。一種是透過 S_B 階梯的延伸來進行晶體成長，一般會稱之為 trough mechanism。另一種是，在平坦{100}晶面上，以成核的方式來進行成長，一般會稱之為 dimer mechanism。一般而言，在{100}面上以階梯的延伸來進行成長，都是發生在 S_B 階梯。根據 Tamura 所模擬出來的結果 [15]，圖 4-35 是 dimer mechanism 的示意圖，而圖 4-36 是 trough mechanism 的示意圖。可以發現，在 dimer mechanism 中，要使外來物種能夠完全接入晶格內，必須靠要打斷原先在鑽石表面上的 dimer。另外，Tamura 只是針對 CH_3 的吸附來近模擬，其他物種像是 C_2H_2 也一樣可以在這些位置進行整個成長反應。

表 4-2 不同碳氫物種在(100)面不同結構上的吸附能 [From Ref. 18]

Flat {100} diamond	Adsorption energy (eV)	S _A step	Adsorption energy (eV)	S _B step	Adsorption energy (eV)
CH ₃	3.36	CH ₃	3.76	CH ₃	3.46
C ₂ H	7.24	C ₂ H	7.47	C ₂ H	7.20
CH ₂ (onefold)	4.68	CH ₂	4.44	CH ₂	5.09
CH ₂ (bridge)	3.54	C ₂ H ₂ (onefold)	0.39	C ₂ H ₂ (onefold)	0.71
C ₂ H ₂ (onefold)	0.52	C ₂ H ₂ (bridge)	2.87	C ₂ H ₂ (bridge)	2.88
C ₂ H ₂ (bridge)	2.89			C ₂ H ₂ (trough [110])	4.22
C ₂ H ₂ (trough [110])	4.91				
C ₂ H ₂ (trough [1 $\bar{1}$ 0])	4.17				

§ 其中 bridge 代表吸附在 dimer 位置上。Trough 代表跨接在 dimer 跟 dimer 間的凹溝兩側。

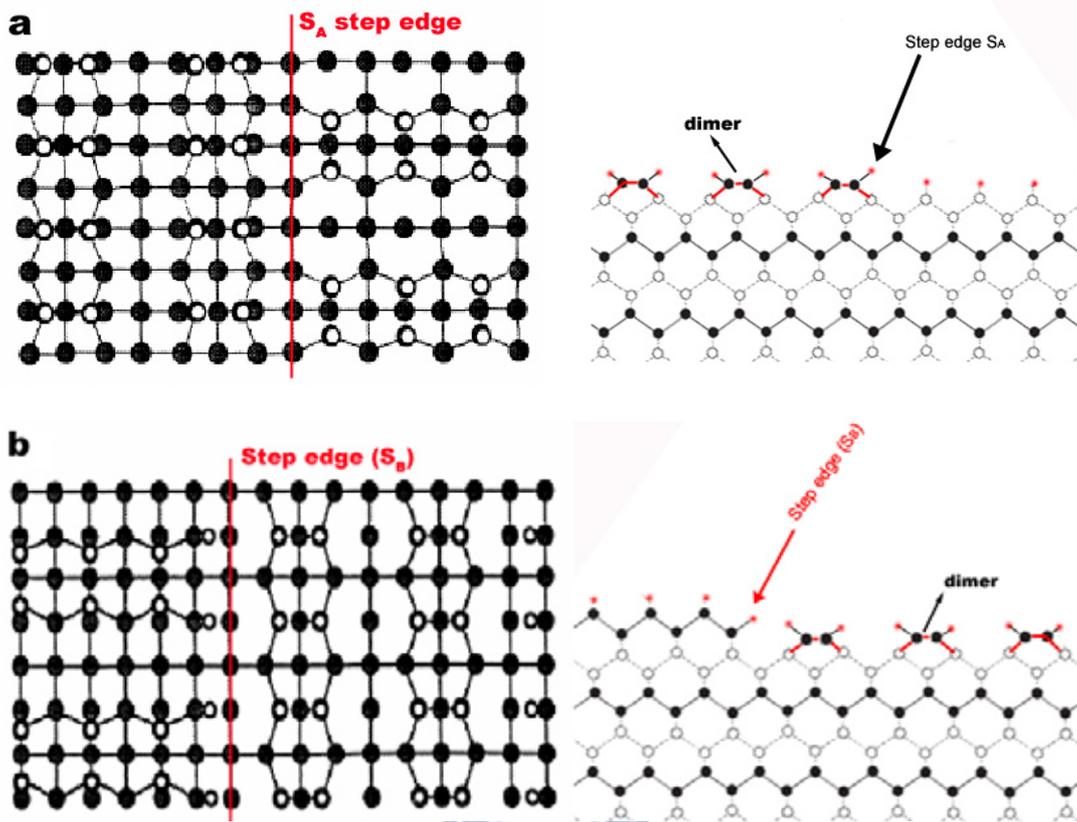


圖 4-34 (a) 在 鑽石{100}表面 S_A 的結構。(b) 在鑽石{100}表面 S_B 階梯結構。 [From Ref. 18]

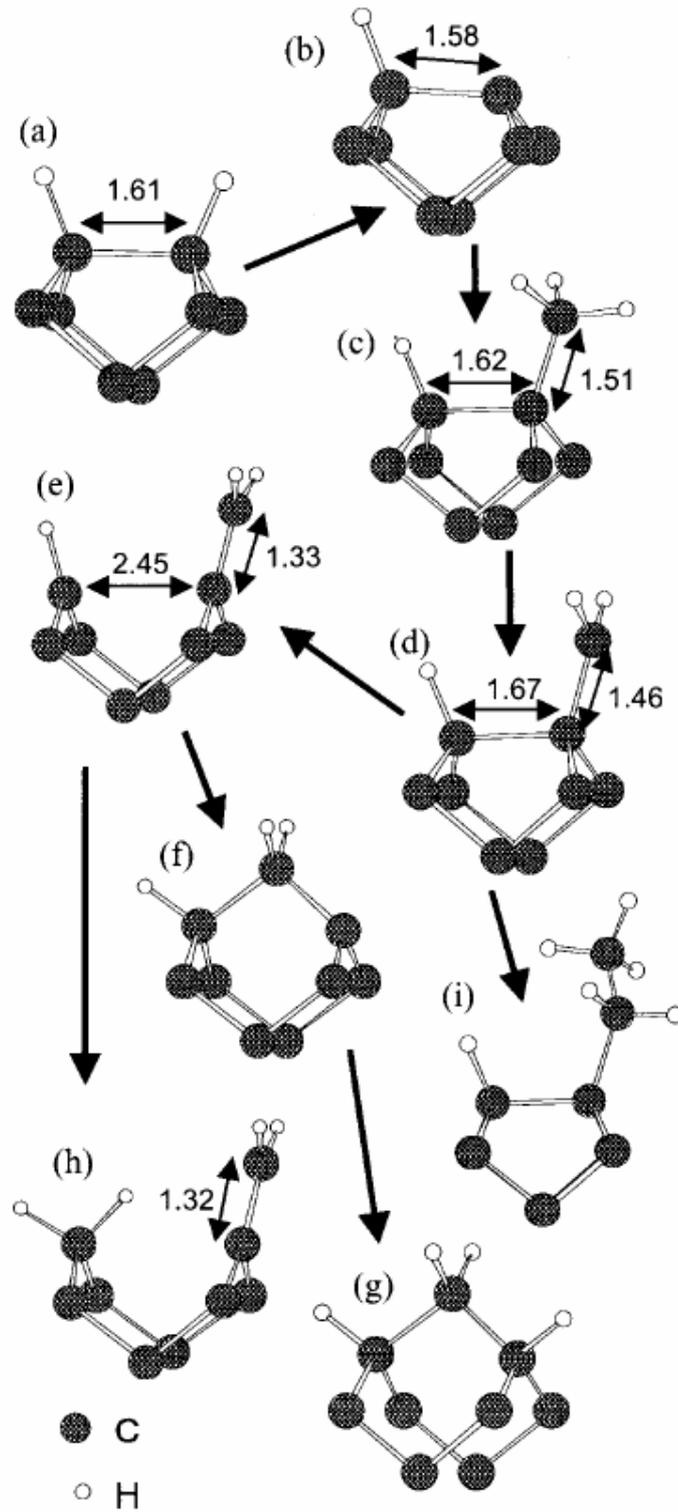


圖 4-35 Tamura 提出的用來解釋 CH_3 在 dimer 的位置以 dimer mechanism 來跟鑽石的晶格結合。[From Ref. 15]

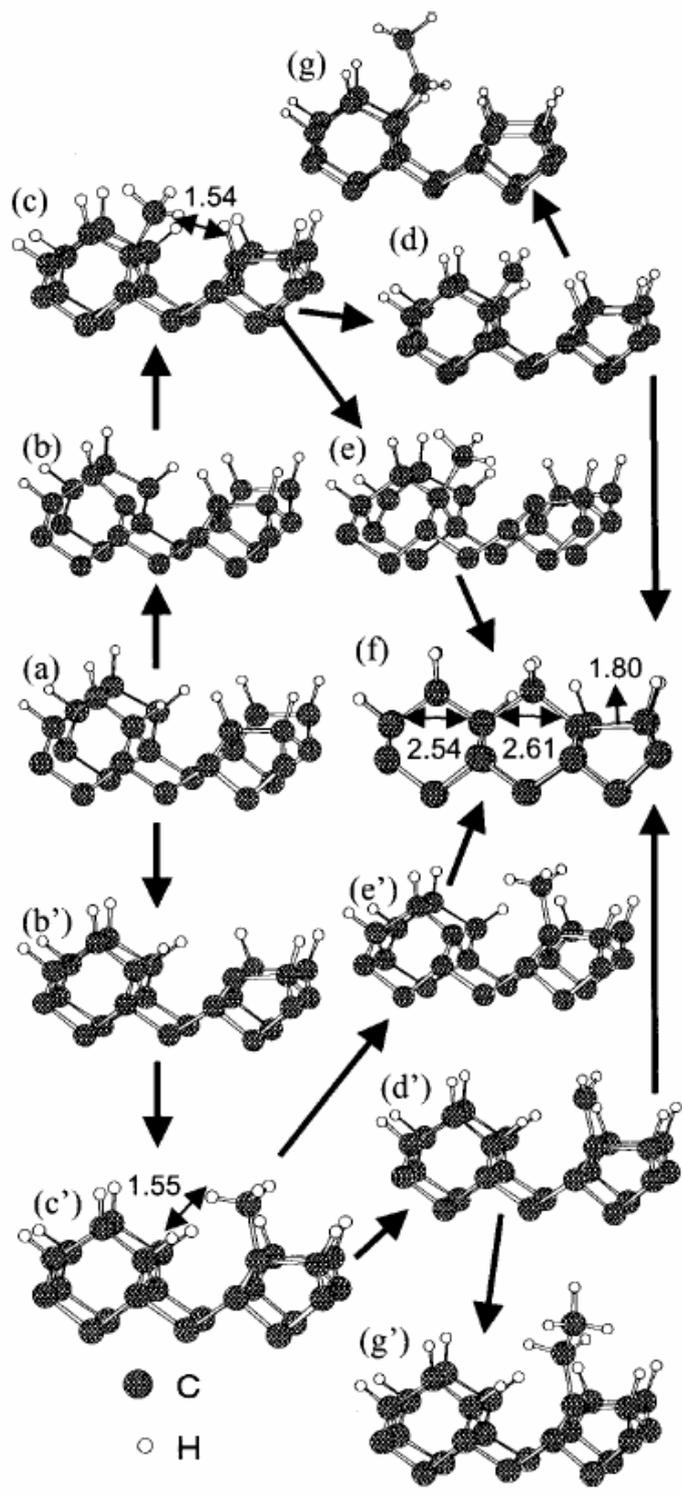


圖 4-36 Tamura 提出的用來解釋 CH_3 在 S_B 階梯位置以 trough mechanism 來跟鑽石的晶格結合。[From Ref. 15]

(3) 在高溫電漿中的成長

根據 Gicquel 計算出來的結果發現[20]，在電漿中不論是將電漿功率密度還是將試片的位置往電漿中心接近，這時候可以確定溫度會大幅提高，以及氫原子得密度也會大幅增加。值得注意的是， CH_3 在電漿中，因為提高電漿功率密度及在電漿中的位置而有所改變。見圖 4-37，在較低的輸入電漿功率時，越伸入電漿中， CH_3 的濃度會越高；可是如果提高電漿輸入功率的時候， CH_3 的濃度會減少，尤其越伸入電漿，會越減少。另外 C_2H_2 卻是不會隨電漿功率及位置而有所改變，並且一直是電漿中最高含量的碳氫物種。[20-21]

在前面提到，在 $\{111\}$ 面上進行成長，只能藉由 CH_3 來進行，而在 $\{100\}$ 面上除了可以藉由 CH_3 來進行成長外， C_2H_2 實際上也可以參與成長。這個結論跟在第 2.3.3 節中介紹 D'Evelyn 利用純粹 CH_3 及 C_2H_2 對於鑽石各晶面的成長結果剛好吻合[22-23]。不過值得注意的是，雖然 C_2H_2 會參與成長，不過由於 C_2H_2 的 sticking coefficient 還是遠低於 CH_3 ，這也為什麼雖然 C_2H_2 在電漿中擁有最高的濃度比，可是主導整個鑽石成長仍然是由 CH_3 及 H 來決定。

在高溫電漿電漿中，高溫及高氫原子濃度相信會使鑽石表面的反應變的非常激烈。另外在高溫電漿的條件中， CH_3 的比例會大幅降低，使得成長 $\{111\}$ 面所必需的物種缺乏，再加上高溫及高氫原子濃度，造成在 $\{111\}$ 晶上蝕刻效應會較為強烈。而在 $\{100\}$ 面上，由於 CH_3 在 $\{100\}$ 面上各個位置的吸附能都要比在 $\{111\}$ 面上高，再加上另外仍有 C_2H_2 可以提供成長所需的物種。所以這或許可以說明在高溫電漿中， $\{100\}$ 面成長速率可以遠高於 $\{111\}$ 面的主要原因。不過當在進一步提高電漿功率，這時可以發現平板鑽石無法生成，可能跟

CH₃ 更進一步減少及溫度跟氫原子濃度更進一步增加導致奈米平板鑽石成長速率減緩有關。

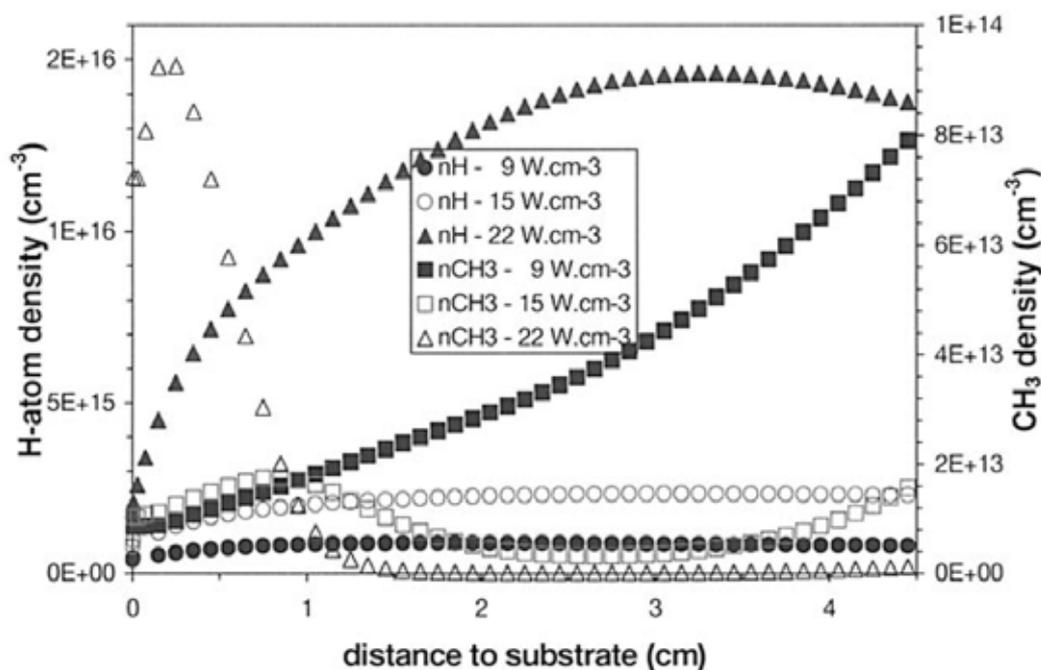


圖 4-37 Gicquel 計算出在 H₂-CH₄ 電漿中，氫原子及 CH₃ 對電漿功率密度以及在電漿球內位置的變化。[From Ref. 20]

(4) 次階梯原子模型

我們先考慮在鑽石 {111}/{111} 凹角結構是如何促使晶體成長 [17]。圖 4-38 (a) 是鑽石 {111}/{111} 凹角結構。我們可以在凹角結構中，只需要兩個碳原子，就可以在凹角處形成穩定的鍵結，見圖 4-38 (b)。所謂穩定的鍵結就是附著上去的碳原子至少會跟兩個以上鄰近的碳原子鍵結。由於只需要兩個就可以跟鑽石表面形成穩定的鍵結，所以外來碳原子相較於平坦的 {111} 晶面，更有機會能夠在 {111}/{111} 凹角結構上形成穩定的鍵結。接下來，階梯就可以從這進一步往兩旁

擴展延伸出去。所以也為什麼在側面方向的成長速度將高於平板 $\{111\}$ 面的成長速度。

接下來我們再考慮在 $\{100\}/\{111\}/\{100\}$ 的凸角的鑽石雙晶原子結構。根據之前的推論， $\{100\}$ 晶面會有較快的成長速率。因此必然會先在 $\{100\}$ 晶面上，先進行二維成核並進行階梯的擴張及成長。當階梯成長延伸到雙晶凸角梁脊附近時，會產生一個次階梯，如圖 4-38 (c)。這時可以發現在圖 4-38 (d)中，外來的碳原子在次階梯上，會跟前面在介紹凹角結構一樣，只需要兩個碳原子就可以跟鑽石表面形成穩定的鍵結。就如圖 4-38(c)所示，可能會先接上 CH_3 ，然後在後續的反應， CH_3 會因為氫原子的作用，而變成 CH_2 ，這時候就有機會彼此結合在一起形成穩定的鍵結(圖 4-38(d))。所以這也就說明為什麼 $\{100\}/\{111\}$ 凸角梁脊結構，也可以產生類似於 $\{111\}/\{111\}$ 凹角結構的成長效果。由於次階梯結構的存在，使得使階梯延伸得的跨越兩雙晶層進而延伸到 $\{111\}$ 面中，使得以完成平板側向單一原子層的成長。

根據之前一系列的實驗，我們可以發現，奈米平板鑽石，必須要在高溫的電漿環境才得以成長。在如此高的電漿中，相信氫原子的反應會是比一般溫度下成長鑽石時還要來的強。所以我們可以相信在這種環境下，在平坦的 $\{111\}$ 面上要形成穩定的核的機會將會是非常小。由於許多碳原子可能才剛鍵結上去，就立刻被蝕刻掉。所以要同時三顆原子在會集在一起的機會可能就大幅降低，導致在奈米平板鑽石 $\{111\}$ 方向的成長較為遲緩。然而在側邊，由於有次階梯等結構，所以使的平行於雙晶方向能夠以較快的成長速率來進行成長，最後使平板雙晶得以生成。

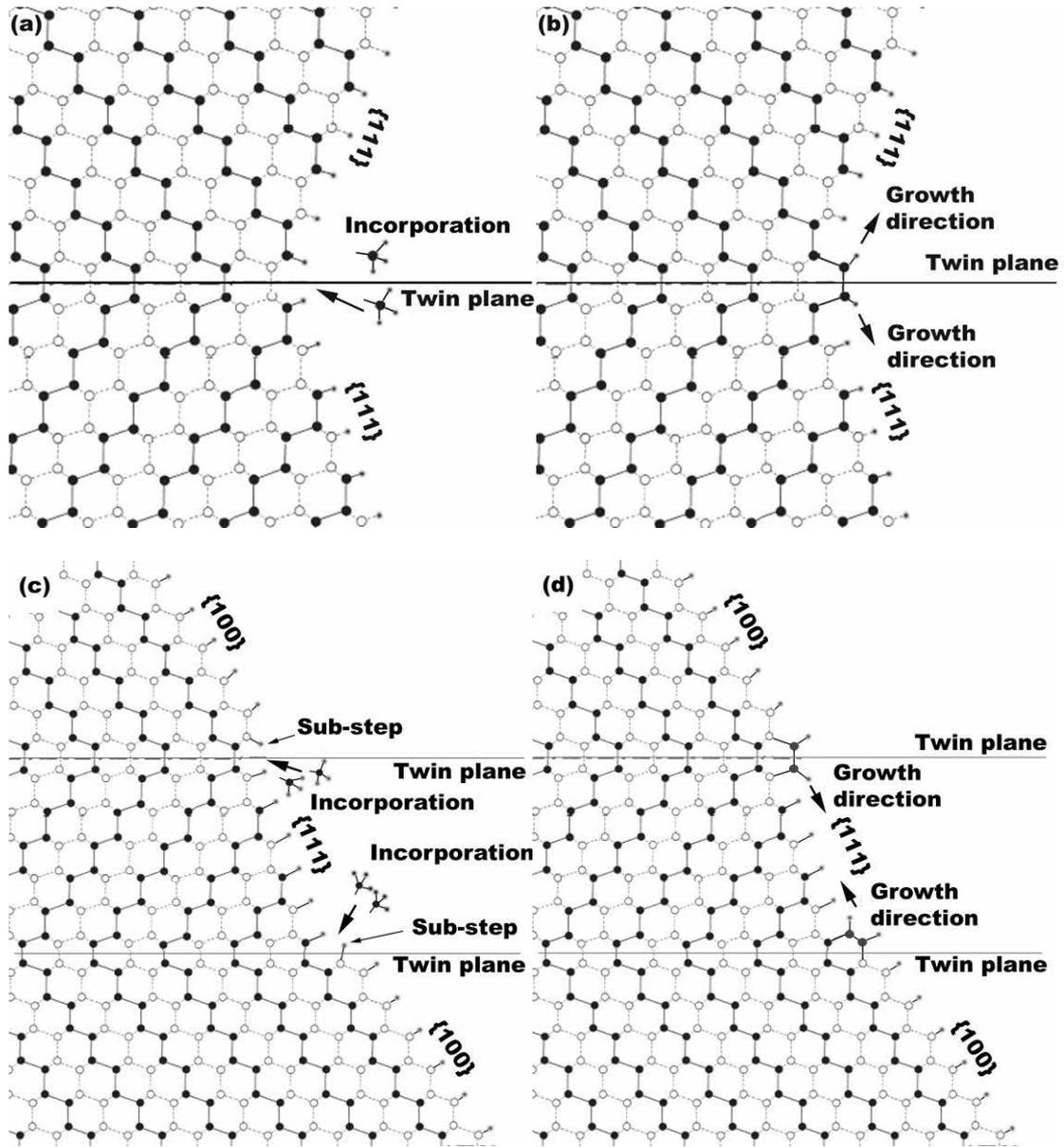


圖 4-38(a)為{111}/111凹角結構從[110]方向投影。其中實心跟空心圓球分別代表不同平面高度的原子。小點代表氫原子。氣氛中的碳氫物種(如 $\text{CH}_3\dots$)會向凹角結構處吸附。(b)只需要兩顆碳這可以在凹角結構處形成穩定的鍵結。(c)當晶體成長從{100}開始，之後延伸到{100}/111凸角梁脊會時會出現次階梯結構。(d)次階梯結構也只需要兩個碳原子就可以形成穩定的鍵結，而進一步可以成長。

4.5 結論

在本章節中，我們利用不同加熱形式使成長得以在高溫中(>1100 °C)中成長。發現不論是利用哪種加熱方式，都可以在奈米晶粒鑽石薄膜基材及多晶鑽石基材上獲得奈米平板鑽石。

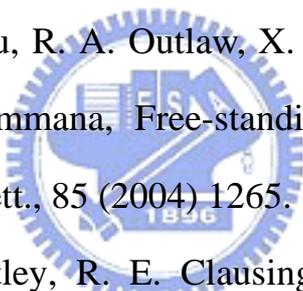
根據 TEM 的觀察發現，在本章所觀察的奈米平板鑽石跟前一章觀察奈米平板鑽石一樣，都有包含兩個以上跟平板鑽石平行的雙晶。而這些雙晶在平板鑽石的側面構成由{100}/{111}晶面所構成的凸角結構。由於次階梯結構出現在這些雙晶凸角梁脊，因而加速鑽石側向成長，進而使得以生成二維度的平板晶體。

在奈米晶粒鑽石薄膜上可以獲得高密度且分佈均勻，且晶體形狀規則的奈米平板鑽石。成長奈米平板鑽石時在改變不同成長溫度及甲烷濃度的條件時，可以發現奈米平板鑽石基本上在高濃度的甲烷濃度會大量二次成核進而造成晶體外圍輪廓呈現鋸齒粗糙的形貌，而在較低濃度的條件，可以獲得規則六角形晶形的奈米平板鑽石。至於改變製程溫度時，在低溫的製程中，不是獲得晶體形貌較差的奈米平板鑽石就是無法成長出奈米平板鑽石。一般而言，在固定濃度的情況下，增加溫度會逐漸獲得形狀較規則及晶形較好的奈米平板鑽石。可是過高的溫度，也會導致奈米平板鑽石的生長速度明顯的降低甚至成長不出來。

利用多晶鑽石薄膜及單一鑽石晶粒做為成長基材，藉以觀察鑽石在不同晶面上成長的情形，以及了解鑽石基材缺陷跟奈米平板鑽石間的關係。從結果觀察發現，奈米平板鑽石大都只在鑽石基材{111}晶面上成長。而{100}晶面上則觀察不到有任何奈米平板鑽石的產生。而從奈米平板鑽石在{111}晶面上分佈的情況來看，大部分的奈

米平板鑽石大都沿著[110]方向排列，而且跟基材鑽石其他{111}晶面(非原先{111}基材表面)平行。根據過去其他文獻在觀察鑽石雙晶在CVD 成長鑽石中的分佈，相信是鑽石晶粒內的雙晶面提供奈米平板鑽石成長所需的雙晶面，進而促使奈米平板鑽石成長，並使得奈米平板鑽石得以在鑽石晶粒上有規則的排列成長。而發現奈米平板鑽石除了較容易在有高密度雙晶的{111}晶面上成長外，奈米平板鑽石也非常容易在有 penetration twin 的{100}晶面上成長，結果證實鑽石基材內的缺陷，對於奈米平板鑽石的成長是必需的條件。

4.6 參考文獻

- 
- [1] J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Manos, B. C. Holloway, V. P. Mammana, Free-standing subnanometer graphite sheets, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 1265.
- [2] Z. L. Wang, J. Bentley, R. E. Clausing, L. Heatherly and 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.
- [3] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3465.
- [4] H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, Cross-sectional TEM study of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film, *Diamond Relat. Mater.*, 10 (2001) 2030.

- [5] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, Propagation mechanism of germanium dendrites, *J. Appl. Phys.*, 31, (1960) 31.
- [6] T. Evans, J. W. Mitchell, Bristol Conference on Defects in Solids, Physical Society, London, 1955, p. 409.
- [7] R. W. Berriman, R. H. Herz, *Nature*, 180 (1957) 293.
- [8] R. Jagannathan, R. V. Mehta, J. A. Timmons and D. L. Black, Anisotropic growth of twinned cubic crystals, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 13261.
- [9] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema and D. Bollen, The role of {100} side faces for lateral growth of tabular silver bromide crystals, *J. Cryst. Growth* 191 (1998) 446.
- [10] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema and D. Bollen, Twin formation and morphology of vapour growth silver halide crystals, *Phil. Mag. A*, 79 (1998) 639.
- [11] J. W. Lee, N. M. Hwang and D. Y. Kim, Growth morphology of perfect and twinned faced-centered-cubic crystals by Monte Carlo simulation, *J. Cryst. Growth*, 250 (2003) 538.
- [12] 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.
- [13] N. B. Ming and I. Sunagawa, Twin lamellae as possible self-perpetuating step sources, *J. Cryst. Growth*, 87 (1988) 13.

- [14] K. Larsson, S. Lunell, and J. O. Carlsson, Adsorption of hydrocarbons on a diamond (111) surface: An *ab initio* quantum-mechanical study, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 2666.
- [15] H. Tamura, H. Zhou, Y. Hirano, S. Takami, M. Kubo, R. V. Belosludov, A. Miyamoto, A. Imamura, Mikka N. Gamo and Toshihiro Ando, First-principle study on reactions of diamond (100) surfaces with hydrogen and methyl radicals, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 16995.
- [16] M. Grujicic, S. G. Lai, Atomistic simulation of chemical vapor deposition of (111)-oriented diamond film using a kinetic Monte Carlo method, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 7.
- [17] 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.
- [18] D. Alfonso, S. H. Yang, D. A. Drabold, *Ab initio* studies of hydrocarbon adsorption on stepped diamond surfaces, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 15369.
- [19] H. Sasaki, H. Kawarada, Structure of Chemical Vapor Deposited Diamond (111) Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1771.
- [20] A. Gicquel, F. Silva, K. Hassouni, Diamond growth mechanism in various environments, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2218.
- [21] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat, A. Gicquel, Modeling of H₂ and H₂/CH₄ moderate-pressure microwave plasma used for diamond

deposition, Plasma Chem. Plasma Process, 18 (1998) 325.

[22]M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, [100] versus [111] diamond growth from methyl radicals and/or acetylene, J. Crystal Growth, 231 (2001) 506.

[23]M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, The role of methyl radicals and acetylene in [100] vs. [111] diamond growth, Diamond Relat. Mater., 10 (2001) 1627.

