

第五章

利用偏壓法在 Ni_3Al 基材上鑽石成核

5.1 前言



不論是要將鑽石薄膜以磊晶的形式應用在製作電子元件，還是要做成硬膜在機械抗磨耗層的應用，鑽石成核對於鑽石薄膜形貌及性質影響甚大。所以鑽石膜在成長初期成核一直是研究的焦點。由於鑽石在一般基材上成核的密度都非常稀少(除了在 c-BN 單晶基材 [1])。為了能夠增加鑽石成核，各種前處理技術陸續提出。在各種輔助鑽石成核的方法中，偏壓法是被廣泛應用在許多導體的基材上成核。在成核過程，施加偏壓電場在基材上，藉由電場吸引氣氛中帶電的離子來轟擊試片表面，進而使鑽石在轟擊過程中成核。高品質鑽石磊晶薄膜已經可以藉由偏壓法在矽單晶基材及鈹等基材上成核。[2-3]

影響鑽石在偏壓作用下成核的參數不外乎是製程的溫度：甲烷濃度以及電場。已經有許多相關文獻就這些製程條件對於鑽石偏壓成核

的影響，做非常深入的探討 [4]。然而，偏壓法輔助鑽石成核的研究大都只集中討論負偏壓輔助鑽石成核的情況，利用正偏壓來進行鑽石的成核相關的研究則非常稀少，主要是由於正偏壓輔助鑽石成核的效果沒有如負偏壓的顯著[5]。所謂負偏壓是就是對試片施加一負偏壓，藉在試片上的負電場以吸引電漿中帶正電離子對基材進行轟擊，並進行鑽石成核的反應。由於大部分參與鑽石成核成長反應的離子大都是帶正電(如 H^+ 、 CH_x^+)，因此負偏壓被經常被採用在鑽石輔助成核。最近在本實驗室中，陳懋榮及張德富學長[6-8]，在試片上加裝上電極，利用電極跟試片間產生的正偏壓電場來進行鑽石成核，發現鑽石可以在矽及 6H-SiC 單晶基材上獲得高成核密度及高指向性的鑽石薄膜。證實利用正偏壓，也可以獲得接近利用負偏壓來進行鑽石成核的密度。



另外，在偏壓作用下會影響鑽石成核除了前面提到偏壓電場及電漿製程條件外，基材表面晶向(surface orientation) 也會是主要影響的要因。因為，在晶體材料中，由於原子在晶體中堆疊對稱性，會造成許多物理性質在晶體中會跟晶向會有關聯。因此可以想像，在不同晶面基材上，鑽石的成核行為也可能會不一樣。在一般化學氣相沉積，基材表面晶向會影響物種在基材上吸附及遷移的行為進而影響物種在基材表面聚集及成核。所以在一些光電半導體的磊晶薄膜成長，基材晶向的影響一直都是研究的重點。例如，Sukidi 等人[9]在不同晶向的矽基材上成長 GaP 薄膜時，發現在 GaP 在不同晶向的 Si 基材上會有不同的成核的時間。然而在鑽石薄膜中，基材表面晶向的影響相關的研究非常稀少。Huh 等人[10]，曾經在多晶鎳基材上進行鑽石的成

長，發現在同一個試片上不同晶粒上擁有不同鑽石成核密度。密度分佈可以從 $10^4 \sim 10^7 / \text{cm}^2$ ，證實在基材表面晶向會影響鑽石成核。可是在他們研究中卻無法明確知道晶向跟鑽石成核密度的關係，也就是無法知道鑽石會在哪些晶向會擁有較高的成核密度。為了能夠有系統的分析基材晶向對鑽石成核的影響，我們在本實驗中採用多晶的 Ni_3Al 作為成長基材，並採用電子背向繞射技術 (electron backscattering diffraction, EBSD) 針對基材特定微小區域來進行晶向鑑定，如此我們就可以個別針對多晶基材中單一晶粒上表面晶向與鑽石成核能進行討論。詳細電子背向繞射技術將再下一個章節在進行介紹。

在本實驗中，所採用的基材 Ni_3Al 屬於 $L1_2$ 的超晶格結構的超合金，其晶格常數為 $a = 3.57 \text{ \AA}$ 。由於晶格常數非常接近鑽石 ($a = 3.567 \text{ \AA}$)，另外 Ni_3Al 是鎳基超合金材料，由於其優異的高熔點 (1395°C)、高溫機械性質及穩定性，經常被使用在飛機渦輪機葉片及其他飛機零件的材料上 [11]，所以可能是非常理想用來進行鑽石晶成長的基材。所以在本實驗中，我們在多晶 Ni_3Al 基材上進行鑽石成長，鑽石成核階段分別採用正偏壓及傳統負偏壓來進行鑽石成核。觀察鑽石在不同偏壓條件下，在多晶 Ni_3Al 基材上成長的行為。佐以 EBSD 技術，可以獲得基材表面晶向，藉以得知鑽石成核及基材表面晶向的關係。

5.2 實驗設備介紹及實驗方法

5.2.1 Ni_3Al 基材製備

在本實驗，所採用的 Ni_3Al 基材是透過真空電弧熔煉法來製備，見圖 5-1，為台大材料所顧均豪教授實驗室的真空電弧熔煉裝置。首

先，先將 Ni 及 Al 錠(純度都在 99.999 %) 依一定的比例置入熔煉坩堝中，在低壓氬氣氛下進行進行電弧熔煉。鎳鋁合金鑄錠經過八次反覆電弧熔煉，使整個鎳鋁合金鑄錠成分能夠均勻。最後在將鎳鋁合金鑄錠以真空封管方式封在石英管中(真空度約 10^{-2} Torr) 在 1200°C 施以均質化退火進行七天，以消除熔煉過程偏析結構。退火之後，以 X-ray 繞射來鑑定基材的晶體結構為 Ni_3Al 相，圖 5-2 為其 XRD 繞射。以光學顯微鏡觀察，其平均晶粒大小為從 $145\ \mu\text{m}$ 到 $1\ \text{mm}$ 。

隨後以慢速鑽石切割刀對鑽石來進行切割。切成 $5 \times 5 \times 1\ \text{mm}$ 大小的試片，隨後以不同號數 SiC 砂紙進行研磨，去除刮痕。最後以 0.5 、 0.333 及 $0.05\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉在絨布上進行拋光達到鏡面。試片表面刮痕去除以光學顯微鏡及 SEM 觀察來進行確認。隨後立即分別以丙酮及酒精來進行超音波清洗試片分別約 10 分鐘。



圖 5-1 台大材料所顧均豪教授實驗室的電弧真空熔煉爐。

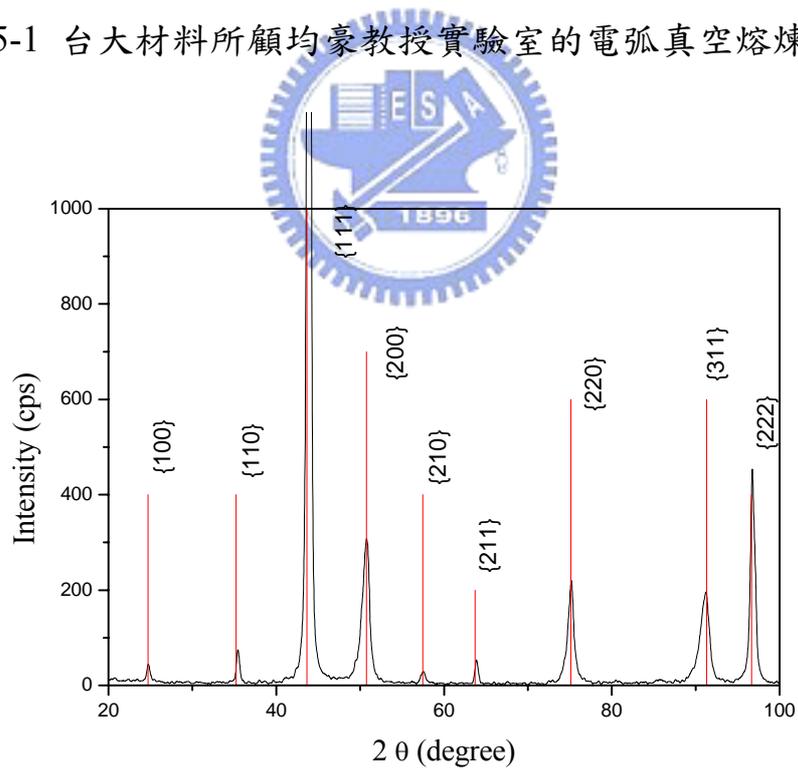


圖 5-2 經過一個星期的 1200 °C 均質化退火的 XRD，證實為單一 Ni_3Al 相。

5.2.2 鑽石成核成長

在第三章已經有對成長鑽石的 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積的機台進行介紹。而在進行正偏壓的實驗，所採用的鑽石化學氣相沉積的機台則是由石英管型的反應腔(見圖 5-3(a))。可以從上方直接伸入直徑 30 mm 的鉬電極到試片的上方來進行對試片表面施予偏壓(圖 5-3(b))。在本實驗中正偏壓的實驗都是在石英管型的反應腔來進行；而進行負偏壓的實驗則在 ASTeX 的機台來進行成長。

其正負偏壓成長的條件分別列在表 5-1 及表 5-2。在施加負偏壓時，是將負電場施加在試片座上，而整個腔體則是接地，使得試片在電漿點燃的情況下，是處於負偏壓的條件。而正偏壓則是透過伸入的上電極，在上電極及試片座之間施加電場，使正偏壓得以施加在試片上。詳細正偏壓電漿的描述可以參考 Ref. 6。在圖 5-3(b)中，上電極直徑約 20 mm 而下電極(即試片座)約 10 mm。兩電極距離約 4 mm。電漿球直徑約 30 mm 大小。整個試片包覆在電漿球內。試片伸入電漿球下方約 1/3 ~ 1/4 位置。

表 5-1 鑽石利用正偏壓成核成長的製程參數

	H ₂ plasma pretreatment	BEN pretreatment	Growth
Pressure (Torr)	20	20	20
Concentration of CH ₄ in H ₂ (%)	0	3	1
Bias voltage (V)	No	+200	No
Duration (hr)	1/4	1/4	4
Total flow rate (sccm)	300	300	300
Microwave power (W)	300	300	300
Substrate temperature (°C)	~650	750-700	700-650
Deposition apparatus	Quartz tube type MPCVD reactor with Mo disk counter-electrode		

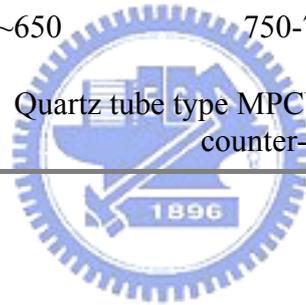
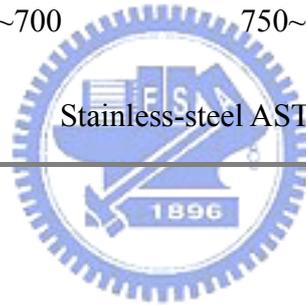


表 5-2 鑽石利用負偏壓成核成長的製程參數

	H ₂ plasma pretreatment	BEN pretreatment	Growth
Pressure (Torr)	20	20	20
Concentration of CH ₄ in H ₂ (%)	0	3	1
Bias voltage (V)	No	-200	No
Duration (hr)	1/4	1/3	1
Total flow rate (sccm)	300	300	300
Microwave power (W)	800	800	800
Substrate temperature (°C)	~700	750~800	850
Deposition apparatus	Stainless-steel ATeX MPCVD reactor		



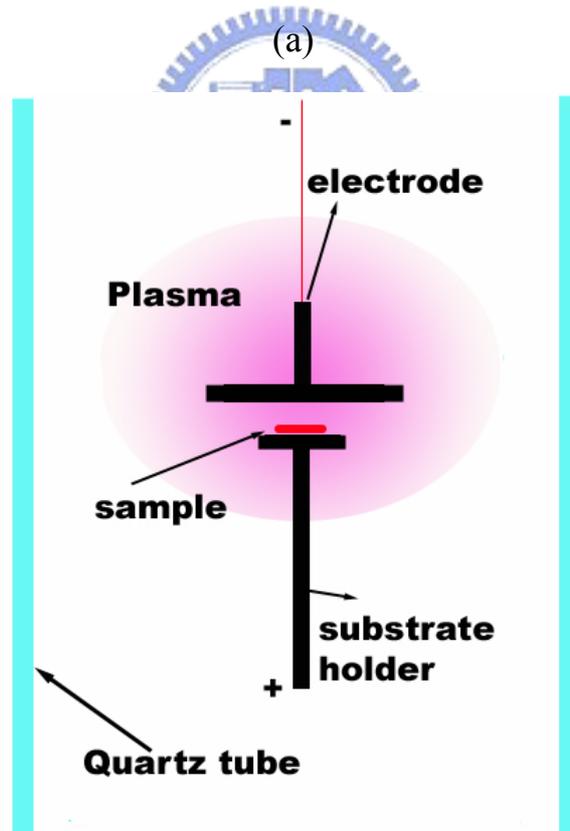


圖 5-3 (a) 石英管型反應腔的微波輔助化學氣相沉積系統。(b) 在石英管型為波電漿系統中，在試片上方加入電極並施加正偏壓於試片上。

5.2.3 電子背向繞射技術

在 SEM 中加裝了電子背向繞射偵測器，可以在一邊觀察試片表面一邊針對有興趣特定區域進行晶向或是相鑑定。其操作原理是擷取電子束對試片表面激發後所產生的背向繞射電子。當電子進入試片中，會進行彈性及非彈性散射。當以高電流密度的電子束以收斂束方式進入試片時，會在試片內產生大量非彈性碰撞，進而產生漫射 (diffuse) 由於漫射電子在試片中，而漫射電子基本上是由非相干性 (incoherent) 彈性及非彈性散射電子所構成。電子束會在各個角度的漫射，最後這些不同方向的非相干性電子會在試片中，跟各個晶面進行繞射，使得每個晶面繞射會在空間中形成兩個輻射圓錐 (Kossel cones)。而當 Kossel cones 跟 Ewald sphere 相交時，會產生雙曲線，這時這雙曲線我們會稱之為菊池線 (Kikuchi line)，見圖 5-4 [12]。當電子束平行於某個晶軸時，由於晶體的對稱性，使得會有不同晶面會交會，這時可以看到對應於不同晶面的交會菊池線花紋。我們可以透過分析交會菊池線花紋就可以來分析試片的晶向。由於在 SEM，電子束是無法穿透過試片，所以在擷取訊號上都是背向散射電子。因此 EBSD 則是擷取背向散射繞射電子的菊池線。圖 5-5 是 EBSD 在 SEM 中偵測器及試片的幾何關係 [13]。將試片傾轉一固定的角度，使試片表面背向繞射電子得以投射到接收電子的接收器。最後透過電腦軟體輔助，來分析所接收到背向散射繞射電子所形成的菊池線，進一步定出晶體軸向。本實驗是用國立中山大學材料系的加裝在 JEOL JSM-6400 SEM 上的 Link Opal EBSD 系統。一般而言 EBSD 作用空間解析度約 $0.5 \mu\text{m}$ [14]，因此遠小於 Ni_3Al 基材晶粒，因此可以很容易分辨個別晶粒的晶向，並且不會被其他晶粒干擾。

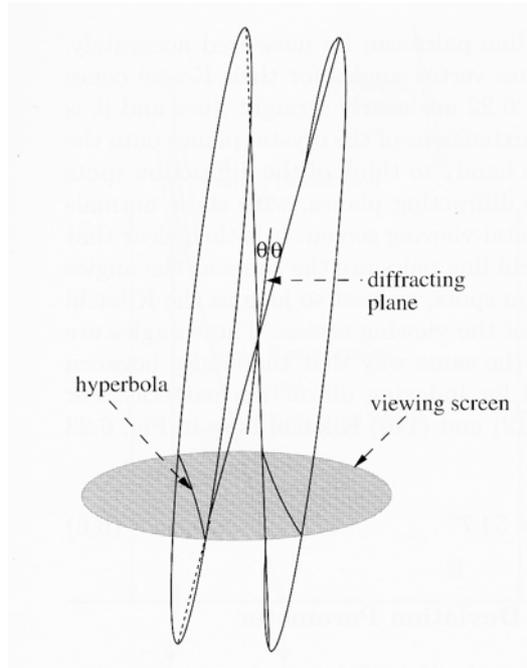


圖 5-4 Kossel cones 跟 Ewald sphere 相交會產生 Kikuchi 線。[From Ref.

12]

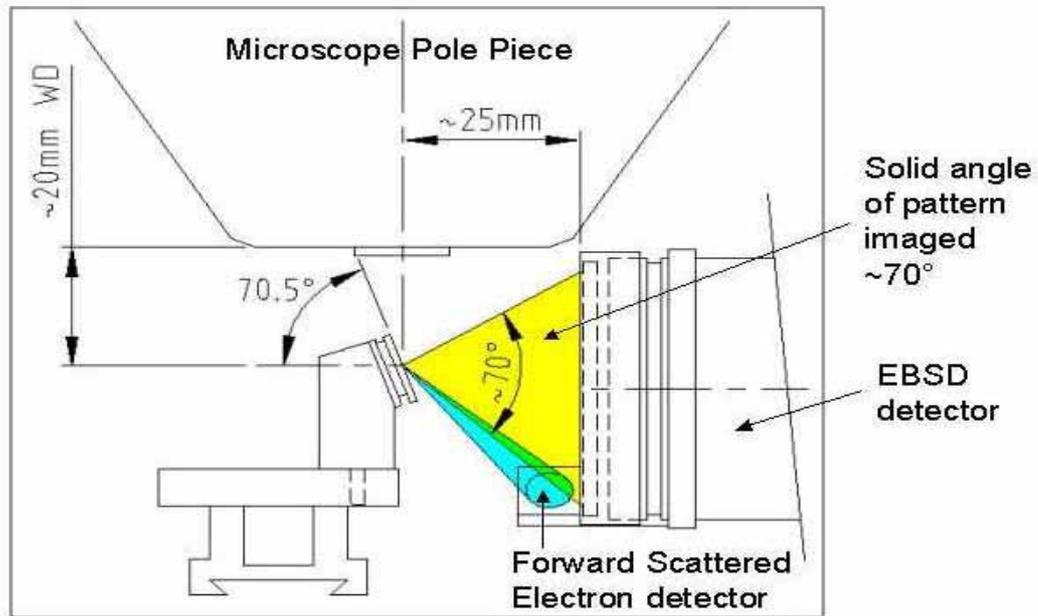


圖 5-5 操作 EBSD 時，試片與偵測器相對關係。[From Ref. 13]

5.3 實驗結果與討論

5.3.1 正偏壓輔助成核

圖 5-6(a)是鑽石以正偏壓輔助成核法在多晶 Ni_3Al 基材上成長鑽石的低倍率 SEM 影像。可以從影像對比發現在上面不同晶粒鑽石成核密度不同。根據高倍率影像(圖 5-6(b))可以清楚看到基材晶界，在晶粒 A 及晶粒 D 之間，鑽石成核密度差異。在晶粒 A 之中擁有最高的鑽石成核密度約 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。而鑽石在晶粒 B、晶粒 C 及晶粒 D 分別為 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 及 $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。我們可以針對 Ni_3Al 基材表面沒有被鑽石所覆蓋的區域進行 EBSD 的分析，藉此可以定出個別 Ni_3Al 晶粒的表面晶向。圖 5-6(d)則是透過 EBSD 分析定出各個晶粒的晶向，可以發現晶粒 A 離 [111] 晶向最為接近，而其他晶粒 B、C 及 D 晶向則遠離 [111] 方向。圖 5-6(c)則是在晶粒 C 中包含一個雙晶，在雙晶上鑽石成核的密度跟在基底(matrix)(晶粒 C)相差非常多，在雙晶上鑽石成核密度約 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。從 EBSD 的結果來看，雙晶表面的晶向非常接近 [111]，離晶粒 A 的晶向非常接近，可以發現在上面鑽石成核密度也就較接近晶粒 A 的結果。因此，從以上的結果，可以發現鑽石的成核是會跟基材表面晶向會有關聯。在這試片上，鑽石成核分佈從 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 到 $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

圖 5-7(a)為表面晶向接近 [111] 的 Ni_3Al 晶粒，在上面可以發現在上面的鑽石密度較其他晶粒方向還要高。在圖 5-7(a)中的 EBSD 繞射圖，可以看到 Kikuchi line 交會的 [111] 晶軸的跟試片表面法向量的夾角非常接近。然而鑽石在 [110] 及 [100] 晶軸晶粒上的成核密度則就非常低，見圖 5-7(b-c)。另外在各個晶粒上的鑽石，其晶形則是呈現多

晶不規則的形貌，晶粒間並且沒有方向性。詳細的原因將在後面進行 TEM 的觀察再來詳加討論。

為了能夠廣泛的統計 Ni_3Al 表面晶向跟鑽石成核密度的關係，我們就針對幾組不同試片及試片上不同晶粒上以 SEM 及 EBSD 來進行分析統計，並將把結果整理在圖 5-8。從圖 5-8 可以發現，在接近立體投影圖第一區(zone I)，也就是接近[111]晶向的晶粒上鑽石成核密度大多接近 $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。而鑽石成核密度會隨著基材晶向偏離 [111]越遠，鑽石成核密度越少。而當 Ni_3Al 表面晶向接近立體投影圖中央的區域時(第二區)，鑽石的成核密度已經是 $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。而第三區則是非常接近立體投影圖[101]的晶向，上面對應到鑽石成核密度約 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，而第四區則是接近立體投影圖[100]晶軸，可以發現上面鑽石的成核密度非常稀少(小於 10^5 cm^{-2})。從以上的結果顯示，在正偏壓作用下鑽石較容易在 Ni_3Al {111}面上成核，偏離[111]晶軸越遠，鑽石成核密度越低。

根據我們實驗室之前的研究，利用正偏壓在 Si 及 6H-SiC 單晶上來進行鑽石成核[6-7]，可以非常容易獲得高達 10^9 cm^{-2} 以上的鑽石成核密度。在進行正偏壓的過程，由於基材是正極，所以會吸引帶負電的粒子(像是電子)，由於這些粒子受到電場加速作用，而往基材方向加速。使得在基材表面附近的碳氫物種會因為跟這些加速電子碰撞，而加速在基材表面解離，進而促使鑽石得以成核。然而，在本實驗可以發現，在同一片基材上，鑽石成核密度在不同晶粒間分佈從 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 到 $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。然而如果不施加任何偏壓而在 Ni_3Al 基材上直接進

行鑽石的成長，其鑽石成核密度大概是 10^4 cm^{-2} 到 10^5 cm^{-2} 之間。這意味著在某些 Ni_3Al 晶向下，即使有偏壓的作用，仍然無法促使鑽石成核，代表不同的基材晶向對鑽石成核的反應對影響非常大。因此基材晶體的非等向性(anisotropy)對鑽石的成核將會有明顯的影響。由於鑽石本身具有，相當高的表面能，因此成核大都呈現島狀的成核方式。在這種成核方式中，除了物種在表面的濃度外，碳氫物種在表面的擴散及吸附將也是影響晶種成核速率一重要關鍵因素。因為唯有晶核的尺寸成長到某一特定的尺寸，才能較安定的存在並持續的成長，否則將有可能會消失掉。物種在表面上的遷移及吸附跟基材表面結構及表面能是息息相關的。因為 Ni_3Al 為一有序化的晶體結構，因此在不同的晶向上會出現不同的表面結構及成分。從一般理想晶體學的觀點來看， Ni_3Al 在(111)晶面會有鎳鋁比為 3:1 的表面成分。但是在(110)及(100)則會有鎳鋁比 1:1 或甚至純粹都是鎳的表面結構出現。但是從一些 Ni_3Al 表面分析的文獻中顯示 [15-18]，通常 Ni_3Al 的(110)及(100)大都以鎳鋁比 1:1 出現在最外一層，可能是因為該結構擁有較低的表面能。圖 5-9(a-c)分別為 Ni_3Al 在{100}、{110}及{111}的表面原子結構。 Ni_3Al 基材表面原子的成分或是結構會因為不同晶向而異，進而造成對外來碳氫物種及氫原子的吸引力不同，將會造成這些碳氫物種在 Ni_3Al 基材表面遷移的速率不同，進而影響成核速率。從一些研究雜質元素對 Ni_3Al 晶界鍵結能的研究顯示 [19]，碳原子對鋁原子比鎳原子有較高的鍵結能，因此從這個結果可以推論，在 Ni_3Al 的表面碳原子對鋁原子比鎳原子有較高的親合性，因此較容易束縛住碳氫根的遷移，進而影響成核。這也可能是為什麼鑽石在 Ni_3Al (110)及(100)的晶面呈現較低的成核密度。

利用 XTEM 來觀察正偏壓在 Ni_3Al 基材上成長鑽石跟基材的介面結構。圖 5-10(a)是鑽石及 Ni_3Al 基材介面的明視野影像。除了可以發現鑽石及 Ni_3Al 基材表面非常平整，另外在鑽石跟 Ni_3Al 基材間可以發現有一層中間層。中間層厚度約 15 nm。圖 5-10(b)及(c)分別是鑽石 $[01\bar{1}]$ 的擇區繞射及 Ni_3Al 基材 $[121]$ 晶軸的繞射。從圖 5-10(b)可以發現鑽石雙晶的繞射特徵，像是發現繞射亮紋(streak)以及 $1/3\{111\}$ 的禁制繞射點的出現。利用 EDS 來對介面層作初步的元素分析，發現主要都是碳的 K_α 特徵 X-ray 的訊號，以及微小的 Ni 及 Al 的訊號。研判這層介面層可能是非晶質碳。由於在鑽石成核前，先在基材表面先形成一層非晶質碳，隨後鑽石才在非晶質碳上成核。由於非晶質碳的中間層產生，會阻礙鑽石跟基材間磊晶成長，也因此造成所生成的鑽石晶粒方向不規則及沒有方向性。可是，是不是在其他 Ni_3Al 晶粒中，鑽石跟 Ni_3Al 的介面也會如同圖 5-10(a)這並不是能夠很確定，因為在 TEM 中觀察的區域有限，以及要針對特定區域研磨製備試片不易。在未來，如果能夠利用聚焦離子束(FIB)來進行定點位置試片切割，將有助於這部分分析的進行。

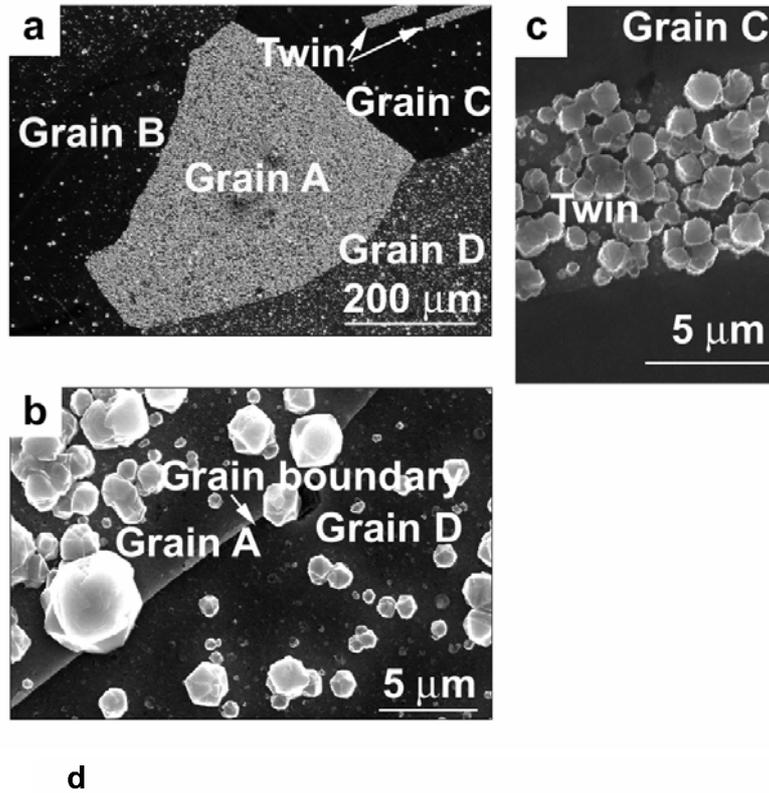


圖 5-6 (a)鑽石在多晶 Ni_3Al 基材上以正偏壓成核的全貌低倍率 SEM 影像。(b)晶粒 A 及晶粒 D 晶界間高倍率影像，顯示在不同晶粒上鑽石成核密度有差異。(c)在晶粒 C 的雙晶及晶粒 C 上面，鑽石成核密度差異非常大。(d)各個晶粒經過 EBSD 分析在立體投影圖上定出晶向。

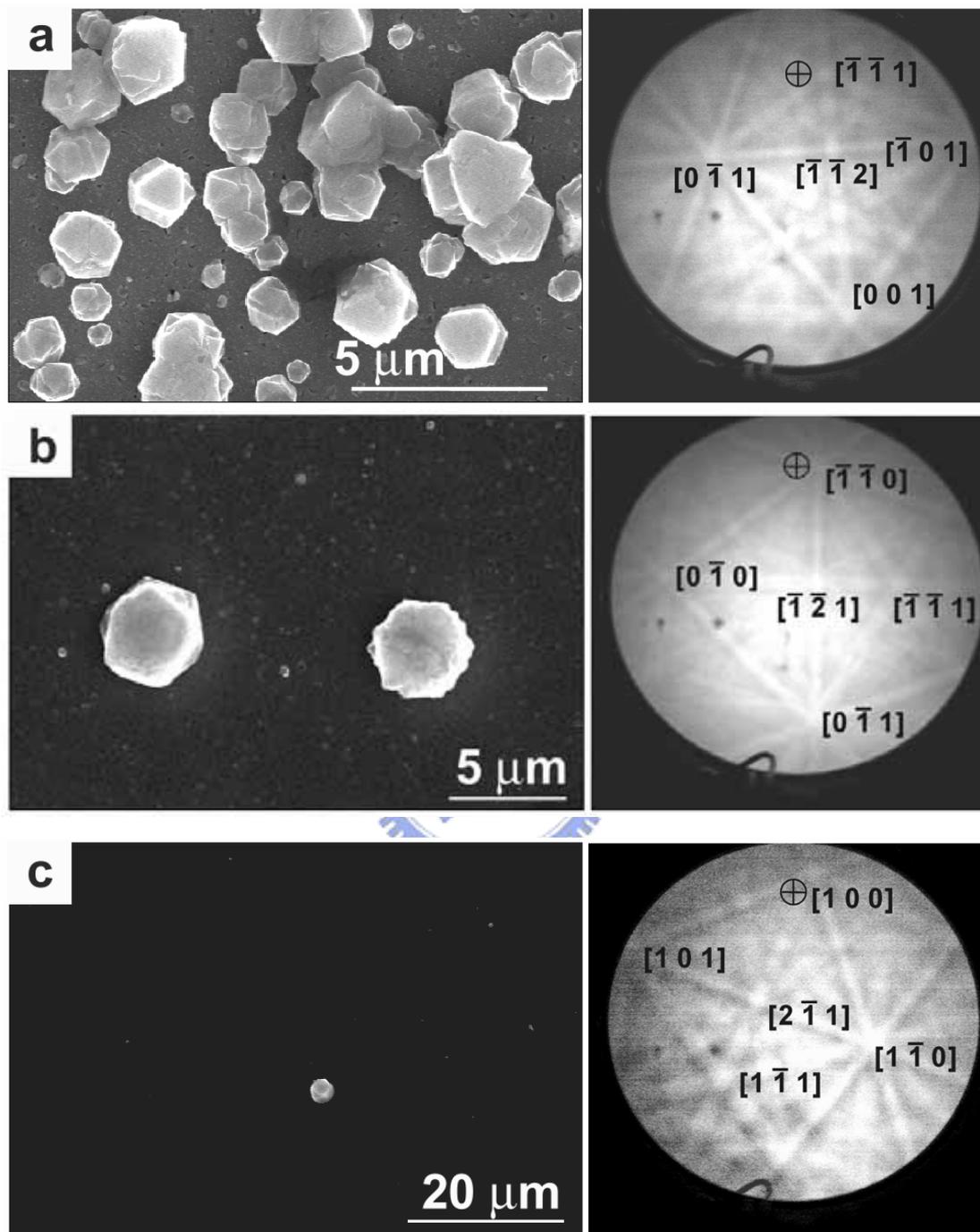


圖 5-7 (a)鑽石在 Ni_3Al [111]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖。(b)鑽石在 Ni_3Al [110]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖。(c)鑽石在 Ni_3Al [100]晶向上成長鑽石，右圖是該晶粒的 EBSD 繞射圖。

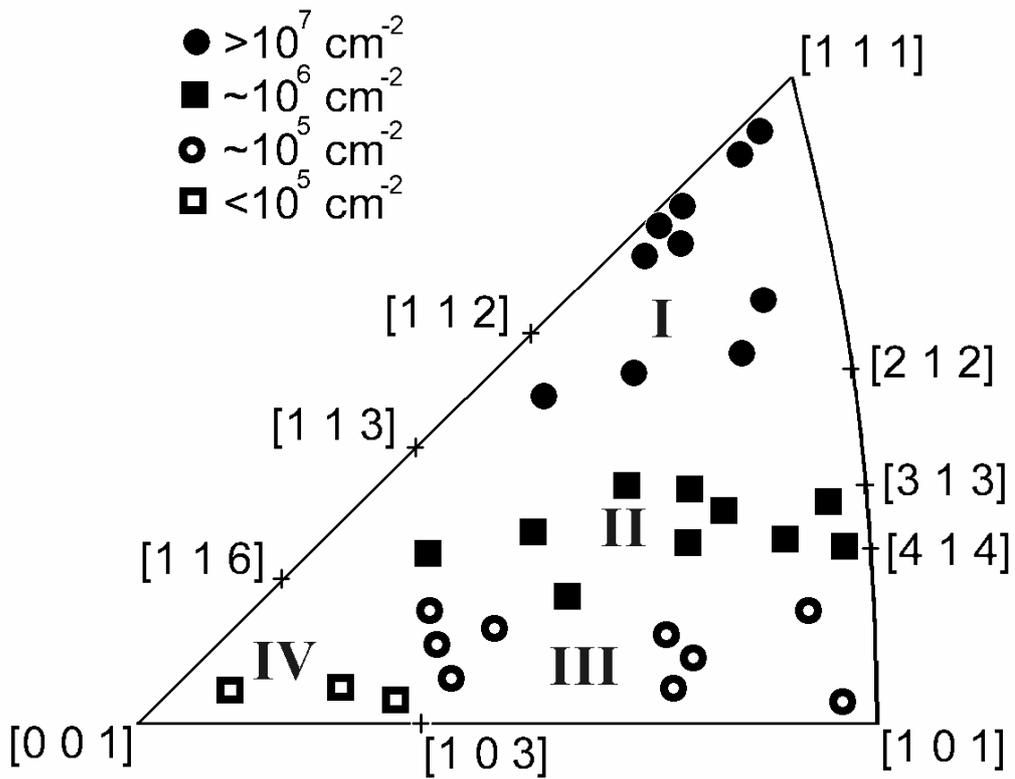


圖 5-8 立體投影圖表示 Ni_3Al 各個晶向跟鑽石成核密度的關係圖。

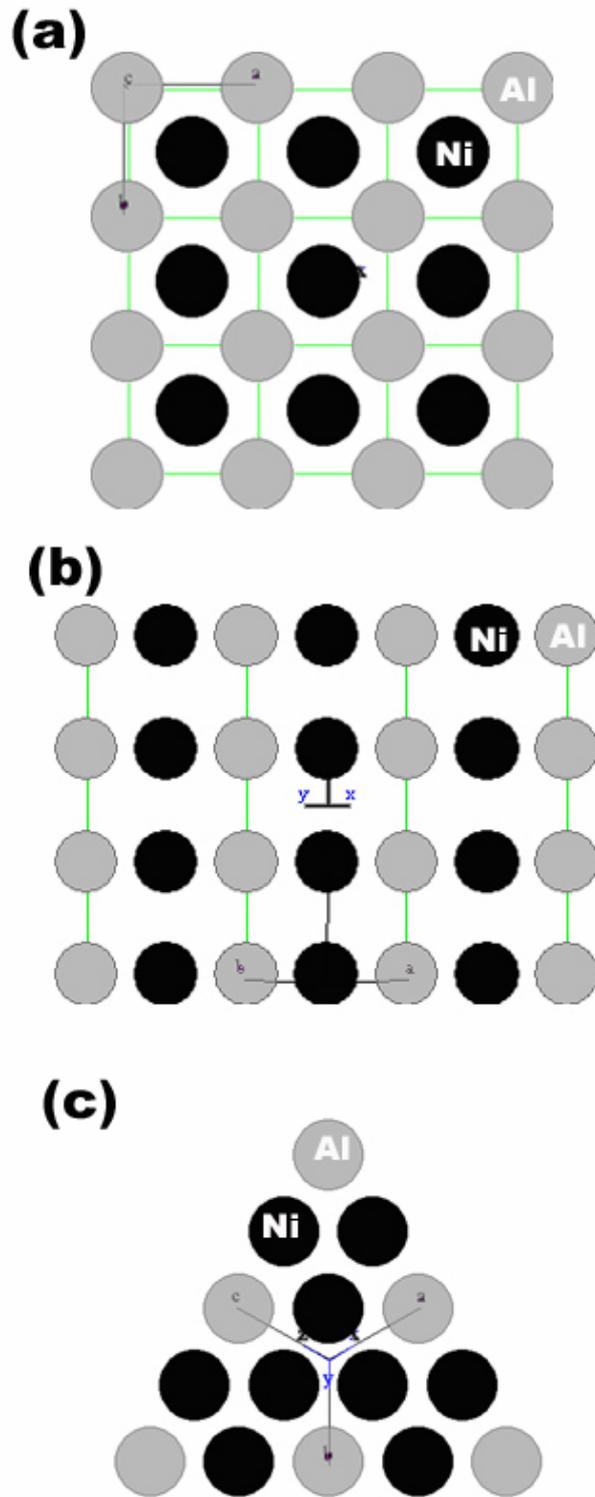


圖 5-9 (a) Ni_3Al $\{100\}$ 面的原子結構。(b) Ni_3Al $\{110\}$ 面的原子結構。
(c) Ni_3Al $\{111\}$ 面的原子結構。

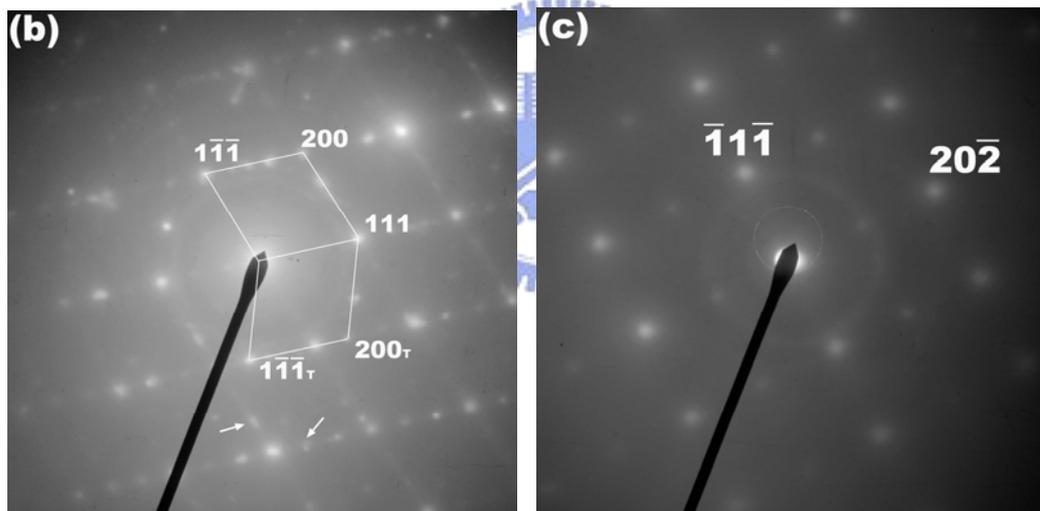
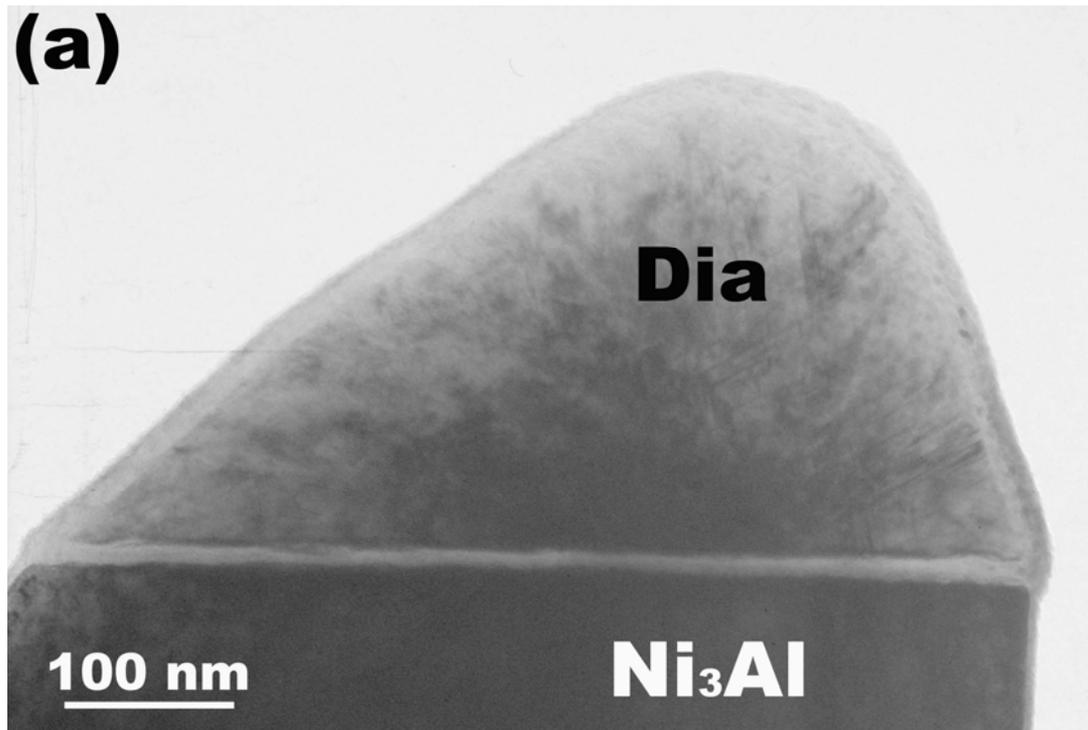


圖 5-10 (a)利用正偏壓前處理成核的鑽石及 Ni_3Al 基材介面 XTEM 明視野影像。可以發現厚約 15 nm 的中間層。(b)鑽石的擇區繞射，顯示為雙晶鑽石 $[01\bar{1}]$ 晶軸的繞射。箭頭是由雙晶所貢獻的 $1/3\{111\}$ 的禁制繞射點。(c) Ni_3Al 基材 $[121]$ 晶軸的繞射。

5.3.2 負偏壓輔助成核

利用負偏壓在 Ni_3Al 基材上進行鑽石成核成長，同樣也發現鑽石在不同 Ni_3Al 晶粒上也呈現不同的成核密度。圖 5-11(a) 低倍率 SEM 的影像，可以發現因為不同鑽石成核密度造成不同的影像對比。對比越亮的區域代表鑽石成核密度越高。從其他張不同倍率影像來看圖 5-11(b) 及圖 5-11(c) 可以發現在晶界兩邊不同晶粒上，鑽石成核密度不同。鑽石成核密度在其中一顆約 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 而在另一顆上面則是 $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。從高倍率分別對這兩個區域來觀察上面鑽石的形貌(見圖 5-10(d) 及圖 5-11(e)) 大致都非常接近，鑽石晶粒大都是由 $\{100\}$ 及 $\{111\}$ 晶面所構成的多面體，並且呈現多晶的形貌。另外，不論是擁有高或是低成核密度的晶粒表面上，我們也可以觀察到，許多坑洞及奈米顆粒在基材表面上，見圖 5-11(f)，是在散佈在鑽石晶粒附近的一些奈米顆粒，另外基材表面非常不平整。不幸的是，由於基材表面非常的粗糙，造成 EBSD 訊號不易在這些基材上所擷取，使得無法對負偏壓條件的試片來進行 EBSD 的分析。

為了能夠了解在負偏壓下成核鑽石的介面，XTEM 也被採用來進行鑽石及基材介面的分析。圖 5-12(a) 是 XTEM 明視野影像。從影像中可以發現有兩顆鑽石晶粒在 Ni_3Al 基材上。圖 5-12(b) 則是 Ni_3Al 基材的擇區繞射，是 $[001]$ 晶向。圖 5-12(c) 擇是鑽石的擇區繞射，呈現多晶的形貌。從暗視野影像(圖 5-12(d))，我們可以發現鑽石內部包含了高密度的缺陷(像是雙晶及晶界)。另外，鑽石跟 Ni_3Al 介面非常粗糙，不像之前利用正偏壓在 Ni_3Al 上成核的介面般的平整。而從圖 5-12(c) 的擇區繞射分析結果顯示，裡面除了鑽石的繞射點外，還可以

發現一些繞射環(diffraction ring)，經過分析顯示是石墨 0002 晶面的繞射。證實在鑽石晶粒或是在介面處有石墨相的存在。

另外在之前觀察 SEM 時就有發現，有許多奈米級顆粒出現。我們也可以利用 XTEM 來針對這些奈米級顆粒來進行鑑定。圖 5-13 是另一張 XTEM 明視野影像。從圖中可以發現許多在 Ni_3Al 基材表面的奈米顆粒被封在膠裡面。從影像來看這些奈米級顆粒有些具有晶面等晶體的特性。我們針對這些奈米級的顆粒進行 micro-diffraction。左上角是圖中，其中某一顆奈米顆粒的繞射，從繞射來看，是 $\text{Ni}_3\text{Al}[011]$ 的晶軸繞射，從繞射圖來看，還可以看到 Ni_3Al 特有的超晶格點，證實這些奈米顆粒裡面還是維持 Ni 及 Al 原子有序的超結構。而右上的繞射，則是 Ni_3Al 基材[001]晶軸的繞射。從這張影像，更可以發現， Ni_3Al 基材表面是非常粗糙。至於這些 Ni_3Al 奈米顆粒是如何產生，詳細原因雖然仍然不清楚，不過可能跟在電漿中，在基材被施以負偏壓時，帶電正電的碳氫物種經由電場加速並轟擊 Ni_3Al 試片表面有關。我們曾經嘗試利用純粹氫氣的電漿並在 Ni_3Al 基材施予同樣大小的負偏壓 30 分鐘，結果發現 Ni_3Al 基材表面仍然維持平坦，見圖 5-14。然而只要一通入甲烷， Ni_3Al 表面立即就被出現許多坑洞以及奈米顆粒。因此證實是電漿中帶電正電的碳氫物種經由電場加速並轟擊 Ni_3Al 試片表面造成基材表面產生坑洞及 Ni_3Al 奈米顆粒。

從鑽石跟基材的介面的 XTEM 影像結果來看，正偏壓及負偏壓前處理對基材的作用完全不一樣。在過去，本實驗室曾經利用 CoSi_2 作為成長鑽石的基材，也發現類似的結果 [8]。在負偏壓的條件下，

CoSi₂ 基材表面呈現粗糙的坑洞形貌；而在正偏壓的條件下，基材介面則是平坦。會造成正負偏壓前處理兩者間這麼大差異可能是在正偏壓過程主要吸引的帶電粒子是電子。由於電子質量非常輕，所以對基材表面的碰撞轟擊所造成的損壞就比較小。反之，在負偏壓的作用下，電場吸引質量較大的帶電碳氫物種，所以會對基材表面造成嚴重的轟擊 [20-22]。

另外在負偏壓中，基材表面晶向對鑽石成核一樣扮演重要的影響因素。在負偏壓電場作用下，吸收碳氫離子對基材表面進行轟擊。一般常見的在多晶材料遭受在轟擊過程，因為在基材表面各個晶面不同的原子堆疊等晶體異向性(anisotropic)，進而造成在不同晶粒表面的 sputtering yield 會不同。在本實驗中，我們採用的是 Ni₃Al，由是 Ni₃Al 是有序超晶格結構，因此在不同晶面表面鎳及鋁原子的比例以及堆疊會不同。可以預見，不同晶向下 Ni₃Al 基材接受離子轟擊的情形會不一樣。在氫離子轟擊實驗中，可以發現在氫離子在能量 100~400 eV 之間，Al 擁有較 Ni 還要高的 sputter yield，見圖 5-15 [23]。因此會更進一步造成在不同晶向的 sputter yield 差異更大。所以在本實驗負偏壓的作用下，會對 Ni₃Al 表面不同晶向造成不同程度的轟擊，在某些特定晶向可能會比較容易被轟擊蝕刻。結果，不同程度的轟擊及蝕刻，可能會造成在不同晶向晶粒的表面不同鑽石的成核。也可能，如同正偏壓一樣，也會因為物種在不同晶粒上遷移及吸附的情況不同，而會造成鑽石成核速率的差異。不過不論是利用正偏壓還是負偏壓前處理，基材表面晶向對於鑽石成核佔有決定性的影響。

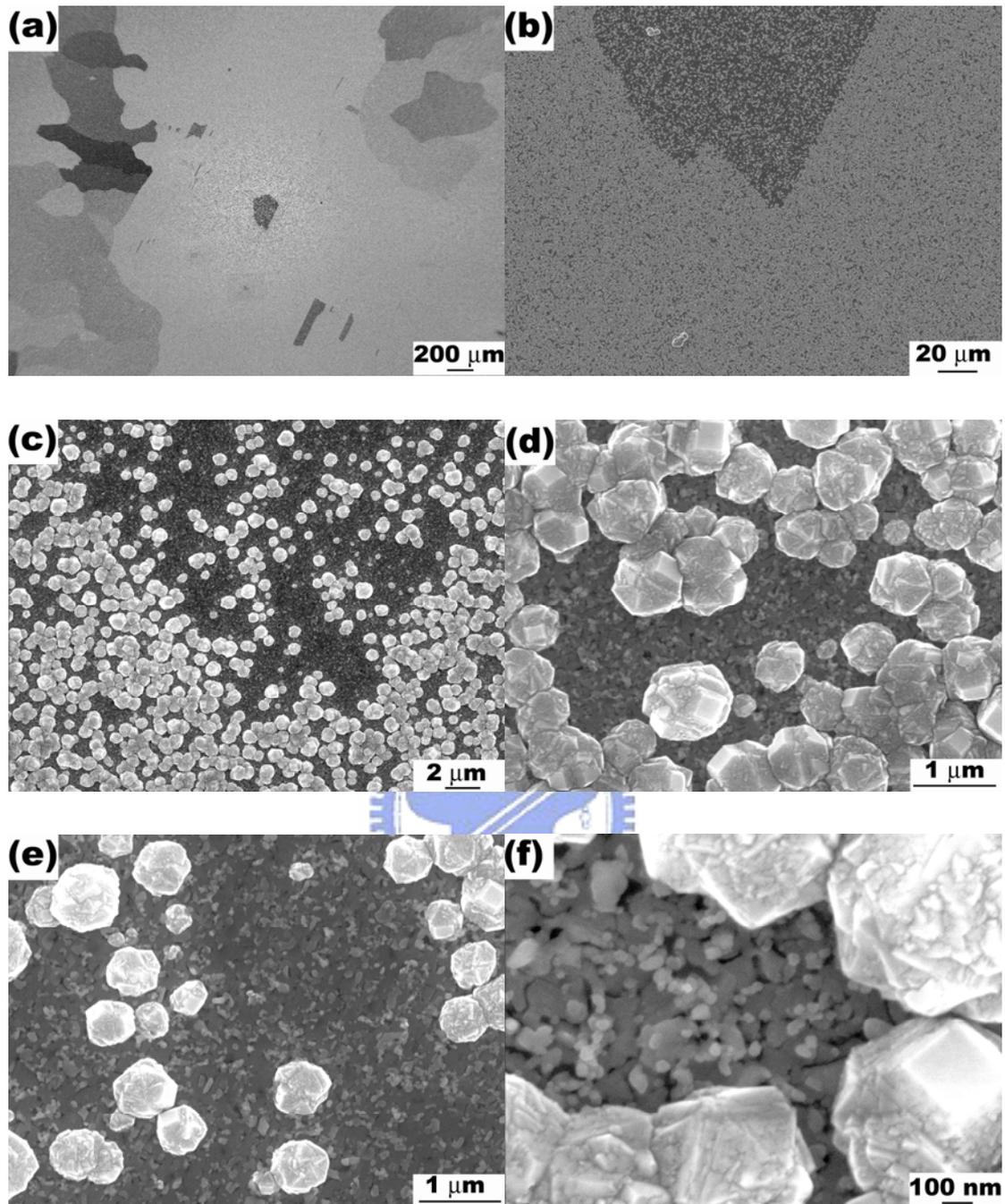


圖 5-11 (a)鑽石在多晶 Ni_3Al 基材上以負偏壓成核的全貌低倍率 SEM 影像。(b)(c)不同 SEM 倍率影像顯示，鑽石在不同晶粒上呈現鑽石成核密度明顯的成核差異。(d)具有高鑽石成核密度的 Ni_3Al 晶粒區域高倍 SEM 影像。(e) 具有低鑽石成核密度的 Ni_3Al 晶粒區域高倍 SEM 影像。(f)在鑽石晶粒旁散佈大量的奈米顆粒及坑洞。

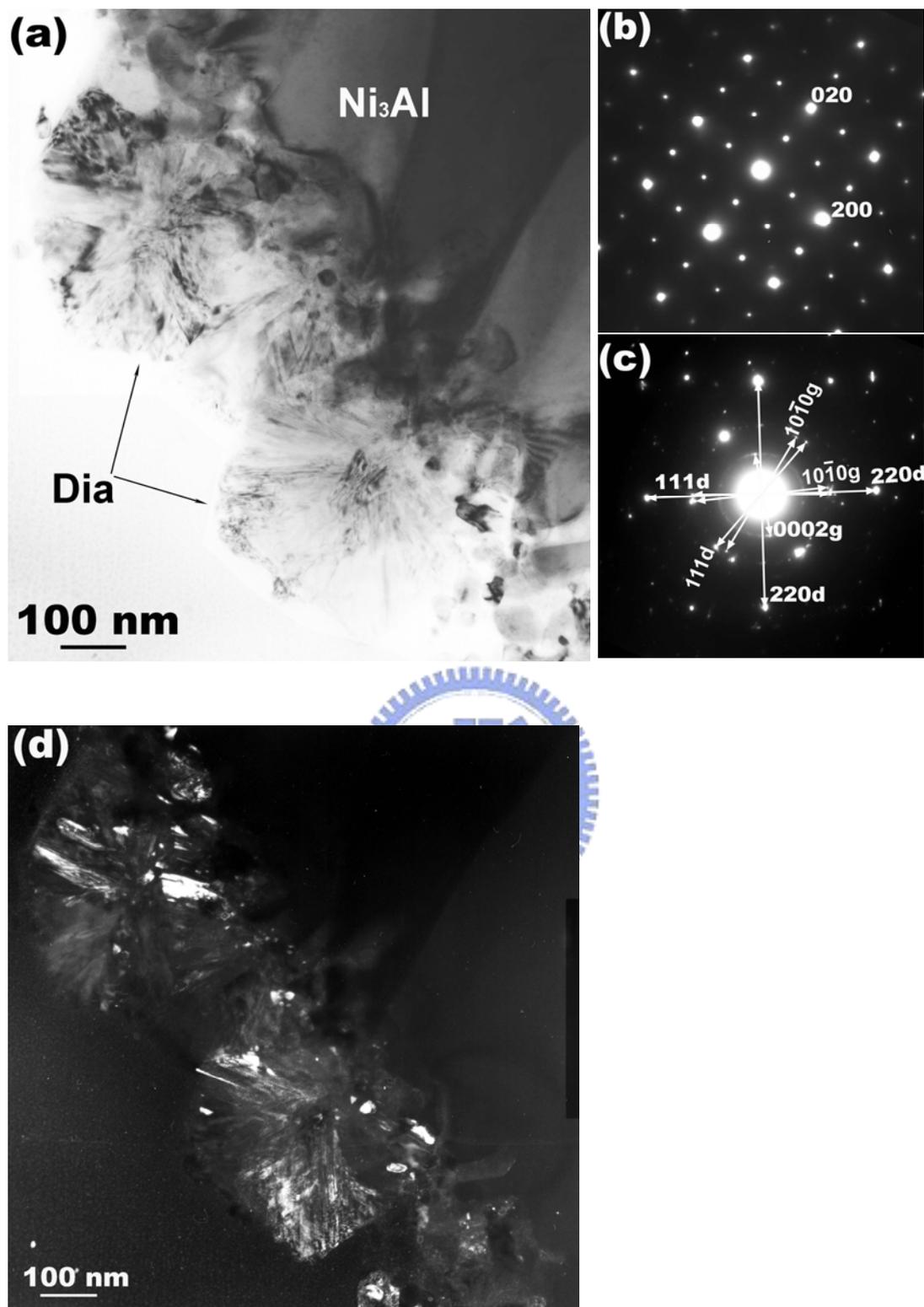


圖 5-12(a)利用負偏壓前處裡成核的鑽石及 Ni_3Al 基材介面 XTEM 明視野影像。(b) Ni_3Al 基材的擇區繞射，是[001]晶向。(c)鑽石的擇區繞射，除了鑽石的繞射外也可以發現石墨的繞射。(d)對鑽石繞射點進行暗視野影像，可以發現大量的雙晶等缺陷。

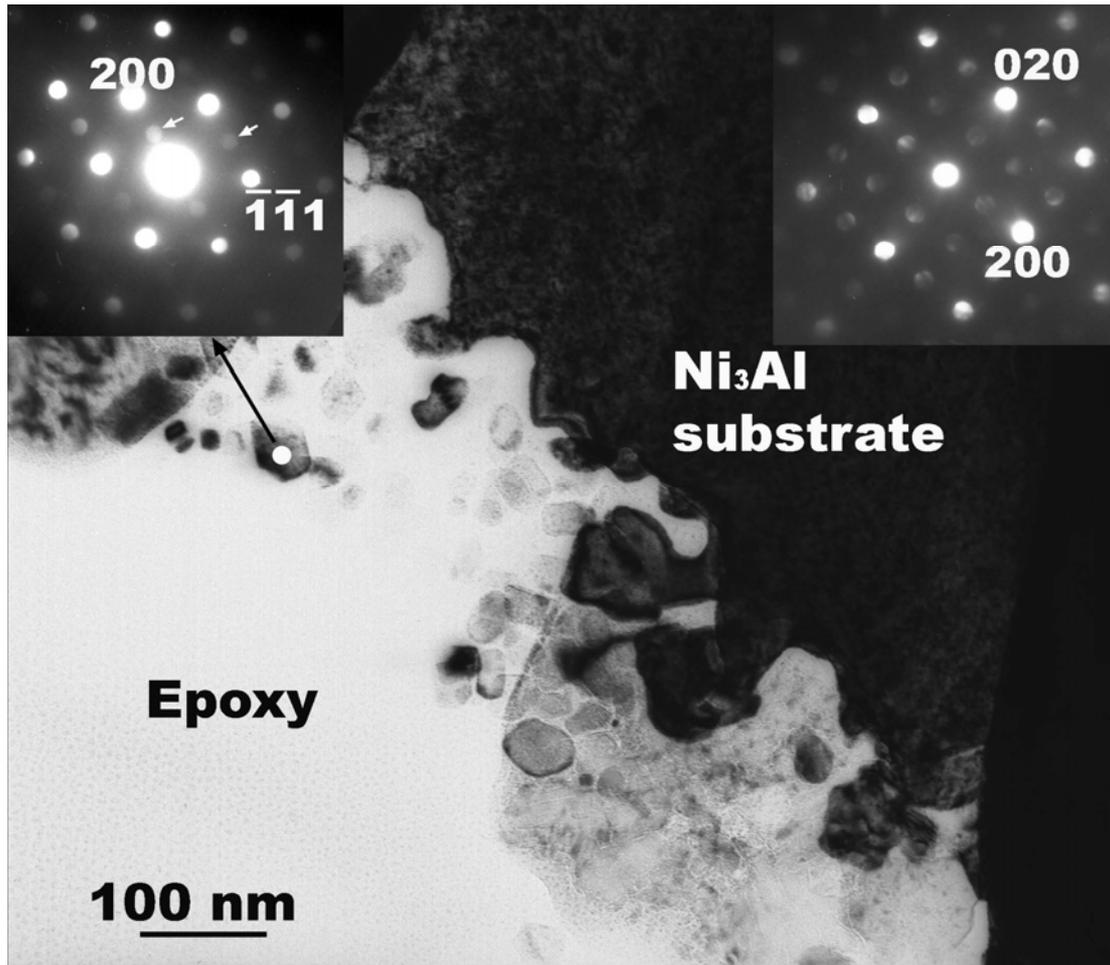


圖 5-13 奈米顆粒在 Ni₃Al 基材上的 XTEM 明視野影像。右上角插圖為 Ni₃Al 基材的[001]晶軸 micro-diffraction。而左上角是針對圖中箭頭所示的奈米顆粒進行 micro-diffraction，顯示是 Ni₃Al[011]晶軸繞射。並且可以發現 Ni₃Al 有序超晶格點(如箭頭所示)。

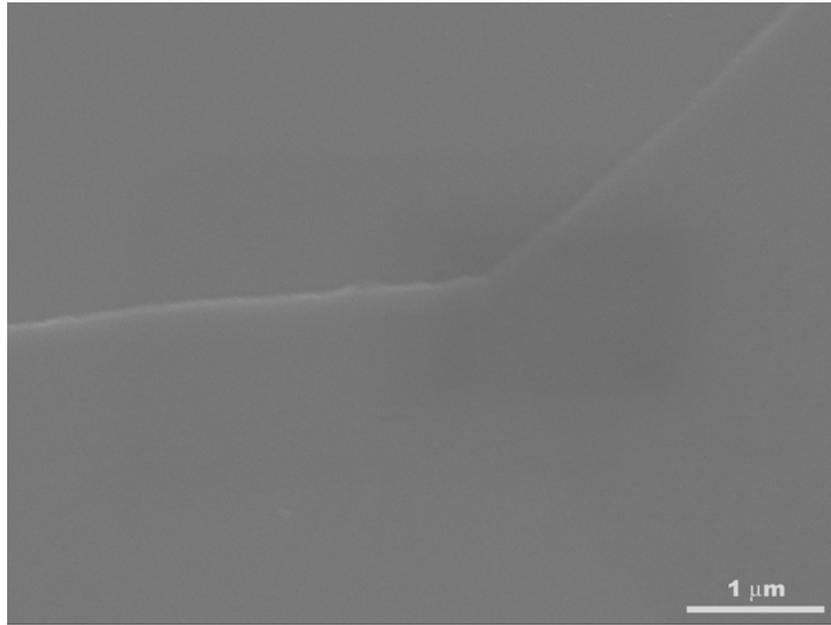


圖 5-14 為 Ni_3Al 基材經過 -200 V 氬電漿作用 30 min。可以發現試片表面仍然保持平坦。SEM 影像中可以看到由於晶界遭受電漿蝕刻所產生的凹溝。

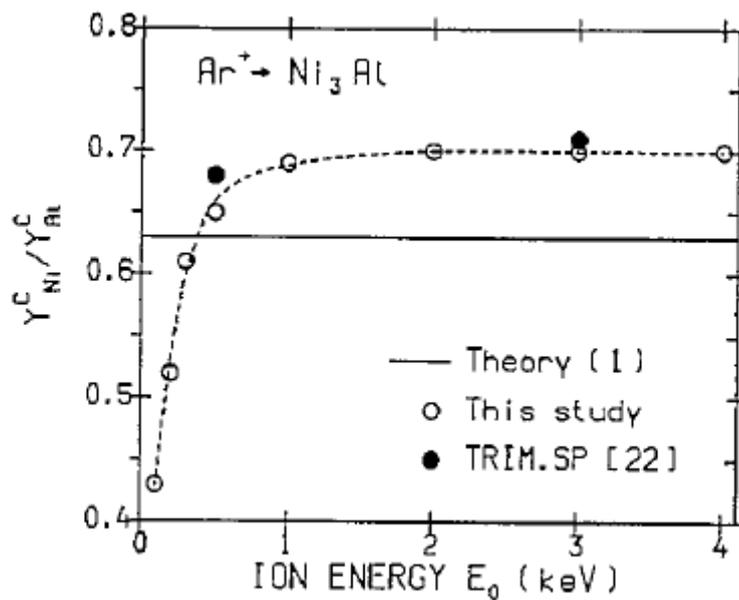


圖 5-15 為 Ni_3Al 在 Ar 離子不同能量離子束轟擊下，其鎳及鋁 sputtering yield 的比值。[From Ref. 23]

5.4 結論

再本實驗中進行鑽石在 Ni₃Al 基材分別以正偏壓及負偏壓前處理來進行成核的研究，並探討不同晶向對鑽石成核的影響。根據結果，不論是在正偏壓還是負偏壓的前處理，基材的晶向對鑽石成核密度的影響非常大。根據 XTEM 的結果，負偏壓前處理的試片呈現粗糙的形貌及在表面散佈大量的奈米 Ni₃Al 的顆粒；然而，在正偏壓前處理的試片，鑽石跟基材間呈現平坦的介面。在負偏壓作用下，鑽石成核密度可以達到 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。而經過正偏壓作用的試片，利用 EBSD 技術鑑定出鑽石在 Ni₃Al {111} 晶面，擁有最高的成核密度 ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$)。然而鑽石在 {110} 及 {100} 晶面上則成核密度非常稀少。

5.5 參考文獻

- 
- [1] H. Maeda, S. Masuda, K. Kusakabe and S. Morooka, Heteroepitaxial growth of diamond on c-BN in a microwave plasma, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 398.
- [2] X. Jiang, M. Fryda and C. L. Jia, High quality heteroepitaxial diamond films on silicon: recent progresses, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 1640.
- [3] M. Schreck, H. Roll, and B. Stritzker, Diamond/Ir/SrTiO₃: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 650.
- [4] H. Liu, and D. S. Dandy, Studies on nucleation process in diamond CVD: An overview of recent developments, *Diamond and Relat. Mater.* 4 (1995) 1173.

- [5] M. Katoh, M. Aoki, H. Kawarada, Plasma-Enhanced Diamond Nucleation on Si, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) L194.
- [6] T. F. Chang and L. Chang, Highly oriented diamond growth on positively biased Si substrates, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3351.
- [7] T. F. Chang, L. Chang, Diamond deposition on Si (111) and carbon face 6H-SiC (0001) substrates by positively biased pretreatment, *Diamond Relat. Mater.*, 11 (2002) 509.
- [8] M. R. Chen, L. Chang, T. F. Chang and H. G. Chen, Diamond growth on CoSi_2/Si by bias enhanced microwave plasma chemical vapor deposition method, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 172.
- [9] N. Sukidi, K. J. Bachmann, V. Narayanan, and S. Mahajan, Initial Stages of Heteroepitaxy of GaP on Selected Silicon Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1147.
- [10] J. M. Huh and D. Y. Yoon, Enhanced nucleation of diamond on polycrystalline Ni by d.c. glow discharge in hot filament CVD, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 1475.
- [11] N. S. Stoloff, Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys, *Int. Mater. Rev.* 34 (1989) 153.
- [12] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag, New York, 2001.
- [13] 蘇英皓, 國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2004.
- [14] K. Z. Baba-Kishi, Review Electron backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis, *J Mater. Sci.* 37 (2002) 1715.

- [15] Y. G. Shen, D. J. O'Connor, and R. J. Macdonald, Studies of surface composition, structure and oxygen adsorption of Ni₃Al (110) by Li⁺ and He⁺ ion scattering, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 729.
- [16] Y. G. Shen, D. J. O'Connor, and R. J. Macdonald, Oxygen adsorption on Ni₃Al (001) by low-energy Ion beam, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 903.
- [17] D. Sondericker, F. Jona, and P. M. Marcus, Atomic structure of a {001} surface of Ni₃Al, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 900.
- [18] D. Sondericker, F. Jona, and P. M. Marcus, Atomic structure of alloy surfaces. III. Ni₃Al {110}, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6775.
- [19] I. Osamu and T. Hideki, Molecular orbital approach to the chemical bonding at grain boundary in γ' -Ni₃Al, *Acta Metal. Mater.* 43 (1995) 2731.
- [20] X. Jiang, C. L. Jia, M. Szameitat and C. Rickers, Epitaxy of diamond on Si(100) and surface-roughening-induced crystal misorientation, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245413.
- [21] S. Yugo, T. Kimura, T. Kanai, Nucleation mechanism of diamond in plasma chemical vapor deposition, *Diamond and Relat. Mater.* 2 (1993) 328.
- [22] J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhard, J. Robertson, Experimental characterisation of bias-enhanced nucleation of diamond on Si , *Diamond and Relat. Mater.* 4 (1995) 559.
- [23] S. Hofmann, M. G. Stepanova, Preferential sputtering of argon ion bombarded Ni₃Al and TaSi₂, *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) 227.