行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

探討影響異質磊晶鑽石成長之因素(3/3)

<u>計畫類別</u>: 個別型計畫 <u>計畫編號</u>: NSC91-2216-E-009-014-<u>執行期間</u>: 91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日 執行單位: 國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人: 張立

報告類型: 完整報告

<u>處理方式:</u>本計畫涉及專利或其他智慧財產權,1年後可公開查詢

中 華 民 國 92年11月4日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

計畫名稱:探討影響異質磊晶鑽石成長之因素(3/3)

計畫類別:個別型計畫

計畫編號:NSC 91-2216-E-009-014-

執行期間: 2002.08.01 至 2003.07.31

計畫主持人:張 立

計畫參與人員: 盧俊安 張德富 陳厚光 顏志坤 卓仕寅 高志光

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交):完整報告

處理方式:除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育 研究計畫、列管計畫及下列情形者外,得立即公 開查詢 涉及專利或其他智慧財產權, ▶年□二年後 可公開查詢

執行單位:國立交通大學材料科學與工程學系

中華民國 92 年 10 月 31 日

中、英文摘要及關鍵詞

摘要

利用輔助偏壓孕核之微波電漿化學氣相沉積法可成功的在矽鍺(100)基材上 成長出高指向性(100)鑽石薄膜。由拉曼光譜在1332cm⁻¹出有一明顯之峰值可證 實鑽石之生成。由掃描式電子顯微鏡可推算鑽石於矽鍺基材上的成核密度高於 10⁹ cm⁻²,並由穿透式顯微鏡可觀察到鑽石與矽鍺基材間除存在有非晶質層與碳 化矽外,鑽石亦直接與矽鍺基材相接。

以鐵與鎳膜鍍於多晶鑽石膜之上做為基材,於高溫下沉積出片狀或平板狀之 鑽石,其厚度約在20-60 nm,穿透式顯微鏡觀察與繞射分析,顯示這些鑽石晶 粒皆由厚度很小的雙晶組成。

關鍵詞: 化學氣相沉積、矽鍺基材、穿透式顯微鏡觀察與繞射分析、平板鑽石

Abstract

Microwave plasma chemical vapor deposition method was used for diamond sysnthesis on various substrates.

Highly oriented (100) diamond films have been deposited on SiGe (100) substrate using bias-enhanced nucleation method. Raman spectra show diamond peak at 1332cm⁻¹ which indicates formation of diamond. Scanning electronmicroscopy shows that the nucleation density of diamond is higher than. Transmission electron microscopy shows that there are amorphous layer and SiC on the substrate, while some diamonds are in direct epitaxy with the substrate.

Iron and nickel films on polycrystalline diamond film were used as substrate for diamond deposition at high temperature. It is found that the morphology of deposited diamond crystallites is sheet-like or platelet-like with thickness about 20 - 60 nm. Transmission electron microscopy with diffraction analysis reveals that diamond platelets consist of contact twins of a few nanometers.

Keywords: chemical vapor deposition, SiGe substrate, Transmission electron microscopy with diffraction analysis, diamond platelet

報告內容

報告內容分成二部分敘述:第一部分為矽鍺合金基材上成長磊晶鑽 石,第二部分為奈米平板鑽石之合成與分析,其中分為兩小節 1.以鐵 膜基材為主,2.以鎳膜為主。

一、 矽鍺合金基材上成長鑽石

1.1 前言

微波電漿化學氣相沉積法可用來沉積多晶鑽石薄膜,但若基材未經處理,則一般 而言孕核密度相當低。就矽基材來講,孕核密度不超過105cm⁻²[1]。而鑽石薄膜 在矽基材上的生長機制已有相當多的學者進行相關的研究。其中有些學者認為在 矽基材上成長鑽石時,通常在矽基材與鑽石間會有一層立方晶的碳化矽[3-4],且 此層碳化矽之品質會直接影響鑽石的品質[5-8]。而本實驗則利用矽鍺薄膜來進行 鑽石薄膜的沉積,除因為矽鍺本身晶格常數與矽相當接近外,亦因為鍺元素較不 容易氧化或形成碳化物,可以改善鑽石於沉積過程中基材氧化或是碳化的問題。

1.2 實驗設備與方法

本實驗使用矽鍺(100)磊晶薄膜做為基材於ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統中 進行鑽石薄膜之沉積,其中矽鍺(100)磊晶薄膜乃使用超高真空化學氣相沉積系 統於矽(100)六吋晶圓上所生長出。進行鑽石薄膜生長前,先將試片裁切為10 mm x 10mm。沉積前先用丙酮清洗試片10分鐘以去除其表面之碳氫化合物,再以沾 浸方式置於氫氟酸內以去除表面之氧化層。沉基鑽石薄膜使用之氣體為氫氣及甲 烷,試片置於鉬基座上,經過氫電漿加熱10分鐘,以3%甲烷濃度輔助偏壓孕核 25~30分鐘,最後再以1%甲烷濃度分別進行0~4小時的方向性鑽石薄膜的生長。

1.3 結果與討論

鑽石薄膜經成長階段結束後,分別利用拉曼光譜,掃瞄式電子顯微鏡及穿透式電 顯微鏡進行分析。圖 1-1 為鑽石薄膜生長 30 分鐘及 4 小時的拉曼光譜圖,由拉 曼光譜可看出光譜的峰值約出現在 1332 cm⁻¹的位置,這可證明鑽石之存在。圖 1-2(a)及(b)分別為鑽石薄膜生長 30 分鐘及 4 小時後之掃描式顯微鏡之影像。由 圖 1-2(a)可推算出,鑽石成長初期其成核密度約 2 x 10⁹ cm⁻²,並可觀察到有部分 之鑽石晶粒呈現出(100)鑽石的織構且彼此方位接近一致,而其晶粒尺寸約 200 nm 左右,由試片的方位關係可推測這些鑽石晶粒之(100)面與矽鍺之(100)面平 行,且鑽石晶粒之<011>方向與矽鍺基材之<011>方向平行。圖 1-2(b)可看出,隨 著時間的增加,鑽石(100)面所佔之比例逐漸增加,經過 4 小時的成長後,方向 性鑽石所佔面積已超過總面積 60%以上。而經 30 分鐘生長之後鑽石晶粒尺寸為 200 nm,4 小時生長後鑽石晶粒尺寸為 2µm,藉此推測其側向生長速率約每小時 0.5~0.6 μm。圖 1-3 為偏壓後未經生長步驟試片之穿透式電子顯微鏡之影像,最 主要是用來觀察鑽石在孕核階段長的狀況。圖 1-3(a)為鑽石與矽鍺基材界面之擇 區繞射影像,由影像可看出,在矽鍺[011]晶軸,除其本身的繞射點外,亦可觀 察到鑽石[011]晶軸的繞射點,即鑽石[011]方向平行矽鍺[011]方向,這個結果可 說明在孕核初期部份鑽石晶粒是以異質磊晶孕核的方式生長在矽鍺基材上。圖 1-3(b)為其明視野影像,影像可觀察到矽鍺薄膜的厚度約為 30 nm 與沉積鑽石前 的矽鍺薄膜厚度為 60 nm 相比約差了一半,這可說明在偏壓輔助孕核的過程中, 矽鍺基材的表面已遭受了相當程度的蝕刻了。圖 1-3(c)為鑽石核種與矽鍺基材界 面之高分辨電子顯微鏡影象,由影像可看出鑽石{111}面(d₁₁₁=2.06Å)與矽鍺{111} 面(d₁₁₁=3.18 Å)是以 3:2 的面間距比例直接相接。

由以上結果得知矽鍺可以成長出磊晶鑽石,在沉積初期矽鍺會受到蝕刻,磊 晶或高指向程度隨沉積時間增加而增加。

参考資料

- 1. B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter, and J. T. Glass, Phys. Rev. B, 45(1992) 11067.
- 2. S. Yugo, T. Kimura and T. Kanai, Diamond and Related Materials, 2,(1992)328.
- 3. H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe and S.Morooka, J. Mater. Res., 10(1995)158.
- 4. W. Kulisch, L. Ackermann, and B. Sobisch, Phys. Stat. Sol. (a), 154(1996)15.
- 5. B. R. Stoner and J. T. Glass, Appl. Phys. Lett., 60(1992)698.
- 6. H. Kawarada, T. Suesada, and H. Nagasawa, Appl. Phys. Lett.,66(1995)583.
- 7. T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, and H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys.,34(1995)4898.
- 8. H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, and H. Nagasawa, J. Appl. Phys.,81(1997)3490.



圖 1-1 鑽石薄膜生長 30 分鐘及 4 小時的拉曼光譜圖



圖 1-2 (a) 30 分鐘及(b) 4 小時鑽石薄膜掃瞄式電子顯微鏡影像



圖 1-3 穿透式電子顯微鏡影像 (a) 擇區電子繞射影像(b) 明視野影像 (c)高分辨率影像

二、奈米平板鑽石之合成與分析

2.1 鐵膜上沉積奈米鑽石平板

2.1.1 前言

鑽石具有相當多特優的性質,不管是在機械、物理、化學甚至是半導體、光 學各方面,包含極高的硬度、機械強度、低磨耗係數、耐高溫、高導熱係數、極 高的聲音傳播速率、耐腐蝕及酸鹼、高的輻射極佳的光穿透性、能隙為5.5 eV、 高的介電強度、高電子遷移速率,高頻反應特性佳等[1]。近年來,許多研究者 投入奈米材料領域,主要是因為奈米級的材料其性質會有相當大的改變,相對在 應用上便更寬廣[2-4]。鑽石也不例外,奈米級鑽石一些相當好的性質如場發射係 數,低光吸收指數等,都被期待未來應用在不管是在半導體或是光電等領域上 [5-8]。

目前有些研究者已經成功在 MPCVD 系統中合成奈米鑽石膜,這些奈米鑽石 膜最大的應用在於場發射光電方面,但由於目前利用 MPCVD 合成出來的奈米鑽 石膜其鑽石多為不規則形狀沒有特定的方向,花椰菜型(cauliflower – like)的鑽 石膜,除此之外,還會含有大量的缺陷,最常觀察到的有雙晶(twins)、疊差 (stacking faults)等[9,10]。這些品質不佳及沒有特定規則的奈米鑽石,會嚴重影 響到其本身的性質。因此如何合成出規則形狀、特定方向及低缺陷的奈米鑽石就 是當下所需克服的難題。

目前在奈米鑽石的製程上,通常需要通入氫氣-甲烷-氦氣等多種不同組合的 反應氣體[11,12],變數也相對較複雜,而在我們的研究上僅需要氫氣-甲烷一般 合成鑽石的基本氣氛即可成功合成二維奈米鑽石片,其大多為<110>方向的鑽 石,目前缺陷部份還未探討到,但是在於晶體的規則性及方向性上有所突破,除 了奈米片狀鑽石,也因為試片相對位置不同,發現不同碳的同素異形體結構。

2.1.2 實驗設備與方法

試片準備及擺置方法

本實驗所使用的基材為六吋(100)矽晶片,經過RCA 清洗後,利用熱燈絲 電漿沉積系統(Hot filament CVD) 於矽晶片表面沉積 40 µm 的多晶鑽石當做鑽 石基材,再利用濺鍍系統(sputter)沉積 30 nm 的純鐵。試片大小為 10.0mm x 10.0 mm 本實驗所使用的 CVD 機型為 ASTeX 2.45 GHz MPCVD,電漿球從上方導 波管產生,因此若需要放置一上電極於基座上方則會嚴重影響到電漿球分佈情 形,因此我們連接腔體接一條鉭絲做為電極,以腔體做為接地將試片立在基座 上,多晶鑽石膜面向電極約 5mm。

實驗參數與分析方法

實驗主要分成三個步驟:還原、偏壓及成長,還原過程主要是利用氫電 漿還原表面氧化的鐵。在偏壓過程中,加入一負偏壓並且通入高濃度甲烷氣 體,來增加鑽石成核。最後一個步驟則是鑽石成長,通入濃度為 0.667% 甲烷, 反應壓力 20 Torr,成長時間為 30 min。在反應的過程中,試片最頂端的位置

約位在電漿球的中心,整個電漿球尺寸約為半徑 10.0 mm,從視窗上來看,試 片的四個角落及上半部因吸收大量的電漿能量所呈現的亮度最亮,其溫度超過 1100 °C。成長完畢之後,利用掃描式電子顯微鏡做初步的表面觀察,之後由 穿透式電子顯微鏡做進一步分析。由於生成物為片狀結構,且基材為相當硬的 鑽石膜,因此穿透式電子顯微鏡試片的製作較為複雜,首先將試片置於酒精溶 液中,利用超音波振盪器振盪 60 分鐘,再用滴管將酒精溶液取出滴在表面鍍 有碳膜的銅環中。

2.1.3 結果與討論

掃描式電子顯微鏡表面分析

成長 30 分鐘後之後,試片表面形態有三種不同的區域,分別為試片上中下 三個部份,如圖 2-1-1 所示。圖 2-1-1(a)為試片上方所觀察到的情況,可以發現 表面形態為交錯的片狀結構,將倍率升高,則可以觀察到這些片狀結構表面形狀 多為六邊形所組成,如圖 2-1-1(b)所示,其厚度從 20 nm 至 60 nm 不等,這一區 的片狀物密度非常高,除了片狀物不易觀察到其他物質。接下來在圖 2-1-1(c)為 試片中間區域的表面形態,顯示出除了片狀物之外,還可以發現一些奈米粒的存 在,圖 2-1-1(d)所代表的為較高倍率下所觀察的情形,可明顯觀察到片狀物與奈 米顆粒。這些奈米粒之後經過分析證實為包覆著石墨的鐵,也就是奈米碳粒。圖 2-1-1(e)(f)為試片下方的表面形態,在這個區域由於作用溫度較低,不再觀察到 片狀鑽石的存在,取而代之的為奈米顆粒鑽石,這些顆粒鑽石表面為尺寸更小的 鑽石顆粒所組成,除了奈米鑽石外,表面還有奈米碳粒與碳管的存在。由這樣的 結果我們可以發現在不同的電漿球位置會形成不同的碳的同素異形體,換句話 說,在不同的溫度區間會有不同生成物。再接下來的部份將著重在片狀物的探 討,利用穿透式電子顯微鏡更進一步去分析。

穿透式電子顯微鏡分析

圖 2-1-2(a)~(c)為片狀鑽石於正面所觀察到之電子繞射、明視野及暗視野影 像。圖 2-1-2(a)片狀鑽石的擇區電子繞射圖纹顯示為鑽石[011]晶軸,除可證明其 為鑽石的結構之外,也說明其正面為鑽石的(011)面,圖 2-1-2(b)則為其明視野影 像,由影像可看出,片狀鑽石直接相接於一泥狀物,此一泥狀物初步推斷為奈米 鑽石與非晶質碳的混合物,而片狀則由此泥狀物上孕核長出。此外,對應到電子 繞射圖纹可得知此片鑽石與泥狀物相接及其最長邊為鑽石的(100)面,其餘四個 邊分別為鑽石的{111}面,而兩側尖出的部分則為{110}面。圖 2-1-2(c)為此片鑽 石之暗視野影像。圖 2-1-2(d)為片狀鑽石側面之電子繞射圖形,由圖形可看出其 為鑽石的[011]晶軸,圖 2-1-2(e)則為片狀鑽石側面之明視野影像,與電子繞射對 應,可發現此鑽石的正面為(111)面,而其厚度約為 30nm 左右。圖 2-1-2(f)為暗 視野影像,由影像可發現片狀鑽石內含有雙晶結構,而與此鑽石相接的泥狀物亦 可看到部分的亮點,這些亮點則應為泥狀物中的奈米鑽石。

2.1.4 參考資料

1. H. Liu and D. S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucaeation and Early Growth Stages", Noyes Publications, New Jersey, 1995.

- 2. L. E. Brus, J. Phys. Chem., 98, 3575 (1994).
- 3. J. Rupp, R. Birringer, Phy. Rev. B., 36, 7888 (1987).
- S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, J. Power Sources, 97, 644 (2001).
- 5. X. Jiang, C. L. Jia, Appl. Phys. Lett., 80, 2269 (2002)
- 6. Griff L. Bilbro, Diamond Relat. Mater., 11, 1572 (2002)
- S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, D. J. Yang, Q. Zhou, Q. F. Huang, *Materials Letters*, 56, 948 (2002)
- 8. Deyan He, U, Lexi Shao, Weibin Gong, Erqing Xie, Kang Xu, Guanghua Chen, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1600 (2000)
- 9. Dan Shechtman, Albert Feldman, Mark D. Vaudin and John L. Hutchison, Appl. Phys. Lett., 62,



圖 2-1-1 掃描式電子顯微鏡影像(a)為試片上方,(b)為(a)區放大影像,(c)為 試片中間區域,(d)為(c)較高倍率影像,(e)(f)為試片下方。



圖 2-1-2 (a)~(c)為片狀鑽石於正面所觀察到之電子繞射、明視野及暗視野影像,(d)為片狀鑽石側面之電子繞射圖形,(e)及(f)為片狀鑽石側面之明視野及 暗視野影像。

2.2 鎳膜上沉積奈米鑽石平板

2.2.1 前言

在本研究中,將利用高溫微波電漿輔助化學氣相沉積系統,在多晶鑽石基材 成長二維度奈米單晶鑽石。一般利用傳統化學氣相沉積法成長鑽石,大部分鑽石 晶體形貌大都呈現三維度的多面體晶粒,整個外圍晶面由(111)及(100)等低指數 晶面所建構而成。而整體的形貌的變化會隨著(111)及(100)晶面的成長速度比的 改變而有所變化。在本研究中,我們將提出利用高溫電漿製程合成二維度片狀或 平板狀的奈米單晶鑽石,並且進一步利用穿透式電子顯微鏡(TEM)及電子能損光 譜儀(EELS)去進一步分析奈米鑽石平板的晶體及化學特性。

2.2.2 實驗設備與方法

我們利用熱燈絲法在矽基材上先成長一層厚度約 30 微米的多晶鑽石膜作為 之後成長奈米單晶鑽石的基材。之後再利用電子束蒸鍍約 100 nm 厚的鎳在鑽石 基材上。之後將試片放置在石墨試片座,再送入 ASTeX 微波電漿系統進行成長。 在成長前會先進行約 5 分鐘的氫電漿的預處裡,隨後將電漿溫度升高到 1100 °C 以上並通入甲烷以進行奈米鑽石的成長。

2.2.3 結果與討論

圖 2-2-1(a)所示為在鑽石基材上在經過兩小時的電漿成長之後,可以發現大量片 狀奈米結構的物質站立在鑽石基材之上。在局部地區呈現規則排列,可以發現每 片的外圍輪廓呈現多面體的小刻面(facet),為典型晶體材料特徵。從高倍率影像 可以量得每片薄片厚度約 30 nm,見圖 2-2-1(b)。利用穿透式電子顯微鏡分析, 從明視野影像(見圖 2-2-2(a))可以發現每片奈米薄片輪廓呈現規則的多邊形,外 圍邊緣夾角呈現 60°或 120°的特定夾角。從電子繞射圖樣分析(圖 2-2-2(b))顯示 為單晶鑽石[111]方向的繞射圖形,在繞射圖形裝除了典型鑽石 220 晶面的繞射 外,在接近圖樣中心部位有一組微弱的繞射點並呈現六重對稱(為白色箭頭所標 示)其對應鑽石的繞射為1/3[422},利用高速電腦中心 Cerius² 軟體進行晶體繞射 模擬結果顯示為雙晶結構(twinned-structure)及非完整晶體 (incomplete unit cell) 所造成,這些額外繞射點在許多面晶立方的奈米材料中常常出現。對明視野影像 局部放大(圖 2-2-2(a)黑框處)可以發現有 Moiré 干涉條紋,經過量測分析顯示每 個條紋夾角為 60° 而條紋間距為 5.76 nm 和鑽石的 220 及石墨的1120 晶面所造成 的干涉條紋 5.47 nm 十分接近。利用高分辨穿透式電子顯微鏡進一步分析奈米鑽

石平板(見圖 2-2-3),可以發現在鑽石的(111)晶面晶格條紋為 0.206 nm 外層包覆 石墨(0002)的晶格條紋(其平面間距 0.346 nm),進一步證實在奈米鑽石薄片外包 覆一厚度約 1~2 nm 厚的石墨層。最後利用電子能損光譜(electron energy loss spectrum,見圖 2-2-4)來鑑定鑽石奈米平板的化學特性,從碳原子的內層 K 軌域所 貢獻的能損光譜可發現,光譜線條形狀主要呈現是鑽石晶體鍵結的光譜特徵,可 以注意到在 284 eV 有一小峰為 sp²鍵結構碳素所貢獻,研判可能為包覆在鑽石表 面的石墨所貢獻或是在進行電子能損光譜收集時,對試片表面因電子束輻照所形 成碳斑等污染物所貢獻。以上為本實驗室針對利用高溫微波電漿輔助化學氣相沉 積法合成二維度奈米鑽石進行初步的電鏡分析,藉由電鏡分析來了解奈米鑽石平 板的晶體及化學特性,以利於未來對其成長機制的了解及製程改善之參考。



圖 2-2-1 (a) 在鑽石基材上在經過兩小時的電漿成長之後,可以發現大量片狀奈米結構的物質站立在鑽石基材之上。(b) 從高倍率影像可以量得每片薄片厚度約 30 nm。



圖 2-2-2 (a) 奈米平板之 TEM 明視野影像。(b)與其對應之電子繞射圖形。(c)對應 (a) 中黑框區域放大圖,可以發現明顯的 Moiré 干涉條紋。



圖 2-2-3 為奈米平板鑽石的高分辨穿透式電子顯微鏡影像,顯示鑽石平板外圍表 面包覆一層 1~2 nm 厚的石墨層。



圖 2-2-4 為奈米平板鑽石之電子能損光譜圖,顯示鑽石為奈米平板主要成份。

由前述結果可以得知,高溫條件(>1100°C)沉積之鑽石之形式是片狀或平板 狀,厚度在 20-60 nm,由平行雙晶組成,這是首次發現到的現象,過去認為高 溫不利於鑽石成長,而且鑽石很少有板狀形式,即使有常伴隨其他多面體鑽石顆 粒出現。將這些板狀鑽石灑在矽晶片上做為晶種,用一般化學氣相沉積條件繼續 成長鑽石,可以成長出晶型非常相近的鑽石,如下圖 2-3 所示,約有 30%的鑽石 晶粒具有相同的晶型,遠比一般偏壓磊晶鑽石的比例高,當形成連續膜時,X 光 繞射圖形只有非常強的{111}峰出現,表示幾乎是{111}織構鑽石膜。



圖 2-3 用平板鑽石做為晶種沉積之鑽石晶粒 SEM 影像。

計畫成果自評

計畫期間 (2001.08.01-2003.07.31)論文發表共計 5 篇,另有一篇已經 被接受。

1. Chang TF, Chang L

Diamond deposition on Si (111) and carbon face 6H-SiC (0001) substrates by positively biased pretreatment

DIAM RELAT MATER 11 (3-6): 509-512 Sp. Iss. SI MAR-JUN 2002

2. Lu CA, Chang L, Huang BR

Growth of diamond films with bias during microwave plasma chemical vapor deposition

DIAM RELAT MATER 11 (3-6): 523-526 Sp. Iss. SI MAR-JUN 2002

- 3. Chang TF, Chang L
 <u>Highly oriented diamond growth on positively biased Si substrates</u>
 J MATER RES 16 (12): 3351-3354 DEC 2001
- 4. Chen MR, Chang L, Chang DF, et al. <u>Diamond growth onCoSi(2)/Si by bias-enhanced microwave plasma chemical</u> <u>vapor deposition method</u> MATER CHEM PHYS 72 (2): 172-175 Sp. Iss. SI NOV 1 2001
- 5. Chuang KL, Chang L, Lu CA <u>Diamond nucleation on Cu by using MPCVD with a biasing pretreatment</u> MATER CHEM PHYS 72 (2): 176-180 Sp. Iss. SI NOV 1 2001

這段期間計有4位博士生及2位碩士生參與。兩篇碩士論文。