

第四章 實驗結果與討論

4.1 電子顯微鏡影像圖

4.1.1 表面處理前的電子顯微鏡影像圖

電子顯微鏡對 U1 及 A 樣品以十萬倍及二十萬倍的倍率所得到的鑽石薄膜表面影像，在十萬倍的倍率較不能看出清楚的晶形以及晶界大小，而當倍率提升為二十萬倍時雖然晶形還是不清楚，但是可以清楚的分辨出鑽石晶粒團簇的邊界。而在 B、C、D 三個樣品的 SEM 影像中，除了可以清楚的看出單一鑽石結晶的邊界大小之外，對於表面晶形也可清楚的觀察到，這些鑽石薄膜屬於多晶(polycrystalline)，[111] 及[100]面皆可觀察出。

因為所成長的鑽石薄膜晶粒大小不一致，所以必須選定一個固定範圍大小的區域，計算出此區域中鑽石晶粒的個數，再求出晶粒尺寸 (grain size) 的大小。

計算晶粒平均大小的公式如下：

$$\sqrt{\frac{\text{面積大小}}{\pi \times (\text{晶粒個數})}} = \text{晶粒半徑}(nm) \quad (4.1)$$

表 4.1 平均晶粒半徑

樣品名稱	平均晶粒半徑 (nm)
UNCD	5~10
A	15
B	288
C	455
D	1018

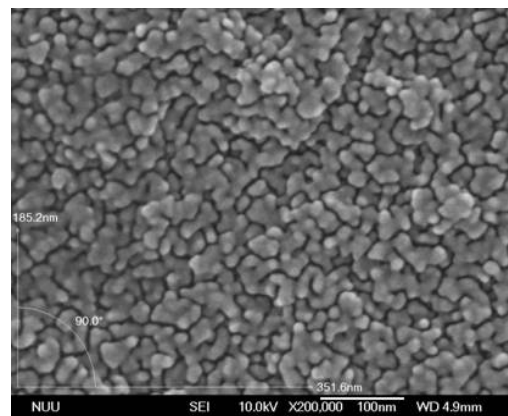
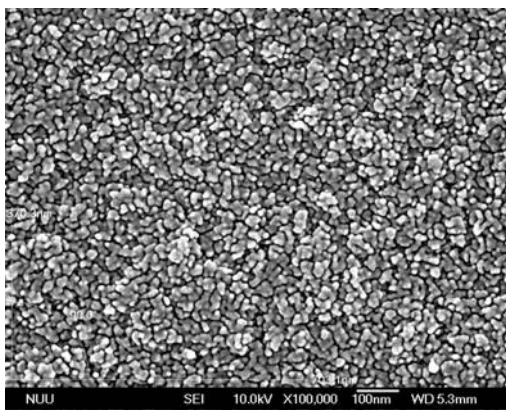


圖 4.1 U1 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

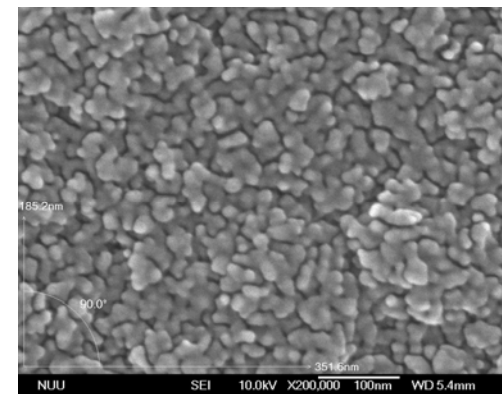
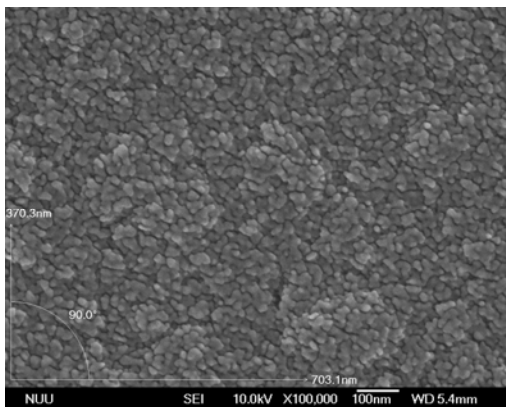


圖 4.2 UN1 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

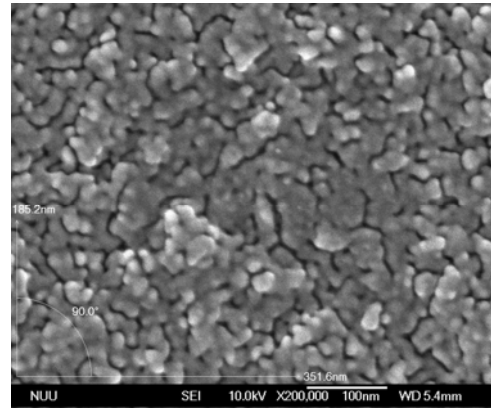
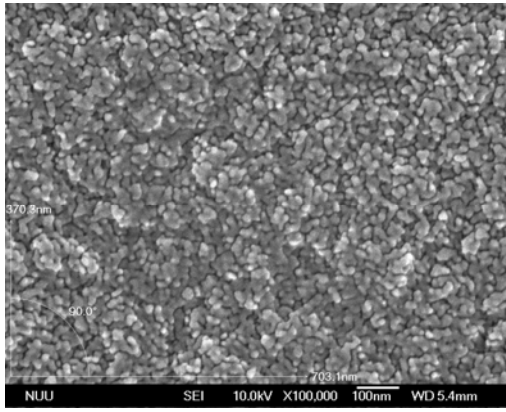


圖 4.3 UN2 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

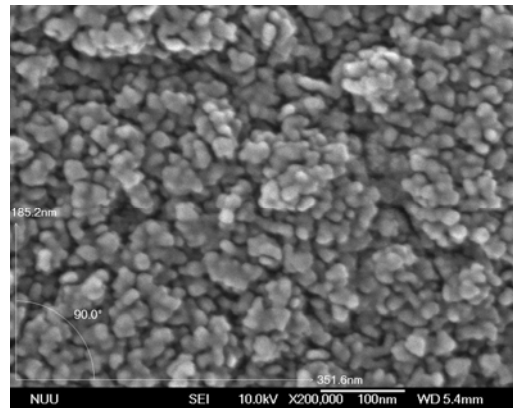
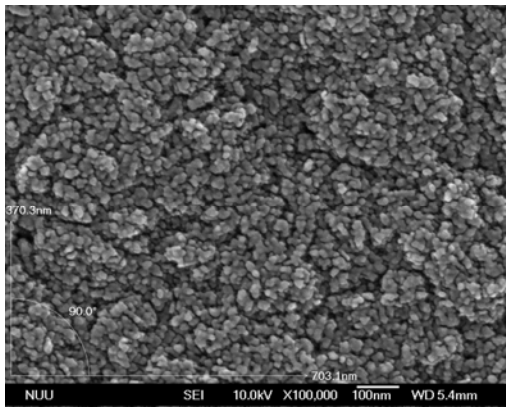


圖 4.4 UN3 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

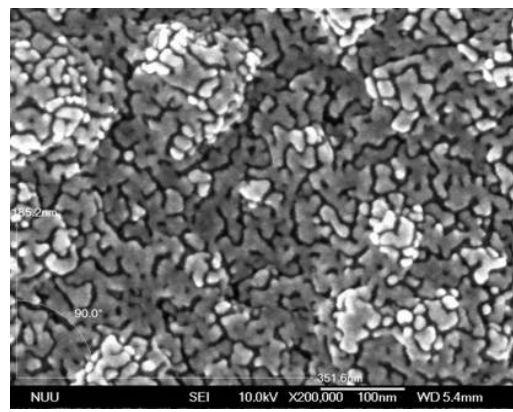
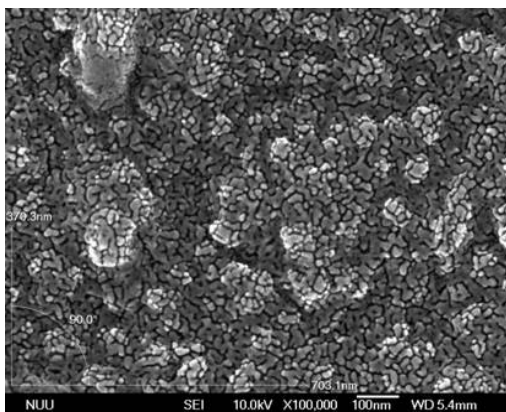


圖 4.5 A 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

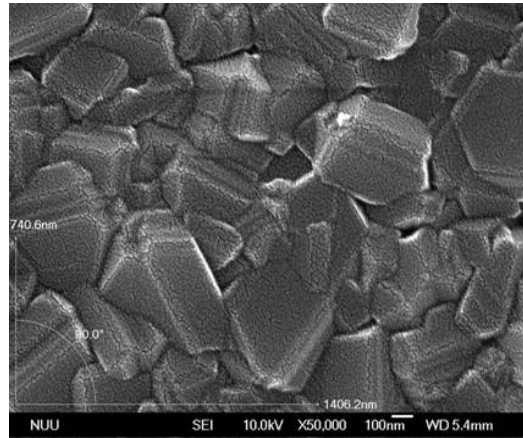
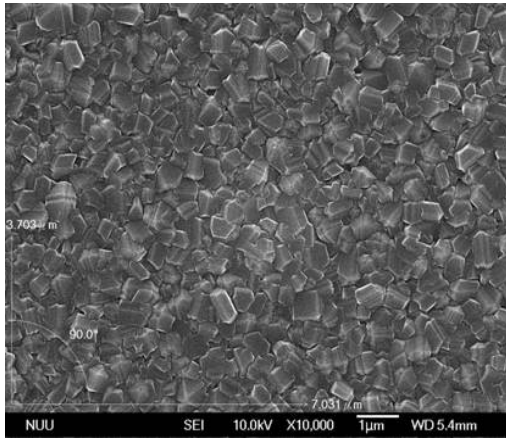


圖 4.6 B 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

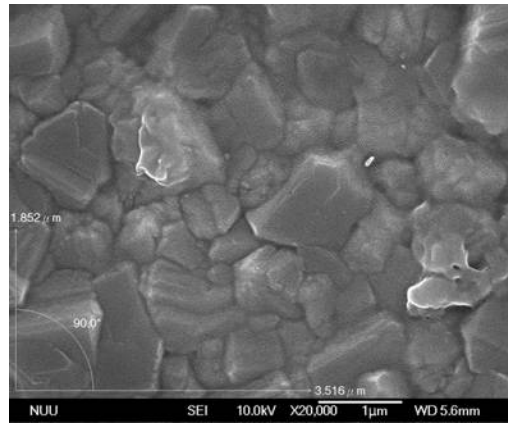
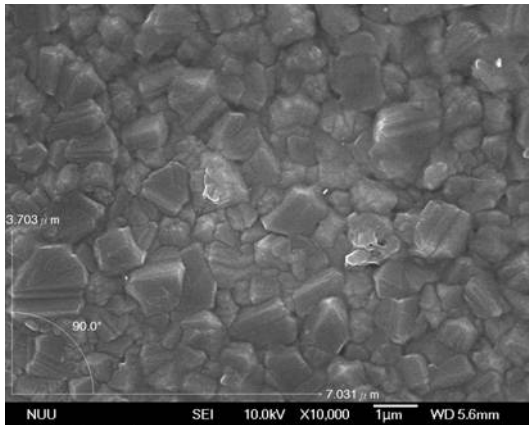


圖 4.7 C 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

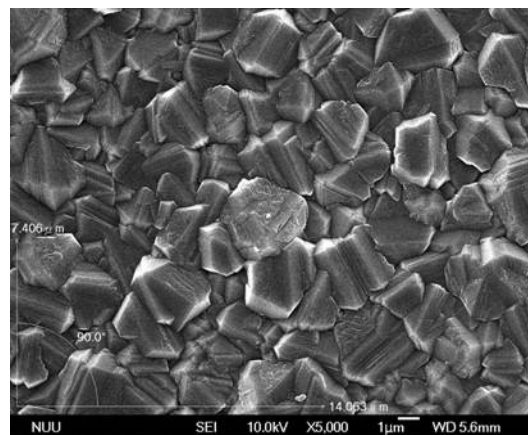
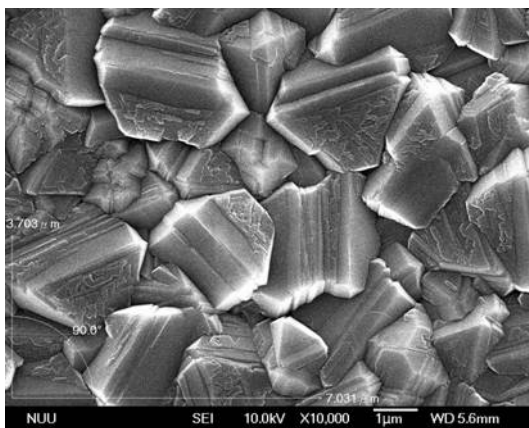


圖 4.8 D 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

4.1.1 表面處理後的電子顯微鏡影像圖

以酸性溶液及氧電漿對鑽石膜進行表面處理後，觀察電子顯微鏡的影像變化，發現表面較為平坦，以及在較大結晶時可發現結晶面較為完整。而晶粒大小的變化情形並不明顯。由此推論這些處理的過程可能除去了表面雜質的部分，而對於鑽石的本體(bulk)並無明顯的作用。

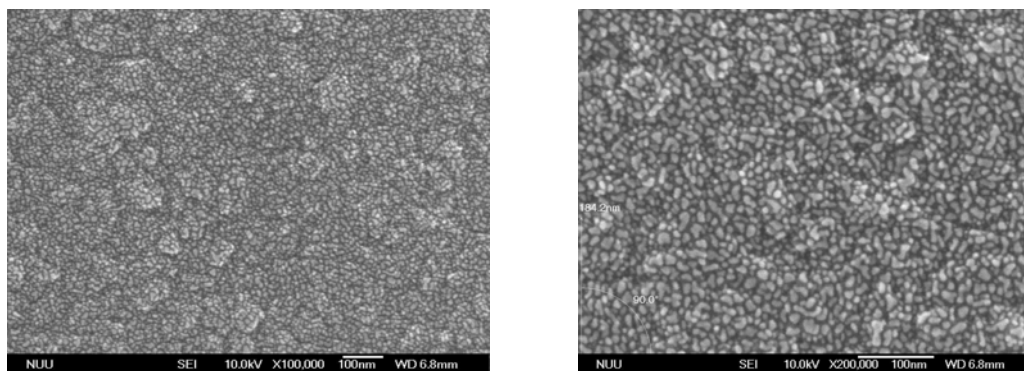


圖 4.9 U1 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

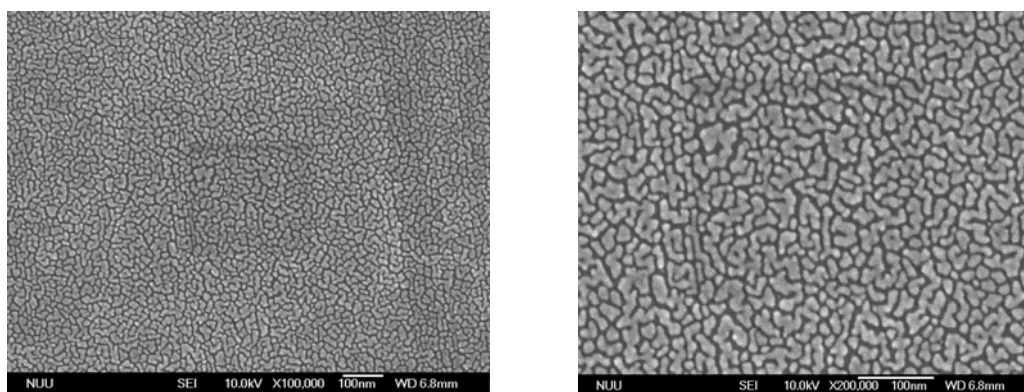


圖 4.10 UN1 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

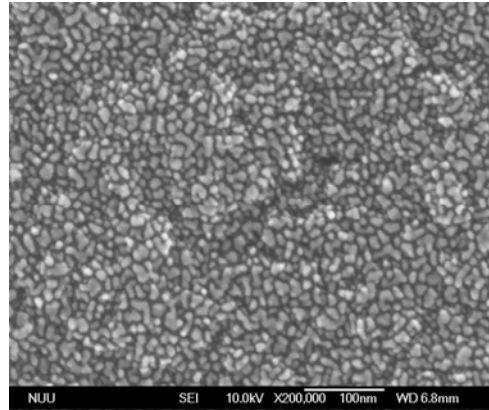
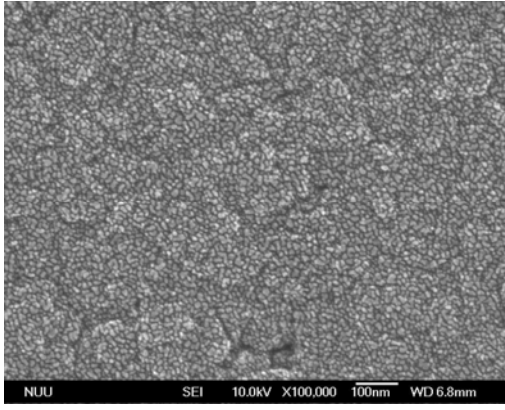


圖 4.11 UN2 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

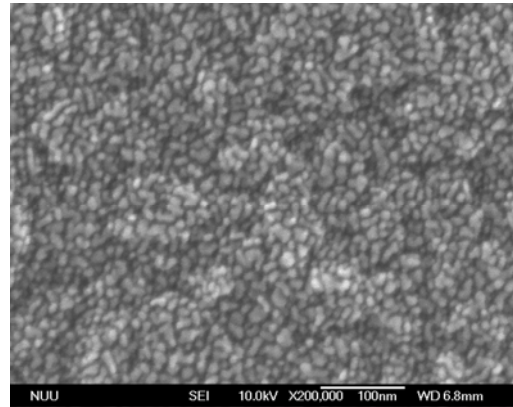
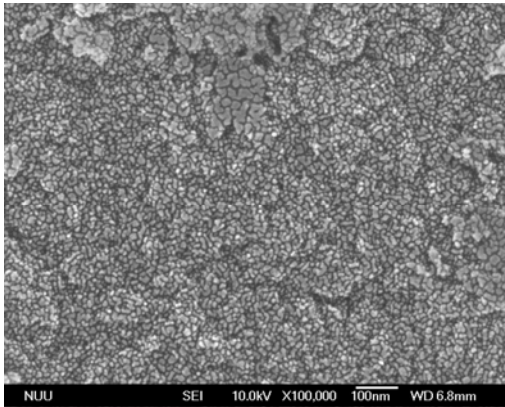


圖 4.12 UN3 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

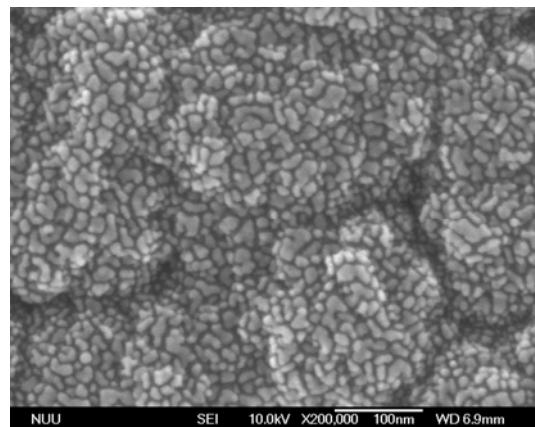
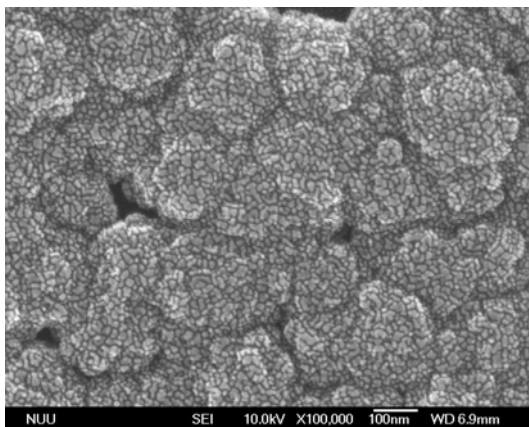


圖 4.13 A 樣品的 SEM 圖 (a)X100,000 (b)X200,000

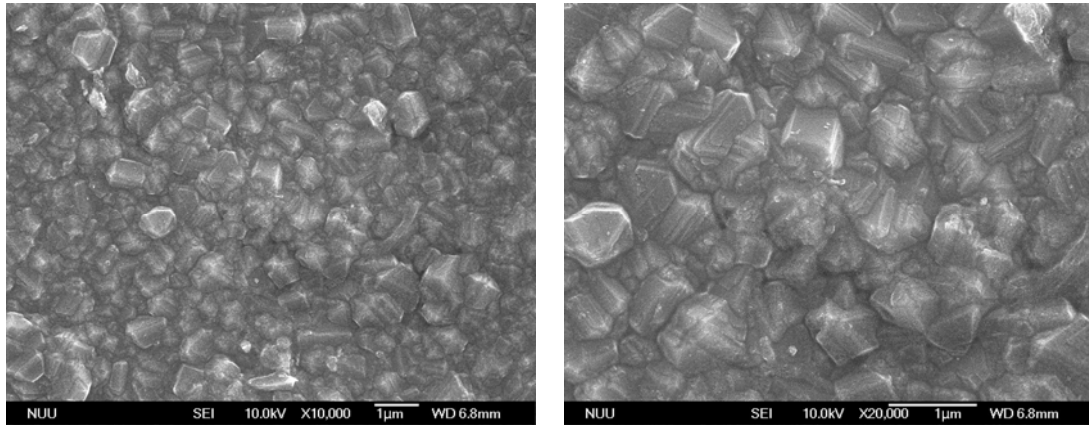


圖 4.14 B 樣品的 SEM 圖 (a)X100,00 (b)X200,00

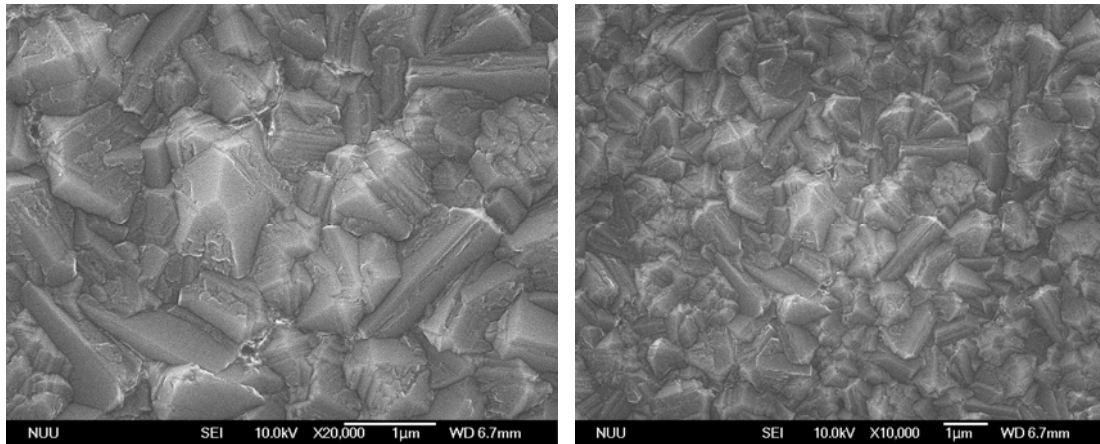


圖 4.15 C 樣品的 SEM 圖 (a)X100,00 (b)X200,00

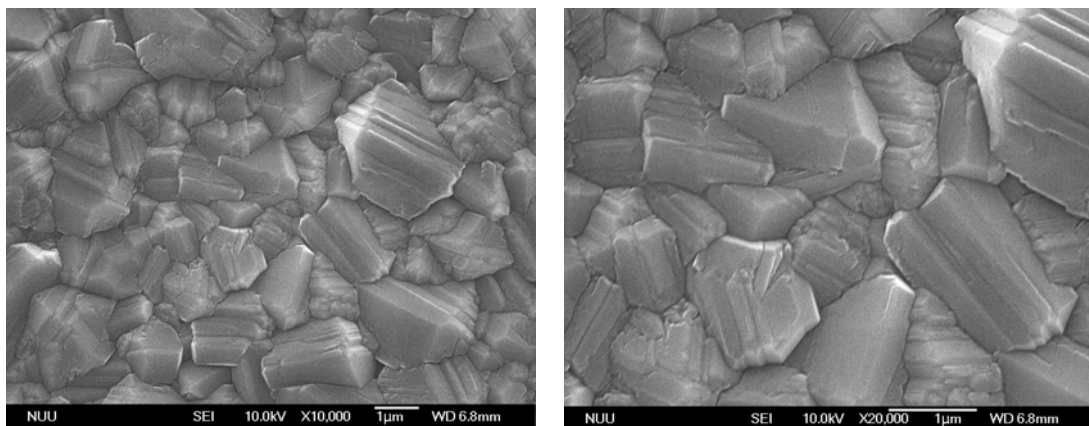


圖 4.16 D 樣品的 SEM 圖 (a)X100,00 (b)X200,00

4.2 拉曼光譜分析

4.2.1 表面處理前的拉曼光譜

以 514nm(325nm)的雷射光對樣品表面進行拉曼光譜量測後，將所得到的光譜圖選取 $800\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 的範圍進行分析，因為此頻率範圍為鑽石拉曼光譜的第一階聲子散射區(one phonon scattering)。

首先將得到的光譜圖以斜直線的方程式扣除由螢光效應(luminance)產生的背景值，接著以高斯(Gaussian)方程式去分析光譜的 G-band($\sim 1580\text{cm}^{-1}$)，而以勞倫茲(Lorentz)方程式去分析其餘的波包 [11]。

高斯方程式(Gauss Equation)

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-xc)^2}{w^2}} \quad (4.1)$$

勞倫茲方程式(Lorentz Equation)

$$y = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-xc)^2 + w^2} \quad (4.2)$$

y : 強度 (Intensity)

xc : 波峰(peak)

A : 面積 (Area)

W : 半高寬 (FWHM)

由圖 4.6 可見光拉曼光譜圖的分析中，可以看出在 U1(5nm)、A(15nm) 兩個小尺寸晶粒的鑽石薄膜，有 $\nu_1(\sim 1145\text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(\sim 1190\text{cm}^{-1})$ 、D-band($\sim 1345\text{cm}^{-1}$)、 $\nu_3(\sim 1490\text{cm}^{-1})$ 、

G-band($\sim 1560\text{cm}^{-1}$)、D'($\sim 1607\text{cm}^{-1}$)等六個波包。而在 B (280nm)、C(455nm)兩樣品中，除了有這六個波包之外，還增加了 D*($\sim 1332\text{cm}^{-1}$)的鑽石波峰訊號。而最大尺寸的 D(1018nm)樣品，也有 D*($\sim 1332\text{cm}^{-1}$)的訊號，但是 ν_1 ($\sim 1145\text{cm}^{-1}$)的波包卻沒有出現。

以不同大小晶粒的鑽石薄膜拉曼光譜比較中可以發現， ν_1 波包強度在奈米等級(nano scale) (5nm、15nm) 的強度明顯比次微米等級(sub-micro)(280nm、455nm)以及微米 (micro scale) 的相對強度強許多，顯示出代表 ν_1 波包的「trans-polyacetylene(trans-PA)」隨著晶粒尺寸越小，含量有增加的趨勢，當尺寸大到微米等級的時候在拉曼光譜中已經完全沒有這種結構的出現，相關的波包分析參數整理於表 4.2 中，各拉曼波包所代表的結構及振動模式整理於表 4.3 中。

以 325nm 的雷射光對樣品表面進行拉曼光譜量測後(如圖 4.7)，將所得到的光譜圖選取 $800\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 的範圍進行分析。將得到的光譜圖以斜直線的方程式扣除由螢光效應(luminance)產生的背景值，接著以高斯(Gauss)方程式去分析光譜的 G-band($\sim 1580\text{cm}^{-1}$)，而以勞倫茲(Lorentz)方程式去分析其餘的波包。由光譜的波包分析可以發現，因為可見光光子能量接近 π 能態，所以只可激發 SP^2 態能階的碳原子。而能量較高的紫外光光子能量較高，大於 π 能態與 σ 能態，而可同時激發 SP^2 及 SP^3 鍵結的碳原子，所以可以得到量測出 SP^3 鍵結的結晶鑽石訊號[12]，所以在可見光拉曼光譜沒有出現的 1332cm^{-1} 結晶鑽石訊號(奈米鑽石)，在紫外光拉曼光譜中可以觀察出，進而證明結晶鑽石的存在，可此可知，若要鑑定(characterization)奈米鑽石的結晶鑽石成分，必須使用能量較高的紫外光拉曼光譜。

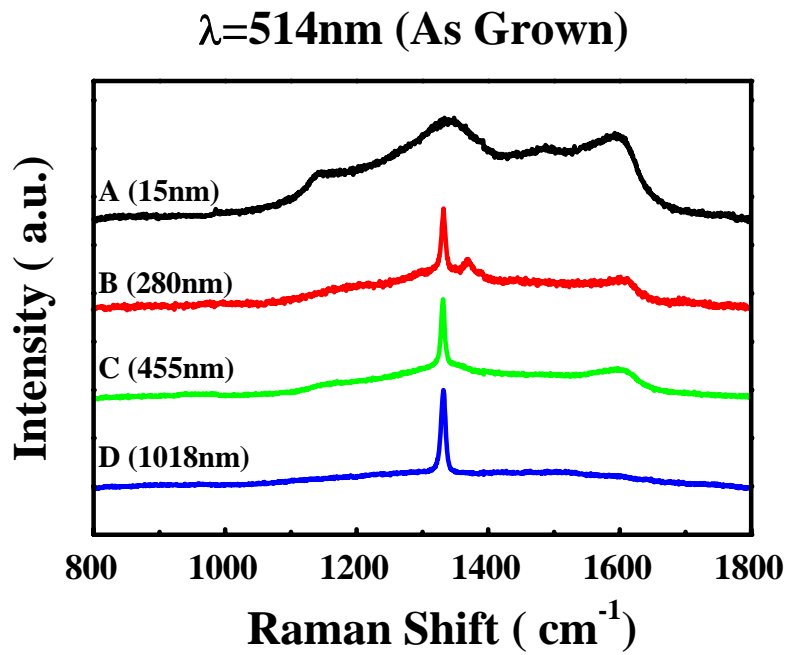


圖 4.17 表面處理前可見光(514nm)拉曼光譜

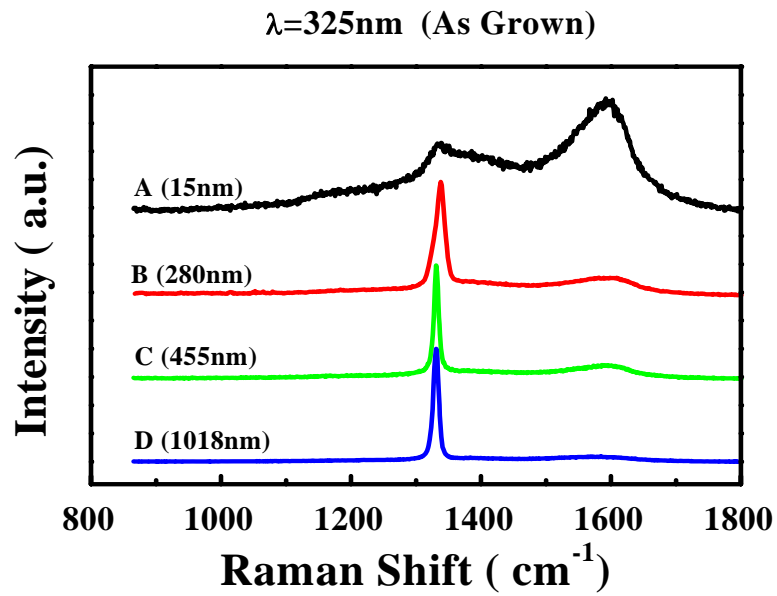


圖 4.18 表面處理前紫外光(325nm)拉曼光譜

表 4.2 不同晶粒大小 A、B、C、D 的各波峰位置、半高寬、面積值

Sample Peak		A (15nm)	B (288nm)	C (455nm)	D (1018nm)
V1	xc	1145	1150	1150	
	w	60	80	80	
	A	2144	217	360	
V2	xc	1190	1190	1179	1190
	w	111	160	160	375
	A	2129	827	905	1732
D*	xc		1331	1331	1332
	w		8	6	7
	A		5799	9700	17536
D-band	xc	1338	1337	1337	1337
	w	190	250	210	250
	A	10934	3221	4337	1831
V3	xc	1485	1490	1490	1490
	w	89	200	200	250
	A	4989	846	1521	1285
G-band	xc	1564	1567	1576	1565
	w	80	160	185	241
	A	4066	799	974	950
D'	xc	1608	1605	1596	1598
	w	50	45	59	19
	A	3674	825	1199	144

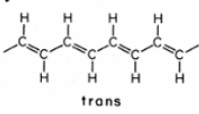
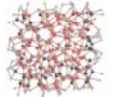


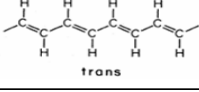

Peak Position (cm ⁻¹)	Structure and Vibration Mode	Origin
~1145 v1		Trans-polyacetylene(TPA) segments at grain boundaries and surfaces. These modes are roughly sum and difference combinations of C=C chain stretching and C-H wagging modes. <i>L'opezR'ios(1996);Ferrari&Robertson(2001)</i>
~1190 v2		Mixed bonds between sp² and sp³ bonded carbon system. <i>C.Z. Wang, K.M. Ho (1993)</i>
~1332 D*		Crystalline diamond <i>Roy et al. (2002b)</i>
~1350 D-band		D peak from amorphous carbon <i>Knight & White (1989)</i>
1460~1480 v3		1. Similar Dispersions with v1 <i>Ferrari&Robertson(2001)</i>
1580~1600 G-band		G peak of amorphous carbon <i>Knight & White (1989)</i>

表 4.3 CVD 鑽石拉曼光譜波包的結構振動模式

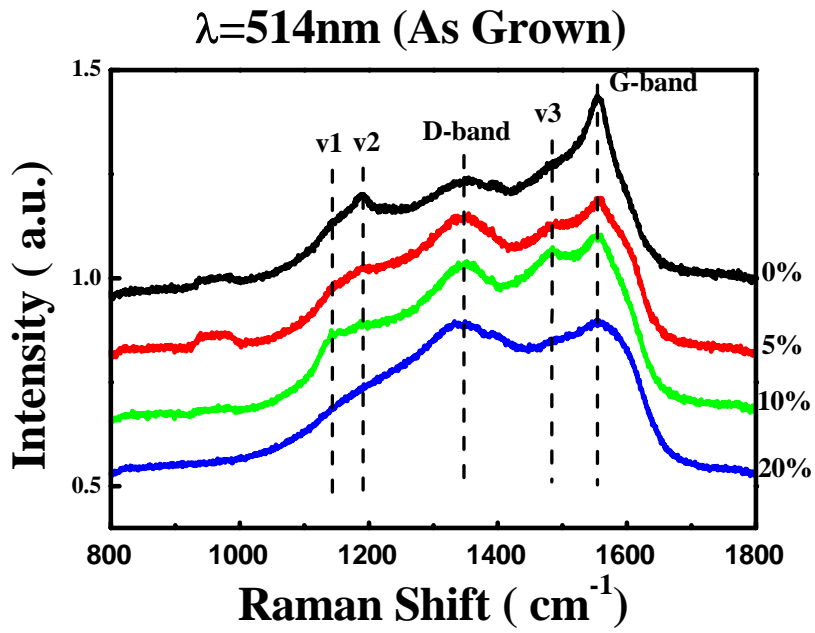


圖 4.19 酸化前 UNCD 可見光(514nm)拉曼光譜

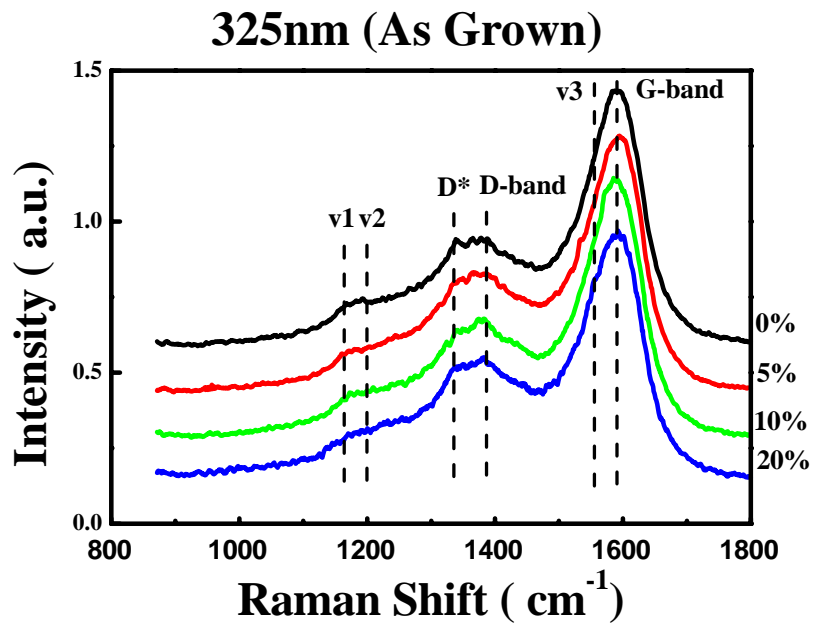


圖 4.20 酸化前 UNCD 紫外光(325nm)拉曼光譜

4.2.2 酸性溶液表面處理後的拉曼光譜

圖 4.10 表示以酸性溶液表面處理過後的可見光拉曼光譜可以觀察到：V1 ($\sim 1145\text{cm}^{-1}$) 與 V2($\sim 1190\text{cm}^{-1}$) 在表面處理過後，拉曼光譜的強度明顯降低，顯示 TPA 與 sp^2 和 sp^3 碳原子混和的結構被酸性溶液所侵蝕，而此酸性溶液也會去除表面的碳氫鍵結，所以推測 CVD 鑽石膜的碳氫鍵結存在於表面。而越小的鑽石晶粒，有越多的晶粒邊界(grain boundary)，且有越大強度的 V1 及 V2 波包，顯示出這些 TPA 與 sp^2 和 sp^3 碳原子混和的結構位於鑽石膜表面的晶粒邊界處，並且可視為鑽石膜表面的缺陷(defect)[13]。而鑽石的訊號 $\text{D}^*(1332\text{cm}^{-1})$ ，因為酸化過程去除了非鑽碳(non-diamond carbon)成分，而使得半高寬(FWHM)減小，結晶鑽石的比例提高。總結以上，我們可以得知，酸性溶液的表面處理，對於提升鑽石膜的品質(quality)是有明顯的幫助。

圖 4.11 中表示出酸性溶液表面處理過後的紫外光(325nm)拉曼光譜圖，由於在紫外光拉曼光譜對於 SP^3 結構的碳原子激發強度較大，所以比較酸化前後的拉曼光譜時，比較明顯的改變在於 1332cm^{-1} 的結晶鑽石波包強度增強，且半高寬明顯變小，顯示出酸性溶液對表面的 SP^2 碳原子確實有侵蝕的結果。

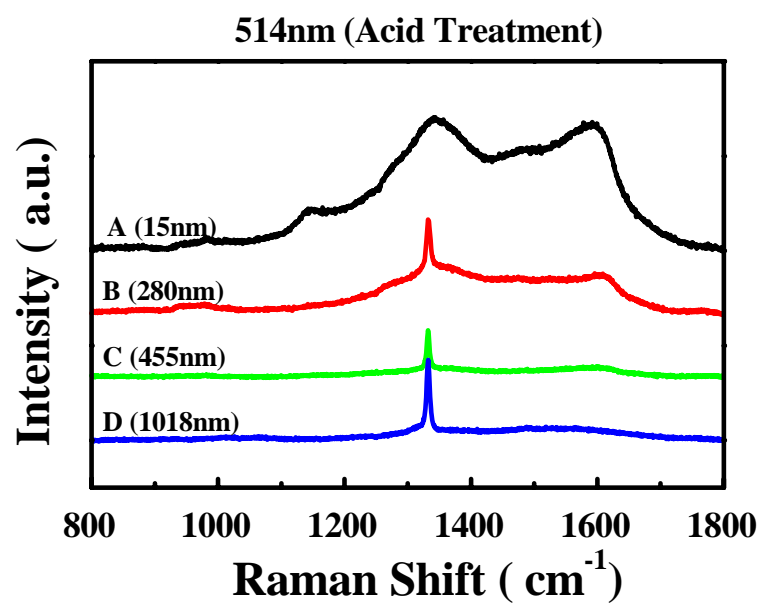


圖 4.21 酸性溶液表面處理後的可見光(514nm)拉曼光譜

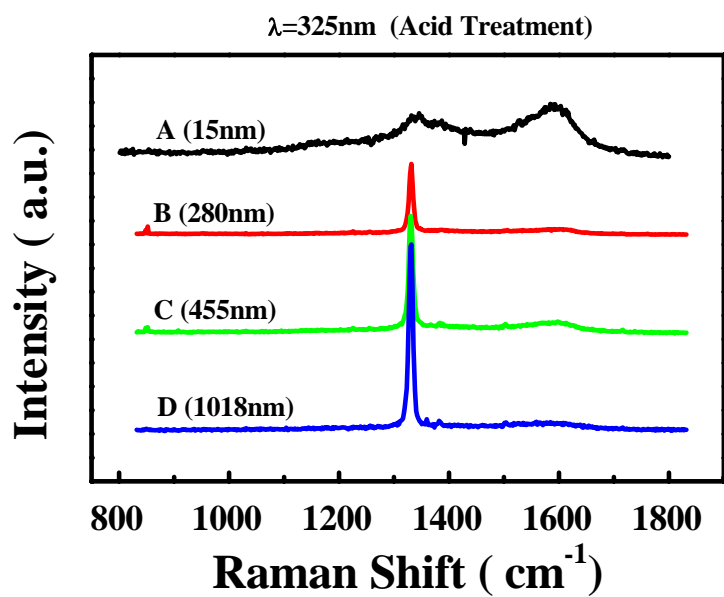


圖 4.22 酸性溶液表面處理後的紫外光(325nm)拉曼光譜

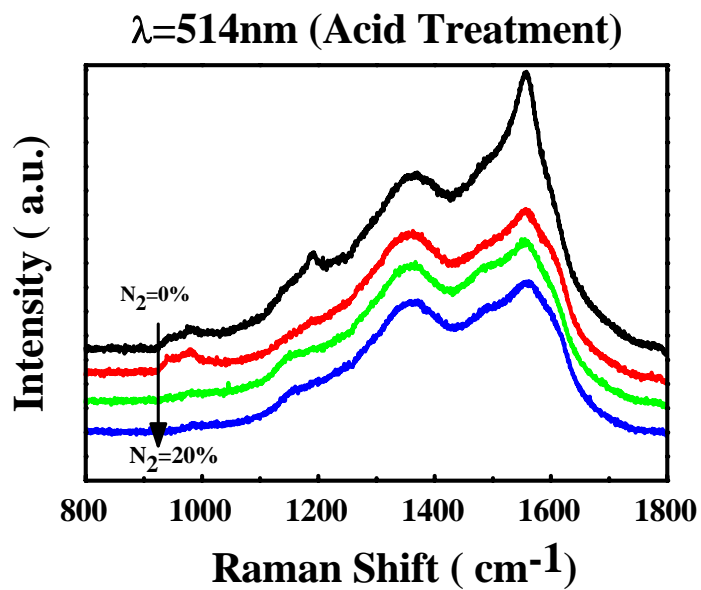


圖 4.23 酸化後 UNCD 可見光(514nm)拉曼光譜

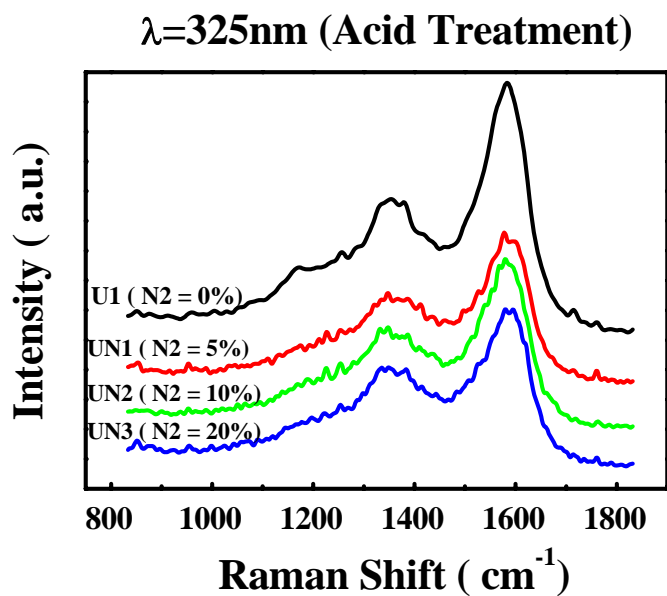


圖 4.24 酸化後 UNCD 紫外光(325nm)拉曼光譜

4.3 紅外線光譜分析

4.3.1 酸化前紅外線吸收光譜

A、不同晶粒大小鑽石薄膜

圖 4.14 中可以觀察出在未酸化處理之前，經由傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)所得到的圖中，可以發現在 $1000\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 之間有許多微小的訊號，這些訊號主要是由碳原子與碳原子之間的伸縮振動(C-C stretching)和碳原子與氫原子之間的彎曲振動(C-H bending)[10]，這些訊號隨著晶粒半徑變大而增強，顯示鑽石薄膜中由於成長時間越長，晶粒越大薄膜厚度越厚，其中所含有的碳原子與氫原子所形成的鍵結就越多。位於 $2700\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 有關於碳氫鍵結的紅外線吸收峰，主要是由於 SP^3 鍵結 CH_3 的對稱及非對稱的伸縮振動(symmetric and asymmetric stretching mode)，及 SP^2 鍵結的 CH_2 伸縮振動所造成[23]。

圖 4.15 中可以看出，UNCD 系列的樣品中，除了有明顯的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰外，也有兩個 SP^3 鍵結形式 CH_3 變形結構(deformation groups)，分別位於 1440cm^{-1} 與 1375cm^{-1} 。這些結構的形成，在未摻雜時非常明顯，但是隨著摻雜的濃度增加，幾乎不見這種結構的出現，顯示氮摻雜會減少 UNCD 結構中 SP^3 的 CH_3 結構形成。

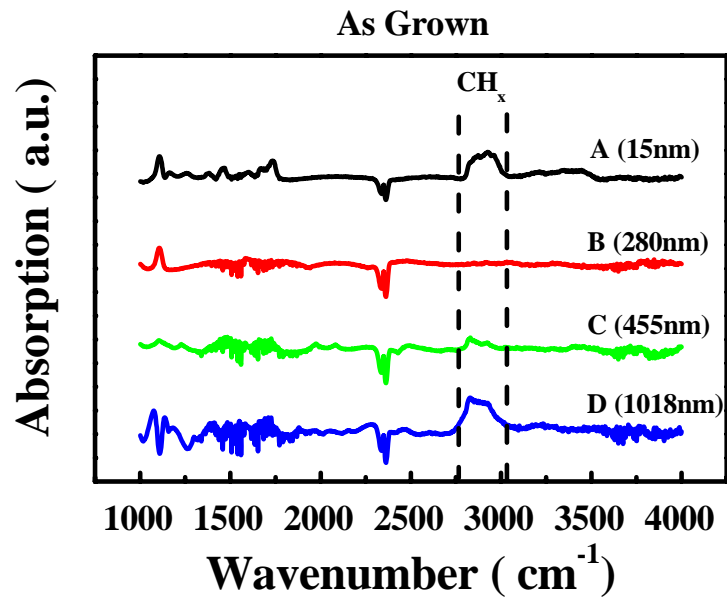


圖 4.25 未酸化處理前的紅外線吸收光譜

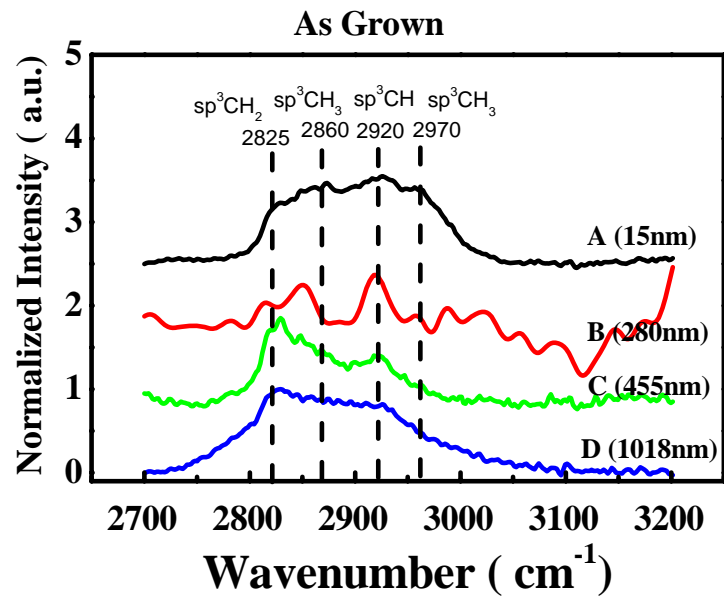


圖 4.26 未酸化處理前 CH_x 紅外光吸收光譜

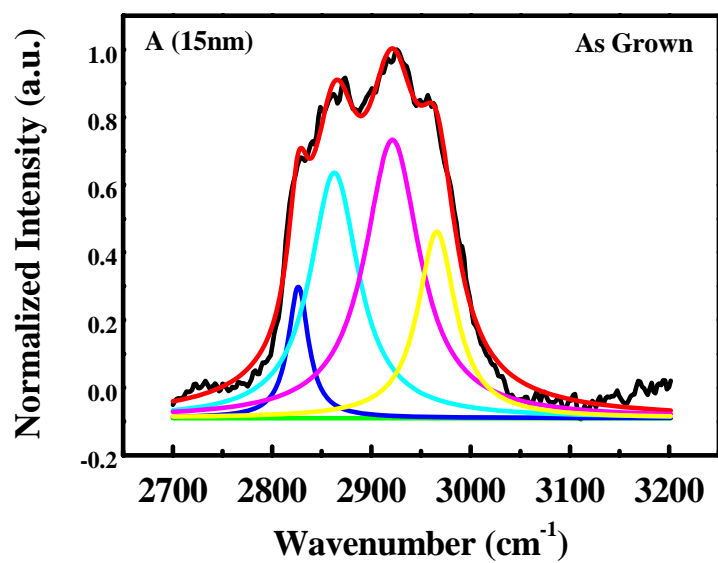


圖 4.27 未酸化處理前樣品 A 的 CH_x 紅外光吸收光譜

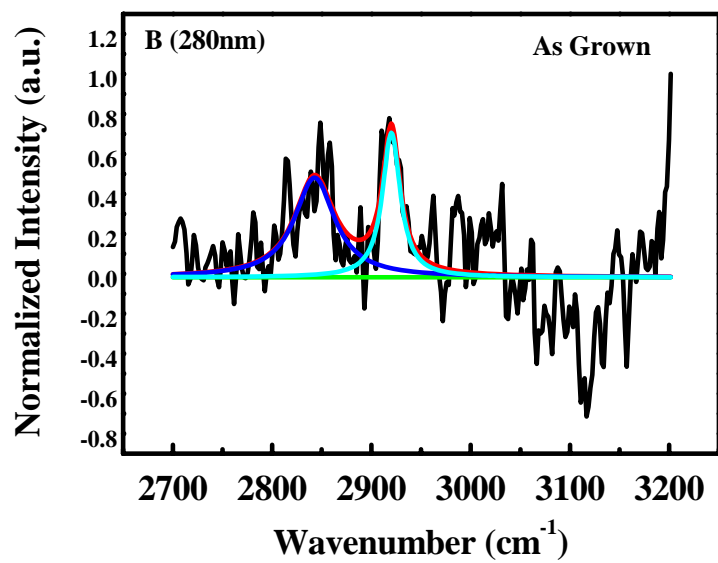


圖 4.28 未酸化處理前樣品 B 的 CH_x 紅外光吸收光譜

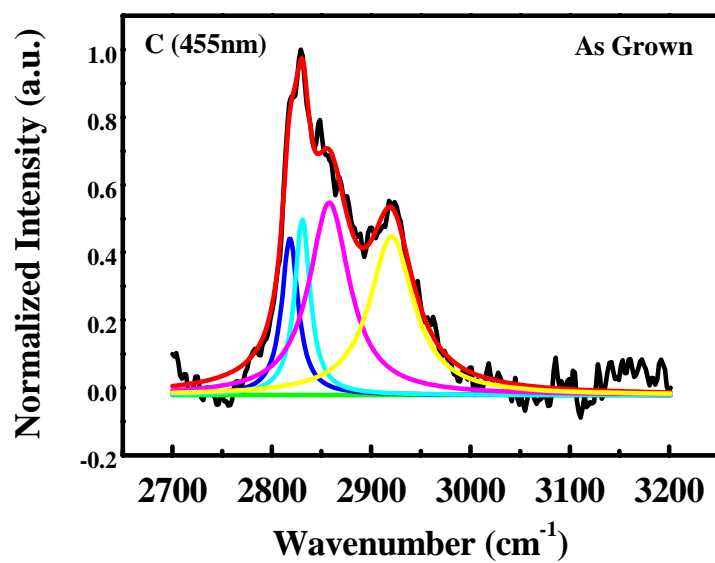


圖 4.29 未酸化處理前樣品 C 的 CH_x 紅外光吸收光譜

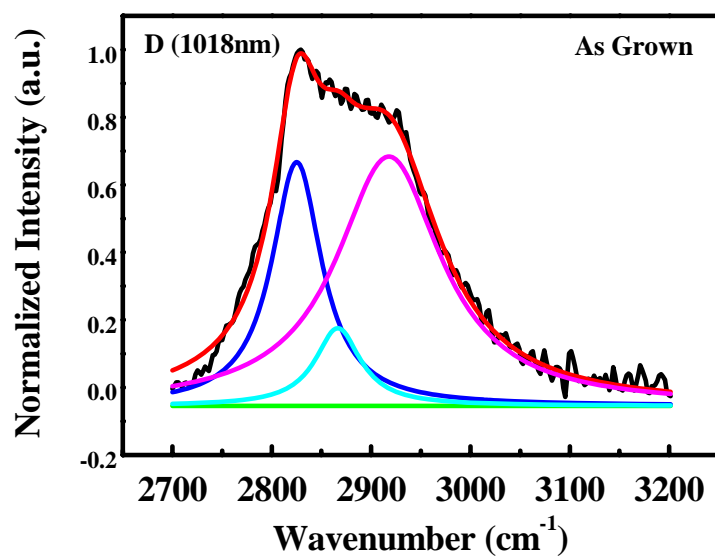


圖 4.30 未酸化處理前樣品 D 的 CH_x 紅外光吸收光譜

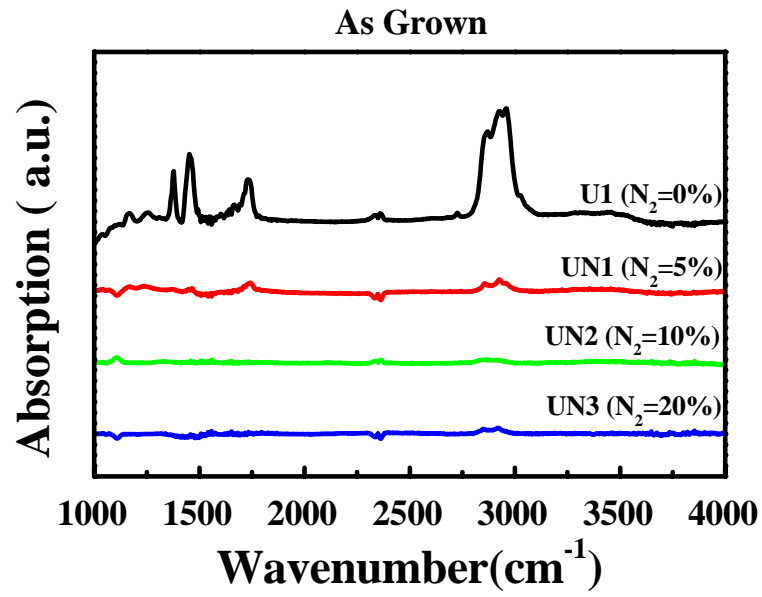


圖 4.31 未酸化處理前的 UNCD 紅外線吸收光譜

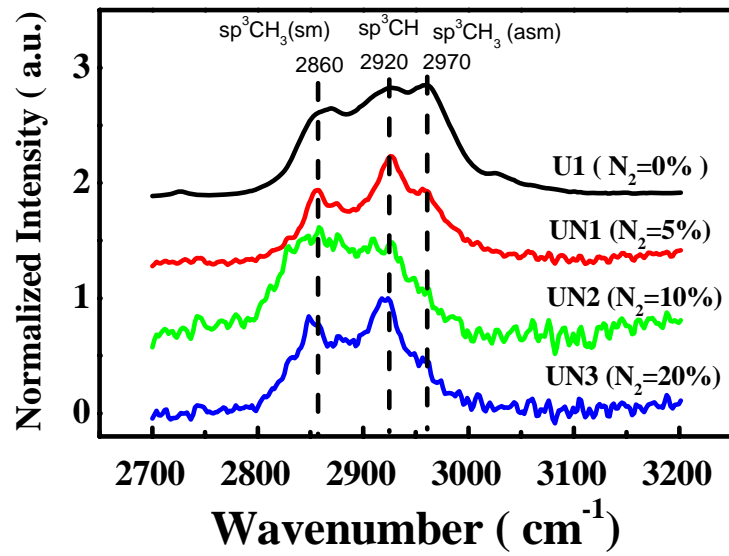


圖 4.32 未酸化處理前 UNCD 的 CH_x 紅外線吸收光譜

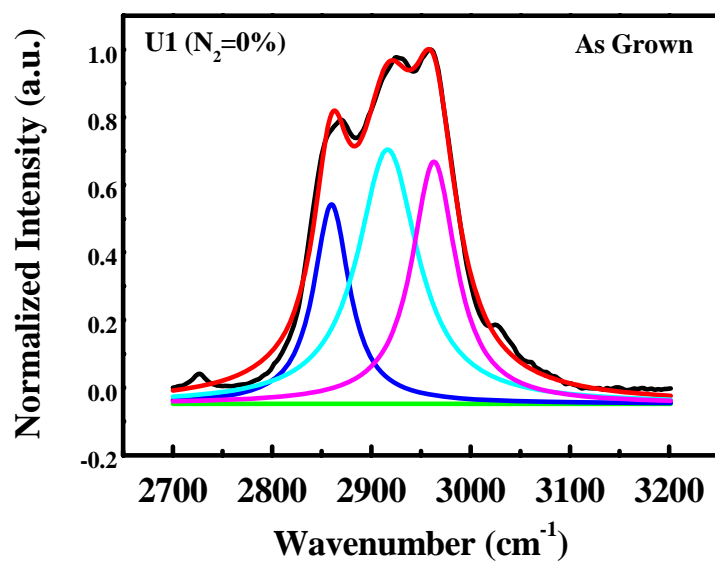


圖 4.33 未酸化處理前樣品 U1 的 CH_x 紅外線吸收光譜

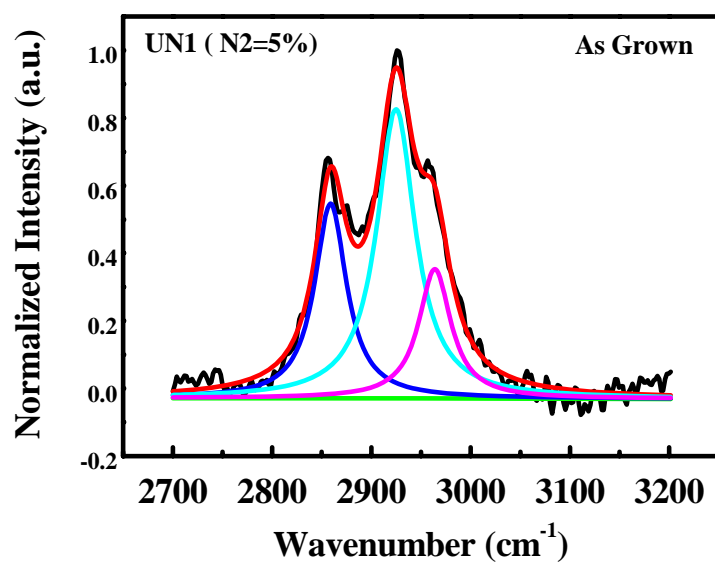


圖 4.34 未酸化處理前的 UN1 的 CH_x 紅外線吸收光譜

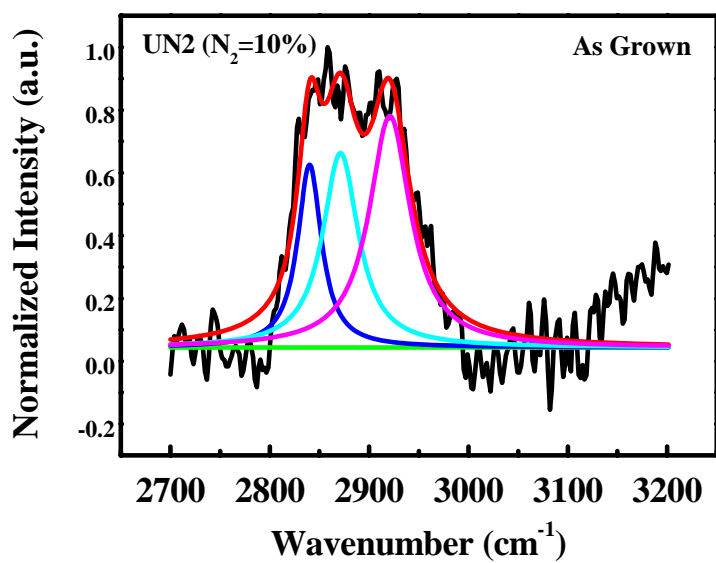


圖 4.35 未酸化處理前 UN2 的 CH_x 紅外線吸收光譜

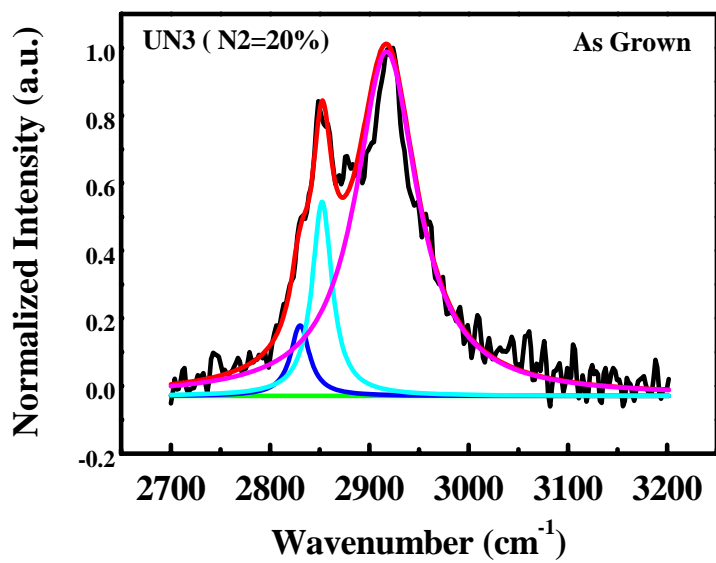


圖 4.36 未酸化處理前 UN3 的 CH_x 紅外線吸收光譜

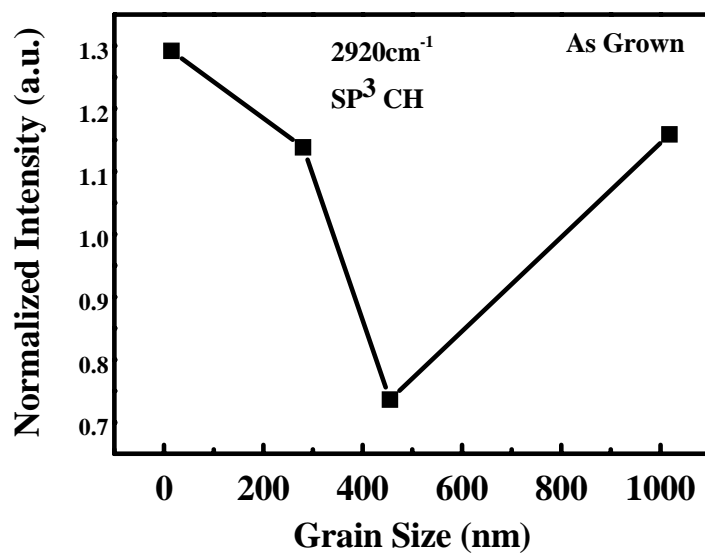


圖 4.37 未酸化處理前的 SP³CH 紅外線吸收光譜強度比較

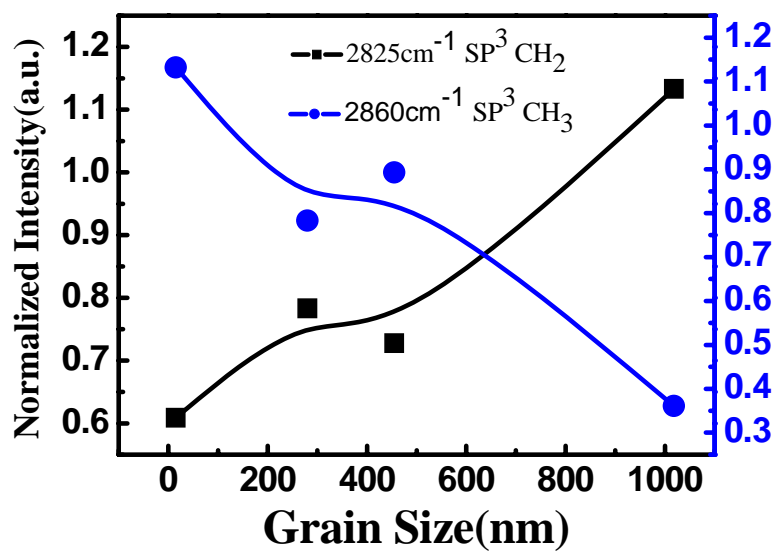


圖 4.38 酸化前 SP³CH₂ 與 SP³CH₃ 紅外線吸收光譜強度比較

4.3.2 酸化後紅外線吸收光譜

由圖 4.16 中可以看出，在酸化之後原本 $2700\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 的 CH_x 吸收光譜強度最大的 A (15nm) 樣品，在酸化之後明顯減少許多，顯示出奈米結晶鑽石薄膜的碳氫鍵結(C-H bonding)，大部分是位於表面的，這是因為酸性溶液的表面處理去除了表面的碳氫鍵的緣故。

由圖 4.17 中可以觀察到，位於 1730cm^{-1} 的 C=O 吸收峰在未摻雜(U1)的 UNCD 樣品中強度最大，而隨著氮摻雜的濃度增加而有減小的趨勢，顯示出氮摻雜破壞了原本 C=O 結構的形成。而位於 $2700\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 的 CH_x 吸收峰在酸化過後全部減小，並且變的強度一樣，推測可能的原因應該是這些原本酸化前的不同強度 CH_x 的差異主要是由於表面的 CH_x 數量不同所造成，而在酸化之後，去除了表面的 CH_x 結構，剩餘在內部靶材(bulk)或晶界(grain boundry)中無法被酸化過程去除的 CH_x 數量是差不多的，所以在酸化後 CH_x 吸收光譜的強度是差不多的。

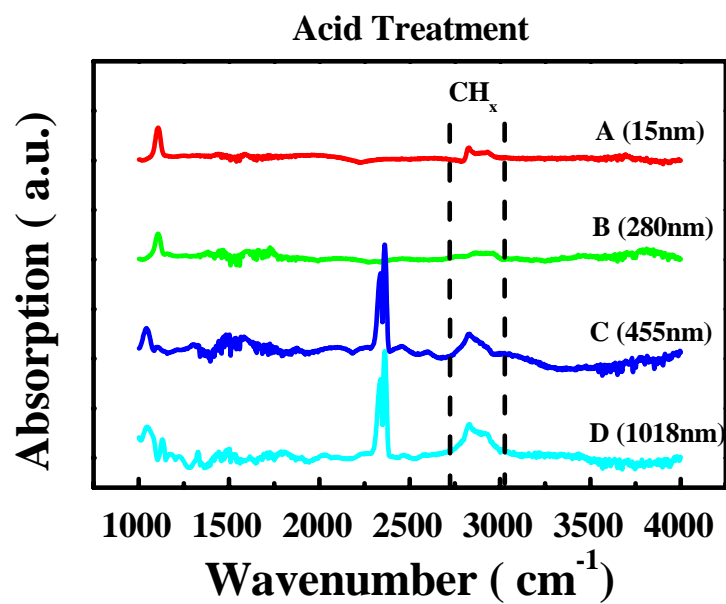


圖 4.39 酸化處理後的不同晶粒大小紅外線吸收光譜

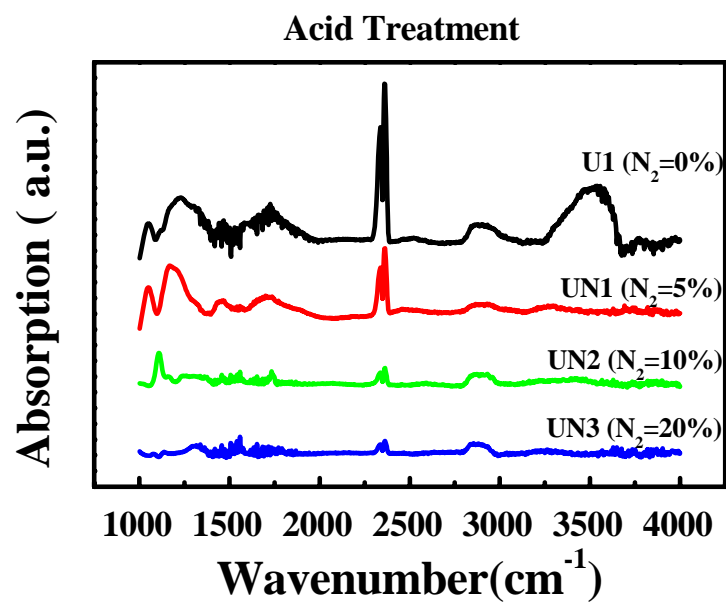


圖 4.40 酸化處理後的 UNCD 紅外線吸收光譜

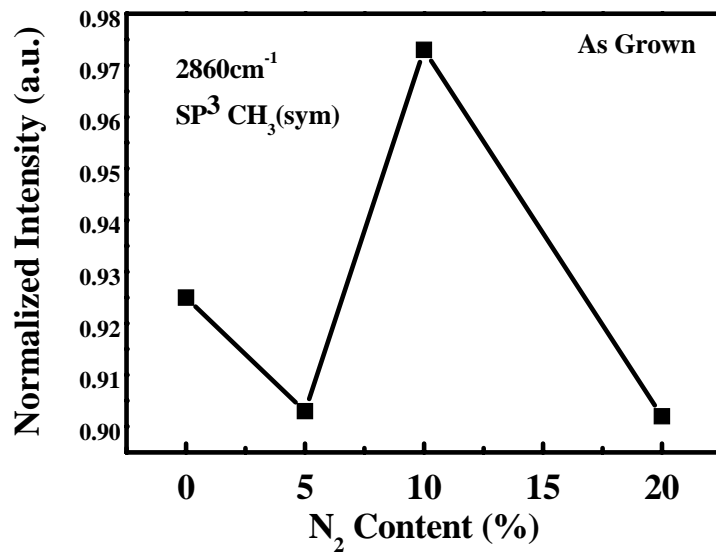


圖 4.41 UNCD 的 SP³CH₃ 紅外線吸收光譜強度比較

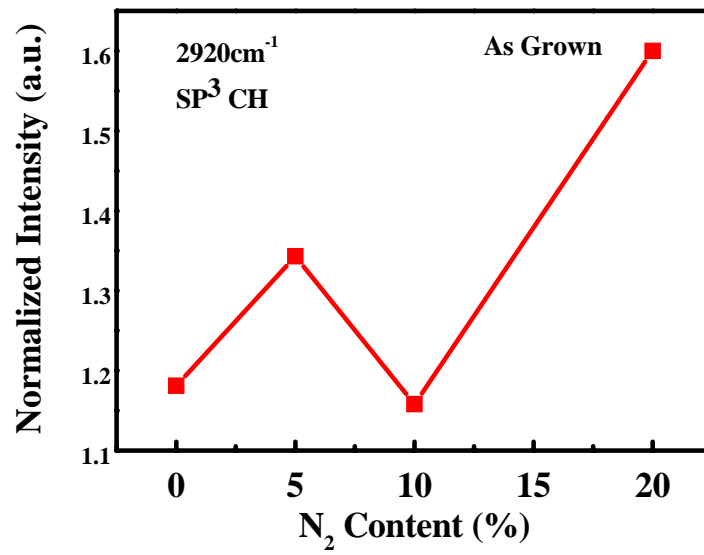


圖 4.42 UNCD 的 SP³CH 紅外線吸收光譜強度比較

4.4 功函數分析

4.4.1 酸化前功函數

由圖 4.18 可知不同晶粒大小的鑽石薄膜功函數變化情形並不大(約 4.7eV)，而其所對應的強度(yield)或稱為所激發光電子的量子效率(quantum efficient)與晶粒大小並沒有一定的趨勢，推測的原因為鑽石薄膜的功函數等特性，與表面的特性關係較大，與靶材(bulk)中晶粒大小並無直接關連性。

圖 4.19 為 UNCD 所測得的功函數值，由分析的結果得知 UNCD 的功函數值大約為 5eV，不同摻雜量之間的功函數變化不大，顯示出氮摻雜並沒有使鑽石薄膜的能階產生改變。但是在光電子強度方面，隨著氮摻雜的增加而使的光電子強度減少，這能為氮摻雜破壞壞了晶體的結構，使得這些由氮摻雜所構成的缺陷(defect)，導致光電子的發射效率降低。

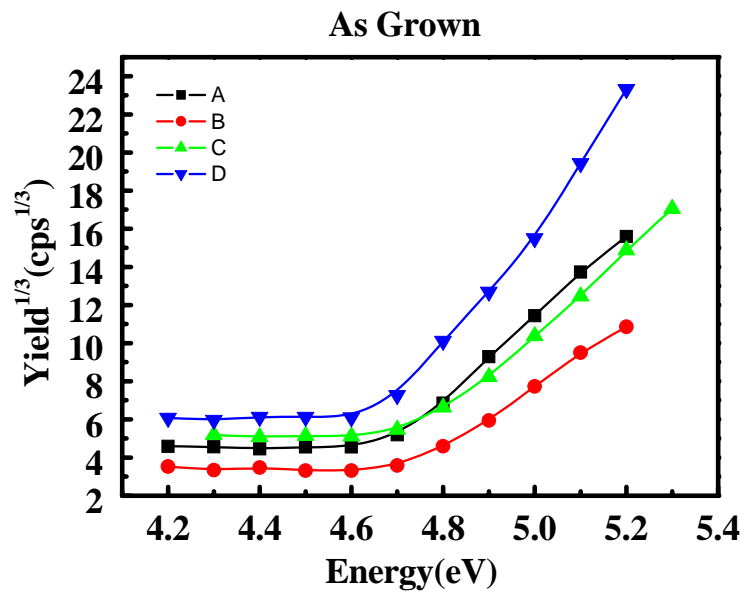


圖 4.43 酸化前不同晶粒尺寸(ABCD)的功函數

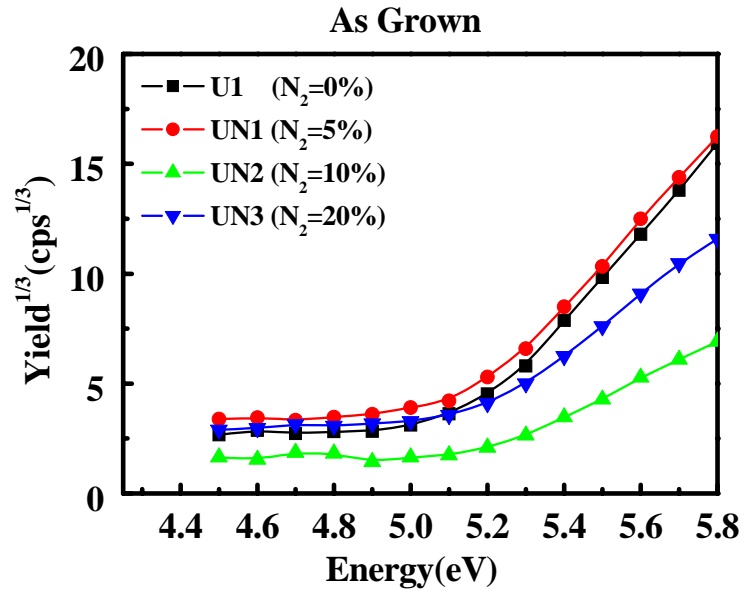


圖 4.44 酸化前 UNCD 的功函數

4.4.2 酸化後功函數

酸化處理過後的不同晶粒大小的功函數如圖 4.20，在分析過後可以得到功函數值約為 5.2eV，這是因為酸化處理過後去除了表面的 SP^2 碳原子，這些表面的 SP^2 碳原子可以降低功函數，而在酸化處理之後，因為去除了這些表面的 SP^2 碳原子，使的功函數主要由 SP^2 碳原子所激發出的電子，變成由 SP^3 結晶鑽石所激發， SP^3 碳原子由於有很強的鍵結能量，所以不容易發射出電子。反觀 SP^2 的碳原子，由於具有較弱的 π 軌域電子，彼此平行的 π 軌域會產生可自由移動的電子，這些原因使得電子容易被激發出來，而測得較低的功函數值。

圖 4.21 顯示酸化處理後所測得的 UNCD 功函數值，分析結果功函數值約為 5eV，酸化處理後的功函數較原本未酸化處理前降低了一些，可能是由於表面的 CH_x 被酸性溶液所去除導致。由文獻中所知，UNCD 所具有的 SP^2 鍵結僅佔 5%，其餘約 95% 皆為 SP^3 的碳鍵結，酸性溶液的表面處理對於 UNCD 而言，並沒有在碳結構上面太大的改變，所以功函數的變化性不大。

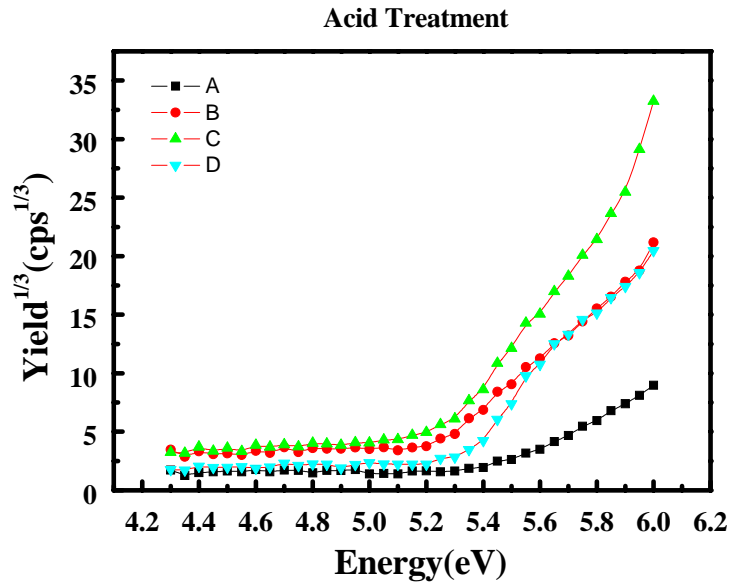


圖 4.45 酸化後的功函數數據圖

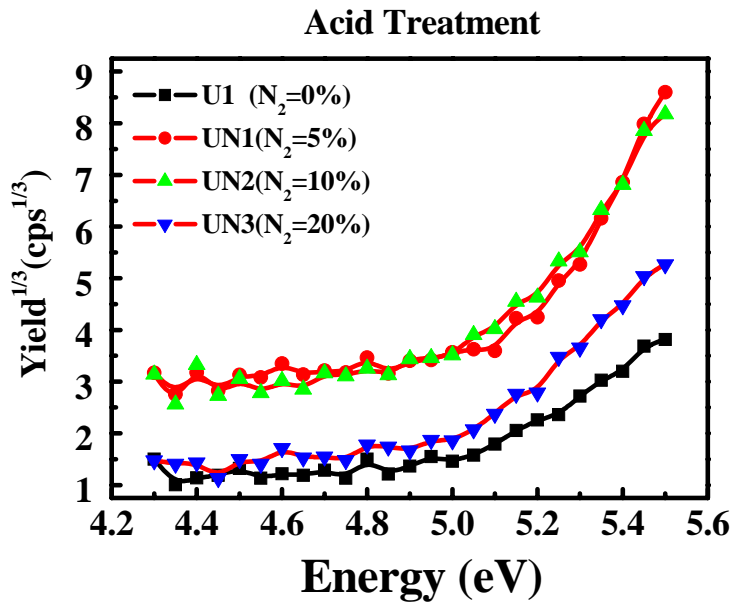


圖 4.46 酸化後的功函數數據圖

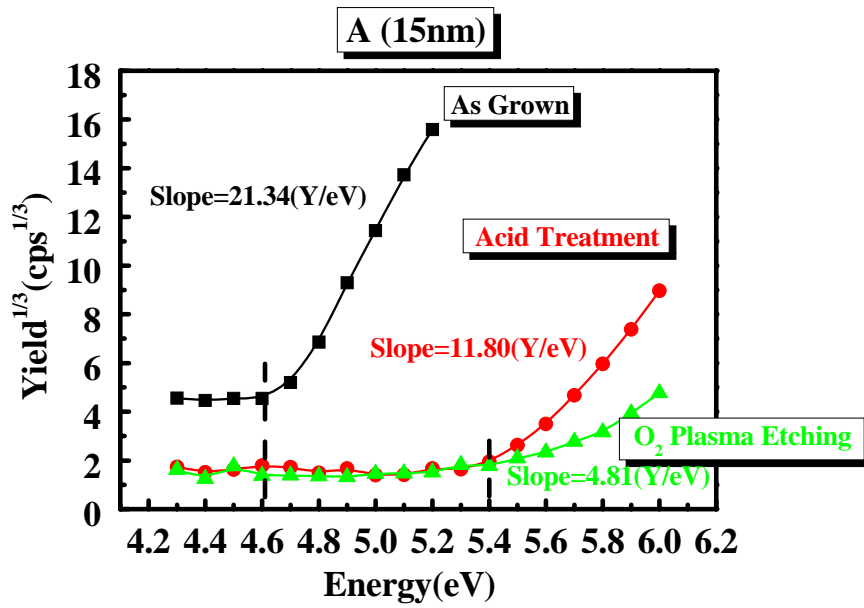


圖 4.47 樣品 A 表面處理前後功函數比較

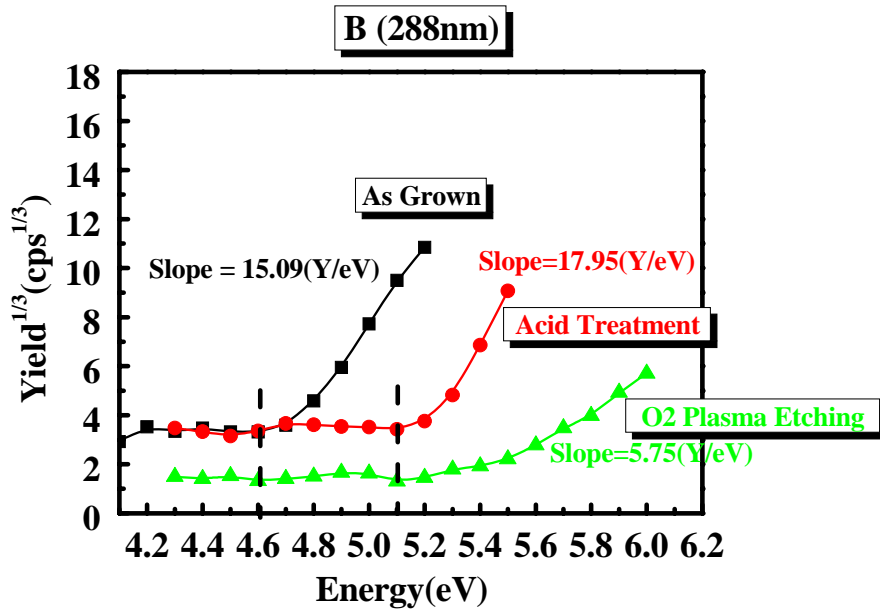


圖 4.48 樣品 B 表面處理前後功函數比較

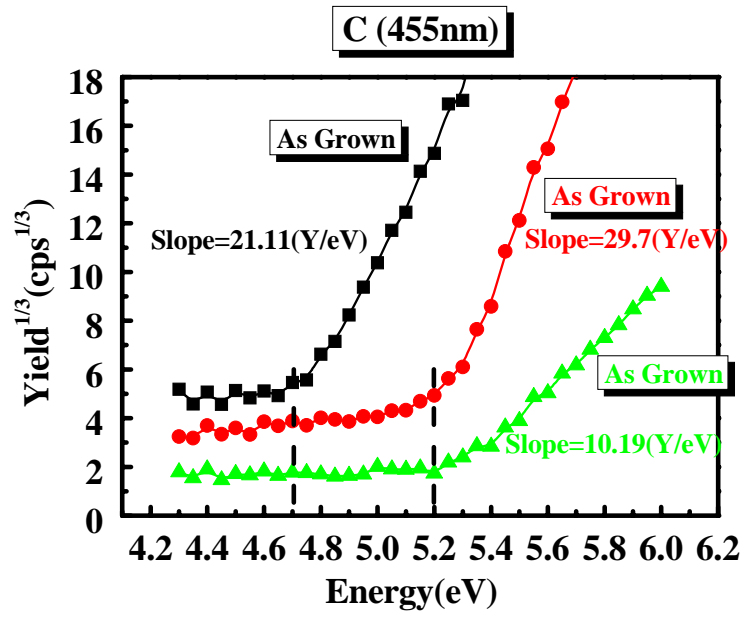


圖 4.49 樣品 C 表面處理前後功函數比較

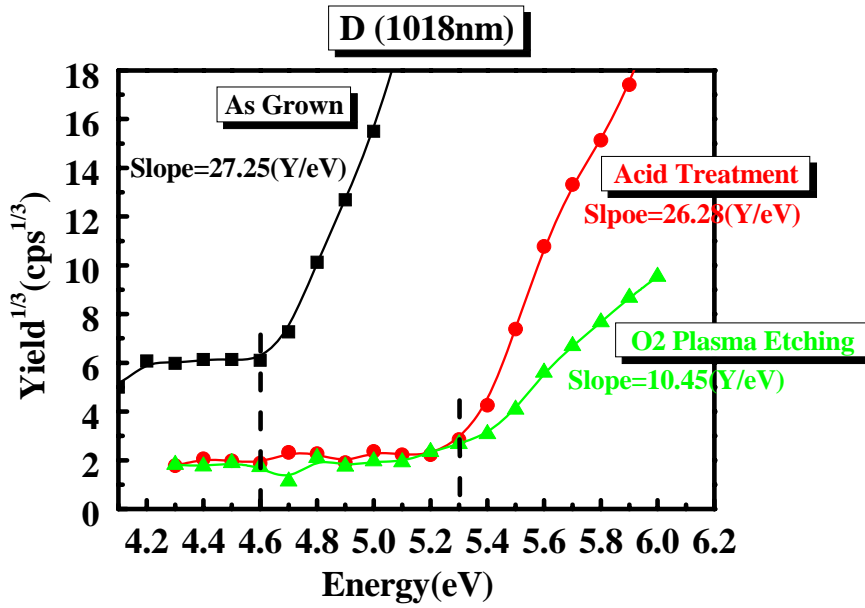


圖 4.50 樣品 D 表面處理前後功函數比較

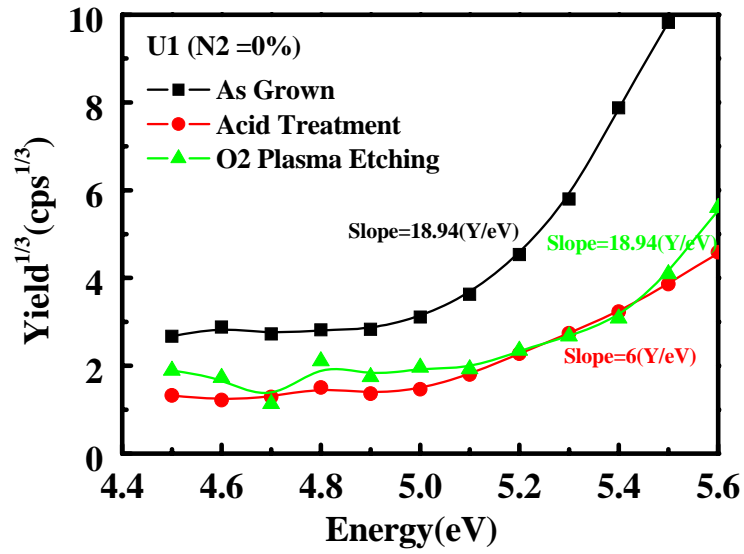


圖 4.51 樣品 U1 表面處理前後功函數比較

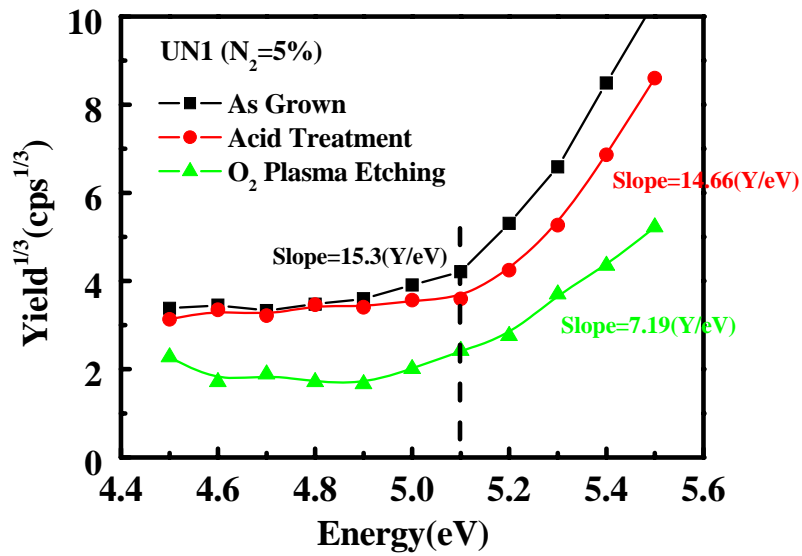


圖 4.52 樣品 UN1 表面處理前後功函數比較

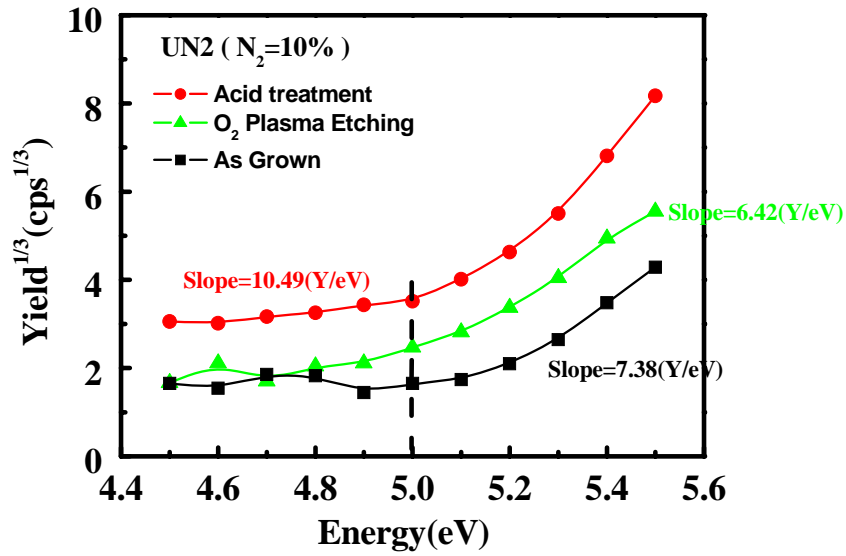


圖 4.53 樣品 UN2 表面處理前後功函數比較

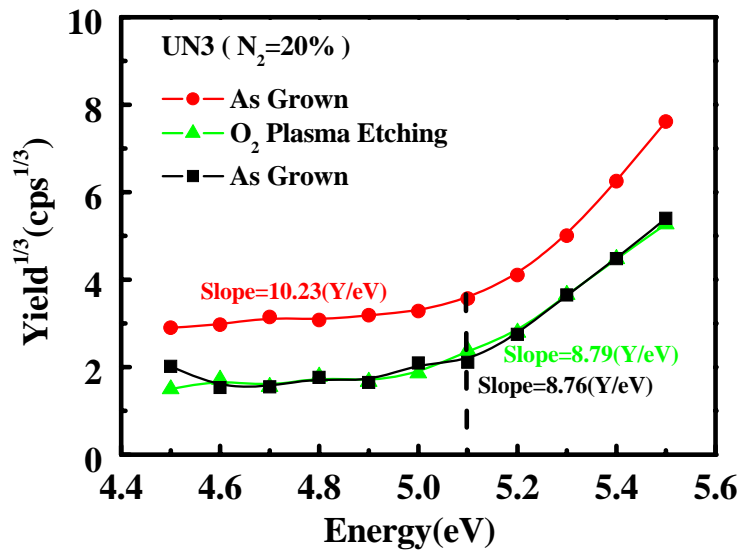


圖 4.54 樣品 UN3 表面處理前後功函數比較

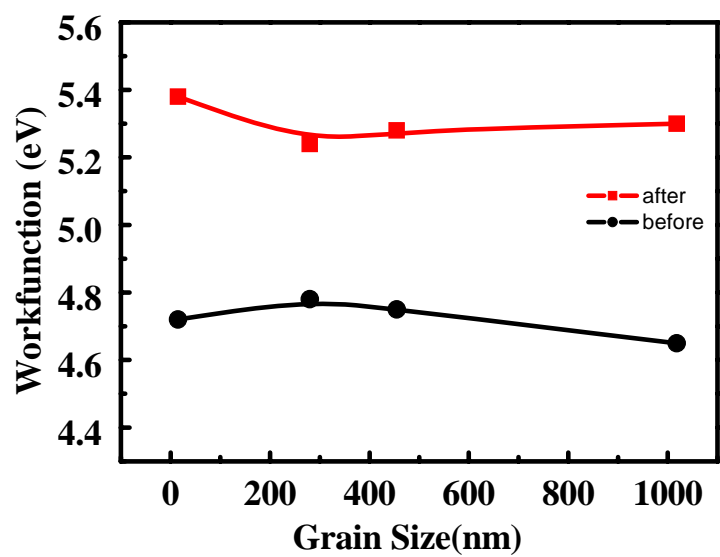


圖 4.55 酸化前後不同晶粒大小功函數比較

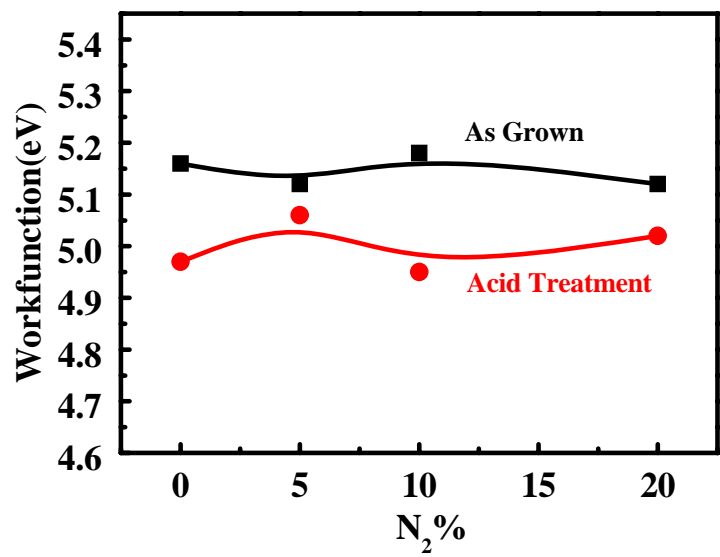


圖 4.56 酸化前後摻雜氮 UNCD 功函數比較