

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การปลูกผลึกเพชร

THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH



ปฏิญานี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# การปลูกผลึกเพชร

## THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์ ปีการศึกษา 2548

ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เรื่อง การปลูกผลึกเพชร

ผู้จัดทำ

1.นางสาวกนกวรรณ แจ่มโลก

2.นางสาวพินันทา ภูมิภักดิ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# การปลูกผลึกเพชร

นางสาวกนกวรรณ แจ่มโลก  
นางสาวพินันทา ภูมิภักดิ์  
รศ.ดร.วิศุทธิ์ จูติรุ่งเรือง(อาจารย์ที่ปรึกษา)

## บทคัดย่อ

การสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำเพชรด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) เป็นการสร้างผลึกเพชรเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุพื้นฐานในการสร้างอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่างๆ เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้พบว่าเกิดจากการเชื่อมต่อกันของเชิงซ้อนซึ่งคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้ย่อมมาจากคุณสมบัติของแต่ละผลึกเพชร ในการวิจัยครั้งนี้จึงทำการนิเวศเลียนเพื่อการควบคุมอัตราการโตของผลึกเพชรบนฐานรองรับชนิดซิลิกอนซัดมันและทำการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊ส นำผลึกเพชรที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิคการแอนนัลและทำการตรวจสอบคุณสมบัติของผลึกเพชรด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy และเครื่อง X-ray diffractometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH

Miss Kanokwan Janglok  
Miss Phinanta Bhumipagdi  
Assoc. Prof. Dr. Wisut Titiroongruang  
Year 2005

## Abstract

The synthesis of diamond semiconductor material by using Hot Filament Chemical Vapor Deposition technique is the diamond' fabrication , when applies to be basic electronic device. When we consider synthesized diamond crystal , It's found the connection of complex crystal structure. The electrical property is achieved form each diamond crystal. In this research , the nucleation was used to control growth rate of diamond crystal on the polished silicon substrate. In addition , flow rate of gas was varied to observe the affect on synthesize diamond crystal. After synthesize we employed anneal technique to enhance diamond lattice. Finally the Raman Spectroscopy and X-ray diffraction were applied to analyse the synthesized diamond crystal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำนำ

ซิลิกอน และ แกลเลียมอาร์เซไนด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในปัจจุบัน แต่มีข้อจำกัดในการใช้งานอยู่มาก เช่น เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้รองรับกับความต้องการในการใช้งานอย่างกว้างขวางมากขึ้น สารกึ่งตัวนำเพชรจึงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ที่น่าสนใจยิ่งเนื่องจากคุณสมบัติที่ดีกว่าในด้านต่าง ๆ อาทิเช่น ช่องว่างแถบพลังงานกว้างทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิและความถี่สูงได้ดี การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำจึงเข้ามามีบทบาทต่อการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรที่ความดันต่ำด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) เป็นเทคนิคที่สามารถสังเคราะห์ฟิล์มเพชรได้อย่างมีคุณภาพ โดยที่อุปกรณ์ในการสังเคราะห์มีราคาถูก สะดวก และมีความปลอดภัยสูง สามารถนำฟิล์มเพชรที่ได้ไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้ แต่ยังไม่มียุทธศาสตร์การวิจัยใดที่ทำการสังเคราะห์ผลึกเพชรให้เป็นเม็ดเดี่ยว ๆ ดังนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงเลือกใช้เทคนิคนี้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ ขึ้น โดยอาศัยหลักการของการนิวเคลียชันของเพชรที่แตกต่างกันบนฐานรองต่างชนิดกัน และพยายามปรับปรุงคุณภาพผลึกให้มีคุณภาพดีขึ้นโดยการใช้การแอนนีลร่วมด้วย รายละเอียดของปริิญาณิพนธ์สามารถสรุปได้ดังนี้

บทที่ 1 กล่าวถึงเทคนิคและความเป็นมาในการสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและความดันต่ำ ตลอดจนข้อดีและข้อเสียของแต่ละเทคนิค

บทที่ 2 แสดงทฤษฎีของผลึกและกล่าวถึงกระบวนการในการเกิดผลึกเพชร อาทิ การนิวเคลียชัน กลไกของแก๊สเฟส การเกิด รวมทั้งแสดงถึงข้อบกพร่องชนิดต่าง ๆ ของผลึก และการแอนนีลเพื่อปรับปรุงคุณภาพผลึก

บทที่ 3 กล่าวถึงเทคนิคในการวิเคราะห์ผลึกเพชรชนิดต่าง ๆ โดยอธิบายหลักการของแต่ละวิธีอย่างคร่าว ๆ

บทที่ 4 แสดงขั้นตอนสังเคราะห์ผลึกเพชร และกระบวนการทดลองเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีคุณภาพดีที่สุด

บทที่ 5 แสดงผลการทดลองจากเงื่อนไขต่าง ๆ ในการทดลองข้างต้น และวิเคราะห์ผลที่เกิดขึ้น

บทที่ 6 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาบัตรนี้สำเร็จลงได้อย่างดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.ดร. วิสุทธิ ฐิติรุ่งเรือง อาจารย์ที่ปรึกษา สำหรับแนวความคิด แนวทางแก้ไขปัญหาที่เป็นประโยชน์อย่างสูง ขอขอบคุณ พี่ๆ ปรินญาโท ที่คอยให้ความช่วยเหลือในเรื่องต่างๆ ขอขอบคุณศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนเครื่องมือ และขอขอบคุณเพื่อนๆ น้องๆ ที่ให้ความช่วยเหลือเรื่องงานนำเสนอ ทำให้งานวิจัยสำเร็จไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้สำคัญที่สุดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่เป็นกำลังใจที่คิดที่สุดและคอยสนับสนุนในด้านการเรียน การเงิน มาโดยตลอด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....  | I    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                                     | II   |
| กิตติกรรมประกาศ.....  | III  |
| สารบัญ.....   | IV   |
| สารบัญตาราง.....  | VIII |
| สารบัญรูป.....  | IX   |
| สัญลักษณ์.....  | XIII |
| ศัพท์เทคนิค.....  | XIV  |
| คำนำ.....   | XVI  |
| <br>  |      |
| บทที่ 1 บทนำ.....   | 1    |
| 1.1 ความเป็นมา.....   | 1    |
| 1.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร.....                        | 3    |
| 1.2.1 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง..... | 3    |
| 1.2.2 การสังเคราะห์ผลึกเพชร โดยใช้ความดันสูงวิธีอื่น.....   | 6    |
| 1.2.2.1 High pressure carbonado.....                        | 6    |
| 1.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Shockwave.....               | 7    |
| 1.2.3 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำ.....               | 8    |
| 1.2.3.1 Hot filament activation.....                        | 8    |
| 1.2.3.2 Plasma activation.....                              | 10   |
| 1.2.3.3 Combustion activation CVD method.....               | 17   |
| <br>  |      |
| บทที่ 2 ทฤษฎี.....  | 18   |
| 2.1 ลักษณะ โครงสร้างของผลึก.....                            | 18   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| 2.2 หลักการ CVD แบบความร้อน.....                      | 23   |
| 2.2.1 กระบวนการของแก๊สเฟส.....                        | 23   |
| 2.2.1.1 ปฏิกริยาที่ไล่หลอด.....                       | 25   |
| 2.2.1.2 ผลของอุณหภูมิฐานรอง.....                      | 25   |
| 2.2.1.3 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน.....                     | 26   |
| 2.2.1.4 บทบาทของแอกเจน.....                           | 27   |
| 2.2.2 ปฏิกิริยาเคมีของคาร์บอน.....                    | 28   |
| 2.2.3 กระบวนการโต.....                                | 36   |
| 2.3 ความบกพร่องของผลึก.....                           | 39   |
| 2.3.1 ทวิน Stacking faults and dislocation.....       | 40   |
| 2.3.2 ความบกพร่องแบบจุด (Point defect).....           | 42   |
| 2.3.3 Non-diamond carbon phases.....                  | 43   |
| 2.3.4 ความบกพร่องอื่น ๆ.....                          | 43   |
| 2.3.4.1 ขอบของเกรน (Grain boundaries).....            | 43   |
| 2.3.4.2 พื้นผิวและรอยต่อ (Surface and interface)..... | 43   |
| 2.4 การแอนนีย์ล (Annealing).....                      | 44   |
| บทที่ 3 วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกเพชร.....        | 47   |
| 3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy.....    | 47   |
| 3.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM.....     | 53   |
| 3.3 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....                | 56   |
| บทที่ 4 กระบวนการสังเคราะห์.....                      | 63   |
| 4.1 การเตรียมฐานรอง.....                              | 63   |
| 4.1.1 การเตรียมฐานรองซิลิกอน.....                     | 63   |
| 4.1.2 การเตรียมฐานรองโมลิบดีนัมและทองแดง.....         | 65   |
| 4.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร.....                  | 65   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

|  | หน้า |
|--|------|
| 4.3 การทดลอง.....  | 67   |
| 4.3.1 การทดลองเพื่อเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม.....                      | 68   |
| <br>   |      |
| บทที่ 5 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....                          | 69   |
| 5.1 ผลการทดลองจากการเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม.....                     | 69   |
| 5.2 ผลการทดลองจากการทดลองหาระนาบซีกิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์..... | 70   |
| 5.3 ผลการทดลองหาอัตราการผลิตของแก๊สและเวลาที่เหมาะสม.....              | 73   |
| 5.4 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเพชร.....                                   | 76   |
| 5.5 ผลการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพผลึกเพชร.....                         | 80   |
| 5.5.1 การแอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....                                   | 80   |
| 5.5.1.1 อุณหภูมิต่อการแอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....                      | 80   |
| 5.5.1.2 เวลาที่ใช้แอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....                          | 83   |
| 5.5.2 การแอนนัลด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ.....                                 | 85   |
| 5.6 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเมื่อมีการแอนนัล.....                       | 88   |
| <br>   |      |
| บทที่ 6 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง.....                                  | 92   |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ชนิดของฐานรองเมื่อแบ่งตามการฟอร์มตัวของชั้นอินเทอร์มีเดียท.....     | 30   |
| 3.1 แสดงขอดกราฟหลัก ๆ จากการวัดเพชรด้วยเครื่อง Raman spectroscope.....  | 52   |
| 3.2 ขอดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สัมพัทธ์จากระนาบของฟิล์มเพชร..... | 60   |
| 3.3 แสดงค่า Interplanar spacing มาตรฐานของเพชร (ASTM 6-675).....        | 60   |
| 6.1 เงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ.....                    | 90   |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 1.1 แสดงลักษณะชนิดเซลล์ของเพชร.....   | 1    |
| 1.2 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน.....  | 3    |
| 1.3 แสดงภาคตัดขวางของ Belt.....   | 4    |
| 1.4 แสดงลักษณะของ Diamond grit.....   | 5    |
| 1.5 แสดงรูปร่างผลึกเพชรแบบต่าง ๆ.....   | 6    |
| 1.6 แสดงลักษณะของ Shock wave.....   | 7    |
| 1.7 ไดอะแกรมของระบบ Hot filament activated CVD.....   | 9    |
| 1.8 แสดง Raman spectrum ของฟิล์มเพชรที่ได้จากการ ใช้อุณหภูมิต่าง ๆ (a) ใช้อุณหภูมิ<br>150 V (I ~ 125 mA) (b) ไม้อุณหภูมิ (I ~ 10 $\mu$ A) (c) ใช้อุณหภูมิกลับ -150 V<br>(I ~ -5 $\mu$ A) (d) ใช้อุณหภูมิกลับ -180 V (I ~ -60 mA)..... | 10   |
| 1.9 แผนภาพระบบ Microwave plasma CVD method (a) Tube-style (b) Bell jar .....  | 12   |
| 1.10 กราฟแสดงความหนาของฟิล์มเพชรที่สร้างเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งมีความหนาสูงสุด<br>บริเวณกลางแผ่น.....   | 12   |
| 1.11 แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD<br>(b) RF thermal plasma CVD.....  | 13   |
| 1.12 แผนภาพระบบ DC plasma CVD method .....  | 14   |
| 1.13 แผนภาพระบบ DC plasma jet CVD method .....  | 15   |
| 1.14 แผนภาพระบบ Electron cyclotron resonance microwave plasma CVD method .....  | 16   |
| 1.15 แผนภาพระบบ Combustion activation method .....  | 17   |
| 2.1 แผนภาพแลตทิซของผลึก (a) ออสซิลเลชัน (b) ผลึกรูปเดี่ยว (c) ผลึกหลายรูป.....  | 19   |
| 2.2 ลักษณะผลึกสารกึ่งตัวนำ (a) Tetrahedron ของซิลิกอน (b) เพชร (c) แกลเลียม<br>อาร์เซไนด์.....  | 20   |
| 2.3 เฟสไดอะแกรมของวัสดุสารที่เปลี่ยนจากเฟสของแข็งเป็นไอที่ความดันบรรยากาศ.....  | 21   |
| 2.4 แสดงกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ CVD ของเพชร.....  | 25   |
| 2.5 การไฮบริไดเซชันและรูปร่างของ $sp^3$ ไฮบริดออร์บิทัล.....  | 26   |
| 2.6 ระดับพลังงานออร์บิทัลและการจัดเรียงอิเล็กตรอน.....  | 27   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.7 กลไกการนิวคลิเอชันและการเกิดชั้น Intermediate layer ของเพชรบนฐานรอง.....  | 29   |
| 2.8 การนิวคลิเอชันบนชั้นอินเตอร์มีเดีย.....   | 31   |
| 2.9 ระดับพลังงานออร์บิทัลและการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน.....  | 32   |
| 2.10 รูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอน.....   | 32   |
| 2.11 ลักษณะของผลึกที่มีความแตกต่างของขนาดจากการใช้หน้าฉากป้องกันแต่ใช้<br>เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน.....   | 36   |
| 2.12 แบบจำลองการก่อตัวของไอเคมีของเพชรซึ่งจะก่อตัวเป็นคาร์บอน $sp^2$ หรือ $sp^3$ .....  | 38   |
| 2.13 แสดงลักษณะความบกพร่องแบบทวิน.....  | 40   |
| 2.14 ลักษณะของ <111> Stacking faults ของเพชร และ (100) Stacking faults.....   | 40   |
| 2.15 แสดงลักษณะของ Dislocation (a) Screw dislocation (b) Edge dislocation<br>(c) Mixed dislocation.....   | 41   |
| 2.16 ลักษณะความบกพร่องแบบจุดชนิดต่าง ๆ.....   | 42   |
| 2.17 สภาวะ Recovery (a) การจัดเรียงตัวของเกรนเริ่มต้น (b) ระหว่าง Recovery.....   | 44   |
| 2.18 การจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกและการโตขึ้นของเกรนของโครงสร้างระดับจุลภาคของทอง<br>เหลือง (a) เกรนที่ผิดเพี้ยนไปจากการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (b) หลังจาก 3 วินาที ที่ 580<br>องศาเซลเซียส เริ่มมีเกรนใหม่เกิดขึ้น (c) หลังจาก 4 วินาที ที่ 580 องศาเซลเซียส มี<br>เกรนใหม่เกิดขึ้นมากมาย (d) หลังจาก 8 วินาที ที่ 580 องศาเซลเซียส มีการจัดเรียง<br>ผลึกใหม่ที่สมบูรณ์เกิดขึ้น (e) หลังจาก 1 ชั่วโมง ที่ 580 องศาเซลเซียส มีการโตของ<br>เกรนแทนที่ขึ้นทำให้เกิดการลดลงของขอบเขตเกรนที่มีพลังงานสูง..... | 45   |
| 3.1 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope.....  | 48   |
| 3.2 แผนภาพของ Raman spectroscope.....   | 49   |
| 3.3 Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน.....  | 51   |
| 3.4 แผนภาพการทำงานของ Scanning Electron Microscope (SEM).....   | 54   |
| 3.5 ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้นมีเทนในการสร้างค่าต่าง ๆ (a) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเพชร<br>(b) ภาคตัดขวางหลังการกัดแล้ว.....   | 55   |
| 3.6 การทำงานของหลอดวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) สำหรับทดสอบชิ้นสารที่เป็นฟิล์มหรือผง<br>(b) สำหรับทดสอบผลึก.....  | 57   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 3.7 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) การแทรกสอดแบบหักล้าง (b) แทรกเสริมกัน.....  | 58   |
| 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผงเพชรมาตรฐาน (a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ{111}.....  | 59   |
| 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มเพชรที่ความเข้มข้นมีเทน 0.3-5.0% .....   | 61   |
| 3.10 แผนภาพแสดงรูปร่างของฟิล์มเพชรซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของมีเทนและอุณหภูมิ<br>ฐานรอง.....  | 62   |
| 4.1 แสดงตัวอย่างคริมเพชรที่ใช้ในการจัดแผ่นซิลิกอน.....  | 64   |
| 4.2 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชร.....  | 66   |
| 4.3 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD.....  | 66   |
| 4.4 ลักษณะฐานรองในการทดลองเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม (a) ซิลิกอนที่มีการ<br>เตรียมพื้นผิว (b) ซิลิกอนขัดมัน (c) ทองแดง (d) โมลิบดีนัม.....                           | 68   |
| 5.1 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์บนฐานรอง (a) Treated Si (b) Mirror Si (c) Cu และ (d) Mo.....  | 69   |
| 5.2 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {100}.....   | 70   |
| 5.3 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {111}.....   | 71   |
| 5.4 ลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบต่าง ๆ<br>(a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ {111}.....   | 71   |
| 5.5 แลตทิซของระนาบ {100} และ {111}.....   | 72   |
| 5.6 แสดงขนาดของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่ปรับอัตราการไหลของแก๊ส<br>(a) 10cc/mm (b) 20cc/mm (c) 30cc/mm (d) 40cc/mm (e) 50 cc/mm.....                          | 74   |
| 5.7 การกระจายตัวของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่เวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ<br>(a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง (d) 4 ชั่วโมง (e) 5 ชั่วโมง.....            | 75   |
| 5.8 แสดงขนาดของลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่อัตราการไหลของแก๊ส<br>ที่ 50cc/mm มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง.....  | 76   |
| 5.9 แสดงขนาดของลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่อัตราการไหลของแก๊ส<br>ที่ 40cc/mm มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง.....  | 77   |
| 5.10 แสดงขนาดของลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่อัตราการไหลของ<br>แก๊สที่ 30cc/mm มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง..... | 77   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 5.11 ภาพฐานรองซิติคอนขัดมันที่ทำการคัดผลึกเพชร.....  | 78   |
| 5.12 ขนาดหลังจากการคัดเลือกผลึกเพชรแล้วทำการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขต่างๆ<br>(a) 50 cc/mm 8 ชั่วโมง (b) 40 cc/mm 8 ชั่วโมง (c) 30 cc/mm 8 ชั่วโมง.....  | 79   |
| 5.13 Ramans spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนัล 3 นาที<br>(a) ก่อนแอนนัล (b) แอนนัลที่ 400 องศาเซลเซียส และ (c) แอนนัล 500 องศาเซลเซียส.....   | 81   |
| 5.14 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนัล 3 นาที<br>(a) ก่อน แอนนัล (b) แอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส (c) แอนนัลที่ 700 องศาเซลเซียส<br>(d) แอนนัลที่ 800 องศาเซลเซียส (e) แอนนัลที่ 900 องศาเซลเซียส และ<br>(f) แอนนัลที่ 1,000 องศาเซลเซียส..... | 82   |
| 5.15 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนัลในบรรยากาศ<br>ของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลาการแอนนัลต่างๆ (a) ไม่มีการแอนนัล<br>(b) 3 นาที (c) 6 นาที (d) 9 นาที.....   | 84   |
| 5.16 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนัลในบรรยากาศ<br>ของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที.....   | 85   |
| 5.17 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนัลในบรรยากาศ<br>ของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนัล 9 นาที (a) แก๊สไฮโดรเจน<br>(b) แก๊สไนโตรเจน (c) แก๊สออกซิเจน และ (d) แก๊สฮีเลียม.....  | 86   |
| 5.18 ลักษณะผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนัลร่วมด้วยเมื่อมีเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น<br>(a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง .....   | 88   |
| 5.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนัล.....  | 89   |
| 5.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการ<br>แอนนัล.....   | 89   |
| 5.21 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนัลในการสังเคราะห์ (a) 4 ชั่วโมง<br>(b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง .....   | 90   |

## 5.22 คุณลักษณะสมบัติของกระแสกับแรงดันของผลึกเพชร.....91



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สัญลักษณ์

### สัญลักษณ์

|             | ความหมาย                                       |
|-------------|--|
| a           | ค่าคงที่แลตทิซ                                 |
| c           | ความเร็วแสง                                    |
| d           | ค่า Interplanar spacing                        |
| E           | สนามไฟฟ้า                                      |
| $E_0$       | สนามไฟฟ้าของลำแสงตกกระทบ                       |
| $E_1$       | พลังงานของอิเล็กตรอนก่อนชนแอโนด                |
| $E_2$       | พลังงานของอิเล็กตรอนหลังชนแอโนด                |
| F           | แรงที่ใช้ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของคานกระเดื่อง |
| hlll        | ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน x                       |
| k           | ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน y                       |
| l           | ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน z                       |
| n           | เลขจำนวนเต็ม                                   |
| P           | โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ                           |
| t           | เวลา   |
| x           | การเคลื่อนที่ของคานกระเดื่อง                   |
| $\alpha$    | Polarizability                                 |
| $\alpha_m$  | การโพลาไรซ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของการสั่น          |
| $\lambda$   | ความยาวคลื่นตกกระทบ                            |
| $\bar{\nu}$ | เลขคลื่น (Wavenumber)                          |
| $\nu_m$     | ความถี่ของโฟนอน                                |
| $\nu_0$     | ความถี่ของแสงตกกระทบ                           |
| $\theta$    | มุมการเลี้ยวเบน                                |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ศัพท์เทคนิค

|                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| แก๊สเฟส                   | Gas phase Gas phase      |
| การกระเจิง                | Scattering               |
| การกัด                    | Etching                  |
| การโต                     | Growth                   |
| การถูกจับด้วยไฮโดรเจน     | Hydrogen abstraction     |
| การทำให้กลายเป็นไอ        | Evaporation              |
| การระเบิดของอิเล็กตรอน    | Electron bombardment     |
| การระเบิดของไอออน         | Ion bombardment          |
| การแอนนิล                 | Annealing                |
| ขอบเขตเกรน                | Grain boundaries         |
| ความเข้มสัมพัทธ์          | Relative intensity       |
| ความเค้น                  | Stress                   |
| ความบกพร่อง               | Defect                   |
| โครงข่ายทรงเหลี่ยมสี่หน้า | Tetrahedral network      |
| โครงสร้างแบบอสัณฐาน       | Noncrystalline structure |
| จุดที่มีสามสถานะ          | Triple point             |
| จุดหลอมเหลวสัมบูรณ์       | Absolute melting point   |
| ช่องว่าง                  | Vacancy                  |
| ชั้นขอบเขต                | Boundary layer           |
| ซินเตอริง                 | Sintering                |
| ฐานรอง                    | Substrate                |
| ดิสโลเคชัน                | Dislocation              |
| ทวิน                      | Twins                    |
| น้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน  | Deionized water          |
| นิวเคลียชัน               | Nucleation               |
| นิวเคลียไอค์              | Nuclei                   |
| บริเวณที่ถูกกระตุ้น       | Activation zone          |
| ผลึกรูปเดี่ยว             | Single crystal           |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ศัพท์เทคนิค(ต่อ)

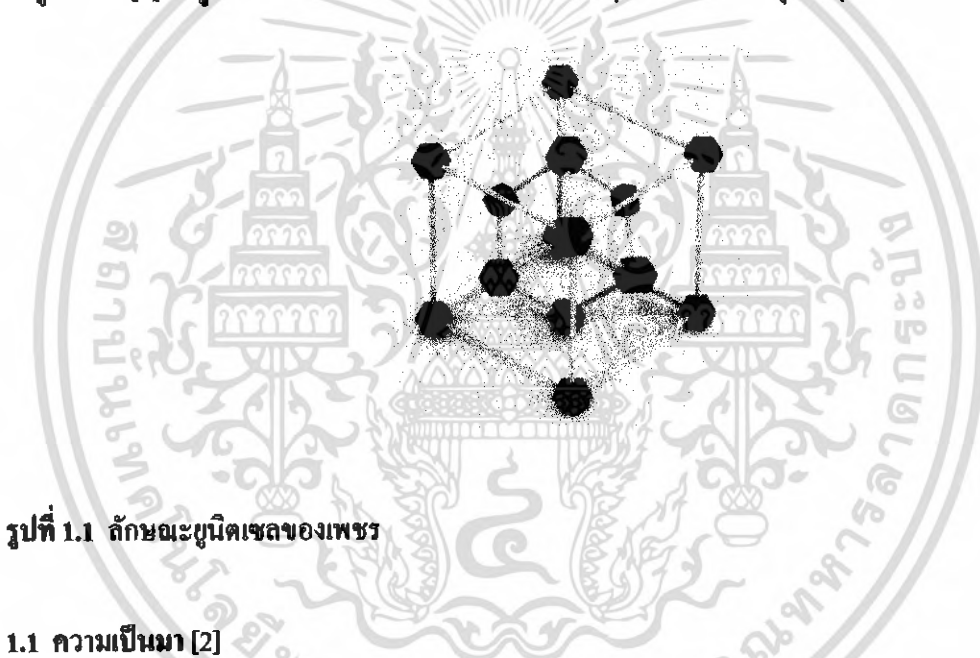
|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| พันธะแขวนขาด          | Dangling bond      |
| เฟส                   | Phase              |
| เฟสไดอะแกรม           | Phase diagram      |
| โฟตอน                 | Photon             |
| โฟนอน                 | Phonon             |
| ยูนิตเซลล์            | Unit cell          |
| รีแอกเตอร์            | Reactor            |
| แลตทิซ                | Lattice            |
| สปีชีส์               | Species            |
| สเปกตรัม              | Spectrum           |
| สเปกตรัมที่เลื่อนไป   | Raman shift        |
| สภาพโพลาไรส์          | Polarizability     |
| สารเข้าทำปฏิกิริยา    | Reactant           |
| หลอดรังสีแคโทด        | Cathode-ray tube   |
| อนุมูลอิสระ           | Radical            |
| อสัณฐาน หรือ อมอร์ฟัส | Amorphous          |
| อินเตอร์มีเดียท       | Intermediate layer |
| อิเล็กตรอนลำดับที่สอง | Secondary electron |
| เอทิลแอลกอฮอล์        | Ethyl alcohol      |
| ไฮโดรคาร์บอน          | Hydrocarbon        |
| ไฮบริดออร์บิทัล       | Hybrid orbital     |
| ไฮบริไดเซชัน          | Hybridization      |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

จากการศึกษาว่า 3 ทศวรรษที่ผ่านมาว่าเพชรมีโครงสร้างเป็นแบบโครงข่ายทรงสี่เหลี่ยมที่หน้า (Tetrahedral network) ของอะตอมคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอด้วยระยะระหว่างอะตอม 1.545 Å โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกาะกับอะตอมคาร์บอนอื่น 4 อะตอม เป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ชนิดซิกมาและมีวงโคจรอเล็กตรอนเป็นแบบ  $sp^3$  ที่แข็งแรงมาก การจัดเรียงตัวของยูนิตเซลล์ 1 ยูนิตเซลล์ ประกอบไปด้วยคาร์บอน 8 อะตอม โดย 1/8 ของอะตอมอยู่ที่มุมทั้งแปด 1/2 อะตอมอยู่ที่แต่ละหน้าของยูนิตเซลล์ และสุดท้ายมี 4 อะตอมฝังตัวอยู่ในยูนิตเซลล์ [1] ดังรูปที่ 1.1 ทำให้ผลึกเพชรมีลักษณะต่าง ๆ ที่พิเศษกว่าธาตุอื่น ๆ



รูปที่ 1.1 ลักษณะยูนิตเซลล์ของเพชร

### 1.1 ความเป็นมา [2]

ความพยายามสังเคราะห์เพชรเริ่มขึ้นเมื่อเป็นที่รู้กันว่าเพชรเป็นรูปหนึ่งของคาร์บอน จนกระทั่งในปี 1955 ห้องปฏิบัติการค้นคว้าวิจัยทางอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป (General Electronic Research Laboratories ; GE) ได้นำเสนอกระบวนการสังเคราะห์ที่สามารถทำซ้ำได้และเป็นมาตรฐานที่ยอมรับได้ โดยใช้เทคนิคความดันสูง ซึ่งมีการพัฒนามาตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาให้ได้เพชรที่มีคุณภาพดีขึ้น

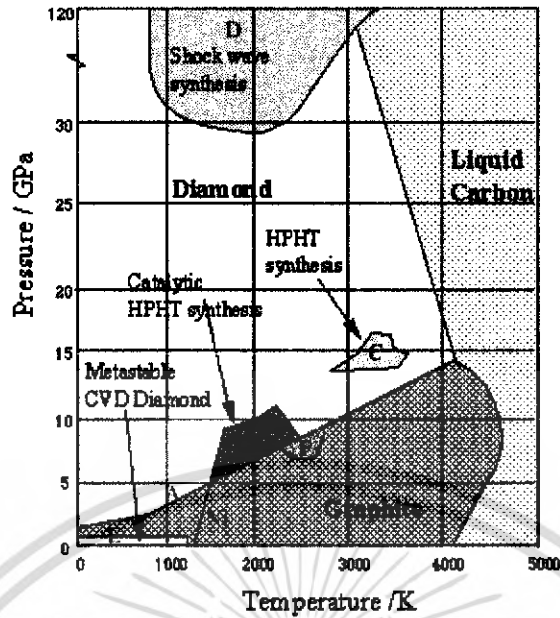
การพัฒนานี้เกิดขึ้นอย่างเป็นลำดับเริ่มตั้งแต่ในปี 1797 Smith Tennant [2] ได้เผาเพชรในบรรยากาศของออกซิเจนได้ผลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แสดงให้เห็นว่าเพชรคือรูปหนึ่งของคาร์บอนซึ่งมีความหนาแน่น  $3.52 \text{ g/cm}^3$  มากกว่าคาร์บอนในรูปอื่น เช่นแกรไฟต์ซึ่งมี

ความหนาแน่น  $2.25 \text{ g/cm}^3$  ดังนั้นถ้าให้ความดันอย่างทันทีทันใดเพื่อลดปริมาตรและเพิ่มความหนาแน่นอาจเปลี่ยนคาร์บอนรูปอื่นเป็นเพชรได้ จึงมีผู้ทดลองสังเคราะห์เพชรจากคาร์บอนรูปอื่น ๆ เช่น J.B.Hannay [2] ได้รายงานความสำเร็จในปี 1880 ว่าสามารถใช้สารอินทรีย์ที่มีลิเทียมผสมอยู่ในท่อเหล็กและให้ความร้อนจนร้อนแดงโดยใช้หลักการระเบิด แต่พบว่ายังคงมีบางส่วนไม่เป็นเพชร H.Moissan [2] ใช้สารละลายของคาร์บอนในเหล็กแข็งอาศัยการทำใหเย็นอย่างรวดเร็ว (Quenching) สารละลายจากที่อยู่ในสภาวะ White heat ลงสู่น้ำ ทำให้เกิดแรงดันจากการหดตัวของส่วนที่อยู่ด้านนอกของท่อเหล็กเกิดเป็นเพชรขึ้นได้ แต่อย่างไรก็ดี C.Parsons [2] พยายามทำการทดลองซ้ำวิธีเหล่านี้และทำการทดลองสร้างในแนวทางอื่นพบว่าการทดลองในช่วงแรก ๆ นั้นผิดและไม่มีรายละเอียดพอที่จะศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำให้เขาสรุปว่าไม่มีใครที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์จริงเนื่องจากไม่มีกระบวนการใดที่สามารถทำซ้ำได้ เป็นเพียงการสรุปอย่างผิวเผิน และจากความรู้ที่ผ่านมาก็ทำให้ทราบว่า เงื่อนไขในการสร้างเพชรในการทดลองช่วงแรก ๆ ไม่ใช่เงื่อนไขที่ถูกต้อง และสุดท้ายคือเทคนิคของรายละเอียดในการตรวจสอบอ้างว่าเพชรสามารถสังเคราะห์ได้จากสารที่มีความแข็งเช่น  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีองค์ประกอบของคาร์บอนซึ่งเป็นอนุภาคมูลฐานประกอบอยู่เลย

การไม่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์เพชรเนื่องจากปัญหาหลัก ๆ 3 ปัญหา คือ

1. โครงสร้างของเพชรมีการจับพันธะกันอย่างแข็งแรง การสังเคราะห์ต้องใช้ความดันสูงมาก
2. เมื่อความดันสูง อุณหภูมิในการสังเคราะห์จะต้องสูงด้วยเพื่อให้มีการเปลี่ยนรูปคาร์บอนเป็นเพชรในอัตราที่รวดเร็ว
3. เพชรที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็ก ต้องควบคุมเงื่อนไขอื่น ๆ เช่น เวลาในการสังเคราะห์ เป็นต้น

จากรูปที่ 1.2 แสดงสถานะของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ที่ความดันปกติคาร์บอนจะเสถียรอยู่ในรูปของแกรไฟต์เป็นเหตุให้พบคาร์บอนในรูปนี้บนพื้นผิวโลกมากที่สุดเหนือเส้น B คาร์บอนจะเสถียรในรูปของเพชรและอาจเปลี่ยนกลับเป็นแกรไฟต์อีกครั้งได้เส้น A บริเวณ B นี้ เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์เพชรที่เตรียมโดยกระบวนการของ GE ถ้าใช้ตัวทำละลายเป็นโลหะ เส้น Ni ในรูปที่ 1.2 แสดงกราฟการหลอมเหลวของนิกเกิลที่อยู่ในคาร์บอนและที่อุณหภูมิและความดันสูงในบริเวณ C เพชรจะเป็นผลึกโดยปราศจากตัวทำละลายโลหะ ส่วนบริเวณ D เป็นบริเวณที่ใช้ความดันสูงกว่าแต่อุณหภูมิต่ำกว่าโดยใช้เทคนิค Shock wave บริเวณ E มีการเกิดฟิล์มบางต่ำที่ความดันบรรยากาศ และบริเวณ F ใช้เทคนิคซินเทอริง (Sintering)

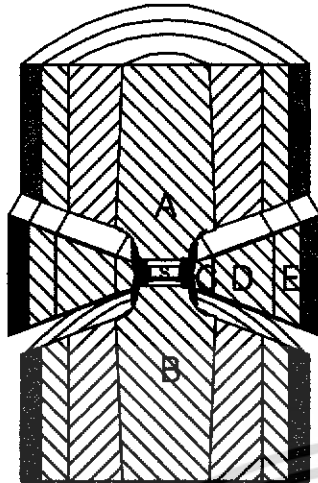


รูปที่ 1.2 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน [2]

## 1.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร

### 1.2.1 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง [2]

ความพยายามสังเคราะห์ผลึกเพชรจากคาร์บอนรูปอื่นให้จัดเรียงตัวในรูปเพชรซึ่งเป็นสิ่งที่มีค่ามาก แต่การสังเคราะห์ยังไม่ประสบความสำเร็จแม้ว่าในปี 1941 จะมีการรวมกลุ่มกันของหลายบริษัทคือ GE , Carborundum , Norton และ P.W.Bridgman เนื่องจากเกิดสงครามขึ้น ต่อมาปี 1951 มีการรวมกลุ่มกันอีกครั้งเพื่อสังเคราะห์เพชรที่ความดันสูงที่บริษัท GE โดยประกอบไปด้วยนักฟิสิกส์คือ F.P.Bundy , H.M.Strong และนักเคมีฟิสิกส์คือ H.T.Hall, R.H.Wentorf และวิศวกรคือ J.E.Cheney และ H.P.Bovenkerk โดยช่วงแรกกระทำที่ความดันสูงประมาณ 1 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิสูง เรียกเครื่องมือนี้ว่า Belt ซึ่งเสร็จสมบูรณ์ในปี 1953 มีลักษณะดังรูปที่ 1.3 ต่อจากนั้นมีการพัฒนาอุปกรณ์และกระบวนการสังเคราะห์ จนกระทั่งมีการตีพิมพ์เผยแพร่ในปี 1955

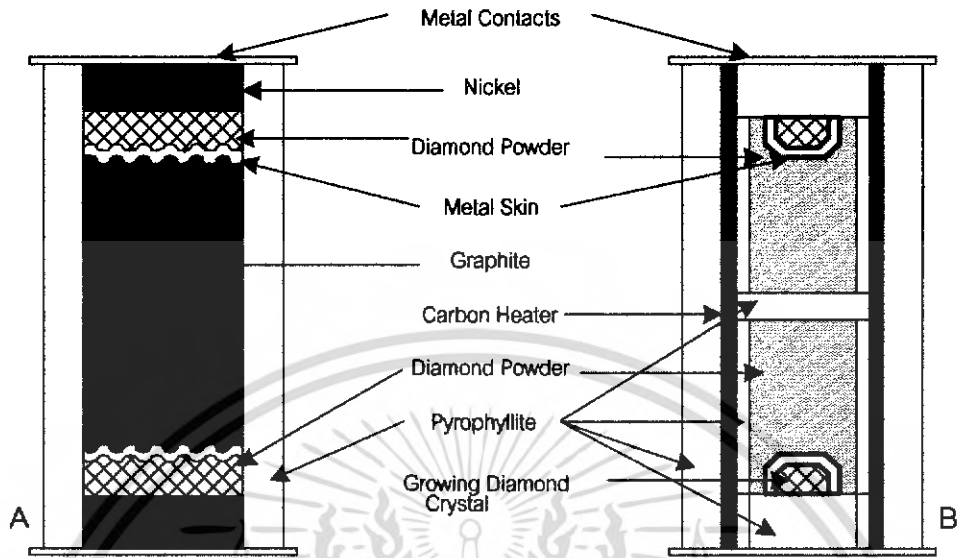


S = Reaction volume  
 A , B = Tungsten carbide  
 C = Tungsten carbide die  
 D , E , F = Steel support

### รูปที่ 1.3 ภาคตัดขวางของ Belt [2]

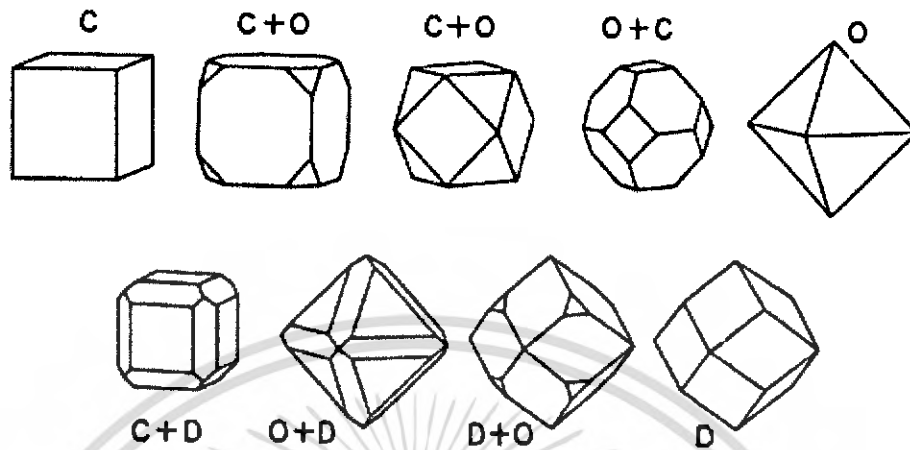
สำหรับการใช้งานประเภทการตัด การโม และ การขัด การตั้งเครื่องผลิตเพชรจะตั้งเครื่องในรูป Bulk diamond ใช้อุปกรณ์ดังรูปที่ 1.4 โดยใช้แกรไฟต์คาร์บอนที่ผสมด้วยโลหะตัวทำละลายเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะที่ใช้ คือ แมงกานีส เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล พลาตาเดียม แพลตินัม และอัลลอยด์ของโลหะเหล่านี้ ต่อจากนั้นจะให้ความดันกับสารละลายขนาด 1 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว กระแสไฟฟ้าจะผ่านจากลูกสูบหนึ่งไปยังปลายของโลหะและแกรไฟต์ของอีกลูกสูบหนึ่ง อุณหภูมิจะสูงขึ้นถึง 1,800 องศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขนี้โลหะนิกเกิลที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะหลอมละลาย แกรไฟต์จะลดลงและเริ่มเกิดผลึกเพชรขึ้น และเกิดฟิล์มโลหะแยกแกรไฟต์และเพชรออกจากกันโดยฟิล์มนี้จะมีขนาดหนาน้อยกว่า 0.1 มิลลิเมตร คาร์บอนจะไหลผ่านโลหะอย่างรวดเร็ว ภายในเวลาไม่กี่นาทีแกรไฟต์ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นเพชร ในขณะที่นิกเกิลจะไหลจากปลายทั้งสองด้านของเครื่องมือไปยัง Hotter center

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.4 ลักษณะของ Diamond grit [2]

ถ้าความดันที่จุดนี้ลดลง เพชรจะเปลี่ยนกลับไปเป็นแกรไฟต์ ดังนั้นจะต้องไม่ลดความดันลงจนกระทั่งทำการปิดกระแสไฟฟ้าและทำให้ชิ้นงานเย็นตัวลงก่อนเพื่อเปิดเอาโลหะออกและปล่อยให้เหลือแต่ผลึกเพชร โดยขนาดของผลึกเพชรจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของตัวทำละลายที่ใช้ รูปแบบและธรรมชาติของแกรไฟต์ อุณหภูมิ ความดัน และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ส่วนรูปร่างของผลึกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ มีผู้ศึกษาพบว่าการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกแบบ Cubic (100) ที่ 1,300 องศาเซลเซียส ไปเป็นรูปร่างผสมระหว่าง Cubic และ Octahedral ที่ 1,400-1,550 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็น Octahedral (111) ที่ 1,600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 1.5 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ความดันคงที่  $9 \times 10^5$  ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จะพบพฤติกรรมของ Rhombohedral (110) แต่ถ้าเงื่อนไขอยู่ในบริเวณแคบ ๆ จะมีพฤติกรรมเข้าใกล้เส้นขอบเขต เพชร-แกรไฟต์ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.5 รูปร่างผลึกเพชรแบบต่าง ๆ [2]

ในกรณีสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีขนาดใหญ่ได้คุณภาพระดับมาตรฐานเครื่องประดับ จะต้องทำการสังเคราะห์อย่างช้า ๆ ภายใต้การควบคุมอย่างระมัดระวังในสภาวะที่คงที่มาก ๆ หากจะสร้างเพชรให้มีขนาดโตเร็วยิ่งขึ้นนั้นจะทำให้เกิดข้อบกพร่องของผลึกขึ้นตามธรรมชาติของการนิวเคลียชัน

### 1.2.2 การสังเคราะห์ผลึกเพชรโดยใช้ความดันสูงวิธีอื่น

#### 1.2.2.1 High pressure carbonado

เพชรที่มีลักษณะเป็นผลึกหลายรูปตามธรรมชาติ โดยทั่วไปเรียกว่า Carbonado ซึ่งที่บและเหนียวกว่าเพชรรูปเดี่ยวและแม่ Carbonado จะมีนัยของความไม่บริสุทธิ์ แต่จะมีการยึดเหนี่ยวกันโดยตรงของคาร์บอนกับคาร์บอนระหว่างเกรนของเพชรและมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม

ตอนต้นปี 1958 Hall และ Kistler [2] ได้อธิบายถึงความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ Carbonado โดยใช้อุปกรณ์ที่ความดันสูง ซึ่งปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ได้ในหลายกระบวนการทั้งในสหรัฐอเมริกาและที่อื่น ๆ Wentorf [2] กล่าวว่าสามารถสร้าง Carbonado ได้โดยตรงเมื่อใช้อุปกรณ์ที่ความดันสูง การยึดเหนี่ยวกันของเกรนเพชรจะยึดกันโดยตัวทำละลายโลหะหรือยึดเหนี่ยวเกรนต่อเกรนของเพชรโดยตรง GE ได้ใช้เงื่อนไขพิเศษที่ความดันและอุณหภูมิ

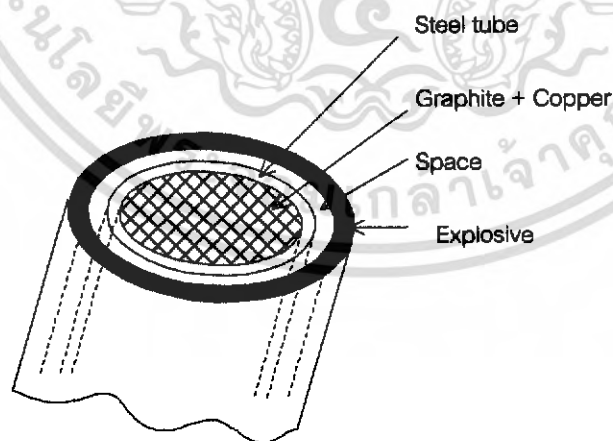
สูง มีการเพิ่มโบรอนคาร์ไบด์เข้าไปทำปฏิกิริยาเป็นตัวเชื่อมต่อคาร์บอน และใช้ชื่อ Compax เป็นชื่อของผลิตภัณฑ์หลายรูป จากการสังเคราะห์บนฐานรองคาร์ไบด์

และในปี 1966 Hall, M.D.Horton และ B.J.Pope [2] รวมตัวกันสังเคราะห์ Carbonado ได้สำเร็จโดยใช้เทคนิคการใช้ผงเพชรภายใต้เงื่อนไขที่บริเวณใกล้บริเวณเสถียรของแกรไฟต์ และใช้แรงดันในบริเวณ F ในรูปที่ 1.2

### 1.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Shock wave

ปี 1961 De Carli และ Jamieson [2] ได้ใช้การระเบิดประจุเพื่อให้เกิดความดันประมาณ  $3 \times 10^5$  atm (สี่ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว) เป็นเวลาสั้นวินาทีเพื่อ Shock wave แกรไฟต์ ได้ผลเป็นเพชรขนาดเล็กมาก

ถ้าให้แรงดันอย่างทันทีทันใดระหว่างกร Shock wave 5 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิจะเป็น 1,000 องศาเซลเซียส แกรไฟต์ที่อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (Metastable) จะหลอมละลายอย่างทันทีทันใด เกิดการจัดเรียงตัวเป็นเพชรของแข็งขึ้นตามเฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ในรูปที่ 1.2 แต่เมื่อความดันลดลงจนเป็นปกติเพชรจะเปลี่ยนกลับเป็นแกรไฟต์ เพื่อหลีกเลี่ยงการเปลี่ยนกลับมาเป็นแกรไฟต์ จึงผสมแกรไฟต์และโลหะเช่นทองแดงในท่อเหล็กที่ล้อมรอบด้วยท่อกลวงที่เป็นส่วนที่เกิดการระเบิดขึ้นดังในรูปที่ 1.6 เนื่องจากทองแดงสามารถดูดกลืนและคายความร้อนจากเพชรได้รวดเร็ว จึงไม่มีการเปลี่ยนรูปกลับมาเป็นแกรไฟต์อีก ความดันที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ชนิดนี้มีขนาด 4-7 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส (บริเวณ D ในรูปที่ 1.2)



รูปที่ 1.6 ลักษณะของ Shock wave [2]

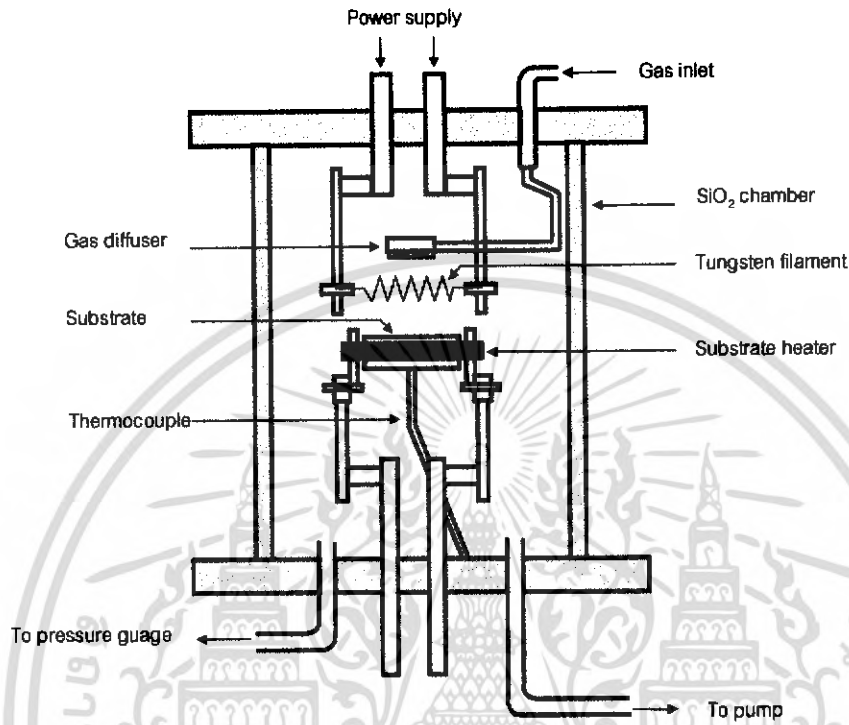
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.2.3 การตั้งเคราะห์ผลิตภัณฑ์ความดันต่ำ [3]

#### 1.2.3.1 Hot filament activation

ระบบ Hot filament activation หรือ ระบบ CVD แบบความร้อนเป็นระบบที่ใช้ในการแตกตัวทางความร้อนทำให้เกิดอะตอมของไฮโดรเจนและอนุพลีอิสระอื่น ๆ ซึ่งเป็นไอเคมีในการเกิดเพชร โดยการให้พลังงานความร้อนจากไส้หลอดที่มีอุณหภูมิสูงประมาณ 1,900-2,500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลของไฮโดรเจนมากกว่า 10% เมื่อไส้หลอดมีอุณหภูมิ 2,400 องศาเซลเซียส

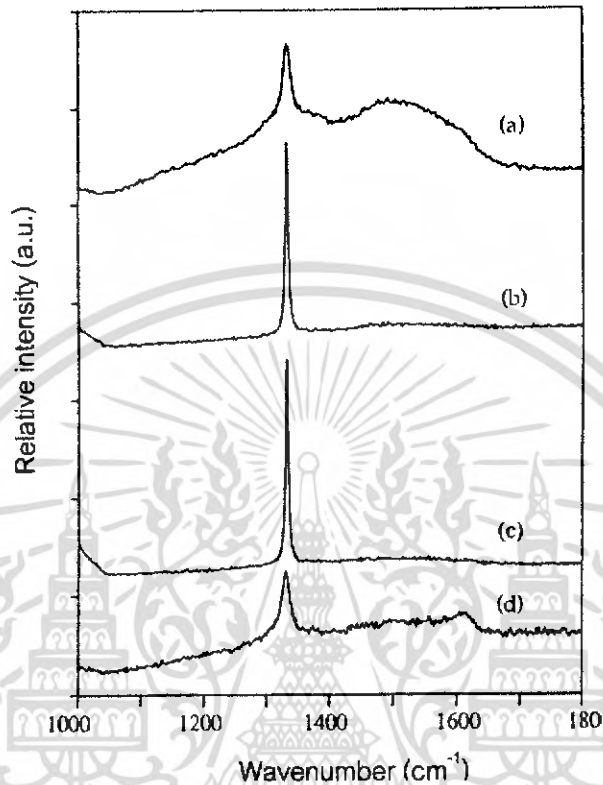
การแตกตัวทางความร้อนนี้ทำให้อุปกรณ์สำหรับสร้างฟิล์มเพชรระบบนี้ง่ายกว่าระบบ CVD อื่น ๆ โดยจะประกอบไปด้วยแหล่งจ่ายแก๊สซึ่งจะไหลผ่านไส้หลอดทั้งสแตนด์เรเนียม หรือแทนทาลัม ไปยังฐานรองที่ระยะห่างจากไส้หลอด 5-15 มิลลิเมตร คังรูปที่ 1.7 ระบบนี้สามารถสร้างฟิล์มเพชรได้ในบริเวณกว้างโดยใช้การหมุนไส้หลอดและฐานรองหรือใช้แหล่งจ่ายแบบกริด หรือแบบเส้น (ขึ้นอยู่กับรูปแบบของไส้หลอด) ทำให้ได้พื้นที่มากกว่าการใช้แหล่งจ่ายแก๊สแบบจุด (ระบบพลาสมาและ Combustion) ค่าใช้จ่ายในการตั้งเคราะห์ถูก ได้อัตราการโคที่พอเหมาะในระดับ  $1 \mu\text{m/h}$  เมื่อกระตุ้นแก๊สเฟสของระบบให้ไฮโดรเจนแตกตัวเป็นอะตอมและใช้อัตราส่วนมีเทนในไฮโดรเจน  $\leq 1\%$  ความดัน  $< 100$  ทอร์ อุณหภูมิฐานรองประมาณ 800 องศาเซลเซียส อุณหภูมิไส้หลอด 2,000-2,200 องศาเซลเซียส และเลือกใช้ฐานรองเป็นซิลิกอนหรือโมลิบดีนัม นอกจากนี้ระบบนี้ยังให้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพของสเปกตรัมของ Raman ดีเยี่ยม แม้ว่าจะเกิดการปนเปื้อนของฟิล์มจากสิ่งเจือปนจากไส้หลอด แต่ก็ยังมีคุณภาพเพียงพอสำหรับใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ แต่เนื่องจากไส้หลอดจะมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและฟิสิกส์สัมพันธ์กับเวลา Kimock และคณะ [3] จึงพัฒนาระบบโดยใช้ Mass spectroscopy และ Tracking exhaust gas composition เข้ามาช่วยทำให้คุณสมบัติของฟิล์มขึ้นกับเวลาน้อยลง และฉีดมีเทนเข้าไประหว่างไส้หลอดกับฐานรอง และใช้ไฮโดรเจนที่ถูกกระตุ้นทำปฏิกิริยากับมีเทนบริเวณใกล้ฐานรองทำให้เกิดอนุพลีอิสระของเมทิลและสารสำคัญอื่น ๆ โดยไม่มีการ Carburizing ที่ไส้หลอด แต่เนื่องจากไส้หลอดมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงรูปร่างระหว่างการเกิดเพชรคือเกิดการบวมเนื่องจากแรงดึงดูดโลกและการกระจายความร้อนโดยเฉพาะเมื่อใช้ไส้หลอดทั้งสแตนด์ การเปลี่ยนแปลงนี้จะกระทบต่อระยะระหว่างไส้หลอดและฐานรองและกระทบต่ออุณหภูมิของฐานรอง เคมีของแก๊สที่ฐานรองและความสม่ำเสมอของฟิล์ม จึงต้องระมัดระวังในการออกแบบช่วยให้ไส้หลอดเกิดการผิครูปร่างไปน้อยที่สุด เช่น ใช้ไส้หลอดตรงที่มีการรักษาความโค้งตลอดแม้ว่าอุณหภูมิจะสูงขึ้น นอกจากนี้ยังอาจใช้เทคนิคเพิ่มจำนวนไส้หลอด



รูปที่ 1.7 แผนภาพของระบบ Hot filament activated CVD [3]

จากการศึกษาการ ไบอัสฐานรองกับได้หลอดโดยการเพิ่มสนามไฟฟ้า ระบบจะมีพฤติกรรมเหมือนกับเป็นไดโอด เพราะมีฟลักซ์ของอิเล็กตรอนจากได้หลอด (โลหะที่  $> 2,000$  องศาเซลเซียส) ซึ่งมีค่ามากกว่าฟลักซ์จากฐานรอง (ที่อุณหภูมิ  $< 1,000$  องศาเซลเซียส) ดังนั้นฐานรองจึงเป็นขั้วบวกเมื่อเทียบกับได้หลอด (คือไบอัสตรง) กระแสอิเล็กตรอนจะไหลจากได้หลอดไปยังฐานรอง เมื่อไบอัสย้อนกลับจะไม่มีกระแสไหลจนกระทั่งถึงแรงดันวิกฤตที่ประมาณ  $-160$  V เกิด DC Plasma ขึ้น การไบอัสจะมีผลต่อการนิวเคลียชัน ลักษณะและพันธะของฟิล์ม การไบอัสตรงจะทำให้เกิดการระเบิดของอิเล็กตรอน (Electron bombardment) ทำให้การนิวเคลียชันเพิ่มขึ้นแต่กรณีที่ไค้มีความบกพร่องสูงเกิด Secondary nucleation และทวิน (Twins) สังเกตได้จากสเปกตรัมของ Raman ในรูปที่ 1.8(a) เมื่อได้รับไบอัสย้อนกลับต่ำกว่าแรงดันวิกฤต สเปกตรัมของ Raman จะคิมาก เป็นการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์ม จนกระทั่งเมื่อไบอัสย้อนกลับสูงกว่าแรงดัน

วิกฤตจะทำให้เกิดกระแสไอออนไหลผ่านฐานรองเกิดการระเบิดของไอออน (Ion bombardment) ทำลายคุณภาพของฟิล์มอย่างรวดเร็ว ได้สเปกตรัมของ Raman ไม่ดี ดังรูปที่ 1.8(d) เกิดทวิน



รูปที่ 1.8 Raman spectrum ของฟิล์มเพชรที่ได้จากการไบอัสฐานรองค่าต่าง ๆ (a) ไบอัสตรง 150 V ( $I \sim 125$  mA) (b) ไม่ไบอัส ( $I \sim 10 \mu\text{A}$ ) (c) ไบอัสย้อนกลับ -150 V ( $I \sim -5 \mu\text{A}$ ) (d) ไบอัสย้อนกลับ -180 V ( $I \sim -60$  mA) [3]

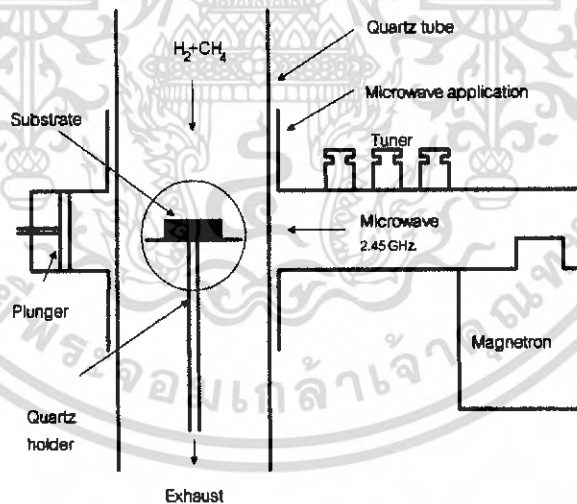
### 1.2.3.2 Plasma activation

#### 1 Microwave plasma enhanced CVD

ใช้ในการสร้างฟิล์มเพชรหลายรูปแบบบนฐานรองต่างชนิดกัน โดยเริ่มจากกลุ่มวิจัยชาวญี่ปุ่นจาก NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) [3] โดยใช้ความถี่ไมโครเวฟทำการสั่นอิเล็กตรอนทำให้เกิดการชนกันของอิเล็กตรอนกับไอออนที่เย็น โมเลกุลอะตอมคู่จึงแยกออกเป็นอะตอมได้ และการกระตุ้นไมโครเวฟพลาสมาของโมเลกุลไฮโดรเจนจะทำให้เกิดภาวะสมดุลยิ่งยวดของความเข้มข้นของไฮโดรเจน

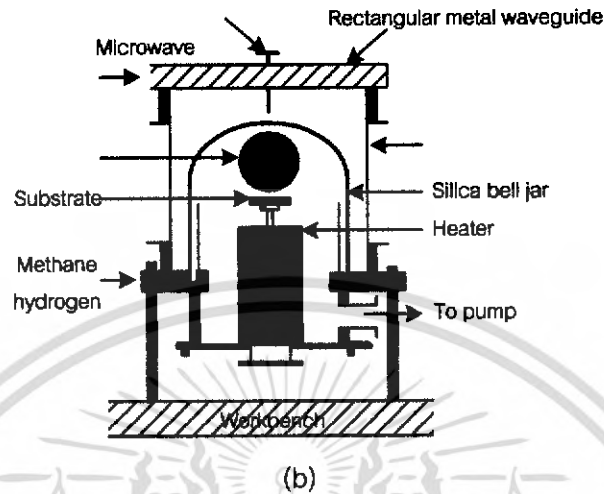
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดอุปกรณ์ Microwave plasma enhanced CVD แสดงดังรูปที่ 1.9(a) เป็น Tube-style ประกอบด้วย Magnetron ทำหน้าที่กำเนิดคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz ตรงเข้าสู่ Applicator ภายใน Rectangular wave guide ซึ่งเป็นตัวกำหนดขอบเขตของคลื่นไมโครเวฟระหว่างตัวกำเนิดและแชนเบอร์ซึ่งใช้ทำปฏิกิริยา โดยแชนเบอร์นี้จะทำมาจากท่อซิลิกาซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,200 องศาเซลเซียส และไม่ดูดกลืนรังสีไมโครเวฟที่ผิวนอกของท่อซิลิกาจึงทำให้เกิดการปนเปื้อนซิลิกอนในฟิล์มเพชรขึ้น ตำแหน่งทิศทางเคลื่อนที่ของไมโครเวฟจะพุ่งผ่าน Three stub tuners ที่บริเวณ Waveguide ฐานรองจะมีอุณหภูมิ 400-1,000 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สผสม 0.1-5% มีเทนในไฮโดรเจน อัตราการไหลรวมอยู่ระหว่าง 50-500 sccm ความดันรวม 1-400 ทอร์ แต่เนื่องจาก Tube-style ดังรูปที่ 1.9(a) มีข้อเสียที่ขนาดของฐานรองเล็ก ดังนั้นในปี 1986 Applied Science and Technology, Inc. จึงพัฒนารูปแบบทางวิศวกรรมของระบบนี้เป็นดังรูปที่ 1.9(b) ฐานรองจะมีอุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส เกิดความร้อนโดยการคับปลิง (Coupling) ด้วยไมโครเวฟและโดยการระเหยของพลาสติก สามารถสร้างไมโครเวฟพลาสติกได้ขนาด 10 เซนติเมตร ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง พลาสติกจะมีลักษณะกลมเป็นลูกบอลซึ่งจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามกำลังไมโครเวฟที่เพิ่มขึ้นมีผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มดังรูปที่ 1.10

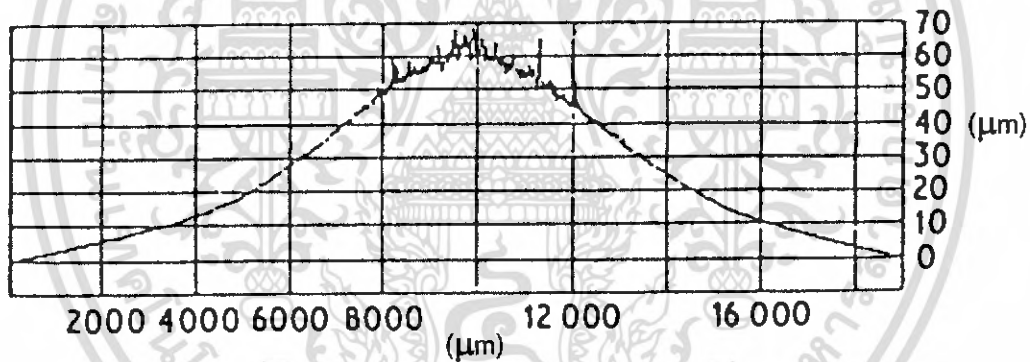


(a)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



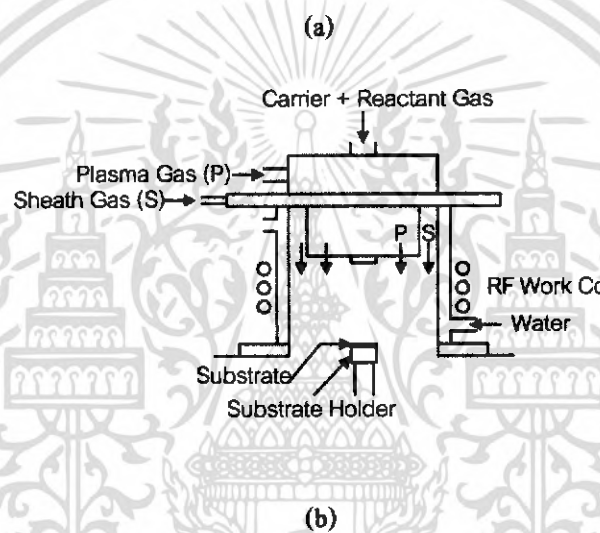
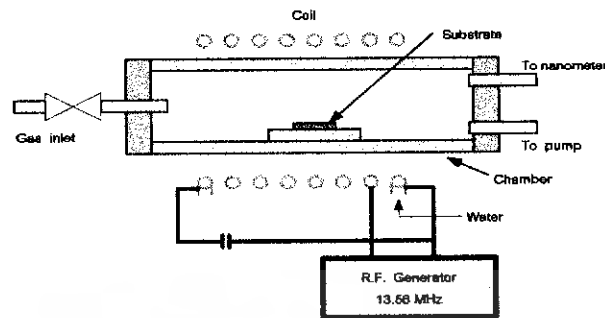
รูปที่ 1.9 แผนภาพระบบ Microwave plasma CVD method (a) Tube-style (b) Bell jar



รูปที่ 1.10 กราฟแสดงความหนาของฟิล์มเพชรที่สร้างเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งมีความหนาสูงสุดในบริเวณกลางแผ่น [3]

## 2 RF plasma enhanced CVD

โดยทั่วไปความถี่วิทยุที่สามารถสร้างพลาสมาในอิเล็กทรอนิกส์มี 2 ลักษณะที่สามารถปรับเปลี่ได้ คือ การเพลาแบบขนานและโดยการเหนี่ยวนำดังรูปที่ 1.11 RF (a) และ (b) plasma enhanced CVD ทำงานด้วยความถี่ 13.58 MHz มีข้อเสียในเรื่องความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มใน

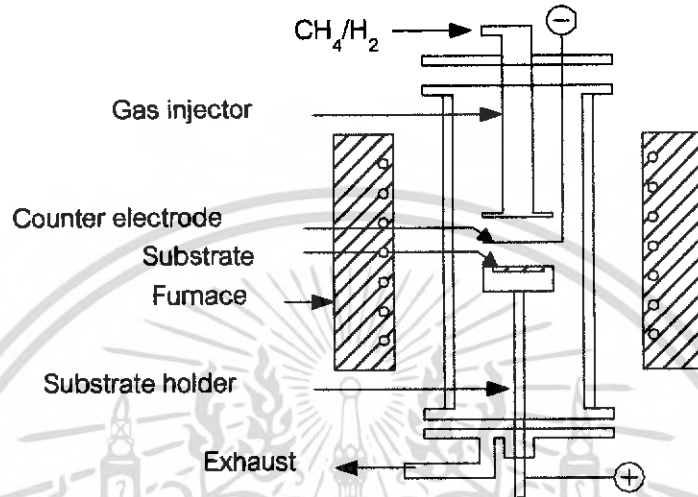


รูปที่ 1.11 แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD (b) RF thermal plasma CVD [3]

แนวรัศมีและเนื่องจากความหนาแน่นของพลาสมาจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเข้าสู่แกนของแชนเบอร์ ความหนาแน่นของพลาสมาใกล้ผนังของฐานรองมีค่าสูง เป็นผลให้เกิดการกัด (Etching) ของ ท่อควอทซ์ และเกิดการส่งผ่านไอไปสู่ฟิล์มเพชร มีอัตราการเกิด 0.5-3.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  Matsumoto [3] ได้รายงานที่สามารถสร้างฟิล์มเพชรขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้กำลังพลาสมา 20-75 kW ใช้อาร์กอนแก๊สเป็นตัวพา อุณหภูมิฐานรองอยู่ในช่วง 700-1,200 องศาเซลเซียส ได้อัตราการเกิดสูงถึง 120  $\mu\text{m}/\text{h}$

### 3 DC plasma enhanced CVD

ใน DC plasma CVD จะจ่ายแรงดันไฟตรงลบหรือบวกให้กับฐานรอง เพื่อให้เกิดเป็นอิเล็กโทโรด ดังรูปที่ 1.12

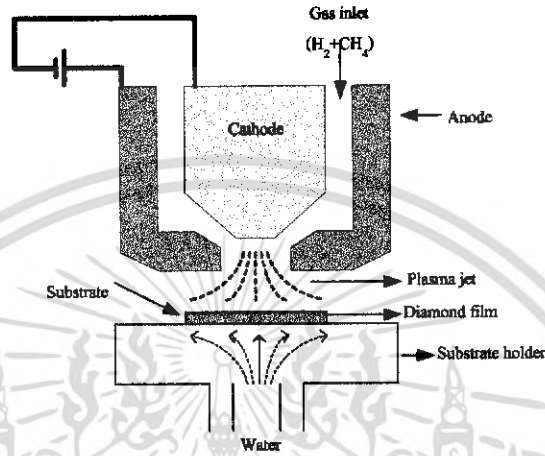


รูปที่ 1.12 แผนภาพระบบ DC plasma CVD method [3]

มีรายงานการวิจัย DC plasma CVD [3] ซึ่งให้พลาสมาทางความร้อน พลังงานสูง โดย Singh และคณะได้พัฒนาอุปกรณ์ Hollow cathode PECVD ทำให้เกิดพลาสมาขึ้น จากการไบอัส ลบและให้ฐานรองไบอัสบวก สามารถปลูกฟิล์มเพชรได้ที่อัตราเร็วกว่าหรือเท่ากับ  $20 \mu\text{m/h}$  Suzuki และคณะ [3] ใช้แก๊สโทลไบลิตินัมเป็นเพลาทในการสร้าง DC arc plasma ใช้ฐานรองเป็นแอโนด พลาสมาอยู่ที่ความดัน 27 kPa (200 ทอร์) กำลังงาน  $2.4\text{-}4 \text{ kW/cm}^2$  Akatsuka และคณะ [3] สร้าง DC arc ให้กำลัง 560 W โดยใช้แก๊สผสมเป็น  $\text{Ar}+\text{H}_2$ +เอทานอล ไหลผ่าน Arc ไปยังฐานรองที่ความดันรวม 27-41 kPa (200-300 ทอร์) อ้างว่าได้อัตราการเกิดฟิล์มเพชรเป็น 200-250  $\mu\text{m/h}$

#### 4. Plasma torch activation

การใช้ Torch จะทำให้พลาสมามีความหนาแน่นกำลังกระตุ้นแก๊สเฟส ในระบบการปลูกผลึกเพชรได้อย่างมีประสิทธิภาพ อัตราการโตของผลึกมีค่าสูง จึงสามารถใช้เป็น เทคโนโลยีการสร้างฟิล์มหนาทั้งที่มีอัตราการใช้แก๊สสูง และให้คุณสมบัติใกล้เคียงเพชรธรรมชาติ



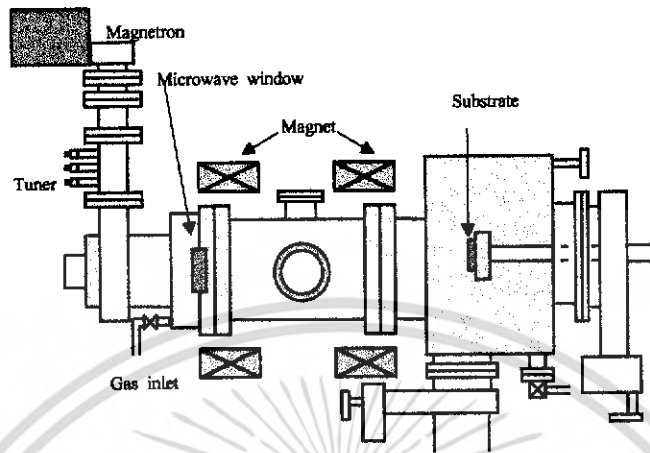
รูปที่ 1.13 แผนภาพระบบ DC plasma jet CVD method [3]

Kurihara และคณะผู้ทำงานวิจัยร่วมที่ Fujitsu laboratories [3] ได้พัฒนา DC plasma jet process เรียก DIA-JET process โดยการพ่นแก๊สผสมมีเทนและไฮโดรเจนไปกับ แก๊สพา (อาร์กอนหรือฮีเลียม) ภายใต้ความดัน 4.1-41 kPa (30-300 ทอร์) DC arc ได้รับแรงดัน 80-150 V และกระแส 10-50 A (ช่วง 0.8-7.5 kW) และใช้ฐานรองอุณหภูมิ 520-1,220 องศาเซลเซียส จะได้อัตราการโตของผลึกเป็น 80  $\mu\text{m/h}$  มีค่าความแข็งของ Vicker เป็น 10,000  $\text{kg/mm}^2$  ความนำความร้อน 8  $\text{W/cm}^{\circ}\text{C}$  และสภาพความต้านทาน  $10^4$  ถึง  $10^5 \Omega\text{cm}$  สามารถสังเคราะห์ฟิล์มเพชรได้ถึงขนาด 10 mm x 10 mm x 2 mm และเพชรที่ได้มีคุณภาพสูงสามารถใช้ในเชิงพาณิชย์ได้

#### 5 Electron cyclotron resonance

Electron cyclotron resonance เหมาะกับการใช้งานที่ระบบพลาสมาเอช จึงมีความดันต่ำ แต่ได้พื้นที่กว้างและความหนาแน่นพลาสมาสูง โดยเลือกความเข้มสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีผลต่อความถี่ของ Electron gyration ที่เท่ากับความถี่ของไมโครเวฟ เมื่อความถี่เหล่านี้เหมาะสมพอดีกัน ความหนาแน่นพลาสมาจะเพิ่มขึ้นโดยการดูดกลืนที่เพิ่มขึ้นของพลาสมาจากพลังงานไมโครเวฟพบว่า เื่อนไขการปลูกเพชรวิธีนี้จะใช้ความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz

สนามแม่เหล็ก 875 Gauss ความดัน  $\geq 0.1$  ทอร์ พบว่ามีความหนาแน่นของจุดเสียนในผลึกน้อย ปัจจุบันเทคนิคนี้สามารถสร้างพลาสมาเหนือพื้นที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว ได้ดังรูปที่ 1.14

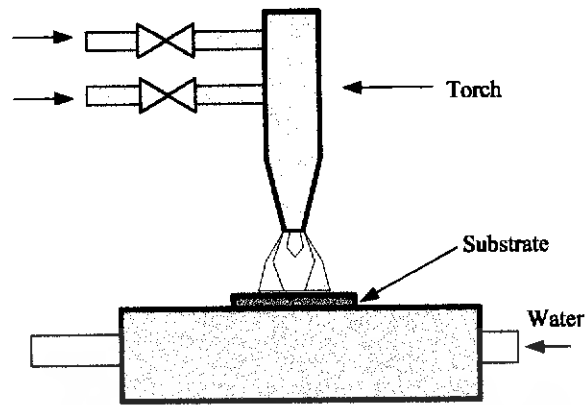


รูปที่ 1.14 แผนภาพระบบ Electron cyclotron resonance microwave plasma CVD method [3]

### 1.2.3.3 Combustion activation CVD method [3]

วิธีการสังเคราะห์นี้มีอุปกรณ์พื้นฐานดังรูปที่ 1.15 ประกอบด้วยหัวเชื่อมแหล่งจ่ายแก๊สออกซิเจนและไฮโดรคาร์บอนเป็นอุปกรณ์หลัก หลักการสังเคราะห์คือทำการเผาแก๊สออกซิเจนกับไฮโดรคาร์บอนในอัตราส่วนประมาณ 0.7 - 0.95 จะปรากฏเปลวไฟเป็นสามเปลวทำการปรับให้เปลวไฟชั้นกลางสัมผัสกับฐานรองซิลิกอน ความคุมอุณหภูมิของฐานรองในช่วง 800-1,000 องศาเซลเซียส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้จะตกลงบนฐานรองเกิดเป็นฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพที่ดี อัตราการเกิดของฟิล์มเพชรสูงสุดประมาณ 200  $\mu\text{m/h}$  และอัตราเฉลี่ย 30 - 50  $\mu\text{m/h}$  สามารถสังเคราะห์ในอากาศได้ ไม่ต้องใช้ Chamber และปั๊มสุญญากาศ ไม่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าขณะสังเคราะห์ สามารถสร้างบนฐานรองที่เป็นส่วนโค้งได้ แต่ผลึกที่ได้จะมีข้อบกพร่องสูง

## สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รูปที่ 1.15 แผนภาพระบบ Combustion activation method [3]

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นพบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูงเท่านี้ที่สามารถสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในระดับเพชรพลอย ส่วนการสังเคราะห์ที่ความดันต่ำนั้นนิยมสังเคราะห์เพื่อให้ได้เป็นฟิล์มเพชรเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยไม่มีความสนใจทำการศึกษาดังคุณสมบัติเบื้องต้นของก้อนเนื้อผลึกก่อนเชื่อมต่อเป็นฟิล์ม ซึ่งแน่นอนต้องเป็นคุณสมบัติพื้นฐานของฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในปริญาานิพนธ์ฉบับนี้จึงจะนำเสนอการสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำ โดยเลือกใช้เทคนิค CVD แบบความร้อน จากขดลวดความร้อน เนื่องจากเป็นวิธีที่ให้เพชรสังเคราะห์ที่มีคุณภาพดีเป็นที่ยอมรับ และเป็นวิธีที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเพื่อใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมายอีกด้วย การสังเคราะห์ในปริญาานิพนธ์ฉบับนี้ยังเป็นการนำเสนอวิธีการสังเคราะห์ให้ได้ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยวขนาดใหญ่ที่มีความบกพร่องของผลึกน้อยที่สุดอีกด้วย

73135

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 ลักษณะโครงสร้างของผลึก

สารกึ่งตัวนำคือกลุ่มของสารที่มีความนำอยู่ระหว่างโลหะและฉนวน แบ่งสารกึ่งตัวนำออกได้เป็น 2 กลุ่ม [4] คือ สารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุซึ่งคือธาตุหมู่ IV ตามตารางธาตุ และกลุ่มที่เป็นสารประกอบสารกึ่งตัวนำ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะเป็นสารประกอบของธาตุหมู่ III และหมู่ V หรืออยู่ในรูปสารประกอบของธาตุหมู่ II กับ VI ก็ได้

วัสดุสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุจะประกอบด้วยอะตอมของธาตุนั้นๆ เช่น ซิลิกอนและเจอร์เมเนียม ซิลิกอนเป็นธาตุสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในวงจรรวมและมีความสำคัญมาก ส่วนสารประกอบเช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์ หรือแกลเลียมฟอสไฟด์เป็นการรวมตัวของธาตุหมู่ III กับหมู่ V แกลเลียมอาร์เซไนด์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบที่นิยมที่สุด มีคุณสมบัติทางแสงที่ดีถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นอุปกรณ์ทางแสง และใช้เฉพาะทาง ยกตัวอย่างเช่น ที่ความเร็วสูง อีกรูปแบบหนึ่งที่พบคือสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วย 3 ธาตุ (Ternary) เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบ ยกตัวอย่างเช่น  $Al_xGa_{1-x}As$

โครงสร้างของวัสดุสารของแข็งเกิดขึ้นได้โดยการเกาะกันระหว่างอะตอมจำนวนมากของธาตุ แต่ละอะตอมจะเกาะเกี่ยวกันอย่างแข็งแรง ลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในวัสดุสารของแข็งและรูปแบบการเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมจะมีผลไปถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารของแข็งนั้น ๆ ด้วย เราอาจพิจารณาจัดแบ่งลักษณะโครงสร้างของวัสดุสารของแข็ง ตามลักษณะการเกาะเกี่ยวและเรียงตัวของอะตอมได้เป็น 3 ประเภท [6] คือ

1. โครงสร้างแบบไม่เป็นผลึก (Noncrystalline) หรือ ออสัญฐาน หรือ อมอร์ฟัส (Amorphous)
2. ผลึกรูปเดี่ยว (Single crystal)
3. ผลึกหลายรูป (Polycrystal)

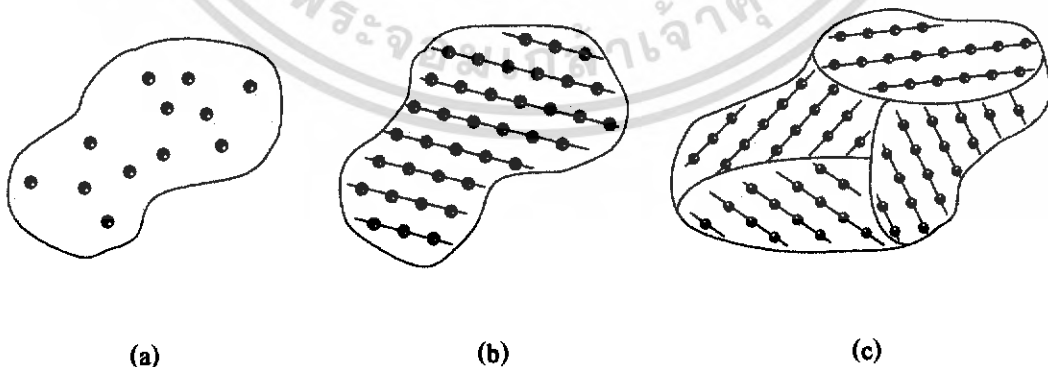
อสัญฐาน หรือ อมอร์ฟัส หมายถึง ลักษณะโครงสร้างของสารของแข็งซึ่งมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบ อะตอมต่าง ๆ จะเรียงตัวอย่างกระจัดกระจายไร้รูปแบบ และไม่มีตำแหน่งที่อยู่แน่นอน จึงทำให้วัสดุที่มีโครงสร้างเช่นนี้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่แน่นอน เปลี่ยนไปตามสภาพแวดล้อมซึ่งไม่สามารถจะควบคุมได้จึงไม่เหมาะสม จึงต้องการการพัฒนาเพื่อให้สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุสำหรับสร้างเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์หรืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำได้ เพราะวัสดุ

ประเภทนี้ใช้ต้นทุนในการสร้างที่ต่ำ ตัวอย่างสิ่งประดิษฐ์จากอสังฐานได้แก่ เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) ทรานซิสเตอร์ชนิดฟิล์มบางของอสังฐานซิลิกอน เป็นต้น

**ผลึกรูปเดี่ยว** จะมีความเป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอมสูง มีข้อดีคือมีคุณสมบัติมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเหนือกว่าสารที่ไม่เป็นผลึกรูปเดี่ยว เนื่องจากขอบเขตเกรนมีผลทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารลดลง

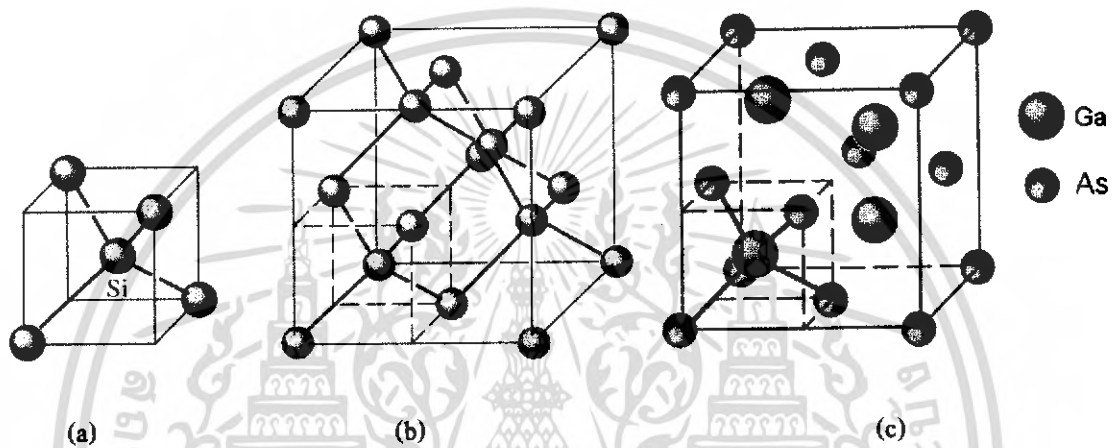
**ผลึกหลายรูป** คือผลึกที่อะตอมมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบหลาย ๆ ขนาด หรือมีลักษณะของผลึกแต่ไม่ต่อเนื่อง หรือมีความเป็นระเบียบน้อย

เนื่องจากผลึกคือของแข็งที่มีความเป็นระเบียบด้วยโครงสร้างอะตอมใน 3 มิติ ภาวะที่เป็นผลึกคือที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของของแข็ง ภายใต้เงื่อนไขทางเทอร์โมไดนามิกส์จะมีเฟสของแข็งเฉพาะในแต่ละผลึกที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่คงที่ในโครงสร้างของผลึกหนึ่ง ๆ ระนาบหน้าของผลึกในธรรมชาติจึงเป็นลักษณะภายนอกที่แสดงออกของผลึก ซึ่งลักษณะภายนอกนี้เป็นหนึ่งในลักษณะมหภาคของโครงสร้างอะตอมเฉพาะของผลึก ผลึกอาจไม่มีรูปร่างหลายหน้า (Polyhedral) แต่ผลึกเหล่านั้นก็ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพที่อยู่ในระดับมหภาคที่ยอมรับได้ว่าแตกต่างจากของแข็งอสังฐาน ขณะที่เดียวกันของแข็งตามธรรมชาติและของแข็งสังเคราะห์ แร่ธาตุ สารประกอบทางเคมีต่าง ๆ โลหะ โลหะอัลลอยด์ และอื่น ๆ คือ ผลึกหลายรูปซึ่งเกิดจากการจัดเรียงตัวร่วมกันแบบสุ่มของผลึกเล็ก ๆ ซึ่งมีขนาดและรูปร่างแตกต่างกัน โดยคุณสมบัติของผลึกหลายรูปและ Texture ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของผลึกเล็ก ๆ ที่รวมตัวกันอยู่ ขึ้นอยู่กับขนาดและความเฉพาะตัวของผลึกเหล่านั้น และแรงกระทำระหว่างผลึกเล็ก ๆ นั้น ด้วย ดังนั้นผลึกขนาดใหญ่แต่ละผลึกถูกเรียกว่าผลึกรูปเดี่ยวเพื่อแยกออกจากผลึกหลายรูป แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพแลตทิซของผลึก (a) อสังฐาน (b) ผลึกรูปเดี่ยว (c) ผลึกหลายรูป [6]

ลักษณะของผลึกสารกึ่งตัวนำทั้งที่เป็นธาตุชนิดเดียวและสารประกอบ เช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.2 ซึ่งพบว่าในหนึ่งยูนิตเซลล์ของคาร์บอนโครงสร้างเพชร ซิลิกอน และแกลเลียมอาร์เซไนด์ จะประกอบด้วย 8 อะตอม เช่นกัน แต่โครงสร้างผลึกแบบซิงเกิลของแกลเลียมอาร์เซไนด์จะเกิดจากการเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน



รูปที่ 2.2 ลักษณะผลึกสารกึ่งตัวนำ (a) Tetrahedron ของซิลิกอน (b) เพชร  
(c) แกลเลียมอาร์เซไนด์ [7]

### วิธีการปลูกผลึก [8]

การเกิดผลึกเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟส กระบวนการเกิดผลึกจึงแบ่งออกตามการเปลี่ยนเฟสได้ 3 กลุ่ม คือ

1. การเกิดผลึกจากของแข็ง เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากของแข็งเป็นของแข็ง ( $S \rightarrow S$ )
2. การเกิดผลึกจากของเหลว เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากของเหลวเป็นของแข็ง ( $L \rightarrow S$ )
3. การเกิดผลึกจากไอ เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากแก๊สเป็นของแข็ง ( $V \rightarrow S$ )

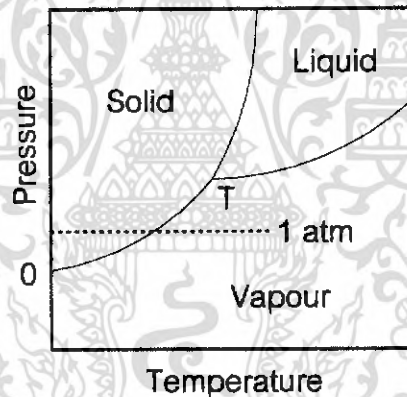
กระบวนการแรกไม่ค่อยพบนักเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกที่เกิดขึ้นระหว่างจุดหลอมเหลวกับอุณหภูมิห้อง ส่วนกระบวนการที่สองที่รู้จักมาก เช่น เทคนิค Freezing, Zone

refining และ Czochralski ส่วนกระบวนการเกิดจากไอ ใช้ในการสร้างชั้นอพิแทกเซียล (Epitaxial) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งแก๊สเฟสอาจเป็นสารบริสุทธิ์หรือมีการเติมแก๊สอื่นเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่าน สำหรับสารซึ่งกำลังก่อตัวขึ้น

กระบวนการปลูกผลึกจากไอ (Vapor growth process) [9] แบ่งออกได้เป็น 3 พวกหลัก ๆ คือ

1. Sublimation ซึ่งเป็นกระบวนการที่ของแข็งกลายเป็นไอและเกิดเป็นผลึกขึ้นในบริเวณที่เย็น
2. Vapor transport คือกระบวนการที่ของแข็งหลุดออกมาพร้อมกับตัวพาที่เป็นแก๊ส
3. Gas-phase reaction ซึ่งเป็นกระบวนการเกิดผลึกจากการเข้าทำปฏิกิริยากันโดยตรงของไอเฟส

ธาตุบางตัวเช่น อาร์เซนิกและฟอสฟอรัสและสารประกอบบางชนิด เช่น ZnS และ CdS มีเฟสโคอะแกรมแสดงสถานะได้ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งที่ความดันปกติ สารเหล่านี้จะเปลี่ยนจากของแข็งเป็นไอเฟสได้โดยตรงและเปลี่ยนกลับมามีอีกครั้งขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ



รูปที่ 2.3 เฟสโคอะแกรมของวัสดุสารที่เปลี่ยนจากเฟสของแข็งเป็นไอที่ความดันบรรยากาศ [6]

จากรูปที่ 2.3 เรียกกระบวนการลักษณะนี้ว่า Sublimation ซึ่งสำหรับวัสดุเหล่านี้อุณหภูมิ ณ จุดที่มีสามสถานะ (T ; Triple point) จะอยู่ที่ความดันมากกว่า 1 atm วัสดุเหล่านี้เอาก่อตัวเป็นผลึกได้โดยตรงจากไอเฟสในสูญญากาศหรือในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย วัสดุอื่น ๆ ส่วนใหญ่จะมี Triple point อยู่ต่ำกว่า 1 atm และอาจเป็นไปได้ตามทฤษฎีของ Sublimation ได้ หากใช้ความดันลดลงและจะเกิดเป็น Snow crystal ขึ้น

ผลึกของโลหะบางครั้งอาจเกิดขึ้นได้ด้วยวิธี Sublimation นี้จากการใช้ไส้หลอดซึ่งกระบวนการนี้รู้จักกันในชื่อของการทำให้กลายเป็นไอ (Evaporation) ซึ่งหากทำอย่างรวดเร็ว

เรียกว่า Flash evaporation แต่เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการสร้างฟิล์มบาง ไม่ใช้ในการปลูกผลึก จึงเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญในเชิงพาณิชย์สำหรับการสร้างฟิล์มและการเคลือบ

Vapor transport เป็นกระบวนการที่คล้ายกับ Sublimation มาก ยกเว้นจะใช้แก๊สพาเข้ามาช่วย ซึ่งโดยปกติแล้วจะเป็นธาตุฮาโลเจนซึ่งจะช่วยทำให้เกิดการระเหยของโลหะที่ระเหยยาก Langmuir [2] สังเกตการส่งผ่านของทั้งสเดนที่อยู่ในคลอรีนที่มีความดันค่าน้อย ๆ ทั้งสเดนจะหลุดจากส่วนที่เย็นกว่าของเส้นลวดร้อนที่อยู่ใกล้กัน 2 เส้น ไปสู่เส้นที่ร้อนกว่า กระบวนการนี้ใช้เมื่อต้องการทำให้ได้หลอดทั้งสเดนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางไม่สม่ำเสมอให้เท่ากันโดยใช้ความดันทานความร้อน  $WCl_6$  ทั้งสเดนจะส่งผ่านจากส่วนที่เย็นและหนากว่าไปยังส่วนที่ร้อนและบางกว่า ตามปฏิกิริยา



Van Arkel และผู้ร่วมงาน [8] ได้พัฒนาวิธีการทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์โดยใช้ฮาโลเจน เช่น ไอโอดีน และใช้เทคนิค Vapor transport โลหะจะถูกทำให้ระเหยออกมากับไอโอดีนและแตกตัวบนไส้หลอดร้อน โลหะที่มีการส่งผ่านด้วยวิธีนี้คือ Ni, Cu, Fe, Cr, Si, Ti, Zr, Hf, Mo, Th, V, Nb, Ta และ U [10-14]

การส่งผ่านไอโอดีนคือตัวอย่างหนึ่งของการปลูกผลึก อย่างไรก็ตามสิ่งหนึ่งที่ต้องเกิดขึ้นเมื่อไอโอดีนทำตัวเป็นตัวเร่งการส่งผ่านในสารประกอบคือในขั้นสุดท้ายจะไม่เข้าไปรวมอยู่ในกระบวนการ ส่วนใน Gas-phase reactions ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นในกระบวนการ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์อย่างมากเป็นวิธีการสร้างผลึกอิพิแทกเซียลของสารกึ่งตัวนำ เช่นปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนกับคลอไรด์ที่ระเหยได้ ตามปฏิกิริยา



การก่อตัวของซิลิกอนสามารถเจือสารเป็นชนิดพีหรือเอ็นโดยการเติมไอ  $BCl_3$  หรือ  $PCL_3$  ให้กับไตรคลอโรไฮโดรเจนและสามารถผลิต GaAs ได้ด้วยวิธีนี้เช่นเดียวกัน แต่ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของแก๊สที่ผสมอย่างระมัดระวัง

## 2.2 หลักการ CVD แบบความร้อน [3,9-11]

จากที่กล่าวมาแล้วเกี่ยวกับกระบวนการสร้างฟิล์มเพชรด้วยวิธีต่าง ๆ แม้ว่าแต่ละวิธีจะมีความแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามจะมีหลักการพื้นฐานที่สำคัญเหมือนกันดังนี้

1. ในระบบต้องมีอะตอมของไฮโดรเจนปรากฏอยู่
2. ต้องมีการกระตุ้นแก๊สที่มีอนุพลของคาร์บอน
3. อุณหภูมิของฐานรองต้องมีความเหมาะสม
4. ต้องมีการเตรียมพื้นผิวของฐานรอง

ในกระบวนการสร้างนั้น ต้องใช้หลักการทั้งสี่ข้อนี้ร่วมกันเพื่อให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพดี อัตราการเกิดฟิล์มเพชรมีค่าสูง หากขาดข้อหนึ่งข้อใดไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไม่ใช่เพชร คือ อาจเป็นแกรไฟต์ อัญมณีคาร์บอน หรือ Diamond like carbon (DLC) ก็ได้ โดยวิธีการที่ใช้ในการควบคุมเงื่อนไขทั้งสี่ข้อดังกล่าว สามารถใช้เทคนิคหลายอย่างควบคุมตามความเหมาะสม วิธี HFCVD นี้จะได้เพชรที่มีคุณภาพดีและอัตราการก่อตัวสูงพอสมควร อีกทั้งสิ่งเจือปนที่เกิดจากใส่หลอดมีน้อยมากยอมรับให้ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้จนเป็นวิธีที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสร้างฟิล์มเพชร โดยกลไกการเกิดฟิล์มเพชรจากวิธี CVD จะประกอบไปด้วยกระบวนการต่าง ๆ ที่สอดคล้องกับหลักการข้างต้น เพื่อให้เกิดอนุพลคาร์บอนอยู่ในสถานะแอคทีฟ เกิดการก่อตัวหรือนิวเคลียชันเริ่มต้น เกิดเป็นผลึกเพชร

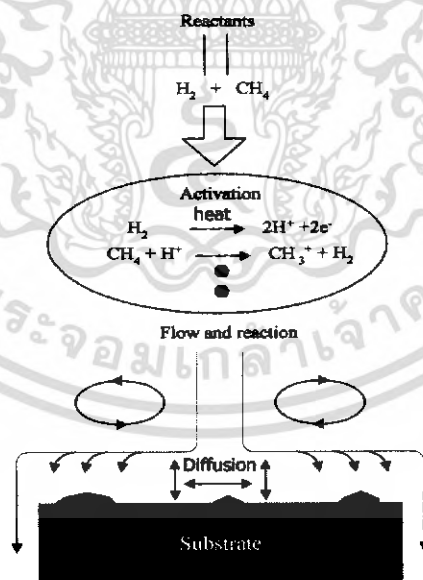
### 2.2.1 กระบวนการของแก๊สเฟส

การสร้างเพชรด้วยกระบวนการ CVD มีหลักการพื้นฐาน [2-3] คือต้องมีการกระตุ้นแก๊สเฟสด้วยพลังงานสูง เพื่อจุดประสงค์ 2 อย่าง คือ ทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแตกตัวเป็นโมเลกุล ซึ่งพร้อมจะเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวที่พื้นผิว และแยกโมเลกุลไฮโดรเจนเพื่อสร้างสมดุลของความหนาแน่นสูงของแก๊สเฟสของอะตอมไฮโดรเจน

แม้ว่าแต่ละระบบการสร้างต่าง ๆ จะมีความแตกต่างกันในแง่ของรูปแบบทางวิศวกรรม แต่ทั้งหมดจะมีลักษณะสำคัญพื้นฐานเหมือนกัน คือ ทำให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพดีออกมา พลังงานจำนวนมากที่ใช้จะอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้าหรือเคมี ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนแตกตัว การสร้างจะกระทำที่ความดันต่ำ (ประมาณ 10 torr - 1 atm) เพื่อป้องกันการรวมตัวของอะตอมของไฮโดรเจนกลับไปสู่รูปของโมเลกุล อุณหภูมิของแก๊สเฟสมีค่าสูงกว่า

1,700 องศาเซลเซียส เกิดขึ้นที่บริเวณ Activation zone การระบายความร้อนทั้งแบบแอคทีฟหรือพาสซีฟเป็นตัวรักษาระดับอุณหภูมิของฐานรองให้มีค่าประมาณ 925 องศาเซลเซียส

จากแผนภาพในรูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ CVD สารเข้าทำปฏิกิริยาหรือแก๊สที่ใส่เข้าไปคือแก๊สผสมระหว่างมีเทนและไฮโดรเจน ซึ่งเป็นที่นิยมใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบ Hot filament และ Plasma สารเข้าทำปฏิกิริยาที่เข้าไปในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงหรือพลังงานสูงจะถูกกระตุ้นภายในบริเวณนั้น ปฏิกิริยาเคมีเริ่มเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลไฮโดรเจนแตกตัวออกเป็นไฮโดรเจนอะตอม เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ  $10^{-9}$  วินาที และเกิดการชนกันของแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เวลาดังแต่  $10^{-4}$  ถึง  $10^{-1}$  วินาที จากนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่าง ๆ จะถูกส่งผ่านโดยการไหล การแพร่ และการพาจากเครื่องปฏิกรณ์ไปยังฐานรอง ที่บริเวณใกล้ฐานรองการแพร่จะเข้าสู่บริเวณที่การไหลหยุดนิ่งซึ่งเรียกว่าชั้นขอบเขต (Boundary layer) พื้นผิวฐานรองเกิดการดูดกลืน การคาย การแพร่ที่พื้นผิวหรือเข้าไปในเนื้อสารและเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่าง ๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมดเป็นประโยชน์ต่อการเกิดเพชรและมีความสำคัญเกี่ยวข้องกับกระบวนการต่าง ๆ เป็นฟังก์ชันที่ซับซ้อนกับอุณหภูมิ โครงสร้างและองค์ประกอบของพื้นผิวนอกจากนี้ในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยวิธี CVD คาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถจับตัวเป็นพันธะเคมีได้หลายสถานะพลังงานทั้งแบบ  $sp^1$ ,  $sp^2$  หรือ  $sp^3$  หากแต่สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการทดลอง เช่น อุณหภูมิความดัน โหมงการกระตุ้น ความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ หรือแม้แต่ว่ารูปทรงของเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ CVD ของเพชร [4]

### 2.2.1.1 ปฏิกริยาที่ใช้หลอด [3,12]

Langmuir [3] เป็นคนแรกที่ค้นพบการแตกตัวของไฮโดรเจนบนไส้หลอด ทั้งสแตนท์ที่มีอุณหภูมิสูงซึ่งทำให้เกิดอะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพ ต่อมาจึงได้มีการนำมาใช้ในการสร้างฟิล์มเพชร โดยทำเป็นเครื่องปฏิกรณ์ ชนิด Hot filament ขึ้น Jansen et al. [3] ได้ศึกษาถึงการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณไส้หลอด โดยอาศัยความแตกต่างของกำลังงานที่ใช้ไปโดยไส้หลอดในสภาวะสุญญากาศ และในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน วัดค่าของอัตราการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนพบว่า อัตราการแตกตัวขึ้นอยู่กับลักษณะรูปทรงของไส้หลอดและจากการวิเคราะห์อัตราของอะตอมไฮโดรเจนที่ได้ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์อื่น ๆ อีก ตัวอย่างเช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหลอดและค่าคงที่อัตราการแตกตัว

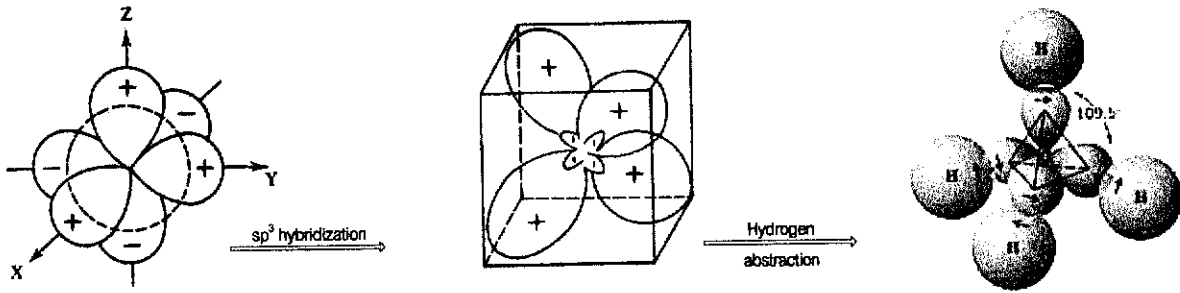
### 2.2.1.2 ผลของอุณหภูมิฐานรอง [3-4]

ในกระบวนการสร้างเพชรด้วยวิธี CVD อุณหภูมิของฐานรองจะส่งผลกระทบต่อ การเกิดเพชรหลายอย่าง Spitsyn et al. [3] ได้เสนอผลจากการทดลองว่ามีเพชรเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิของฐานรองมีค่าตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส ถึง 1,200 องศาเซลเซียส แล้วแต่วิธีการที่ใช้ โดยหากอุณหภูมิฐานรองมีค่าเกินกว่า 1,200 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จะเป็นแกรไฟต์ และหากอุณหภูมิฐานรองต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส ในแก๊สผสมระหว่างไฮโดรคาร์บอนและไฮโดรเจน ผลที่ได้จะเป็น DLC เกิดขึ้นแทน เมื่อไม่กี่ปีมานี้ Inspektor et al. [4] รายงานถึงอุณหภูมิค่าสุดที่สร้างเพชรขึ้นได้ประมาณ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สที่มีส่วนผสมของ C-H-O นอกจากนี้อุณหภูมิฐานรองยังมีผลต่ออัตราการเกิดเพชรอีกด้วย โดยอัตราการเกิดเพชรจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ Zhu et al. [3] ได้ศึกษาถึงลักษณะการเกิดรูปทรงต่าง ๆ ของผลึกและฟิล์มเพชรที่สร้างด้วยวิธี Microwave plasma CVD พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิฐานรอง ความเข้มข้นของมีเทน และอัตราการไหลของแก๊สมีผลอย่างยิ่งต่อการเกิดระนาบของผลึกพบว่าผิวหน้าของฟิล์มเพชรจะมีการเปลี่ยนระนาบไปเมื่อเงื่อนไขเปลี่ยนไป

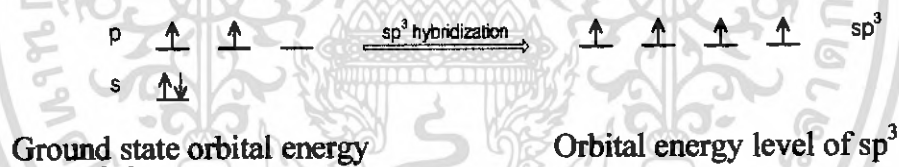
### 2.2.1.3 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน [3,11]

การเกิดเพชรจากอนุภาคของคาร์บอนมักจะพบแกรไฟต์ซึ่งเป็นพันธะ  $sp^2$  อยู่เสมอ อะตอมไฮโดรเจนจะช่วยให้เกิดความเสถียร ในสภาวะของเพชรมากกว่าแกรไฟต์ เนื่องจาก



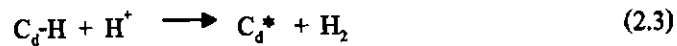
รูปที่ 2.5 การไฮบริไดเซชันและรูปร่างของ  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัล [14]

สมมุติความหนาแน่นสูงของอะตอมไฮโดรเจนที่บริเวณพื้นผิวการเกิดมีคุณสมบัติในการกัด และกำจัดแกรไฟต์ อะตอมคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของเพชรซึ่งมี Dangling bond จะถูกจับโดยอะตอมไฮโดรเจนป้องกันการเปลี่ยนพันธะจาก  $sp^3$  ไปเป็น  $sp^2$  หรือ  $sp$  ซึ่งพันธะ  $sp^3$  แม้ว่าจะต้องใช้พลังงานสูงกว่าในการทำไฮบริไดเซชัน (Hybridization) แต่เมื่อสร้างพันธะแล้วจะคายพลังงานออกมามากกว่าที่ใช้ไปทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมอยู่ในแนวมุมของทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedron) แต่ละไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital) จะทำมุม  $109.5^\circ$  ซึ่งกันและกันดังรูปที่ 2.5 ซึ่งมีการเลื่อนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Promotion) ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานออร์บิทัลและการจัดเรียงอิเล็กตรอน [14]

อะตอมไฮโดรเจนยังมีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการเกิดเพชร โดยเป็นตัวกำจัดไฮโดรเจนที่จับตัวเป็นพันธะ  $C_4-H$  กับอะตอมคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของเพชรให้ พร้อมทั้งจะรับอะตอมคาร์บอนตัวใหม่เพิ่มเข้าไป โดยอะตอมคาร์บอนในพันธะระหว่าง  $C_4-H$  เมื่อสูญเสียอะตอมไฮโดรเจนออกไปจะเป็น  $C_4^*$  ดังสมการ



เมื่อ  $C_d$  คือ อะตอมของคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของผลึกเพชร

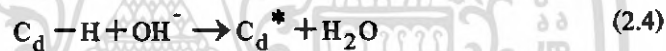
$C_d^*$  คือ อะตอมคาร์บอนบริเวณผิวหน้าของผลึกเพชรที่ถูกกระตุ้น

#### 2.2.1.4 บทบาทของแก๊สออกซิเจน [2-4]

การเติมออกซิเจนเข้าไปในแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและ

ไฮโดรคาร์บอน ได้รับการรับรองจากผู้ศึกษาการสังเคราะห์เพชรหลายกลุ่ม เช่น Kawato et al. [2] ว่าทำให้เพชรที่สร้างได้มีคุณภาพดีที่อุณหภูมิฐานรองต่ำ และยังช่วยให้อัตราการเกิดดีขึ้น

บทบาทหลัก ๆ ของออกซิเจนคือช่วยให้เพชรที่สังเคราะห์ขึ้นมามีคุณภาพดี เป็นที่เชื่อกันว่าหากเราผ่านอนุพลของแก๊สออกซิเจน เช่น  $O^2$ ,  $O_2$  หรือ  $OH$  เข้าไปขณะสังเคราะห์เพชร จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บอนโครงสร้างอื่น และยังป้องกันการเสียหายของอะตอมบริเวณพื้นผิวที่ถูกกระตุ้น อนุพล  $OH$  สามารถกระตุ้นอะตอมคาร์บอนบริเวณผิวหน้าคังสมการ

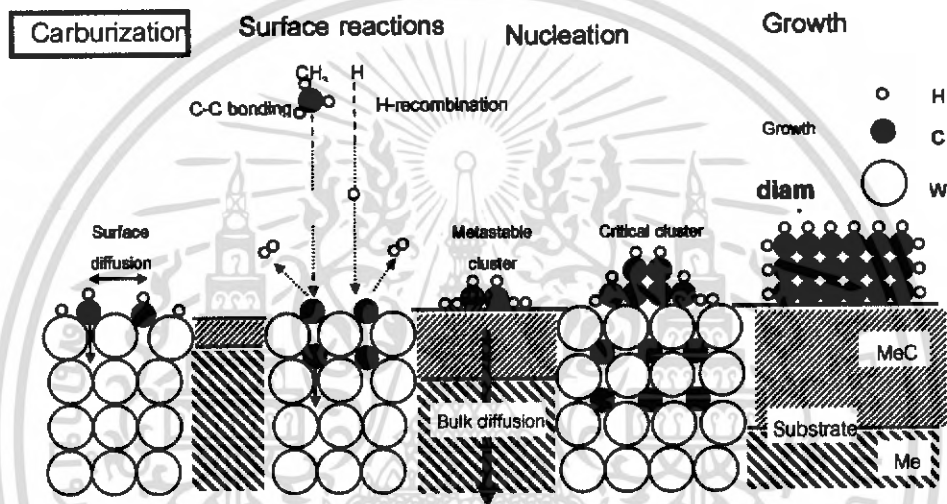


อย่างไรก็ตาม ปฏิริยาจากสมการ (2.4) ยังไม่มีความสำคัญเท่ากับสมการ (2.3) ส่วนหน้าที่อื่นๆ ของออกซิเจนที่มีผู้ศึกษาไว้ ได้แก่ Kawato et al. เสนอว่าออกซิเจนมีคุณสมบัติที่จะลดความหนาแน่นของอะเซทิลีน ซึ่งถูกสันนิษฐานว่าเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดแกรไฟต์และอสัณฐานคาร์บอน

#### 2.2.2 ปรากฏการณ์นิวเคลียชัน [3,14]

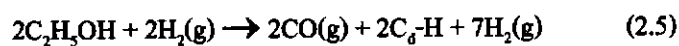
ปรากฏการณ์การนิวเคลียชันของเพชร CVD เป็นปรากฏการณ์การก่อตัวเริ่มต้นของแก๊สเฟสเป็นผลึกเพชร ตามด้วยการเกิดไฮโมอิพิแทกเซียล การเกาะตัวของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวเพื่อเพิ่มขนาดของก้อนเนื้อสาร เป็นปรากฏการณ์การสร้างนิวเคลียสเริ่มต้นโดยขนาดของนิวเคลียสต้องมีขนาดมากกว่าขนาดวิกฤต สามารถคงอยู่และเสถียรได้นานพอที่จะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับรูปแบบของอนุภาคที่ประกอบกันขึ้นจนมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของระบบเป็นลบเพื่อให้สามารถเกิดกระบวนการขึ้นได้ ซึ่งระบบนี้หมายรวมถึงฐานรองอนุภาคที่เกิดขึ้น และแก๊สเฟส

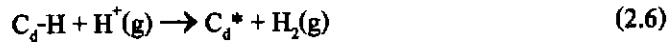
เมื่ออนุภาคอิสระของแก๊สเฟสแพร่เข้าไปบนพื้นผิวฐานรองจะก่อตัวกันด้วยพันธะ  $sp^2$  เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงแหวน ( Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; PAHs ) อะตอมคาร์บอนจะแพร่เข้าสู่ฐานรองจนถึงค่าหนึ่งซึ่งการแพร่ของอะตอมคาร์บอนไม่สามารถเกิดขึ้นได้อีก อะตอมคาร์บอนที่แพร่เข้าไปจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของฐานรองเกิดเป็นชั้นบาง ๆ ที่เรียกว่า Intermediate layer เมื่ออะตอมคาร์บอนเกาะตัวกันมากพอ จะเกิดขึ้นคอนการเกิดเพชร พันธะ  $sp^2$  เปลี่ยนรูปเป็นพันธะ  $sp^3$  โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวช่วย กลไกการนิวคลีเอชันและการเกิดขึ้น Intermediate layer เป็นดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกการนิวคลีเอชันและการเกิดขึ้น Intermediate layer ของเพชรบนฐานรอง [1]

ระหว่างการนิวคลีเอชันของเพชรซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวกันของนิวเคลียสของแกรไฟต์ ความเสถียรของนิวคลีไอด์ของเพชรเป็นการกำจัดคาร์บอนพันธะ  $sp^2$  ออก จะต้องมีการโมเลกุลไฮโดรเจนจำนวนมากซึ่งมีความอึดตัวอย่างยิ่งยวดและมีความอึดตัวอย่างยิ่งยวดของไฮโดรเจนอะตอมจากการกระตุ้นของแก๊สเฟสด้วยสเปคตรัมอินฟราเรด โมเลกุลของไฮโดรเจนจะไปช่วยลดความดันของแก๊สเฟสที่จะเกิดการนิวคลีเอชันแกรไฟต์และอะตอมไฮโดรเจนอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมไฮโดรเจนที่ล้อมรอบ โมเลกุลของแก๊สและพื้นผิวของแข็ง เพื่อจัดตัวเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้





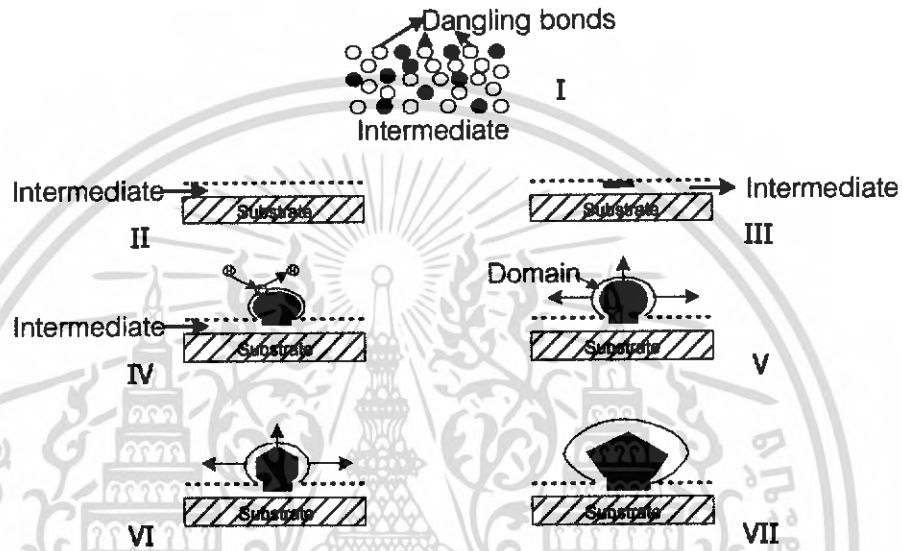
หลังจากที่เกิดผลึกเพชรแล้วพื้นผิวฐานรองจะถูกปกคลุมด้วยผลึกและฟอรัมตัว เป็นฟิล์มหลายรูปต่อไป ขนาดของผลึกและรูปร่างของผลึกถูกจำกัดด้วยผลึกซึ่งกันและกันเอง ฟิล์มหลายรูปที่ต่อเนื่องจะมีขนาดผลึกที่เล็กแต่มีความหนาแน่นสูง ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ การนิวคลีเอชันจะหยุดลงขณะที่เกิดผลึกโดยการแพร่คาร์บอนบนฐานรองหรือบนพื้นผิวของผลึกและมีการเพิ่ม Active sites บนผลึกที่เกิดขึ้นแล้ว ผลึกบนฐานรองจากความหนาแน่นการนิวคลีเอชันที่ต่ำจะอยู่โดดเดี่ยวและมีแนวโน้มใหญ่กว่าด้วยการกระจายขนาดที่กว้างกว่า

จากที่กล่าวมาข้างต้นชนิดฐานรองและการเตรียมฐานรองเบื้องต้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อการนิวคลีเอชันและการก่อตัวของผลึกในขั้นแรก ทั้งฐานรองที่เป็นเพชรธรรมชาติและวัสดุที่ไม่ใช่เพชร การนิวคลีเอชันบนฐานรองที่ไม่ใช่เพชรส่วนใหญ่ถูกเหนี่ยวนำโดยการสร้างรอยขีดข่วนด้วยผงเพชร (หรือ SiC, Cubic Boron Nitride [c-BN] แต่มีประสิทธิภาพด้อยกว่า) และบนฐานรองที่มีการฟอรัมตัวของคาร์ไบด์ทำให้เกิดความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันสูงสุดและอัตราการก่อตัวมากที่สุดและใช้เวลาน้อย ขณะที่อัตราการนิวคลีเอชันบนฐานรองผลึกเดี่ยวต่ำกว่าฐานรองหลายรูปของ Cu, Ag, Au, Cu/Ni alloys จะเท่ากับบนออกไซด์ SiO<sub>2</sub> และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดย ในการเกิดนิวคลีเอชันบนพื้นผิวฐานรองทั้งแบบรอยต่อเนื้อสารชนิดเดียวกันและรอยต่อเนื้อสารต่างชนิดกัน จะเกิดการฟอรัมตัวที่พื้นผิวฐานรองได้หลายรูปแบบ ตามตารางที่ 2.1 ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของฐานรองออกเป็น 3 ประเภท คือประเภทแรกที่เกิดปฏิกิริยากับฐานรองน้อย ประเภทที่สองอะตอมคาร์บอนสามารถแทรกเข้าไปยังเนื้อฐานรองได้ และประเภทสุดท้ายเกิดการฟอรัมตัวระหว่างอะตอมคาร์บอนและฐานรอง

ตารางที่ 2.1 ชนิดของฐานรองเมื่อแบ่งตามการฟอรัมตัวของชั้นอินเตอร์มีเดียท [2]

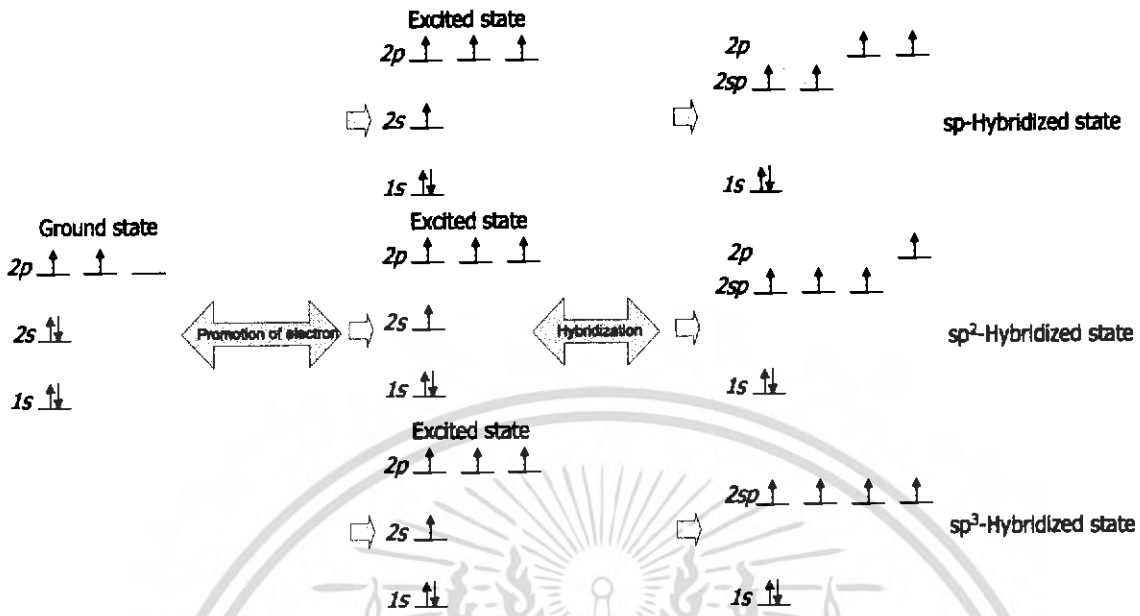
| Intermediate layer                                 | Substrate   |
|--|---|
| Little or no solubility or reaction                | Diamond, graphite, carbons, Cu, Ag, Au, Sn, Pb, etc.      |
| C-diffusion only, C dissolves in MeC mixed crystal | Pt, Pd, Rh, etc.  |
| Carbide formation                                  |   |
| -Metallic  | Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni (metastable) |
| -Covalent  | B, Si, etc.   |
| -Ionic   | Al, Y, rare earth metals, etc.                            |

ทั้งนี้การนิวคลีโอซันบนชั้นอินเตอร์มีเดียทุกชนิด จะมีลักษณะที่เหมือนกันดังรูปที่ 2.8 จากการศึกษาด้วยเทคนิค HRTEM พบว่า Diamond nanocrystallines ถูกเปลี่ยนโดยตรงจาก a-C ไปเป็นเพชร ตามรูปที่ 2.8 พบว่าการนิวคลีโอซันจะเริ่มจาก  
 ขั้นที่ 1 Carbon clusters เกิดขึ้นที่พื้นผิวฐานรองและเปลี่ยนโครงสร้างพันธะจาก  $sp^1$  ไปเป็น  $sp^2$

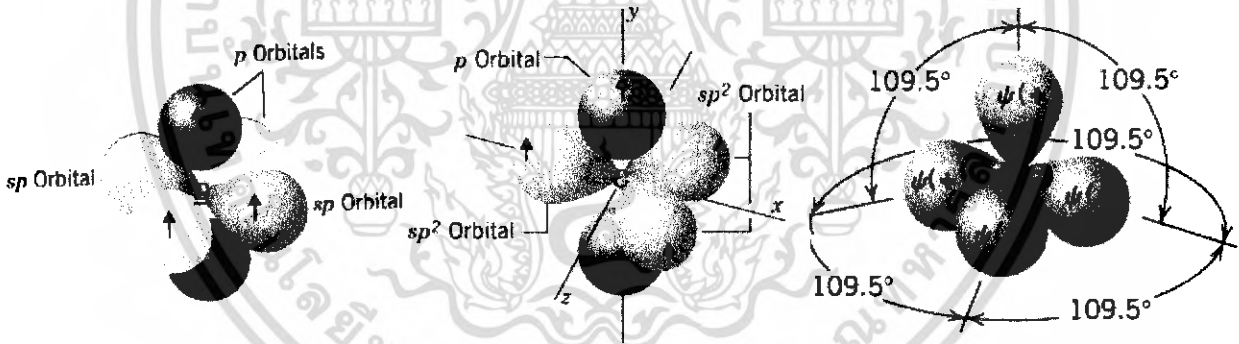


รูปที่ 2.8 การนิวคลีโอซันบนชั้นอินเตอร์มีเดีย [10]

ขั้นที่ 2 อะตอมคาร์บอนจะจับพันธะกันเป็น โครงข่ายที่เสถียรของคาร์บอนพันธะ  $sp^3$  คือ Molecular rain ของไฮโดรคาร์บอนอย่างต่อเนื่องถูกกระตุ้นบนพื้นผิวฐานรองเพื่อทำให้มีพลังงานเพียงพอในการเปลี่ยนจาก  $sp^1 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$  เกิดเป็นรูปร่างดังในรูปที่ 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันเฟสที่ไม่เสถียร ( $sp^1$  และ  $sp^2$ ) ถูกกัดได้เร็วกว่าเฟสที่เสถียร ( $sp^3$ ) ถึง 10 เท่าเกิดการโปรโมชันของพลังงานและการไฮบริไดเซชัน



รูปที่ 2.9 ระดับพลังงานออร์บิทัลและการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน [13,21]



รูปที่ 2.10 รูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลของคาร์บอน [13-14,21]

ขั้นที่ 3 Transition ของสภาวะการยึดเหนี่ยวในโครงข่ายคาร์บอนเริ่มเกิดขึ้นจาก Disordered domain ที่เป็นคาร์บอนพันธะ sp<sup>3</sup> กลายเป็นเพชรที่เป็นคาร์บอน sp<sup>3</sup> เช่นเดียวกัน การเกิดผลึกในชั้นออสถฐานเกิดจากปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดเช่น การจับตัวกับไฮโดรเจน การลดการดูดซับ ไฮโดรเจนเป็นสารเชิงซ้อน การรวมตัวของอะตอมไฮโดรเจน และอื่น ๆ ระหว่างการเกิดผลึก อะตอมคาร์บอนจะจัดตัวใหม่เพื่อให้อยู่ในระนาบ {111} เพื่อให้มีพลังงานพื้นผิวน้อยที่สุด บริเวณที่เป็นผลึกจะกระทำตัวเป็นนิวคลีไอส์เพื่อเกิดเป็นเพชร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 4-5 เกิดการเกิดเพชรขึ้น อะตอมคาร์บอนถูกเพิ่มเข้าสู่พื้นผิว (ขั้นที่ 4) โดยกระบวนการแพร่ รูปร่างของเพชรจะเริ่มดันขึ้นเป็นครึ่งทรงกลม (ขั้นที่ 4) Microcrystal ของเพชรที่เกิดขึ้นในขั้นแรกจะมีขนาดถึงขนาดวิกฤต (ขั้นที่ 5)

ขั้นที่ 6 ทำให้เกิดรูปร่างหน้าของผลึก

ขั้นที่ 7 เกิดการนิวคลีเอชันลำดับที่สองเป็นเหตุให้เกิดการแกว่งของความเข้มข้นบนพื้นผิวของผลึกเพชร เมื่อความหนาของโดเมนเปลี่ยนจนเกิน 15 nm ซึ่งเป็นพลังงานความร้อนหรือเวลาที่เพียงพอสำหรับอะตอมคาร์บอนที่แพร่เข้าสู่ผลึกเพชร ทำให้เกิดการนิวคลีเอชันลำดับที่สองบนพื้นผิว

เมื่อพิจารณาปรากฏการณ์การนิวคลีเอชันโดยคำนึงถึงอิทธิพลของฐานรองจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของคาร์บอนจากแก๊สเฟสตกกระทบบนฐานรองและเกิดการแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรอง อัตราการแพร่ของคาร์บอนลงไปเนื้อสารจะค่อย ๆ ลดลง เมื่อมีการฟอร์มตัวของชั้นคาร์ไบด์ขึ้นจนกระทั่งการแพร่ของคาร์บอนไม่สามารถเกิดขึ้นได้ และมีความเข้มข้นของคาร์บอนมากพอบริเวณผิวของฐานรอง ซึ่งเป็นจุดสำคัญที่ทำให้เกิดขั้นตอนที่สองขึ้น โดยที่ภาวะนี้นิวเคลียสเริ่มที่จะมีความเสถียร การนิวคลีเอชันในขั้นตอนนี้สามารถเกิดได้หลายทิศทางขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวที่เตรียมและเม็ดเพชร ฐานรองที่ไม่มีรอยขีดข่วนการนิวคลีเอชันจะเกิดขึ้นเมื่อมีการอิมมิดีวของคาร์บอนที่พื้นผิว แต่ฐานรองที่ขีดข่วนด้วยเพชรคาร์บอนจะแพร่เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของบริเวณนิวคลีเอชัน

การนิวคลีเอชันขั้นที่ 1 เป็นขั้นตอนที่คำนึงถึงเงื่อนไขของฐานรองเนื่องจากเป็นช่วงของการเริ่มก่อตัวบนพื้นผิว การฟอร์มตัวของคาร์ไบด์เริ่มต้นไม่เกิดขึ้นอย่างทันทีทันใดบนฐานรองที่ไม่มีรอยขีดข่วนแต่เกิดขึ้นหลังจากช่วงเวลาหนึ่งที่มีการอิมมิดีวของคาร์บอนที่พื้นผิว และการนิวคลีเอชันมีความหนาแน่นต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับฐานรองที่มีรอยขีดข่วนซึ่งจะมีนิวคลีโอไซด์ขึ้นอย่างรวดเร็ว ผลึกที่สังเกตบนฐานรองเหล่านี้ภายหลังเกิดกระบวนการโตแล้วจะมีขนาดที่สม่ำเสมอ เพราะการนิวคลีเอชันจะหยุดลงหลังจากการเกิดเริ่มต้นขึ้น สันนิษฐานได้ว่าเป็นเพราะคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นที่พื้นผิวได้แพร่เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของผลึกเพชร

พบว่าอิทธิพลของวิวัฒนาการของฐานรองและอะตอมที่ปกคลุมฐานรอง มีผลเนื่องมาจากอัตราส่วน O/C ด้วยอัตราการใช้ที่ 0.5%  $\text{CH}_4$  ใน  $\text{H}_2$  เจือจางด้วย 5%  $\text{O}_2$  ในแก๊สผสมของฮีเลียม จนได้อัตราส่วน O/C เป็น 0, 0.5, 0.75 และ 1.0 พบว่าที่อัตราส่วน O/C น้อยกว่า 0.5 บนฐานรองแพลทตินัม ได้เพชรคุณภาพดีเป็นฟิล์มอย่างต่อเนื่อง ส่วนบนฐานรองที่อัตราส่วน O/C มากกว่า 0.75 จะไม่เกิดเพชร อาจเป็นไปได้ว่าเนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนต่ำเกินไป แต่สำหรับชิ้นงานที่มีเพชรอยู่แล้วเมื่อใช้อัตราส่วน O/C = 1 จะเกิดการโตขึ้นอย่างต่อเนื่องต่อไป [13,21]

การก่อตัวของคาร์ไบด์บนฐานรองตั้งแต่เริ่มมีการก่อตัวจนเป็นชั้นของคาร์ไบด์บนพื้นผิวฐานรองซึ่งเกิดขึ้นระหว่างฐานรองกับการก่อตัวของเพชรในสิ่งแวดล้อมของการสังเคราะห์แบบ CVD มีหลายเทคนิคในการวิเคราะห์ชั้นคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้น สำหรับฐานรองที่เป็นซิลิกอนและวัสดุอื่น ๆ ชั้นโมลิบดีนัมคาร์ไบด์ตรวจโดยใช้เทคนิค XRD จากการสร้างโดยใช้เวลาเพียงเล็กน้อยและตรวจพบเพชรหลังจากนั้นเป็นเวลา 20 นาที โดยการดูด้วย SEM พบว่าผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโน จาก XRD บนฐานรองทั้งสองพบการฟอร์มตัวของ  $W_2C$  และ WC ชั้นที่รอยต่อก่อนเกิดเป็นเพชร

เมื่อใช้เทคนิค XPS และเทคนิคการวิเคราะห์การสูญเสียอิเล็กตรอนของการเกิดเพชรบนซิลิกอนที่เวลา ค่าต่าง ๆ สำหรับ HFCVD จะแบ่งออกได้เป็น 3 สภาวะ 15 นาทีแรก ออกไซด์และคาร์บอนที่ปนเปื้อนอยู่ก่อนแล้วถูกกำจัดออกโดยอะตอมไฮโดรเจน เกิดเป็นชั้น SiC จนในที่สุดเกิดเพชรปกคลุมชั้นคาร์ไบด์ โดยความหนาของชั้น SiC จะแปรตามอัตราส่วน C/H

การสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี Electron Assisted CVD (EACVD) จะมีความหนาแน่นการนิวเคลียเอชันที่สูงกว่าแต่คุณภาพของผลึกบนฐานรอง Mo และ Ta ที่มีการจัดจะต่ำกว่า ฐานรองที่เป็น Ni, W หรือ Si การที่ผลึกเพชรบนฐานรองดังกล่าวมีคุณภาพดีเป็นผลมาจากการเข้ากันได้ดีของแลตทิซและพารามิเตอร์ของโครงสร้าง อย่างไรก็ตามคุณภาพของเพชรพิจารณาจาก Raman spectrum โดยพิจารณาความกว้างของพีก ถ้ากว้างแสดงว่ามีคาร์ไบด์เกิดขึ้นมาก การที่ความหนาแน่นการนิวเคลียเอชันมีค่าสูงและมีส่วนคาร์บอนที่มีพันธะ  $sp^2$  บนฐานรอง Mo และ Ta ทำให้พลังงานพื้นผิวไม่เหมาะสำหรับการเกิดเพชร

การนิวเคลียเอชันชั้นที่ 2 สำหรับเพชรสามารถเกิดการนิวเคลียเอชันได้ในหลายทิศทาง คือ

1. การฟอร์มตัวของนิวเคลียสบนพื้นผิวที่อ้อมไปด้วยคาร์บอนที่เหมาะสม
2. การนิวเคลียเอชันของแก๊สเฟส
3. การก่อตัวและโตขึ้นจากส่วนที่เป็นเพชรหรือคาร์บอน  $sp^3$  อื่น ๆ ที่เหลือจากการทำรอยขีดข่วน
4. การก่อตัวและโตขึ้นบนเมล็ดของวัสดุอื่น โดยวิธี Evaporation, Sputtering หรือ Deposition

การนิวเคลียเอชันบนฐานรองที่ไม่มีการจัดจะเกิดขึ้นตามแนวชั้นหรือตำหนิต่าง ๆ บนฐานรอง จากการเปลี่ยนแปลงการนิวเคลียเอชันของเพชร ทำให้เกิดการเคลือบของ BN, SiC, a-C-H, DLC หรือออสซิลฐานคาร์บอนพันธะ  $sp^3$  บนฐานรองก่อนเกิดการก่อตัวเป็นฟิล์มเพชรเกิดขึ้น

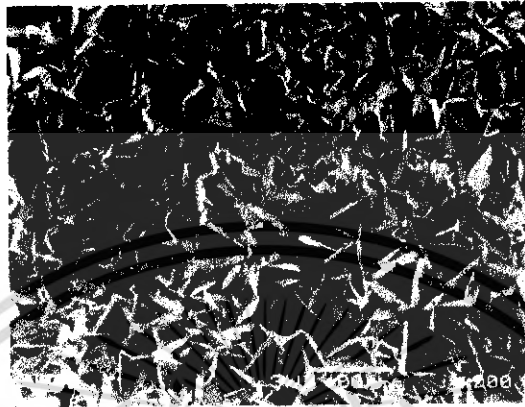
สำหรับการสร้างที่อุณหภูมิฐานรองต่ำ ๆ ในขณะนั้นขั้นตอนการนิวเคลียชันเริ่มต้นเป็นผลทำให้เกิดการเกาะตัวของคาร์บอนหลายชนิด ทำให้ความหนาแน่นของนิวเคลียสที่จะก่อตัวเป็นแกรไฟต์เพิ่มขึ้น

รูปแบบนิวเคลียสของเพชรอาจเกิดขึ้นได้ในแก๊สเฟสไมโครเวฟที่มีความดันไมโครเวฟต่ำ และในสิ่งแวดล้อมของ RF พลาสมา แม้ว่าการนิวเคลียชันหลัก ๆ แล้วจะเกิดบนพื้นผิวแค้ในทางกลับกันรอยขีดข่วนสามารถทำให้เกิดการฟอร์มตัวที่เสถียรในแก๊สเฟสเมื่อถูกความหนาแน่นบนฐานรอง เงื่อนไขที่ทำให้เกิดอัตราการนิวเคลียชันสูง เช่น ความเข้มข้นของคาร์บอนที่มีค่าสูงหรืออุณหภูมิของฐานรองมีค่าต่ำเป็นผลให้เกิดจุดบกพร่องของผลึกได้สูง โดยเฉพาะความหนาแน่นของรอยตำหนิในแนวระนาบ และการเกิดแกรไฟต์หรืออสังฐาน และแม้ว่าแก๊สเฟสอาจจะไม่เป็นแหล่งกำเนิดแรกของนิวเคลียเตอร์บนฐานรองที่มีรอยขีดข่วนแต่จะมีอิทธิพลต่อการส่งผ่านมวลสารข้ามชั้นขอบเขตของแก๊สเฟส และรบกวนการสร้างชั้นฟิล์มเพชรที่เป็นไฮโมอิทิแทกเซิลที่มีคุณภาพ

ฐานรองที่มีการสร้างรอยขีดข่วนจากการขัดด้วย SiC , cBN , Cu หรือสแตนเลส และ  $Al_2O_3$  โดยการพ่นด้วยผงแห้ง สเปร์ย์ สปิน การใช้ไฟฟ้าสถิตย์ หรืออื่น ๆ เพื่อเหนี่ยวนำการนิวเคลียชันนั้นจะทำให้ความหนาแน่นการนิวเคลียชันเพิ่มขึ้นถึง 7 ออร์เดอร์โดยประมาณ จากฐานรองซิลิกอนที่ไม่มีกรัด (คือ  $10^{11}$  จาก  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) และขนาดของ Grain ที่ใช้ทำรอยขีดข่วนขนาด  $1/4 \mu\text{m}$  จะมีประสิทธิภาพดีที่สุดเมื่อทำการขัดด้วยมือ และขนาด  $40-50 \mu\text{m}$  จะมีประสิทธิภาพดีเมื่อใช้การอุลตราโซนิกในการเตรียมพื้นผิว การขีดข่วนบนฐานรองจะทำให้การนิวเคลียชันเพิ่มขึ้นจากส่วนที่เหลือจากการเตรียมพื้นผิวต่าง ๆ เช่น คาร์บอนพันธะ  $sp^3$  ในอีกแง่หนึ่งการขีดข่วนอาจจะไปเพิ่มความว่างไวทางเคมีของบริเวณที่เสียหายของฐานรอง เช่น บริเวณที่มีลักษณะเป็นขอบ รู หรือมีรูปแบบเป็น โมเสค และจำนวนเพชรที่เกิดขึ้นบนฐานรองซิลิกอนขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้ในการขัด การนิวเคลียชันจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อขัดฐานรองด้วยเพชร รวมทั้งการเข้ากันได้ของแลตทิซระหว่างฐานรองกับนิวเคลียสจะทำให้เกิดความเสถียรของนิวเคลียไอต์ในภาวะแวดล้อมของระบบ CVD ด้วย

การใช้เทคนิค Ar<sup>+</sup> sputtering สร้างบริเวณหน้ากาลให้กับฐานรอง จะทำให้บริเวณนิวเคลียชันบนฐานรองมีลักษณะแยกตัวเป็นผลึกเดี่ยว ๆ แสดงว่าความหนาแน่นการนิวเคลียชันจะลดลง และเทคนิคโฟโตลิโธกราฟีมาตรฐานที่นำมาใช้บนฐานรองซิลิกอนที่มีรอยขีดข่วนจากเพชรจึงใช้สำหรับการสร้างลวดลายฟิล์มเพชรได้ โดยบริเวณที่อยู่ภายใต้การป้องกันจะมีความหนาแน่นการนิวเคลียชันที่ต่ำกว่าแต่ได้ผลึกที่ใหญ่กว่าและสามารถกำจัดผลึกที่เกิดขึ้นในบริเวณที่ไม่ต้องการนี้ได้ แต่หากปล่อยให้เกิดการโคของผลึกเพชรเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ทั้งบริเวณที่อยู่ภายใต้การ

ป้องกันและบริเวณที่ไม่อยู่ภายใต้การป้องกันจะโตขึ้นจนสามารถต่อเนื่องเป็นฟิล์มได้ ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งจะเห็นความแตกต่างกันของขนาดผลึกและรูปร่าง



รูปที่ 2.11 ลักษณะของผลึกที่มีความแตกต่างของขนาดจากการใช้หน้าฉากป้องกันแต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน

จากที่กล่าวถึงการนิวคลิเอชันตั้งแต่เริ่มต้นอาจกล่าวได้ว่าไม่สามารถอธิบายขั้นตอนการนิวคลิเอชันโดยใช้กระบวนการใดเพียงกระบวนการเดียวได้ เนื่องจากการนิวคลิเอชันขึ้นอยู่กับฐานรองและการเตรียมฐานรอง อย่างไรก็ตามการนิวคลิเอชันเกิดขึ้นด้วย 2 กลไก ขั้นตอนแรกจะเกิดการอึดตัวของคาร์บอนที่บริเวณพื้นผิวของฐานรอง การนิวคลิเอชันของฐานรองที่ไม่มีการเตรียมพื้นผิวจะมีรูปแบบนิวเคลียสที่เสถียรและนิวคลิไอด์ของคาร์บอนเริ่มต้นเป็นแบบสุ่ม ขั้นตอนการอึดตัวของคาร์บอนจะเป็นขั้นตอนที่ต่อเนื่องเพื่อป้องกันการแพร่ของคาร์บอนสู่เนื้อของฐานรองและทำให้เกิดนิวคลิไอด์ที่เสถียรขึ้น การขีดข่วนด้วยเพชรหรือใช้เม็ดเพชรจะทำให้การเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง การขัดจะเป็นการสร้างบริเวณที่มีพลังงานสูงมีหลายพันธะที่พร้อมสำหรับการก่อตัวและเกิดนิวคลิไอด์ที่เสถียร

### 2.2.3 กระบวนการโต

หลังจากเกิดการนิวคลิเอชันบนฐานรองที่ใช้ในการสังเคราะห์เพชร ปรากฏการณ์ที่ตามมาคือ การโต (Growth) ซึ่งการเกิดและการโตขึ้นของผลึกเพชรอย่างต่อเนื่องจนทำให้ได้ชั้นไฮโมอิพิแทกเซียลเกิดขึ้น โดยมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางโคนามิกส์ของพื้นผิวเพชรในสิ่งแวดล้อมของการโตนั้นเป็นกุญแจสำคัญในการสร้างความเข้าใจกระบวนการ CVD ซึ่งในการ

สังเคราะห์เพชรส่วนใหญ่จะมีตัวทำปฏิกิริยาเพียงคาร์บอนและไฮโดรเจน (บางครั้งมีแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม อาร์กอน) แรงดันการทำงานอยู่ในช่วงความดันบรรยากาศสำหรับเทคนิคพลาสมาเจท และ Combustion torches จนถึง  $10^{-2}$  ทอร์ สำหรับ ECR และที่ระดับความดันปานกลางขนาด 1-100 ทอร์ สำหรับเทคนิค RF, DC plasma หรือใส่หลอดครีออนและการศึกษาพื้นผิวเพชรส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาพื้นผิวระนาบ (100) และ (111) ที่มีปลายพื้นระนาบไฮโดรเจน ที่มีการไฮบริดเซชันคาร์บอนแบบ  $sp^3$  ซึ่งพบว่าพื้นผิว(111) จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 950 องศาเซลเซียส และ (100) ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์สิ่งแวดล้อมในกระบวนการก่อตัวของเพชรในกระบวนการ CVD เพื่อสร้างความเข้าใจกลไกพื้นฐานในการนำมาซึ่งการเลือกเงื่อนไขเฉพาะที่เหมาะสม เราแบ่งเทคนิคการวิเคราะห์เป็น 2 แบบ คือ In situ และ Ex situ เทคนิค In situ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติโดยตรง เช่น อุณหภูมิ หรือสารที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมของกระบวนการ ส่วนเทคนิค Ex situ เป็นการจำลองแบบจำลองในการวิเคราะห์ขึ้นมาเพื่อย้อนกลับไปสู่เงื่อนไขการเกิดที่แน่นอน

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค In situ พบว่าสิ่งแวดล้อมในการเกิดเพชรประกอบด้วย  $H_2$ ,  $CH_4$  และแก๊สหายาก ใช้เทคนิค Optical Emission Spectroscopy (OES) วัดการปลดปล่อยจากสถานะกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์ของ C,  $C_2$ , H, CH,  $CH_2$  และ  $H_2$  ใช้เทคนิค Absorption spectroscopy ของเลเซอร์ไดโอดชนิดอินฟราเรดในการวิเคราะห์แก๊สสิ่งแวดล้อมระหว่างการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี HFCVD และใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy ในไมโครเวฟพลาสมา

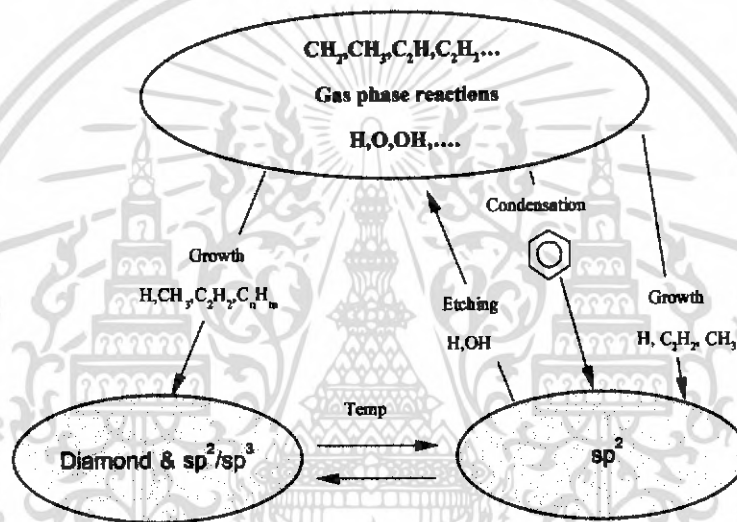
Ex situ ใช้ Mass spectroscopy กับวิธี HFCVD ซึ่งเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงไปมาของ  $CH_4$  หรือ  $C_2H_2$  ไปสู่  $CH_3$  และ  $C_2H_3$  สิ่งสำคัญคืออัตราส่วน  $CH_4$  ต่อ  $C_2H_2$  ในแก๊สที่ปล่อยทิ้งจากเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิใส่หลอด ความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอน และสารประกอบที่พื้นผิวใส่หลอด

สารหลัก ๆ ที่วัดได้ในบรรยากาศการโตของเพชรเป็นไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนคือ  $H_2$ , H,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H_2$  และ  $C_2H_4$  เมื่อในระบบมีออกซิเจนหรือสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนผสมอยู่ในระบบจะพบ CO,  $H_2O$  และ OH และจากการทดลองพบว่าอนุภาคอิสระของ  $CH_3$  เป็นสารหลักในกระบวนการเกิด

โดยมีแบบจำลอง 3 แบบ ในการคำนวณที่ประยุกต์ใช้กับบรรยากาศของแก๊สในการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ทั้งการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ภาวะสมดุลซึ่งปรับปรุงขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในการหาปริมาณของแก๊สที่ซับซ้อน แบบจำลองทางจลพลศาสตร์ใน 1 มิติ ใช้ยืนยันว่าสารคาร์บอนหลักในการก่อตัวของเพชรคือ  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H_2$  และ/หรือ  $C_2H_4$  และ

แบบจำลองเชิงจำนวนซึ่งถูกประยุกต์ใช้รวมกับการส่งผ่านของไหลและจลพลศาสตร์ของแก๊สใช้เพื่อทำนายในเชิงปริมาณสำหรับการเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลอง และเสนอแนะว่าการแพร่เป็นกลไกสำคัญสำหรับสารที่มีน้ำหนักเบา เช่น อะตอมไฮโดรเจน

แบบจำลองการโคของเพชร [3] จะใช้สมการไดนามิกส์ เป็นแบบจำลองแรกที่ใช้อธิบายการเกิดเพชร โดยสมมติให้แกรไฟต์หรือคาร์บอนรูปอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับการก่อตัวของสารละลายของแก๊สที่อิ่มไปด้วยคาร์บอนและอะตอมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิการเกิดของฐานรอง การก่อตัวและการกัดของคาร์บอนสำหรับแต่ละรูปแบบของคาร์บอนที่เป็นของแข็งจะอยู่ในสมการไดนามิกส์ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แบบจำลองการก่อตัวของไอเคมีของเพชรซึ่งจะก่อตัวเป็นคาร์บอน  $sp^2$  หรือ  $sp^3$  [3]

การอิ่มตัวของคาร์บอนจะเป็นแรงขับสำหรับการควบแน่นของคาร์บอนในหลายรูปแบบรวมทั้งเพชรด้วย ขณะที่อะตอมไฮโดรเจนในบรรยากาศจะช่วยเปลี่ยนคาร์บอนที่ไม่ใช่เพชรโดยการกัด และหรือเปลี่ยนรูปพื้นผิวพันธะ  $sp^2$  ไปสู่  $sp^3$  อัตราการก่อตัว ความเข้มข้นของส่วนที่ไม่ใช่เพชร และจุดบกพร่องของผลึกจะสูงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น แบบจำลองนี้เสนอแนะว่า  $OH^{\cdot}$  หรือ ฮาโลเจน ที่เติมเข้าไปจะทำให้เพชรมีคุณภาพสูงขึ้น

นอกจากนี้แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ยังช่วยอธิบายเกี่ยวกับสมดุลสำหรับพื้นผิวคาร์บอนของแข็ง และสปีชีส์ที่เป็นไอทำให้ทราบว่าเกิดการกระตุ้นอะตอมของแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณใกล้กับได้ผลของ HFCVD พื้นผิวเพชรที่มีปลายพันธะเป็นไฮโดรเจนจะมีพลังงานต่ำกว่าพื้นผิวที่เป็นแกรไฟต์ ดังนั้นการเกิดเพชรจึงประกอบด้วยเทอร์โมไดนามิกส์ที่ไม่

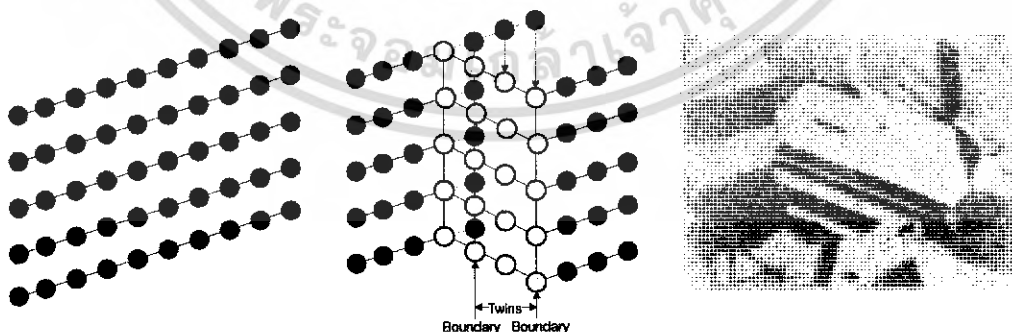
สมมูล เมื่อใช้การคำนวณทางควอนตัมเคมีแบบ Semi-empirical ต่อการเกิดพื้นผิวระนาบ (111) พบว่าอะเซทิลีนเป็นสปีชีส์หลักสำหรับกลไกการเกิดและเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนหลังจากปฏิกิริยาคายความร้อนในการจับกับไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) ช่วงต้น สำหรับการเกิดเพชรระนาบ (100) อนุพลของเมทิลที่เป็นกลางเป็นสปีชีส์หลักสำหรับการเกิด แต่อย่างไรก็ดีเรายังแทบไม่รู้เรื่องเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวการเกิด จึงมีข้อคดงในการสังเกตซึ่งรวมไปถึงความเข้มข้นของสปีชีส์ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมการเกิด อัตราการเกิดและคุณภาพของวัสดุ ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิฐานรองด้วย คือ (a) ที่อุณหภูมิฐานรองต่ำ บริเวณพื้นผิวการเกิดเพชรซึ่งจะจับกับอะตอมไฮโดรเจนจะต่ำด้วย (b) เกิดการเกิดด้วยอนุพลทั้ง  $\text{CH}_3$  และ  $\text{C}_2\text{H}_2$  โดย  $\text{C}_2\text{H}_2$  เป็นสปีชีส์หลักต่อการเกิดพื้นผิว (111) อย่างไรก็ตามบทบาทที่สำคัญของ  $\text{C}_2\text{H}_2$  อาจเป็นผลมาจากการปลดปล่อยจากการดูดซับ  $\text{C}_2\text{H}_2$  ที่พื้นผิว (c) การควบแน่นบนพื้นผิวการเกิดที่อุณหภูมิฐานรองต่ำเป็นผลให้เกิดการก่อตัวของออสซิลานคาร์บอน (d) โมเลกุลของไฮโดรเจนและออกซิเจนมีรูปแบบเป็น Polycyclic aromatics ในแก๊สเฟส (e) สปีชีส์ของคาร์บอน  $\text{sp}^2$  เป็นแก๊สที่มีความไวต่ออนุพล OH มากกว่าอะตอมไฮโดรเจน

### 2.3 ความบกพร่องของผลึก [4,15-17]

โครงสร้างของผลึกที่เป็นแลตทิซแบบเป็นระเบียบนั้น บางครั้งก็เกิดการเบี่ยงเบนไปเรียกว่าความบกพร่อง (Defect) ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารนั้น เช่น ความต้านทานไฟฟ้า ความคล่องตัวของประจุ ความนำความร้อน ความบกพร่องอาจเกิดได้ในหลายรูปแบบคือ

#### 2.3.1 ทวิน, Stacking Faults and Dislocation

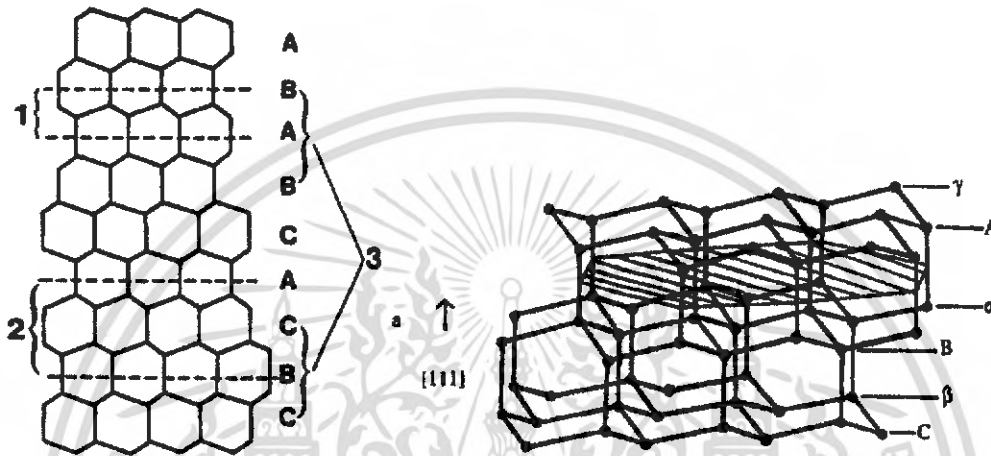
ทวิน เป็นความบกพร่องของผลึกที่มี 2 ส่วนที่สมมาตรกัน จากการหมุนของแกนทวินหรือการสะท้อนกันของระนาบประกอบในลักษณะเป็นภาพเสมือนในกระจกจากสมมุติฐานของแรงเฉือนตามขอบของทวิน เป็นเหตุให้อะตอมถูกเลื่อนตำแหน่งออกไป ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ลักษณะความบกพร่องแบบทวิน [17]

Stacking faults เกิดเนื่องจากแลตทิซของฐานรองและของการก่อตัวเป็นผลึกไม่พอดีกัน เกิดจากการเกิดช่องว่าง (Vacancy) และเกิดจากบริเวณที่เกิดความเค้น (Stress)

จากรูปที่ 2.14 แสดงลักษณะของ Stacking faults เมื่อมี Stacking faults 1 คู่ ( $n=0$ ) จะเป็น Stacking faults แบบอินทรินซิก และถ้ามีชั้นปกติแทรกอยู่ด้วย 1 ชั้น ( $n=1$ ) จะเป็นแบบ เอ็กทรินซิก ซึ่งถ้า  $n$  มีค่ามากกว่า 1 จะเป็นไมโครทวิน และเมื่อ  $n$  มีค่ามาก ๆ จะเป็นแถบของทวิน

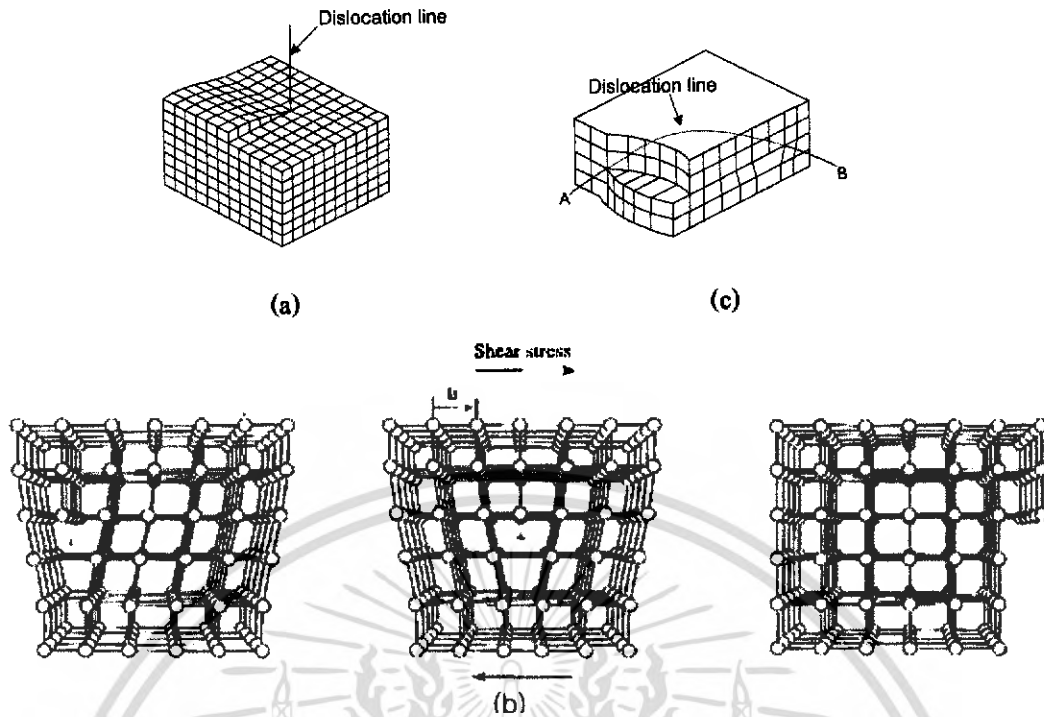


รูปที่ 2.14 ลักษณะของ  $\langle 111 \rangle$  Stacking faults ของเพชร และ (100) Stacking faults [4]

Dislocation [19] เป็นความบกพร่องที่เกิดจากการบิดตัวของแกนแลตทิซรอบเส้น ๆ หนึ่ง เป็นความบกพร่องที่ไม่สมมูล และจะสะสมพลังงานไว้ในส่วนที่บิดตัวของแลตทิซของผลึก ครอบคิสโลเคชัน แบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือแบบ Screw และ Edge แต่ถ้าเกิดรวมกันทั้งสองแบบจะได้คิสโลเคชันแบบผสม

1. Screw dislocation เกิดในผลึกที่สมบูรณ์ที่มีความเครียดเฉือนสวนทางกันในทิศทางตรงกันข้ามทำให้ส่วนของโครงร่างผลึกที่เกิดมีการหดตัวโดยมีลักษณะเป็นรูปทางลาดแบบเป็นเกลียวของสกรูคิสโลเคชัน ส่วนที่หดตัวของผลึกยังไม่มีการศึกษาอย่างละเอียด เพียงแต่ทราบว่า มีเส้นผ่านศูนย์กลางยาวประมาณสองถึงสามอะตอม ส่วนของความเครียดเฉือนจะเกิดอยู่รอบ ๆ สกรูคิสโลเคชันซึ่งมีพลังงานสะสมอยู่

2. Edge dislocation เกิดในผลึกโดยการแทรกอะตอมส่วนเกินเข้าไปในโครงสร้าง ใช้เครื่องหมาย T ดังแสดงในรูปที่ 2.15(b) แสดงถึงเอจคิสโลเคชันที่เป็นค่าลบ ตัวที่หัวกลับ  $\perp$  แสดงถึงเอจคิสโลเคชันค่าบวก โดยมีความเค้นของแรงอัดในบริเวณที่มีอะตอมเกินเข้ามาและมี ส่วนที่เป็นความเค้นของแรงดึงในบริเวณระนาบ

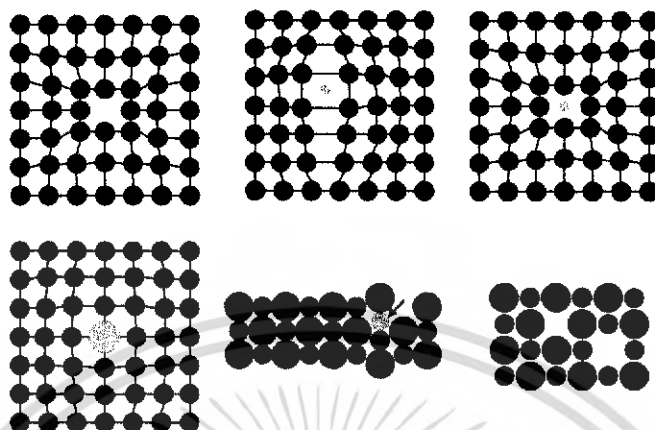


รูปที่ 2.15 ลักษณะของ Dislocation (a) Screw dislocation (b) Edge dislocation  
(c) Mixed dislocation [17]

ดิสโลเคชันของผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบผสม มีส่วนประกอบที่เป็นทั้งแบบเอดจ์และแบบสกรูในเส้นโค้งดิสโลเคชัน AB รูปที่ 2.15(c) เป็นแบบสกรูที่ด้านซ้าย ส่วนที่เป็นเส้นโค้งที่เข้าไปในผลึกและเป็นแบบเอดจ์บนด้านขวาเมื่อส่วนที่ทะลุออกจากผลึก จะเห็นว่าในผลึกจะเป็นดิสโลเคชันแบบผสม

### 2.3.2 ความบกพร่องแบบจุด (Point defect)

ความบกพร่องแบบจุดเป็นความบกพร่องที่สมดุลตรงข้ามกับความบกพร่องแบบระนาบและแบบดิสโลเคชัน เกิดขึ้นได้หลายแบบทั้งจากการที่อะตอมหายไปจากตำแหน่งในแลตทิซแล้วเกิดเป็นจุดว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งจุดว่างเหล่านี้จะเกิดขึ้นจากการรบกวนเฉพาะที่ระหว่างที่ผลึกโตขึ้น หรือเกิดจากการจัดตัวของอะตอมเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอะตอมเอง และนอกจากนี้ความบกพร่องแบบจุดยังเกิดได้จากการเกิดเป็น Interstitial ของสารเอง หรือเกิดจากอะตอมของสารอื่นที่เข้าไปแทนที่ (เช่น โบรอน หรือ โนโตรเจน) หรือเข้าไปเพื่อทำให้เกิดเป็น Interstitial lattice sites (เช่น ไฮโดรเจน หรือ ลิเทียม) คุณสมบัติที่สำคัญของเพชรที่ขึ้นอยู่กับความบกพร่องแบบจุดคือสี เกิดความต้านทาน ความนำความร้อน ความนำไฟฟ้า ความคล่องตัวประจุพาหะ ี และการส่องสว่าง แสดงดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ลักษณะความบกพร่องแบบจุดชนิดต่าง ๆ [16]

### 2.3.3 Non-diamond carbon phases

เนื่องจาก CVD คือกระบวนการสังเคราะห์ที่มีการแข่งขันกันเกิดคาร์บอนในหลายรูปแบบรวมทั้งเพชรซึ่งมีพันธะแบบ  $sp^3$  tetrahedral อัดแน่น หรือ DLC และแกรไฟต์ซึ่งเป็นโครงข่ายพันธะ  $sp^2$  จึงเกิดความบกพร่องขึ้นในผลึกเพชรได้จากการแทรกตัวของคาร์บอนรูปอื่นเป็นเหตุให้เกิดการเลื่อนของตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนรอบ ๆ และเกิดความเครียดขึ้น ความบกพร่องชนิดนี้ตรวจพบได้โดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งจะให้ตำแหน่งของยอดต่างกันไปตามชนิดของคาร์บอน

### 2.3.4 ความบกพร่องอื่น ๆ

#### 2.3.4.1 ขอบของเกรน (Grain boundaries)

ขอบเกรนเป็นความไม่สมบูรณ์ของพื้นผิวในวัสดุแบบหลายผลึก ขอบเกรนจะแบ่งเขตระหว่างเกรน (ผลึก) ซึ่งจะมีการจัดตัวที่แตกต่างกัน และเนื่องจากแนวโน้มที่จะเกิดนิวเคลียสและโตขึ้นในสามมิติเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากมีพลังงานพื้นผิวที่สูง (อยู่ในช่วง  $5.3-9.2 \text{ J.m}^{-2}$ ) เมื่อกลุ่มก้อนเกาะกันรูปแบบของขอบเขตระหว่างกลุ่มก้อนเหล่านี้หรือจากเกรนเหล่านี้จะเป็นผลให้เกิดฟิล์มหลายรูปขึ้น ระหว่างสภาวะการนิวเคลียสและการโตขึ้นของผลึกจะมีโครงสร้างขนาด

เล็กของฟิล์มเพชรที่โตขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้เกิดสภาวะที่มีพลังงานเกินเนื่องจากรูปแบบของขอบเขตเกรนซึ่งต้องมีค่าน้อยที่สุดเท่าที่ความคล่องตัวของอะตอมจะเป็นไปได้ ผลจากวิวัฒนาการเหล่านี้คือเกรนของเพชรจะแข่งขันกันจัดเรียงตัวจากพลังงานต่ำออกไปด้านนอกขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของกระบวนการทั้งการจัดเรียงตัวแบบสุ่มและจัดเรียงตัวแบบฟิล์ม

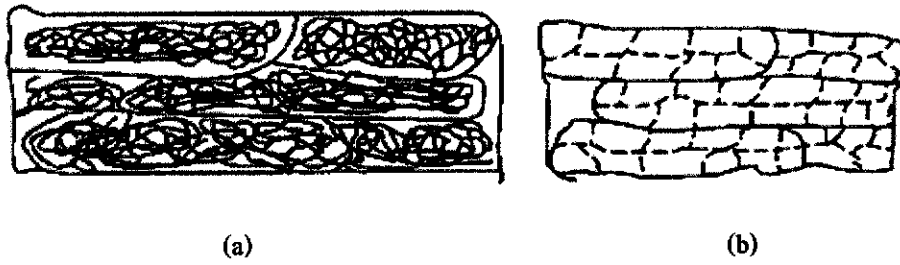
#### 2.3.4.2 พื้นผิวและรอยต่อ (Surface and interface)

สำหรับรอยต่อหรือพื้นผิวด้านที่ติดกับฐานรอง โครงสร้างต่าง ๆ จะขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของกระบวนการสร้างเช่น ความเข้มข้นของมีเทน การไบอัส และชนิดฐานรองที่ใช้ โดยทั่วไปแล้วพื้นผิวด้านที่ติดกับฐานรองจะมีขนาดเกรนละเอียดกว่าพื้นผิวด้านที่เกิดการโตขึ้นของฟิล์มเพชรซึ่งจะมีความหนาแน่นของความบกพร่องสูงกว่า การยึดเหนี่ยวกันทางเคมีกับฐานรองขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเคมีระหว่างฟิล์มและฐานรองระหว่างสภาวะการโตของผลึกในช่วงแรก รอยต่อที่ต่างชนิดกันจะทำให้เกิดความไม่พอดีเป็นแถวของ Dislocation ขึ้น ส่วนใหญ่ในกรณีของระบบเพชร/ซิลิกอน และ เพชร/โมลิบดีนัม จะเกิดปฏิกิริยาเคมีเนื่องจากโครงสร้างของเพชรและซิลิกอนหรือโมลิบดีนัมต่างกัน ทำให้กระทบต่อโครงสร้างและทำให้เกิดความเค้นในฟิล์มเพชรขึ้น

#### 2.4 การแอนนิล (Annealing) [18-19]

การแอนนิลเป็นกระบวนการให้ความร้อนกับวัสดุสารเพื่อจุดประสงค์ในการลดความเค้นหลังจากที่วัสดุสารผ่านการทำงานในภาวะที่มีอุณหภูมิเย็นหรือร้อน เพื่อปรับปรุงให้วัสดุสารเกิดความผิดปกติจากดิสโลเคชันหรือความบกพร่องแบบจุดลดลง และเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น คุณสมบัติเชิงกล เป็นต้น โดยกระบวนการนี้จะประกอบด้วย 3 สภาวะ คือ Recovery, Recrystallization และ Grain growth

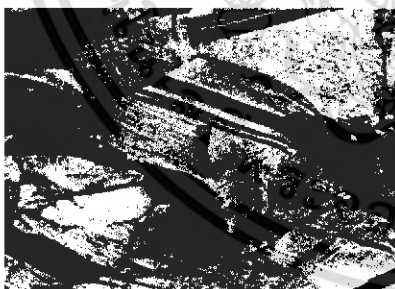
Recovery stage เป็นภาวะที่วัสดุสารมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงกลน้อย (ความแข็งแรงและความแข็งแรง) แต่เป็นสภาวะลดความเข้มข้นของข้อบกพร่องแบบจุดภายในเกรน เป็นสภาวะที่ขอมให้ดิสโลเคชันเคลื่อนที่ไปยังจุดที่พลังงานต่ำกว่า และลดขนาดการลดลงเหล่านี้ด้วยการฟอร์มตัวของ Subgrains ซึ่งเป็นเกรนที่มีขอบเขตมุมค่าน้อย ๆ (ประมาณ 2-3 องศา ของมุมที่มีการจัดเรียงตัวผิดไป) ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 สถานะ Recovery (a) การจัดเรียงตัวของเกรนเริ่มต้น (b) ระหว่าง Recovery [18]

Recrystallization stage เกิดขึ้นเมื่อ Recovery สิ้นสุดลง มีการจัดตัวของนิวเคลียสไอค์ของเกรนใหม่เริ่มขึ้นที่ขอบเขตเกรนเดิม เป็นสิ่งที่ชี้ให้เห็นถึงการเริ่มต้นของสถานะการเกิดผลึกใหม่ โดยขนาดเกรนของผลึกที่จัดเรียงตัวใหม่จะขึ้นอยู่กับจำนวนเกรนที่ผิดเพี้ยนไป อุณหภูมิการแอนนیل เวลาในการแอนนیل และส่วนประกอบภายในเนื้อสารเอง โดยปกติแล้วอุณหภูมิที่ทำให้ความคล่องตัวของอะตอมเพียงพอที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงกลได้จะมีค่าประมาณหนึ่งในสามถึงครึ่งหนึ่งของจุดหลอมเหลวสัมบูรณ์ (Absolute melting point) โครงสร้างในระดับจุลภาคของสถานะนี้แสดงได้ดังรูป 2.18(a)-(d) ในช่วงแรกเกรนที่ไม่มีความเค้นจะเกิดขึ้นที่ขอบเขตของเกรนเดิม และจะโคขึ้นจนระบบเสถียร ความเข้มข้นของเกรนใหม่จะเพิ่มขึ้น

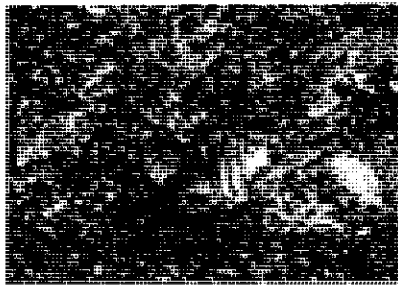
Grain growth เริ่มขึ้นเมื่อการจัดเรียงผลึกขึ้นต้นสมบูรณ์ พลังงานที่รอยต่อระหว่างเกรนจะน้อยที่สุด ทำให้เป็นสถานะที่ระบบมีความเสถียรมากที่สุด ซึ่งสถานะนี้คล้ายกับว่าเป็นสถานะที่พยายามลดพื้นที่ผิวของเกรนรวมลงอีกด้วย



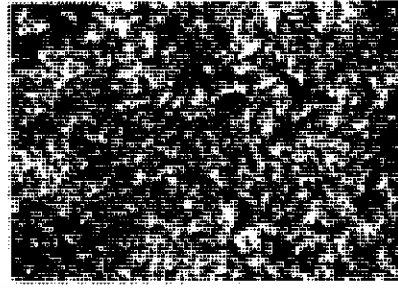
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**รูปที่ 2.18** การจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกและการโคขึ้นของเกรนของโครงสร้างระดับจุลภาคของทองเหลือง (a) เกรนที่ผิวด้านไปจากการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (b) หลังจาก 3 วินาที ที่ 580 องศาเซลเซียส เริ่มมีเกรนใหม่เกิดขึ้น (c) หลังจาก 4 วินาที ที่ 580 องศาเซลเซียส มีเกรนใหม่เกิดขึ้นมากมาย (d) หลังจาก 8 วินาที ที่ 580 องศาเซลเซียส มีการจัดเรียงผลึกใหม่ที่สมบูรณ์เกิดขึ้น (e) หลังจาก 1 ชั่วโมง ที่ 580 องศาเซลเซียส มีการโคของเกรนแทนที่ขึ้นทำให้เกิดการลดลงของขอบเขตเกรนที่มีพลังงานสูง [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

#### วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกเพชร

การศึกษาหรือวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นฐานของผลึก จำเป็นต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลาย ๆ ชนิดที่มีหลักการทำงานแตกต่างกันไปประกอบรวมกัน เพื่อให้สามารถเข้าใจคุณสมบัติของผลึกในแง่ต่าง ๆ ได้ดียิ่งขึ้น ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จึงต้องทำการวิเคราะห์ด้วยหลายเทคนิคเช่นกัน

#### 3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy [20]

ในช่วง 70 ปี มานี้ นักวิทยาศาสตร์ได้เริ่มนำเทคนิค Raman spectroscopy [20] มาใช้ในงานวิจัยพื้นฐานเพื่อหาโครงสร้างของวัสดุสารจากการวัดสเปกตรัมที่เลื่อนไปของ Raman (Raman shift) และตำแหน่งของสเปกตรัม ซึ่งสัมพันธ์กับคุณลักษณะของพันธะอย่างมีนัยสำคัญที่แน่นอน โดยสารแต่ละชนิดจะมีสเปกตรัมเฉพาะเป็นของตัวเอง เทคนิค Raman spectroscopy นี้ มีหลักการสำคัญ คือ การใช้การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง เมื่อฉายแสงสีเดียวที่มีความเข้มให้กับวัสดุสาร จะเกิดการแผ่รังสีจากวัสดุสารด้วยความยาวคลื่นที่สั้นหรือยาวกว่าแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (Exciting light) โดยกลไกการกระเจิงของแสงนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นการรวมกันของการโพลาไรซ์ (Polarization) ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ตามสมการ (3.1) ทำให้เกิดภาวะไม่สมดุล ระบบจึงพยายามเข้าสู่สมดุลโดยการแผ่รังสี

$$P = \alpha E$$

(3.1)

เมื่อ P คือ โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ

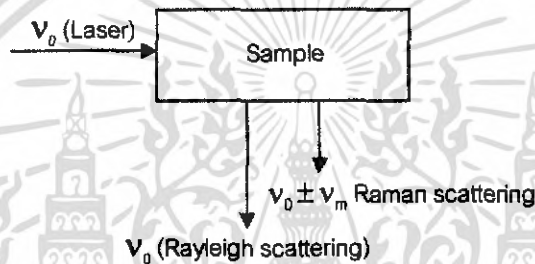
$\alpha$  คือ Polarizability

E คือ สนามไฟฟ้า

การสั่นของโครงสร้างผลึกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงแบบโพลาไรซ์จะเป็นการกระตุ้นแบบ Raman โฟตอนบางตัวจะถูกปล่อยออกจากการสั่นของไดโพล ซึ่งมีทั้งที่มีความถี่เหมือนกับสำแดงตกกระทบ (Elastic rayleigh scattering) หรือเป็นความถี่ที่เลื่อนออกไปโดยมีค่าความถี่การสั่นของโครงสร้างเป็น  $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib}}$  เมื่อ  $\nu_{\text{vib}}$  คือความถี่การสั่นของโมเลกุลดังรูปที่ 3.1 โดยที่  $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$  และ  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$  จะถูกเรียกว่า Stokes และ Anti-stokes scattering ตามลำดับ เมื่อใช้อนุกรมเทย์เลอร์สามารถเขียนสมการ (3.1) ใหม่ได้เป็น

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left[ \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t \right] \quad (3.2)$$

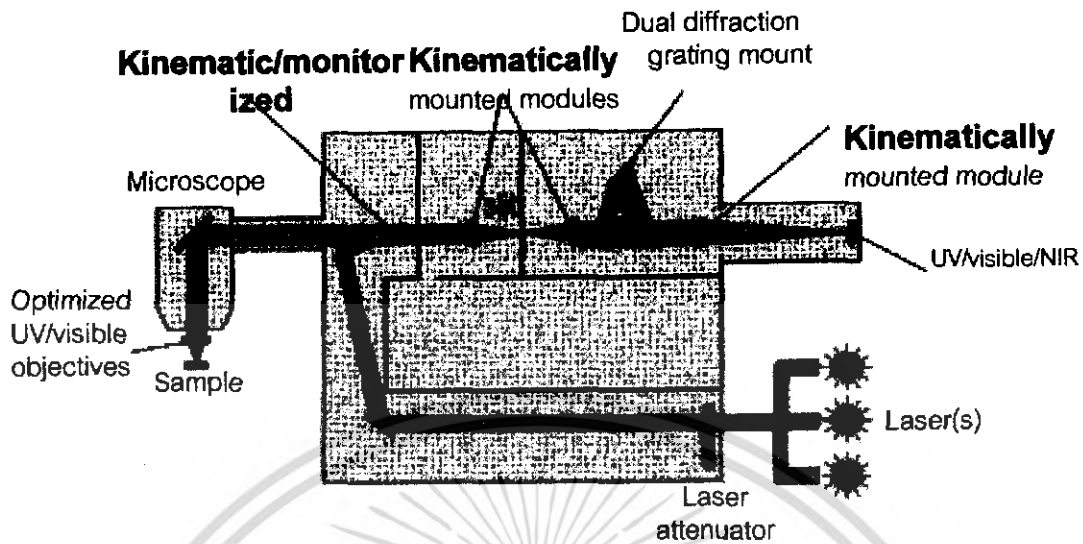
- เมื่อ  $E_0$  คือ สนามไฟฟ้าของลำแสงตกกระทบ  
 $\nu_0$  คือ ความถี่ของแสงตกกระทบ  
 $\nu_m$  คือ ความถี่ของโฟนอน  
 $\alpha_m$  คือ การโพลาไรซ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของการสั่น  
 $t$  คือ เวลา



รูปที่ 3.1 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope [20]

การเลื่อนไปของความถี่เป็น Raman scattering ซึ่งตั้งชื่อเป็นเกียรติแก่ Sir C.V.Raman ผู้ค้นพบผลนี้ในปี 1928 Stokes scattering (ผลของ Raman ชนิดปกติ) เกิดขึ้นเมื่อผลึกได้รับพลังงานจากลำแสงแล้วเกิดการสั่นขณะ Anti-stokes scattering เกิดจากการทำลายของความร้อนที่กระตุ้นการสั่น โหมดการสั่นขึ้นอยู่กับพันธะของอะตอมในของแข็ง ดังนั้น Raman spectrum จึงถูกแปลเป็นโครงสร้างของของแข็งได้ และเนื่องจากความถี่  $\nu$  คือ จำนวนคลื่นที่เคลื่อนที่ได้ใน 1 วินาที มีหน่วยเป็น  $s^{-1}$  หรือ เฮิร์ตซ์ (Hertz) ในการตรวจวัดการสั่นโดยปกติทั่วไปจึงนิยามพารามิเตอร์ใหม่ขึ้นมาเรียกว่าเลขคลื่น (Wavenumber ;  $\bar{\nu}$ ) ซึ่งมีหน่วยที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการ (3.3) และมีแผนภาพไอโซแกรมของ Raman spectroscope ดังรูปที่ 3.2

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1/s}{\text{cm/s}} = \text{cm}^{-1} \quad (3.3)$$

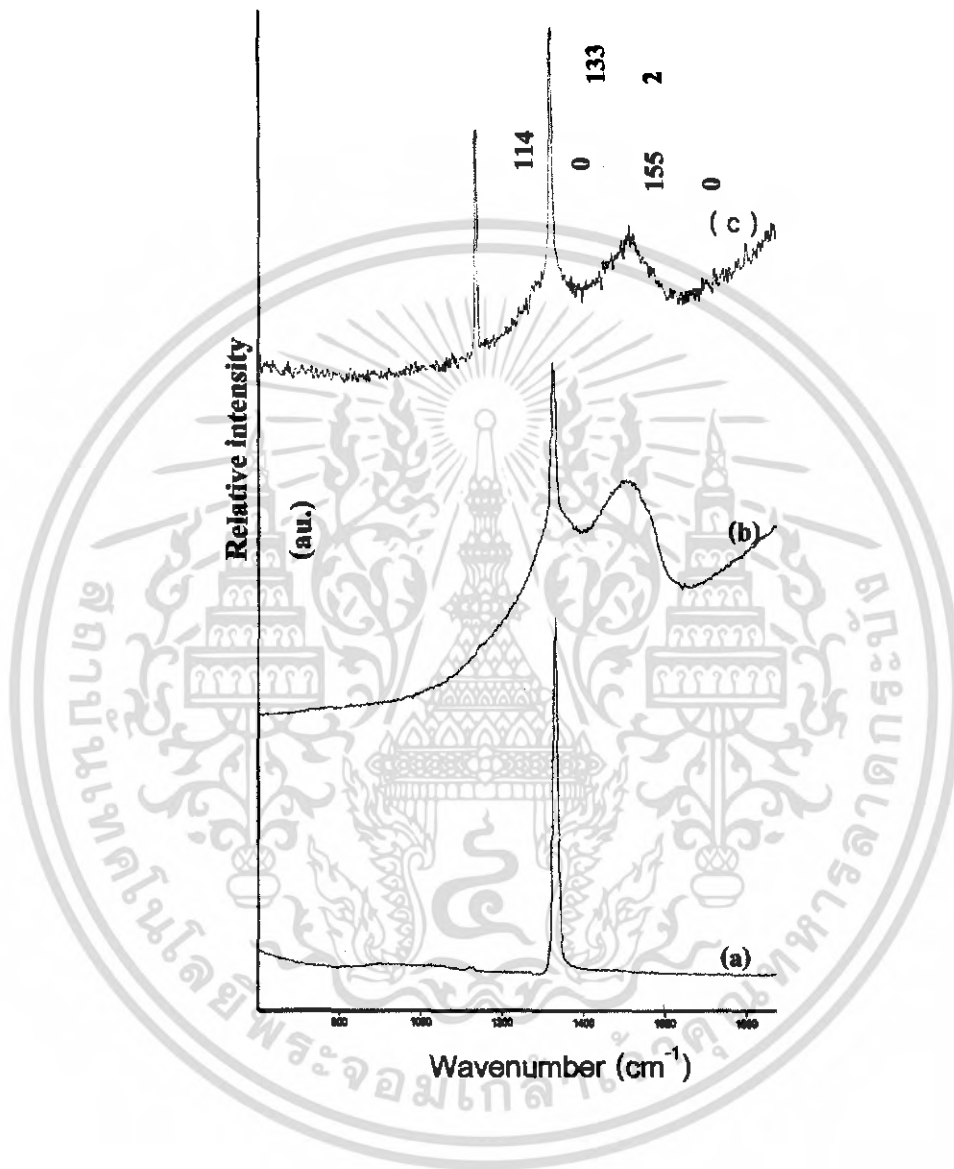


รูปที่ 3.2 แผนภาพของเครื่อง Raman spectroscopy [20]

Raman scattering ใช้ประโยชน์ในการศึกษาทางเคมีและฟิสิกส์ของคาร์บอน โดยเฉพาะฟิล์มเพชร CVD ซึ่งจะมีความไวต่อธรรมชาติของพันธะคาร์บอน ดังนั้นจึงสามารถแยกชนิดของคาร์บอนได้ เป็น เพชร, แกรไฟต์, อัญฐาน หรือ Hydrogenated carbon บอความเข้ม Raman สำหรับเพชรมี 2 ค่า คือที่  $1,332\text{ cm}^{-1}$  และ  $2,458\text{ cm}^{-1}$  ส่วนแกรไฟต์มีขดความเข้มอยู่ที่  $1,580\text{ cm}^{-1}$  และ  $3,240\text{ cm}^{-1}$  Microcrystalline graphite ซึ่งมีขนาดเล็กมีขดความเข้มอยู่ที่  $1,355\text{ cm}^{-1}$  ส่วนอัญฐาน คาร์บอนมีลักษณะเป็นแถบกว้างอยู่ 2 แถบที่ประมาณ  $1,550\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,355\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งถ้าอัญฐาน คาร์บอนถูกไฮโดรจิเนตแถบกว้างจะอยู่ที่  $1,355\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นไหล่ของแถบ  $1,550\text{ cm}^{-1}$  ด้วยเหตุที่ประสิทธิภาพในการกระเจิงของ Raman สำหรับแกรไฟต์มากกว่าเพชร จึงสามารถตรวจวัดพบแกรไฟต์จำนวนน้อยที่อยู่บนฟิล์มเพชร CVD ได้ ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจอย่างยิ่งเพราะมีความไว และเป็นการทดสอบที่มีประสิทธิภาพในการตรวจสอบคุณภาพของฟิล์มในเทอมของชนิดพันธะ ยิ่งไปกว่านั้นข้อมูลเกี่ยวกับขนาดส่วนใหญ่ สภาวะความดันและความสมบูรณ์ของโครงสร้างสามารถหาได้ โดยใช้ความกว้างและการเลื่อนไปของขดความเข้มเป็นตัวบอก อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะมีส่วน  $sp^2$  หรือพันธะ  $\pi$  เป็นส่วนประกอบในฟิล์มจำนวนน้อยก็ตาม แต่ก็อาจจะทำลายลักษณะความเป็นสเปกตรัมของเพชรลงได้ เนื่องจากเกิดความแตกต่างอย่างมากในภาคตัดขวางของการกระเจิง

รูปที่ 3.3 เป็นตัวอย่างของ Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มที่อยู่ในเงื่อนไขที่ดีที่สุด สเปกตรัมที่ได้จะมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่  $1,332 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงความเป็นผลึกเพชร (รูปที่ 3.3(a)) ส่วนแถบกว้างที่ประมาณ  $1,500 \text{ cm}^{-1}$  ที่สังเกตพบเพิ่มจากยอด  $1,332 \text{ cm}^{-1}$  คือ การเกาะกันภายใต้เงื่อนไขที่ไม่ดีนักซึ่งเป็นลักษณะของอสัณฐาน คาร์บอนที่มีการยึดเหนี่ยวพันธะกันด้วยพันธะ  $sp^2$  ซึ่งถ้าฟิล์มมีลักษณะเพชรเท่านั้น เช่น เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของมีเทนยอด  $1,332 \text{ cm}^{-1}$  นี้จะลดลงหรือหายไปดังรูปที่ 3.3(c) ยิ่งไปกว่านั้นลักษณะใหม่ที่  $1,140 \text{ cm}^{-1}$  จะเกิดขึ้น แต่ยังเป็นลักษณะที่เป็นข้อโต้แย้งและยังไม่เป็นที่เข้าใจ แต่จะเพิ่มขึ้นขณะที่ขนาดของผลึกลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนสำหรับการเกิดเพชรในช่วงเริ่มทดลอง (คือระหว่างนิวเคลียสขึ้น และ Initial growth phase) Namanich และคณะ [3] ได้ชี้ว่าที่ตำแหน่งพีกที่  $1,140 \text{ cm}^{-1}$  เป็นความถี่ที่คล้ายกับการเกิด Disorder หรือ Microcrystalline  $sp^3$  bonded carbon ซึ่งคล้ายกับที่  $1,355 \text{ cm}^{-1}$  ของ Microcrystalline graphite สิ่งสำคัญที่ควรสังเกตจากการเปรียบเทียบสเปกตรัมที่แตกต่างกันพบว่ายอดที่เกิดขึ้นเนื่องจากพันธะ  $sp^2$  หรือพันธะแบบแกรไฟต์จะเกิดขึ้นด้วยความถี่ที่สูงกว่าจากพันธะ  $sp^3$  เป็นเพราะพันธะระหว่างคาร์บอนชนิด  $sp^2$  แข็งแรงน้อยกว่าชนิด  $sp^3$

เทคนิค Raman spectroscopy ใช้ได้อย่างดีเยี่ยมในการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มคาร์บอนที่มีทั้งพันธะ  $sp^2$  และ  $sp^3$  โดยถ้าทราบความแรงของการกระเจิงสัมพัทธ์ จะทำให้รู้ได้ว่าฟิล์มเพชร CVD นั้นเป็นเพชรหรือแกรไฟต์ โดยสมมติให้ความแรงสัมพัทธ์ของสององค์ประกอบนี้สัมพันธ์กับสัดส่วนโดยปริมาตรสัมพัทธ์ของเพชรและแกรไฟต์ โดยมีพารามิเตอร์ที่สำคัญสองตัวคือ ภาควัดขวางของการกระเจิงและสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน พารามิเตอร์แรกของเพชรกับแกรไฟต์จะมีค่าประมาณ 1 : 50 ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือ 1 : 100 ในเทอมของการกระเจิงต่อพันธะใกล้เคียงที่ใกล้ที่สุด (1 : 75 ต่ออะตอมคาร์บอน) ส่วนพารามิเตอร์การดูดกลืนนั้นพบว่าแกรไฟต์จะมีการดูดกลืนแสงที่ขาวได้ดี ซึ่งผลของความแตกต่างในการดูดกลืนเป็นถึงสำคัญเมื่อขนาดของบริเวณที่ดูดกลืน (แกรไฟต์) เท่ากับหรือใหญ่กว่าความยาวของการดูดกลืนในแกรไฟต์ ( $\sim 20 \text{ nm}$ ) ดังนั้นทั้งความเข้มข้นและขนาดของผลึกของแกรไฟต์จึงมีผลต่อสเปกตรัมของ Raman



รูปที่ 3.3 Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงยอดกราฟหลัก ๆ จากการวัดเพชรด้วยเครื่อง Raman spectroscope [3]

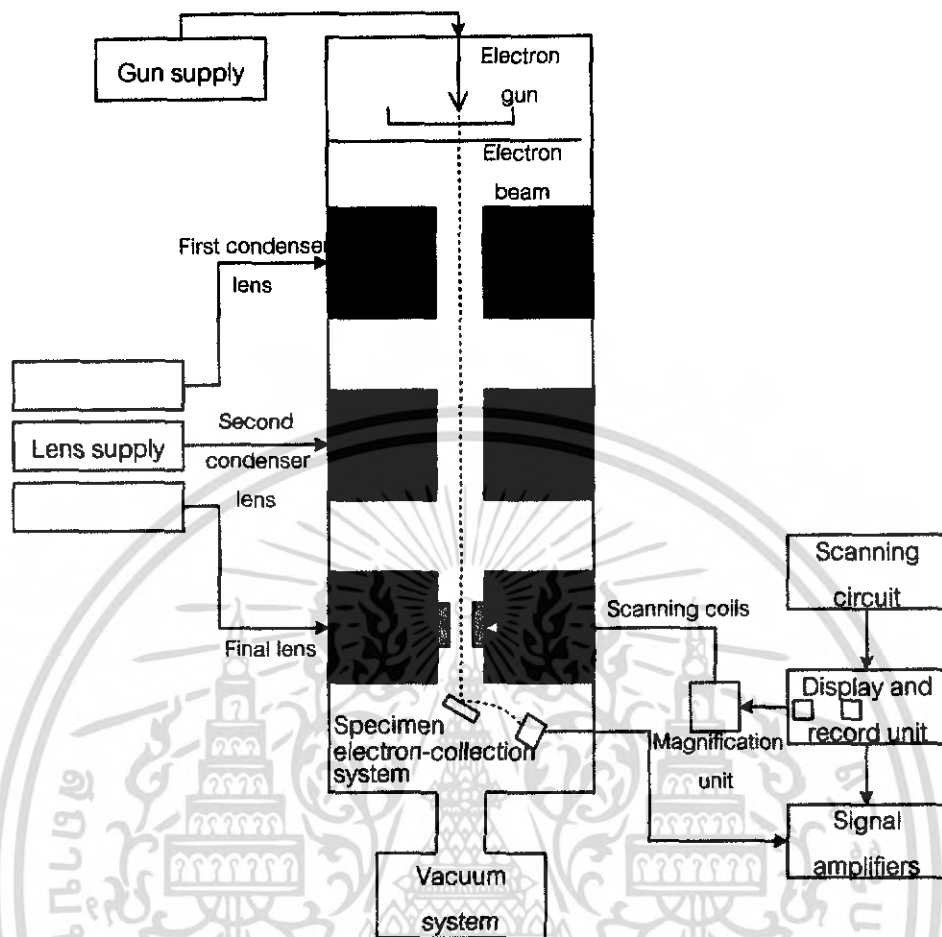
| ตำแหน่งพีก                           | ชนิดของคาร์บอน                                   | รายละเอียด  |
|--------------------------------------|--|---|
| $\approx 1,140 \text{ cm}^{-1}$      | Small size ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) cubic diamond | พบในฟิล์มเพชรที่มีเกรนขนาดเล็ก ( $< 0.1 \mu\text{m}$ )  |
| $1,315\text{-}1,326 \text{ cm}^{-1}$ | Hexagonal diamond                                | เป็นแถบกว้างพบในการสังเคราะห์แบบ Shock wave   |
| $1,332 \text{ cm}^{-1}$              | Cubic diamond                                    | พีกอันดับที่ 1 ของเพชรธรรมชาติที่มีความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงเป็น $1.9 \text{ cm}^{-1}$ |
| $1,345 \text{ cm}^{-1}$              | อัญมณีคาร์บอน                                    | แถบกว้าง เมื่อถูกไฮโดรเจนจะเป็นไหล่ของแถบ $1,550 \text{ cm}^{-1}$                             |
| $1,355 \text{ cm}^{-1}$              | Microcrystalline graphite                        | พบในวัสดุสารที่มีเกรนขนาดเล็ก   |
| $1,550 \text{ cm}^{-1}$              | อัญมณีคาร์บอน หรือ DLC                           | แถบกว้าง  |
| $1,580 \text{ cm}^{-1}$              | แกรไฟต์  | พีกอันดับที่ 1  |
| $2458 \text{ cm}^{-1}$               | Cubic diamond                                    | พีกอันดับที่ 2  |
| $2710 \text{ cm}^{-1}$               | Microcrystalline graphite                        | พีกอันดับที่ 2  |
| $3240 \text{ cm}^{-1}$               | แกรไฟต์  | พีกอันดับที่ 2  |

ตำแหน่งพีกที่ได้ Raman spectrum ในรูปที่ 3.3 เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานในตาราง 3.1 พบว่า ตำแหน่งพีกที่  $1,140 \text{ cm}^{-1}$  เป็นตำแหน่งของคาร์บอนชนิด Small size cubic diamond ที่ตำแหน่ง  $1,332 \text{ cm}^{-1}$  ตรงกับตำแหน่งพีกของ Cubic diamond ของเพชรธรรมชาติ และตำแหน่ง  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  นั้น เป็นตำแหน่งของแกรไฟต์ ซึ่งหากว่าพบพีกที่ตำแหน่งอื่น ๆ ก็สามารรถนำมาเทียบกับค่ามาตรฐานจากตารางได้เช่นกัน

### 3.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM

Scanning Electron Microscopy (SEM) [19] เป็นเทคนิคที่ใช้ดูลักษณะของพื้นผิวของผลึกที่มีขนาดระดับไมครอน เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการดูลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของผลึกเพชร ทำงานด้วยการยิงลำอิเล็กตรอนให้ไปโฟกัสตกเป็นจุดเล็ก ๆ บนเป้าซึ่งเป็นชิ้นงานตัวอย่าง แล้วเก็บรวบรวมและแสดงสัญญาณอิเล็กตรอนที่ ซึ่งปล่อยออกมาโดยวัสดุที่ใช้เป้าแล้วขยายเป็นภาพบนหลอดรังสีแคโทด (Cathode-Ray Tube; CRT) ดังแผนภาพแสดงการทำงานของ SEM ในรูปที่ 3.4 ซึ่งแสดงรายละเอียดการทำงานโดยเริ่มจากปืนอิเล็กตรอนจะผลิตอิเล็กตรอนในช่องว่างขนาด 10-20 nm แล้วควบคุมให้พุ่งมากระทบเป้า ขดลวดสแกนจะปล่อยให้ลำอิเล็กตรอนแยกภาพพื้นที่เล็ก ๆ ของพื้นผิวชิ้นงานตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับด้วยมุมเล็ก ๆ จะทำอันตรกิริยา (Interact) กับส่วนที่นูนของพื้นผิว และทำให้เกิดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับลำดับที่สอง เพื่อสร้างสัญญาณของอิเล็กตรอน ความสว่างหรือความเข้มของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สองจะขึ้นอยู่กับรูปร่างของพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่าง และอิเล็กตรอนลำดับสองนี้จะเป็นตัวสร้างสัญญาณทำให้เกิดภาพขึ้น

SEM มีข้อได้เปรียบกว่ากล้องจุลทรรศน์ทั่วไปอยู่มากเนื่องจากมีกำลังขยายที่สูงกว่ามาก (ปกติอยู่ในช่วง 50-40,000 เท่า) มีความละเอียดสูง (2.5-10 nm) มีความลึกสนามไฟฟ้ามากกว่า 500 เท่า และเพื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับเทคนิค TEM (Transmission Electron Microscopy) ซึ่งต้องใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่มีความบางพอเพื่อให้อิเล็กตรอนผ่านไปได้ แต่ SEM ใช้ได้แม้กับชิ้นงานที่เป็นก้อนแข็ง ชิ้นงานที่มีความหนาจะถูกวิเคราะห์ได้ด้วยเงื่อนไขตามปกติ ส่วนชิ้นงานที่ไม่มีความนำโดยทั่วไปแล้วจำเป็นต้องมีการเคลือบด้วยวัสดุที่มีความนำเช่น ทองหรือคาร์บอน บาง ๆ ก่อน ยกตัวอย่างฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นบนซิลิกอนไดออกไซด์จำเป็นต้องเคลือบด้วยทองคำก่อน ขณะที่ฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นบนซิลิกอนสามารถดูได้โดยตรงทันทีโดยไม่ต้องมีการเคลือบ อย่างไรก็ตามการใช้แรงดันและกระแสต่ำจะเป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยหลีกเลี่ยงการประจุบนฟิล์ม



รูปที่ 3.4 แผนภาพการทำงานของ Scanning Electron Microscope (SEM) [19]

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มเพชรที่สร้างจาก มีเทนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะมีลักษณะที่แตกต่างกันไปโดยที่ความเข้มข้นที่สูงขึ้นระนาบของ พื้นผิวจะเปลี่ยนจากระนาบ {111} เป็น {100} ดังรูปที่ 3.5



### 3.3 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) [6,19] เป็นเทคนิคที่พบครั้งแรกในปี 1912 โดย Laue หลังจาก that Roentgen ค้นพบรังสีในปี 1895 ในช่วงดังกล่าวได้มีผู้พยายามที่จะพิสูจน์ว่ารังสีเอ็กซ์มีสมบัติเป็นอนุภาคหรือคลื่น จนกระทั่งพบว่าผลึกสามารถทำให้รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนได้ จึงเชื่อว่ารังสีเอ็กซ์มีสมบัติเป็นคลื่น และภายหลังพบว่าเอ็กซ์เรย์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ความยาวคลื่น  $10^{-2}$ - $10^2$  Å และความยาวคลื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างคือ 1 Å โดยมีหลักการเป็นไปตามกฎการเลี้ยวเบนของ Bragg ตามสมการ (3.4)

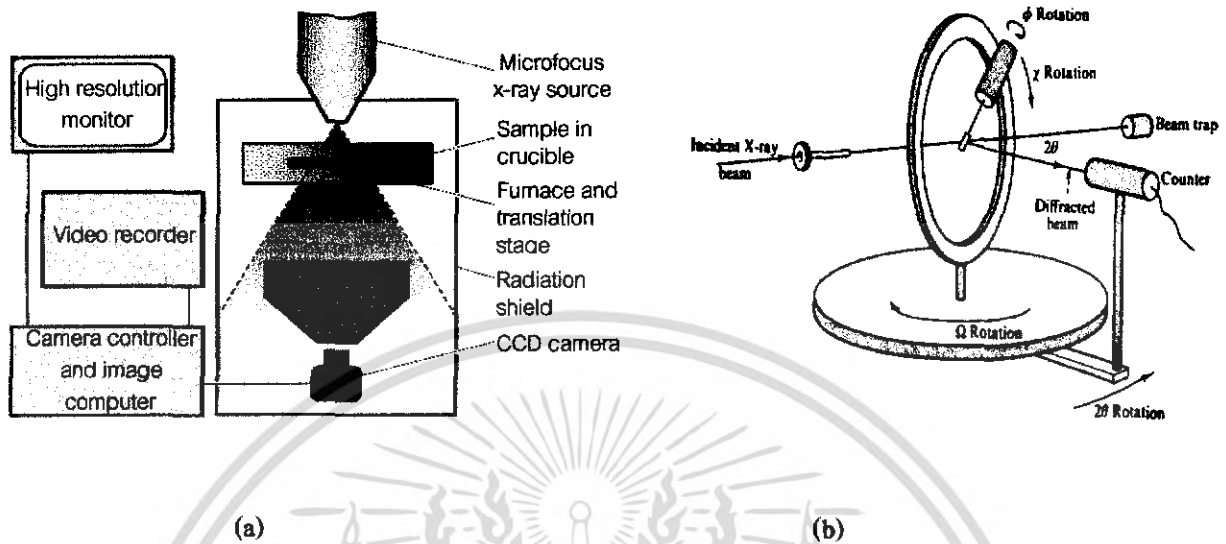
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

เมื่อ  $d$  คือ ค่า Inter-planar spacing  
 $\theta$  คือ มุมการเลี้ยวเบน  
 $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นตกกระทบ

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิดที่ใช้ Geiger-Muller counter เป็นเครื่องนับ หรือใช้ Proportional counter ซึ่งทำงานที่แรงดันขั้วเริ่มต่ำกว่าชนิดแรก ชนิด Discharge counter ซึ่งใช้ไอเล็กโตรดที่มีแรงดันสูงขึ้นเป็นชั้น ๆ เพื่อเร่งอิเล็กตรอน และชนิด Fully-automatic four-circle ซึ่งควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ทำให้สามารถเก็บและประมวลผลข้อมูลด้วยพารามิเตอร์มากขึ้นได้ แสดงดังรูปที่ 3.6 อย่างไรก็ตามในการวิจัยผลึกหลายรูปโดยใช้รังสีเอ็กซ์จะมีจุดประสงค์เพื่อ

1. หาชนิดเซลล์ของสารที่ไม่รู้จัก
2. วิเคราะห์โครงสร้างอย่างง่าย
3. วิเคราะห์เฟส : คุณภาพของผลึกโดยเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานจากตารางเทียบค่า และปริมาณเฟสที่รวมกันอยู่ภายในผลึก รวมถึงวิจัยการเปลี่ยนเฟสด้วย
4. หาขนาดเฉลี่ยของผลึกและเกรนในชิ้นสาร หรือ การกระจายขนาดซึ่งทำโดยการวัดเส้นการเลี้ยวเบน

### 5. ศึกษาเนื้อเยื่อ (Texture) คือ ปริมาณและอธิบายการจัดเรียงตัวในชั้นสารผลึกหลายรูปนั้น



รูปที่ 3.6 การทำงานของหลอดวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) สำหรับทดสอบชั้นสารที่เป็นฟิล์มหรือผง (b) สำหรับทดสอบผลึก [21-22]

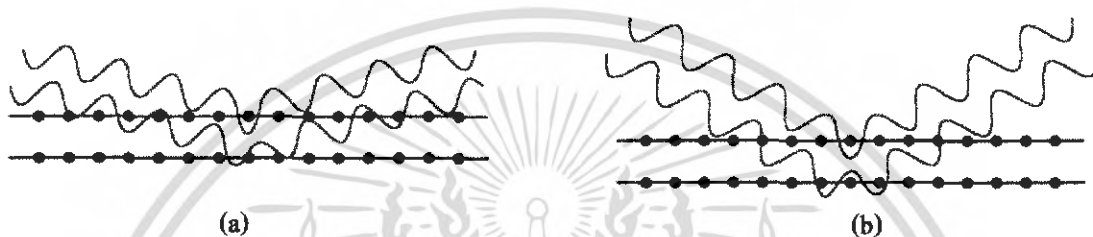
เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี เครื่องวัดมุม หลอดนับและวงจรไฟฟ้าเกี่ยวกับการนับ โดยเมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกจากแคโทด (ไส้หลอดทั้งสแตน) โดยการให้ความร้อนและถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าและตรงเข้าสู่แอโนดโลหะ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ช้าลงอย่างทันทีทันใดขณะชนแอโนด พลังงานจะเปลี่ยนรูปไปเป็นโฟตอนของการแผ่รังสีเอ็กซ์

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (3.5)$$

เมื่อ  $E_1$  และ  $E_2$  คือ พลังงานของอิเล็กตรอนก่อนและหลังชนแอโนดตามลำดับและค่าของ  $h\nu$  ขึ้นอยู่กับระบบของคุณสมบัติของระดับพลังงานของธาตุแต่ละชนิด

เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์บางช่วงเท่ากับระยะระหว่างระนาบของอะตอมในผลึกของแข็ง เมื่อรังสีเอ็กซ์กระทบผลึกของแข็งจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน จะแทรกเสริมกันโดยมีความเข้มต่าง ๆ กัน การวิเคราะห์เกี่ยวกับเทคนิคในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีความถี่เดียว (Monochromatic or Single wave length) ที่ตกกระทบผลึกดังในรูปที่ 3.7 เพื่อให้ง่ายขึ้น ให้ระนาบ

ของผลึกของอะตอมที่เป็นแกนกลางของการกระเจิง (Scattering) แทนด้วยระนาบผลึกซึ่งทำหน้าที่เหมือนกระจกเงาที่สะท้อนลำคลื่นรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ส่วนเส้นในแนวระดับแทนจุดระนาบผลึกที่ขนานกัน มีคระชนิมิตเตอร์ (hkl) เมื่อลำคลื่นความถี่เดียวของรังสีเอ็กซ์มีความยาว คลื่น  $\lambda$  ตกกระทบจุดของระนาบที่มุมซึ่งลำคลื่นสะท้อนไม่อยู่ในเฟสเดียวกัน ไม่มีลำคลื่นเสริมกันเกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.7(a) จะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง ถ้าการสะท้อนของรูปลำคลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบอยู่ในเฟสเดียวกันจะเกิดการเสริมกัน หรือเกิดการแทรกสอดแบบเสริมดังรูปที่ 3.7(b)



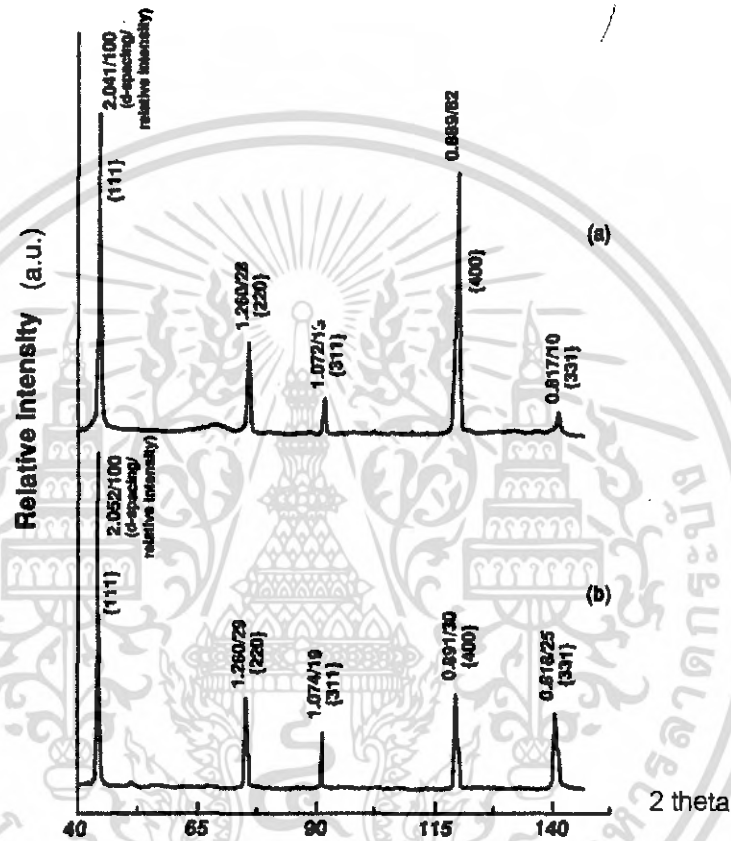
รูปที่ 3.7 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) การแทรกสอดแบบหักล้าง (b) แทรกเสริมกัน [18]

สำหรับฟิล์มเพชร CVD ที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถที่จะใช้ในการวัดพารามิเตอร์ของแลตทิซ และพิจารณาถึงลักษณะของฟิล์มได้ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถใช้อธิบายความแตกต่างระหว่างเฟสของผลึกคาร์บอน และเพื่อให้ได้คุณสมบัติรูปแบบของผลึกรวมของเพชรที่ได้ต้องมีความเป็นผลึกที่ดีพอ (คือมีขนาดผลึกอยู่ในระดับ  $\sim 10$  nm หรือใหญ่กว่านั้น) เนื่องจากระบบผลึกทรงลูกบาศก์ของเพชรมีความสมมาตรสูง การคำนวณแฟกเตอร์ของโครงสร้างทำให้ระนาบของการเลี้ยวเบนมีจำนวนน้อย (ระนาบการเลี้ยวเบน {hkl} เฉพาะสำหรับ Cubic diamond คือ {111}, {220}, {311}, {400}, {331}, ฯลฯ ด้วย h, k, l ทั้งหมดเป็นคี่ หรือด้วย h, k, l เป็นคู่ทั้งหมด) ตามสมการ (3.6)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่แลตทิซ

ยิ่งไปกว่านั้นในกรณีที่เพชรมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม การเลี้ยวเบนที่ระนาบ {111} จะมีความแรงสูงสุด เส้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาจเลื่อนออกไปมีความกว้างมากหรือไม่มีความสมมาตรเป็นผลมาจากความเครียด จุดเสียบ หรือขนาดผลึกที่เล็ก รูปที่ 3.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จากทั้งพื้นผิวฟิล์มที่มีระนาบ {111} และ {100} เป็นหลัก ซึ่งแสดงให้เห็นความแตกต่างกันของความเข้มจากการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก



รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผงเพชรมาตรฐาน (a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ {111} [3]

Kaee และคณะ [3-4] ได้พิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากฟิล์มที่มีรูปร่างพื้นผิวซึ่งแตกต่างกัน 5 ชนิด เนื่องจากระนาบผลึกที่ขนานกับพื้นผิวฐานรองเพียงอย่างเดียวที่มีส่วนช่วยให้เกิดการเลี้ยวเบน จากการเปรียบเทียบความเข้มของการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกที่มีดัชนีหักเหค่า ต่ำ ๆ จะมีความเข้มการเลี้ยวเบนของระนาบเหมือนกับผงเพชรตัวอย่าง สามารถแสดงความสัมพันธ์ความเข้มของยอดได้ดังตารางที่ 3.2 โดยฟิล์ม 2 ชนิด (A และ E) มีความเข้มการเลี้ยวเบน {111} มากกว่า ความเข้มของการเลี้ยวเบนจากระนาบดัชนีหักเหต่ำค่าอื่น ฟิล์ม B มียอด

ความเข้มการเลี้ยวเบนที่ระนาบ {400} มากกว่าระนาบอื่น ดังนั้นฟิล์ม A และ E มีการจัดเรียงตัวขนานกับระนาบ {111} และฟิล์ม B จัดเรียงตัวขนานกับระนาบ {100} จากผลดังกล่าวสามารถยืนยันด้วยการดูลักษณะพื้นผิวของฟิล์มจาก SEM สำหรับความเข้มของยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกของฟิล์มเพชร เป็นดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 ยอดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สัมพันธ์จากระนาบของฟิล์มเพชร [3]

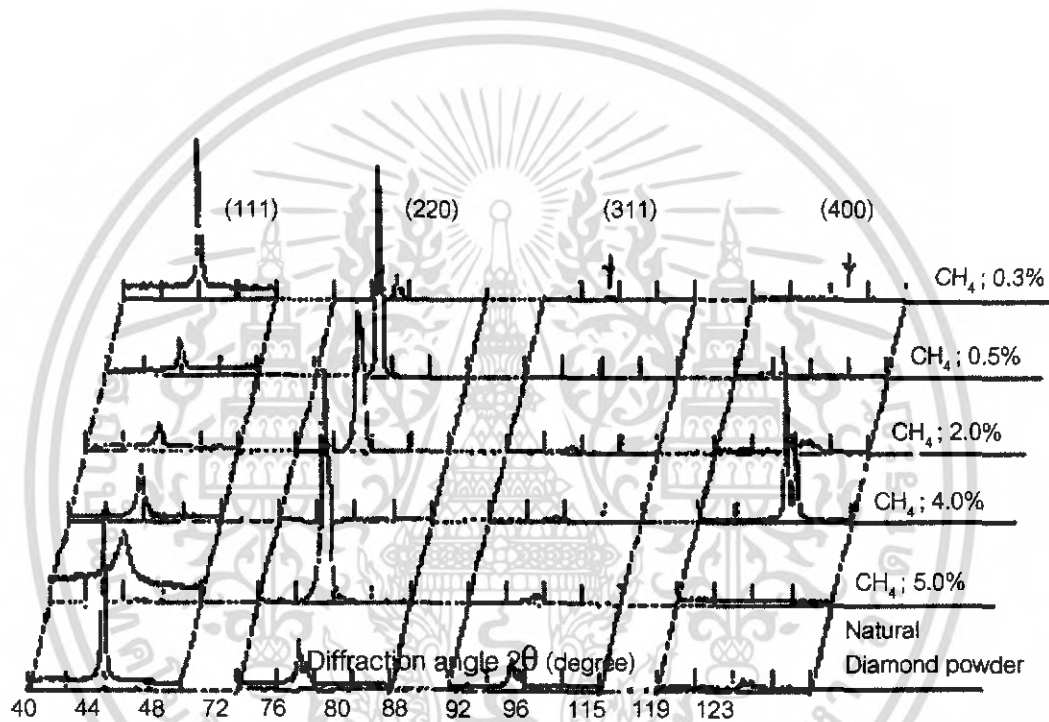
| หมายเลข | Interplanar spacing(Å) | 2 Theta | ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ | hkl |
|---------|------------------------|---------|---------------------------------|-----|
| 1       | 2.0619                 | 43.87   | 100                             | 111 |
| 2       | 1.2610                 | 75.30   | 25                              | 220 |
| 3       | 1.0753                 | 91.51   | 16                              | 311 |
| 4       | 0.8913                 | 119.60  | 8                               | 400 |
| 5       | 0.8183                 | 140.54  | 16                              | 331 |

ตารางที่ 3.3 แสดงค่า Interplanar spacing มาตรฐานของเพชร (ASTM 6-675) [3]

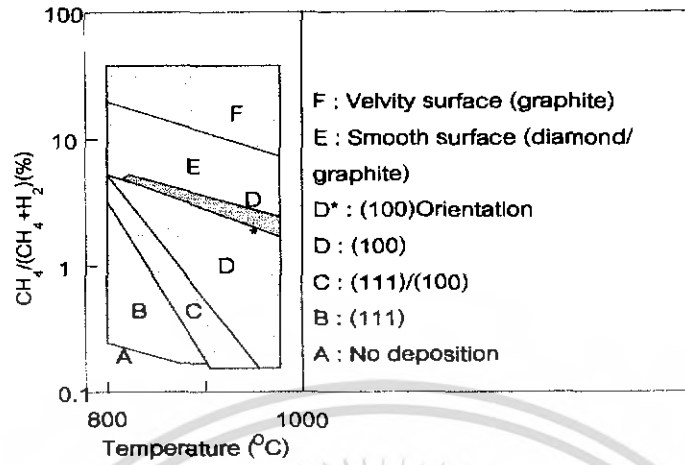
| Interplanar spacing | Hkl       |
|---------------------|-----------|
| 2.06                | 111       |
| 1.261               | 220       |
| 1.0754              | 311       |
| -                   | 222       |
| 0.8916              | 400       |
| 0.8182              | 331       |
| 0.7280              | 422       |
| 0.6864              | 511 , 333 |
| 0.6305              | 440       |
| 0.6029              | 531       |

Kobashi และคณะ [17,22] ได้นำเอาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาวัดค่าช่องว่างระหว่างแลตทิซของเพชรที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD พบว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้มีค่าเหมือนกับเพชรธรรมชาติ แม้จะมีความผิดพลาดจากการทดลองอยู่บ้าง แต่จากการวิจัยเขาพบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มของมิเทนที่ใช้เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอนซึ่งผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจน ถ้าความเข้มชั้นมิเทนมีค่าต่ำ ความเข้มของเส้นการ

เลี้ยวเบนจะเหมือนกับรูปแบบมาตรฐานของผงเพชร เมื่อมีเทนมีความเข้มข้นสูงขึ้น ยอดความเข้มการเลี้ยวเบนของระนาบ {111} จะลดลง ยอดความเข้ม {220} ยังเหมือนเดิม และเส้นการเลี้ยวเบนที่ระนาบ {400} จะถูกวัดได้ที่ประมาณ 4.0%  $\text{CH}_4$  สอดคล้องกับระนาบ {100} ที่สังเกตพบจาก SEM ผลเหล่านี้แสดงว่าส่วนประกอบของเพชรในฟิล์มจะลดลงด้วยการเพิ่มความเข้มข้นมีเทน การจัดเรียงตัวของเกรนเพชรจะเป็นแบบสุ่มที่ความเข้มข้นมีเทนต่ำ และนอกจากนี้อุณหภูมิฐานรองยังเป็นฟังก์ชันหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างพื้นผิว โดยดูได้จากไดอะแกรมในรูปที่ 3.9 ซึ่งใช้แก๊สมีเทนไนไฮโดรเจนเป็นแหล่งจ่ายคาร์บอนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน



รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มเพชรที่ความเข้มข้นมีเทน 0.3-5.0% โดยปริมาตร [22]



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงรูปร่างของฟิล์มเพชรซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของมีเทนและ อุณหภูมิฐานรอง [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### กระบวนการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี CVD สามารถเกิดขึ้นได้บนฐานรองหลายชนิด เช่น Si, SiC, WC, W, Mo, Cu และ  $Al_2O_3$  เป็นต้น แต่ทั้งนี้การนิเวศที่เอื้อที่เกิขึ้นบนฐานรองแต่ละชนิดจะมีความหนาแน่นแตกต่างกัน ในการวิจัยนี้จะเลือกใช้วัสดุสำหรับทำฐานรอง 4 ชนิด คือ ซิลิกอนที่มีการเตรียมพื้นผิว ซิลิกอนขัดมันระนาบ {111} และ {100} โมลิบดีนัม และทองแดง แต่เราจะเลือกใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันเพราะเป็นฐานรองที่เหมาะสมที่สุด และเป็นวัสดุที่หาได้ง่ายในห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และซิลิกอนนั้นยังเป็นวัสดุที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไปอีกด้วย

#### 4.1 การเตรียมฐานรอง

##### 4.1.1 การเตรียมฐานรองซิลิกอน

การเตรียมฐานรองซิลิกอนจะใช้ซิลิกอนขัดมันซึ่งมีลักษณะเรียบและมันเป็นกระจกเงา โดยเริ่มจากการทำความสะอาดเริ่มต้นตามกระบวนการดังนี้

1. ทำความสะอาดผิวด้วยน้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน (Deionized water; DI) ในเครื่องสั่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaning)
2. ล้างด้วยน้ำ DI
3. กัดผิวหน้าด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (หรือกรดกัดแก้ว ; HF) 5% เป็นเวลา 2 นาที เพื่อกำจัดซิลิกอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิกอนออก
4. ล้างด้วยน้ำ DI
5. ดั้มในกรดไนตริก ( $HNO_3$ ) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดเศษ โลหะที่ผิวหน้า
6. ล้างด้วยน้ำ DI
7. ดั้มในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 5 นาที
8. ล้างด้วยน้ำ DI
9. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

10. ต้มในไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมัน แล้วล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที
11. ล้างด้วยน้ำ DI
12. จุ่มลงในกรดกัดแก้ว 5% เป็นเวลา 2 นาที
13. ล้างด้วยน้ำ DI
14. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

หลังจากทำความสะอาดพื้นผิวซิลิกอนแล้ว จะทำการตัดซิลิกอนให้มีขนาด  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  ซึ่งเป็นขนาดที่เหมาะสมสำหรับการสร้างเพชรด้วยวิธี HFCVD ที่ห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนซิลิกอนชนิดที่มีการเตรียมพื้นผิวจะนำไปเตรียมพื้นผิวโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด  $0.25 \text{ }\mu\text{m}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดรอยขีดข่วนสม่ำเสมอทั่วตลอดผิวหน้าของแผ่นซิลิกอน แล้วล้างซิลิกอนอีกครั้งตามกระบวนการดังนี้

1. ต้มในไตรคลอโรเอทิลีน เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมัน
2. ล้างด้วยอะซิโตน ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 5 นาที
3. ล้างด้วยน้ำ DI
4. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างครีมเพชรที่ใช้ในการขัดแผ่นซิลิกอน

ต่อจากนั้นนำซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวแล้วไปตัดให้มีขนาด 3 mm x 3 mm เช่นเดียวกับซิลิกอนขัดมัน

#### 4.1.2 การเตรียมฐานรองโมลิบดีนัมและทองแดง

การเตรียมฐานรองโมลิบดีนัมและทองแดงเริ่มจากการตัดแผ่นทองแดงให้มีขนาด 3 mm x 3 mm แล้วนำไปทำความสะอาด ดังนี้

1. ขัดด้วยกระดาษทรายเพื่อให้ออกไซด์หลุดออก
2. ต้มในไตรคลอโรเอทิลีน เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมัน
3. ล้างด้วยอะซิโตน ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที
4. ล้างด้วยน้ำ DI ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที
5. ล้างด้วยน้ำ DI
6. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

#### 4.2 กระบวนการขึ้นคราท์ฟิล์มเพชร

ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยวิธี HFCVD (Hot filament CVD) โดยใช้ชุดทดลองที่ประกอบขึ้นซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.2 ซึ่งจากรูปชุดทดลองที่สร้างขึ้นนั้นจะประกอบด้วยอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังนี้ [23]

1. ถังแก๊สไฮโดรเจน
2. Regulator ทำหน้าที่ควบคุมการไหลของแก๊สไฮโดรเจน
3. Flow meter ทำหน้าที่ควบคุมการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านเข้าไปในแหล่งจ่าย
4. แหล่งจ่ายเอทิลแอลกอฮอล์
5. Chamber ทำจากท่อควอทซ์ทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร
6. ขั้วจ่ายไฟกระแสตรง
7. นาฬิกาจับเวลา
8. สวิตช์พัลลภระบายความร้อน
9. สวิตช์ Power
10. ปุ่มปรับกระแส
11. DC-Ampmeter
12. แบตเตอรี่ 12 โวลต์ 3 ชุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

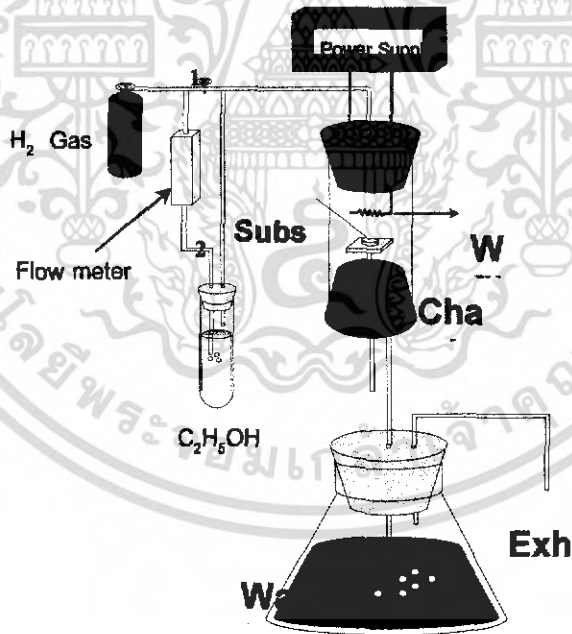
### 13.ขวดใส่น้ำสำหรับเช็กแก๊สไฮโดรเจนที่ไหลออก



Flow meter  
แหล่งจ่ายเอทิลแอลกอฮอล์  
Regulator  
ถังแก๊สไฮโดรเจน  
ปุ่มปรับกระแส

รูปที่ 4.2 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชร

ซึ่งชุดทดลองข้างต้น สามารถเขียนเป็นระบบอย่างง่ายได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากชุดทดลองในรูปที่ 4.2 และระบบอย่างง่ายในรูปที่ 4.3 สามารถสังเคราะห์ผลึกเพชรได้โดยใช้กระบวนการตามลำดับ ดังนี้

1. ตรวจสอบวาล์ว 1 ให้อยู่ตำแหน่งเปิดออก และปั๊มปรับกระแสให้อยู่ตำแหน่งซ้ายสุด
2. เปิดถังแก๊สไฮโดรเจนปรับ Regulator ที่ถังแก๊สเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนให้มีค่า 50 ml/min จับเวลา 15 นาที เพื่อให้ได้อากาศภายในแชมเบอร์ออกจนหมดและแน่ใจได้ว่าเป็นบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
3. ปรับวาล์ว 1 เพื่อแบ่งแก๊สไฮโดรเจนบางส่วนไหลผ่าน Flow meter พร้อมกับปรับวาล์ว 2 ของ Flow meter ให้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเป็น 15 ml/min เพื่อพาเอาไอระเหยของเอทิลแอลกอฮอล์เข้าสู่ระบบ
4. ปรับวาล์ว 1 ให้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเหลือ 30 ml/min พร้อมทั้งปรับวาล์ว 2 เพื่อให้ได้อัตราการไหลของแก๊สที่ผ่าน Flow meter เป็น 15 ml/min คงที่ จับเวลาอีก 15 นาที
5. เปิดสวิตช์ Power และเปิดสวิตช์พัลลมเพื่อระบายความร้อนขณะสังเคราะห์
6. ถ่ายกระแสให้กับไส้หลอดทั้งสแตนท์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ที่ได้จากการใช้หลอดทั้งสแตนท์เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มิลลิเมตร
7. ปรับระยะห่างระหว่างไส้หลอดทั้งสแตนท์กับฐานรองซิลิกอนให้มีขนาดประมาณ 2 มิลลิเมตร
8. สร้างฟิล์มเพชรตามเวลาที่ต้องการ
9. เมื่อครบเวลาสร้างฟิล์มเพชรที่กำหนดแล้วค่อย ๆ ลดการจ่ายกระแส โดยปรับปั๊มจ่ายกระแสไปทางซ้ายมืออย่างช้า ๆ พร้อมทั้งปิดถังแก๊สไฮโดรเจนและปิดสวิตช์ Power
10. รอจนกระทั่งแก๊สไฮโดรเจนที่ค้างอยู่ในระบบไหลออกหมด โดยสังเกตจากฟองน้ำในขวดรูปชมพู่
11. ปิดวาล์ว 2 รอจนกระทั่งระบบเย็น ปิดสวิตช์พัลลมเป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการสร้างฟิล์มเพชร นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบต่อไป

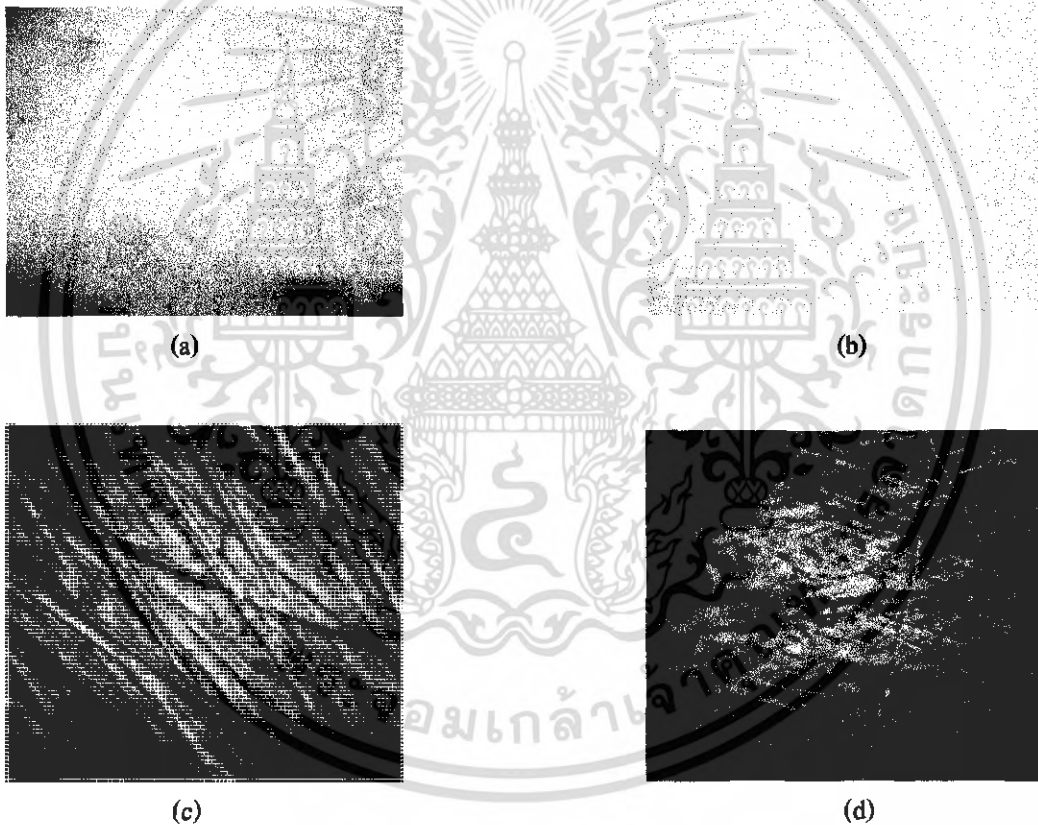
#### 4.3 การทดลอง

เนื่องจากการสังเคราะห์ผลึกด้วยวิธี CVD แบบความร้อน ที่ความดันต่ำตามปกตินั้น มักได้ชิ้นงานออกมาอยู่ในรูปของฟิล์ม เพราะเกิดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงด้วยตัวเอง เมื่อเวลาผ่านไปแต่ละเกรนของผลึกที่อยู่ใกล้เคียงกันจะเรียงชิดติดกัน ทำให้ผลึกแต่ละผลึกไม่สามารถโค่นขึ้นได้ใน

สามมิติและนอกจากนี้เพื่อให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์มากที่สุดจึงเลือกใช้เทคนิคการแอนนัลซึ่งเป็นกระบวนการที่จะทำให้ผลึกมีคุณภาพดีขึ้น

#### 4.3.1 การทดลองเพื่อเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม [24]

ในการสังเคราะห์ผลึกเพชรเพื่อให้มีขนาดเหมาะสมสำหรับการคัดเลือกนั้น ปัจจัยที่สำคัญหนึ่งคือชนิดของฐานรอง ซึ่งแต่ละชนิดจะให้อัตราการนิวเคลียสที่แตกต่างกัน จึงจำเป็นต้องเลือกฐานรองที่เหมาะสมเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชร ฐานรองที่ใช้ทำการทดลองนี้มี 4 ชนิด คือ ซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวหน้าโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด  $0.25\mu\text{m}$  ซิลิกอน ขัดมัน ทองแดง และ โมลิบดีนัม ดังรูปที่ 4.4 แล้ววิเคราะห์ผลการทดลองด้วยกล้องจุลทรรศน์



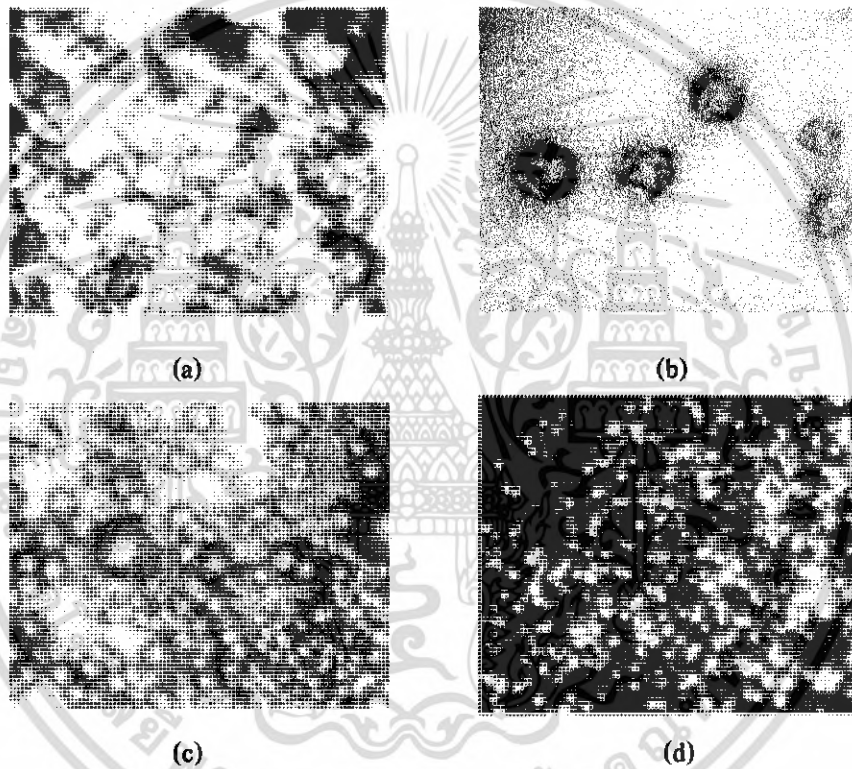
รูปที่ 4.4 ลักษณะฐานรองในการทดลองเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม (a) ซิลิกอนที่มีการเตรียมพื้นผิว (b) ซิลิกอนขัดมัน (c) ทองแดง (d) โมลิบดีนัม

## บทที่ 5

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 5.1 ผลการทดลองจากการเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม

ชิ้นงานที่ได้จากการสังเคราะห์บนฐานรอง 4 ชนิด ซึ่งเป็นสารที่ผลึกเพชรสามารถเกิดขึ้นได้ คือ ซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวหน้าโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด  $0.25 \mu\text{m}$  ซิลิกอนขัดมัน ทองแดง และ โมลิบดีนัม เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์ ได้ดังรูปที่ 5.1



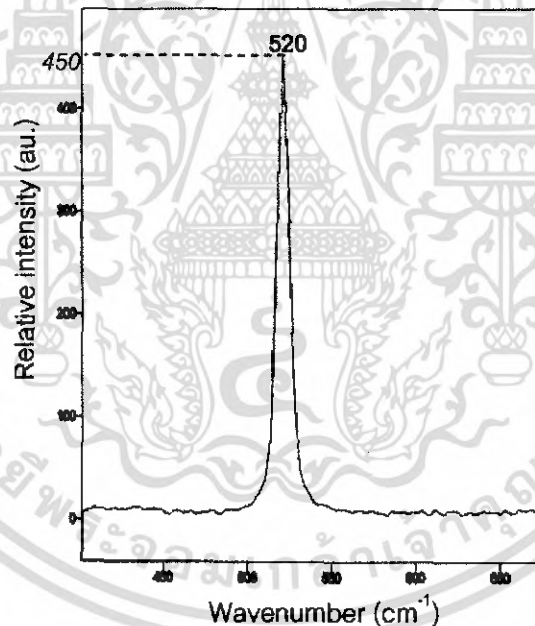
รูปที่ 5.1 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์บนฐานรอง (a) Treated Si (b) Mirror Si (c) Cu และ (d) Mo

จากรูปที่ได้พบว่าลักษณะของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวนั้นจะเรียงชิดติดกันจนเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นฟิล์ม ผลึกเพชรจากการสังเคราะห์บนซิลิกอนขัดมันจะมีการกระจายตัวมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับฐานรองชนิดอื่น และยังให้อัตราการโตของผลึกสูงที่สุดอีกด้วย ส่วนบนฐานรองทองแดง ลักษณะผลึกเรียงชิดติดกันเป็นฟิล์มเช่นกัน แต่ผลึกมีขนาดเล็กมาก และมีรูปร่างไม่ชัดเจน และสุดท้ายผลึกเพชรบนฐานรองโมลิบดีนัมก็มีลักษณะเป็นฟิล์ม

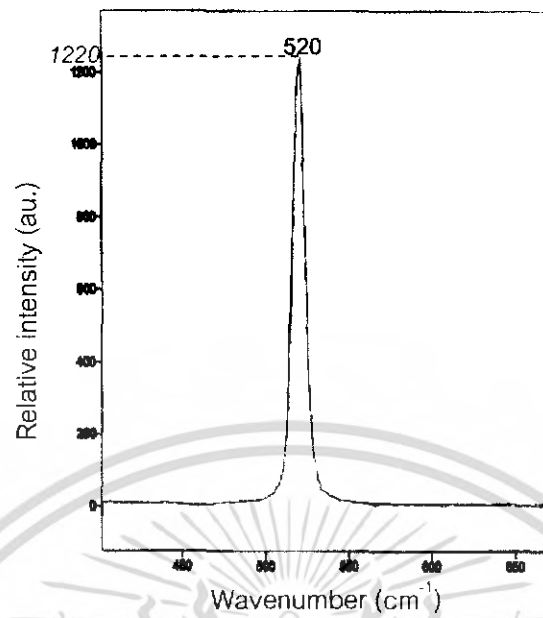
จากผลการทดลองพบว่าการกระจายตัวของผลึกเพชรที่สังเคราะห์จากการใช้ฐานรองซิลิกอนซัคมันจะมีค่ามากที่สุด ทำให้ผลึกที่จัดกระจายอยู่นั้นสามารถโตขึ้นได้มากจึงมีขนาดใหญ่

## 5.2 ผลการทดลองจากการทดลองหาระนาบซิลิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์

ซิลิกอนซัคมันที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกเพชรชั้นแรกนั้น จะมีทั้งชนิดที่มีระนาบเป็น {100} และระนาบ {111} ซึ่งเป็นฐานรองปกติที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป ซึ่ง 2 ระนาบนี้ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy พบว่าได้ลักษณะดังรูปที่ 5.2 และ 5.3 ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่าความเข้มของยอดสเปกตรัมจะมีความแตกต่างกัน โดยที่ระนาบ {111} จะมีความเข้มสูงกว่าระนาบ {100}



รูปที่ 5.2 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {100}



รูปที่ 5.3 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {111}

เมื่อนำซิลิกอนชั้นระนาบ {100} และ {111} มาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกเพชรจะได้ดังรูปที่ 5.4

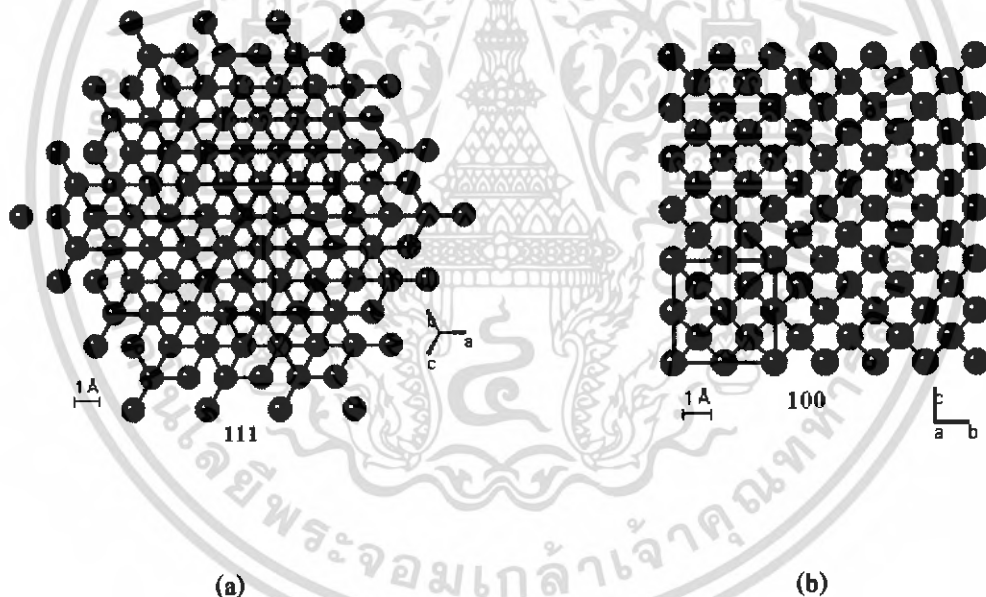


รูปที่ 5.4 ลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรองซิลิกอนชั้นระนาบต่างๆ (a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ {111}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะของผลึกเพชรที่ได้จากฐานรองซิลิกอนชนิดมันระนาบ {100} มีความสมบูรณ์กว่าผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรอง {111} ทั้งนี้เนื่องจากมาจากระนาบของฐานรอง ส่งผลให้ความเค้นของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้บน ฐานรองซิลิกอนระนาบ {111} มีค่าความเค้นสูงกว่าสังเกตได้จากค่าความเข้มของยอด Raman spectrum

นอกจากนี้หากพิจารณาถึงลักษณะการจับเรียงตัวของผลึกซิลิกอนระนาบ {100} และ {111} ตามรูปที่ 5 และจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า  $Q_{11}$  ของซิลิกอนระนาบ {100} เท่ากับ  $1.4 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$  และค่า  $Q_{11}$  ของซิลิกอนระนาบ {111} เท่ากับ  $8 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$  [25] แสดงว่า Dangling bond ของซิลิกอนระนาบ {111} จะมีจำนวนมากกว่าถึงเกือบ 6 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนระนาบ {100} ซึ่งมีขนาดพื้นที่พื้นผิวที่เท่ากันจึงเป็นไปได้ว่าการนิวคลิเอชันเริ่มต้นของ นิวคลีโอไซด์ก่อนจับตัวเป็นผลึกเพชรบนซิลิกอนระนาบ {111} นั้นจะมีความหนาแน่นมากกว่าจึงทำให้ความเป็นระเบียบในการจัดเรียงและจับพันธะกันของคาร์บอนโครงสร้างเพชรลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ซิลิกอนระนาบ {100} เป็นฐานรองในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์ที่สุด

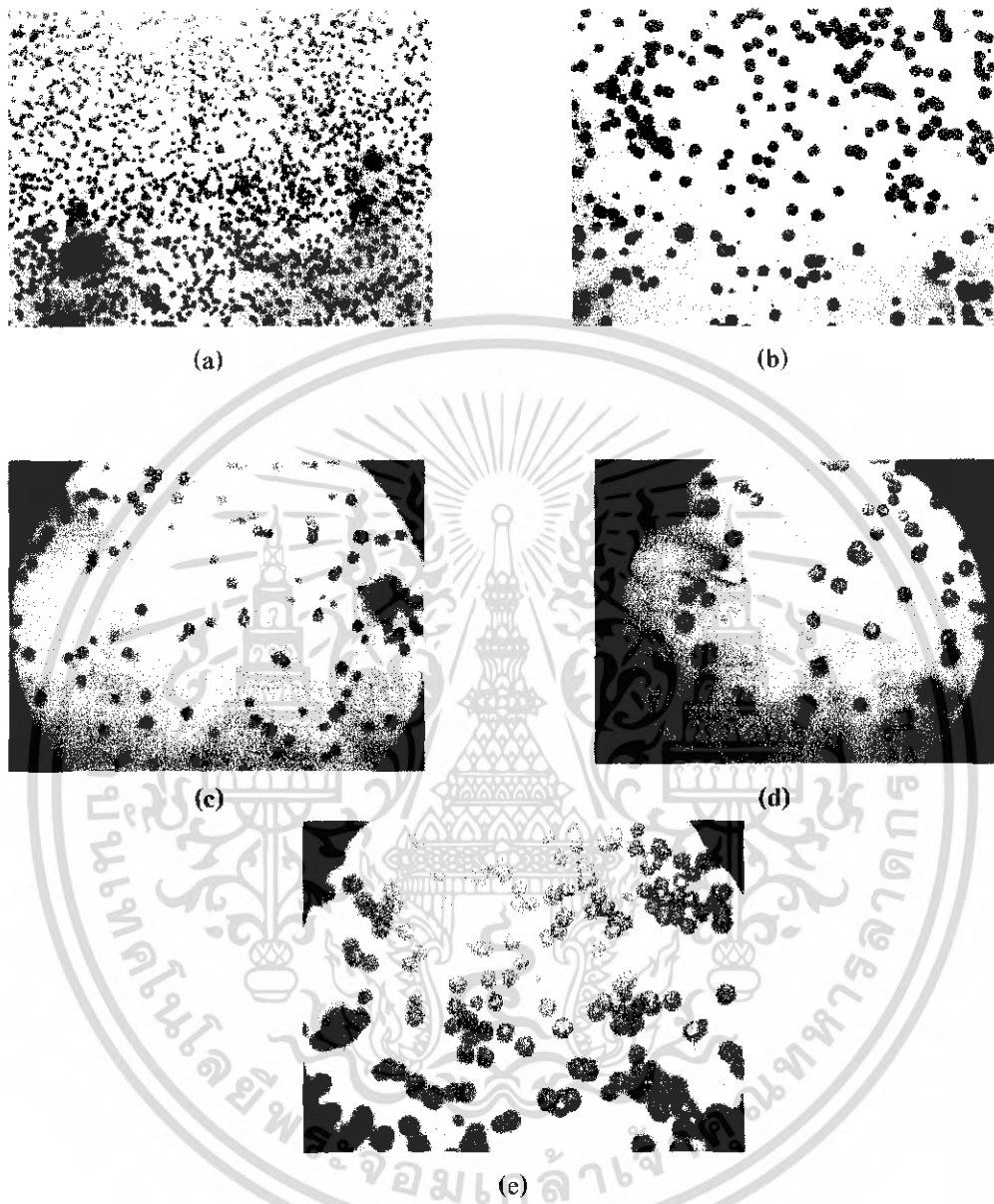


รูปที่ 5.5 แลตทิซของระนาบ {100} และ {111}

### 5.3 ผลการทดลองหาอัตราการไหลของแก๊สและเวลาที่เหมาะสม

จากการทดลองเพื่อศึกษาถึงชนิดของฐานรองที่เหมาะสมพบว่า ซิลิกอนซัคมันเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เพชร การสังเคราะห์ผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนซัคมันระนาบ {100} นั้น แม้ว่าจะมีการกระจายตัวของผลึกที่จัดกระจายมาก แต่หากใช้เวลาน้อยเกินไปผลึกที่สังเคราะห์ได้ก็จะมีขนาดเล็กเกินกว่าที่จะทำการคัดเลือกได้ และหากใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่นานเกินไปผลึกที่เกิดขึ้นและโตขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นฟิล์มได้เช่นกัน แต่อัตราการไหลของแก๊สก็มีส่วนสำคัญสำหรับการสังเคราะห์เพชรเช่นเดียวกัน เราจึงต้องทำการศึกษาทั้งสองเงื่อนไขนี้ เราจึงทำการศึกษาดูด้วยเงื่อนไขของอัตราการไหลของแก๊สในการสังเคราะห์ผลึกเพชรก่อน โดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร แต่แปรค่าการไหลของแก๊สในการสังเคราะห์เป็น 10, 20, 30, 40 และ 50 sccm ด้วยเวลาสังเคราะห์ที่เท่ากันคือ 3 ชั่วโมง

เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ในอัตราขยาย 1000 เท่า จะเห็นถึงความแตกต่างของขนาดของผลึกและลักษณะของผลึก เมื่อเราปรับอัตราการไหลของแก๊สตามเงื่อนไขในการสังเคราะห์ต่าง ๆ ในรูปที่ 6 พบว่าอัตราการไหลแก๊สที่น่าสนใจก็คือ 30, 40 และ 50 sccm เพราะที่อัตราการไหลของแก๊ส 10, 20 sccm ผลึกเพชรที่เกิดขึ้นนอกจากจะมีขนาดเล็กแล้ว ลักษณะของผลึกนั้นก็ไม่มีสมบูรณ์

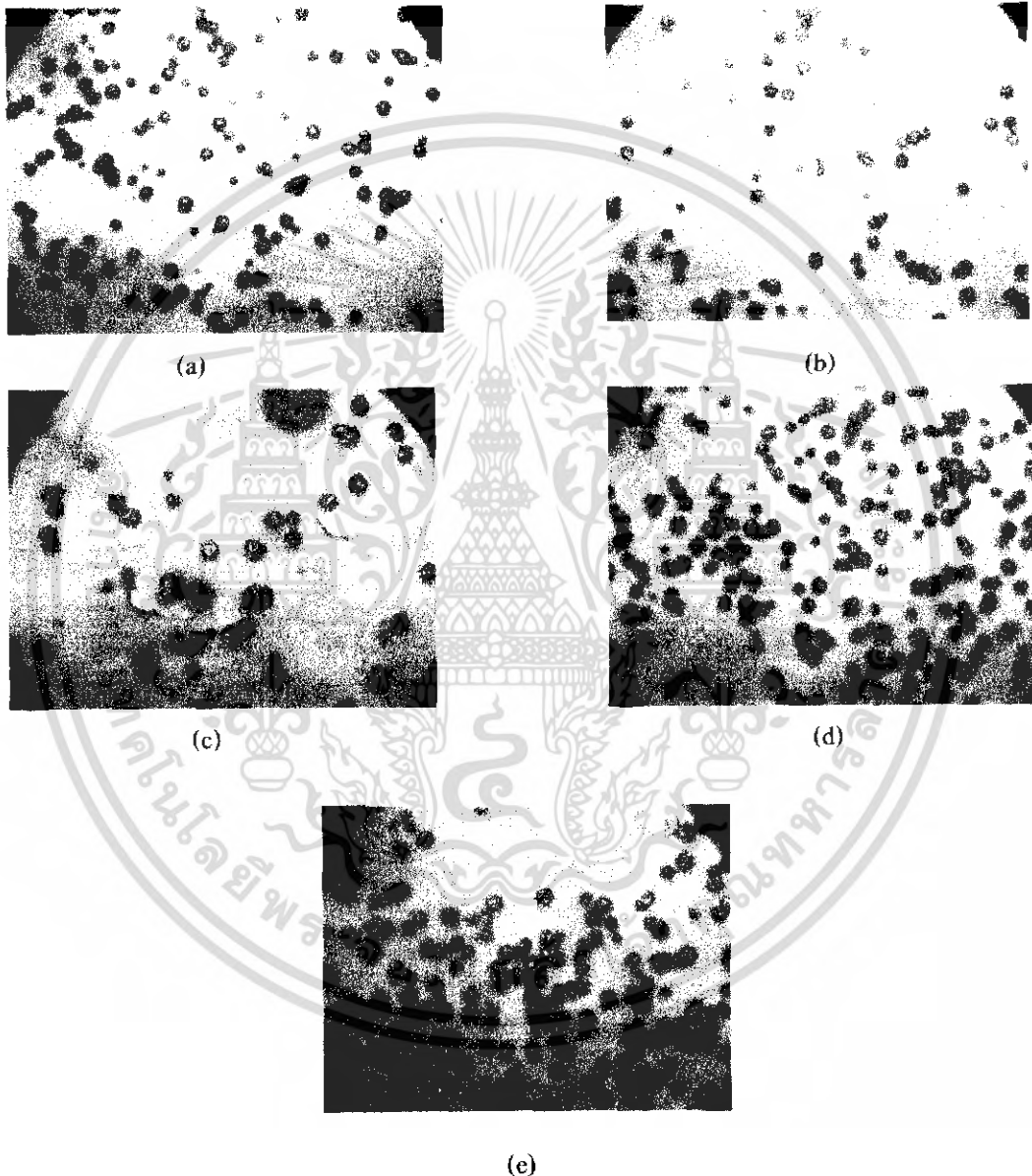


รูปที่ 5.6 แสดงขนาดของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนชนิดมันที่ปรับอัตราการไหลแก๊ส  
(a) 10 sccm (b) 20 sccm (c) 30 sccm (d) 40 sccm (e) 50 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาเราจึงทำการศึกษาด้วยเงื่อนไขของเวลาในการสังเคราะห์ผลึกเพชร โดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร แต่แปรเวลาในการสังเคราะห์เป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง

เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ในอัตราขยาย 1000 เท่า จะเห็นถึงความแตกต่างของการกระจายตัวของผลึกและขนาดของผลึก

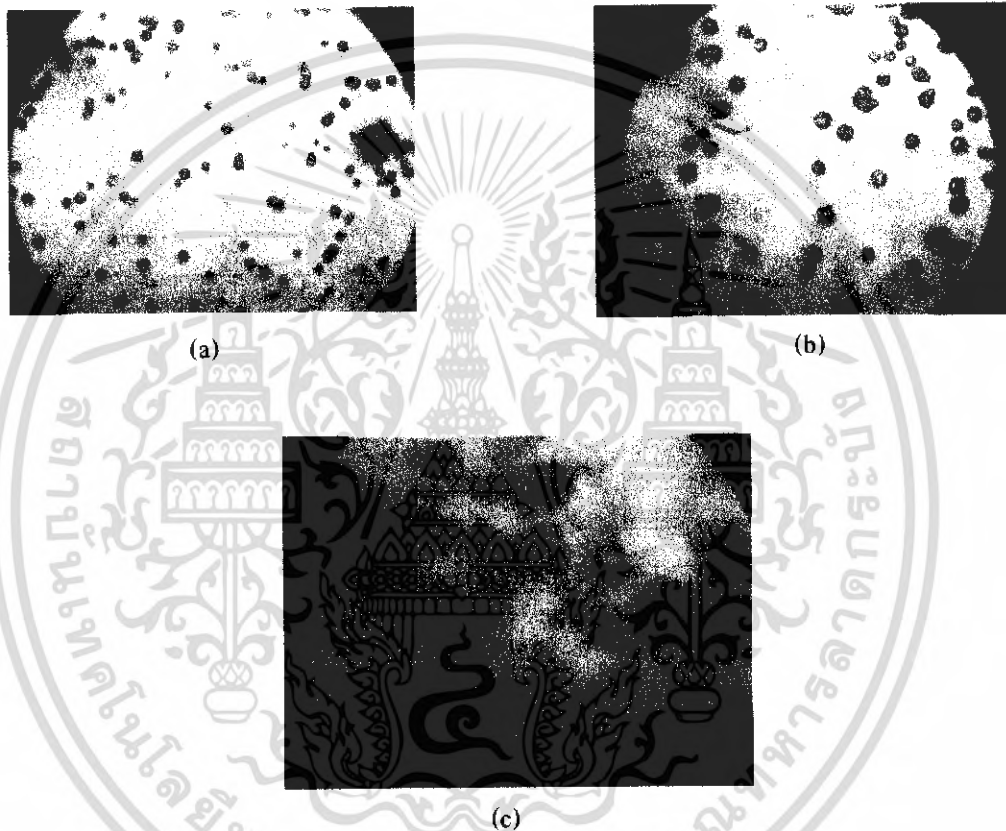


รูปที่ 5.7 การกระจายตัวของผลึกและขนาดเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่เวลาการสังเคราะห์ต่างๆ (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง (d) 4 ชั่วโมง (e) 5 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 5.4 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเพชร

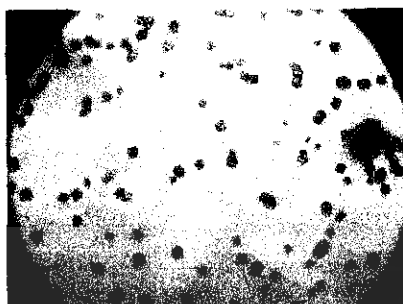
จากการทดลองข้างต้นเกี่ยวกับอัตราการไหลของแก๊ส ที่เราสนใจจะมีอยู่ 3 ระดับด้วยกัน คือที่ 30, 40 และ 50 sccm ตามลำดับ เราจึงทำการทดลองเพิ่มขนาดที่อัตราการไหลของแก๊สทั้ง 3 นี้ เริ่มด้วยอัตราการไหลที่ 50 sccm เหตุที่เลือกอัตราการไหลที่ 50 ก่อนก็เพราะว่า ผลึกเพชรจะก่อตัวเร็วและจะมีขนาดใหญ่ทำให้ประหยัดเวลาในการสังเคราะห์



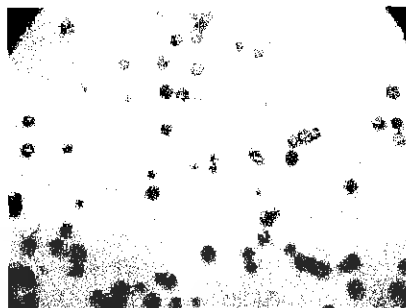
รูปที่ 5.8 แสดงขนาดของผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนชนิดมันที่อัตราการไหลของแก๊สที่ 50 sccm (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

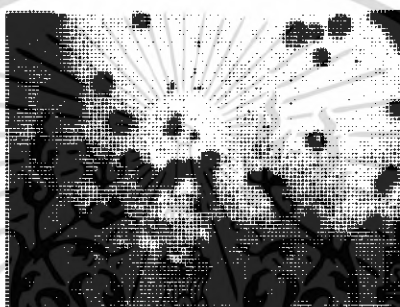
ต่อมาเราจึงทำการปรับอัตราการไหลของแก๊สที่ 40 sccm เพื่อสังเกตความแตกต่างของขนาดของผลึก



(a)



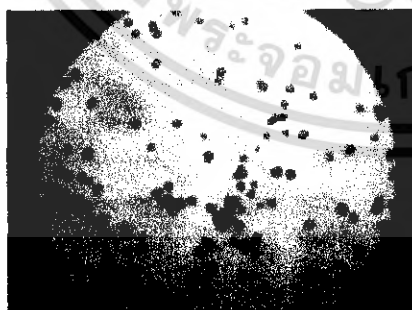
(b)



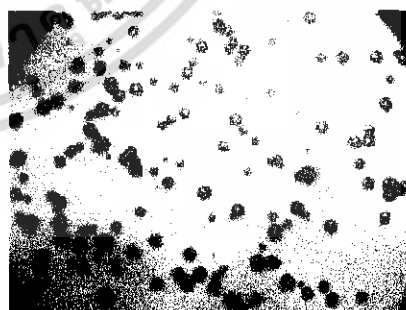
(c)

รูปที่ 5.9 แสดงขนาดของผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนชนิดมันที่อัตราการไหลของแก๊สที่ 40 sccm (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง

ต่อมาเราจึงทำการปรับอัตราการไหลของแก๊สที่ 30 sccm เพื่อสังเกตความแตกต่างของขนาดของผลึก

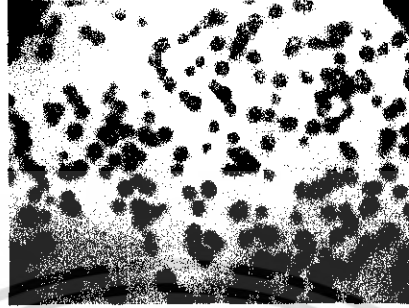


(a)



(b)

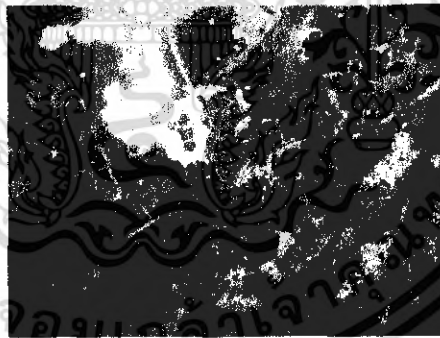
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(c)

รูปที่ 5.10 แสดงขนาดของผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอนชนิดมันที่อัตราการไหลของแก๊สที่ 30 sccm (a) 2 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง

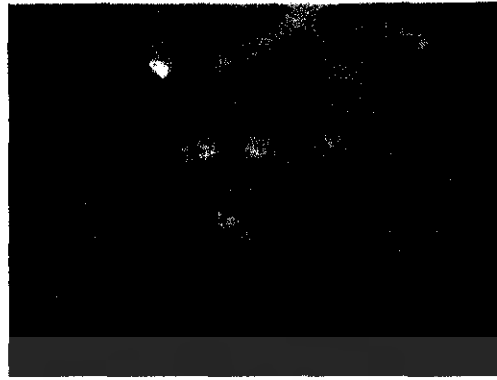
จากการทดลองเพิ่มขนาดของผลึกเพชรจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 6 ชั่วโมง ผลึกเพชรจะเริ่มชิดกันทำให้การทดลองเพิ่มขนาดผลึกเป็นไปได้ยาก เพราะพื้นที่ในการขยายตัวลดน้อยลง ทำให้เราต้องทำการคัดเลือกผลึกเพชรที่สมบูรณ์เพื่อทำการสังเคราะห์เพิ่มขนาดของผลึกเพชร



รูปที่ 5.11 แสดงภาพฐานรองซิลิกอนชนิดมันที่เราทำการคัดผลึกเพชร

หลังจากที่เราทำการคัดผลึกเพชรได้แล้ว เรายังนำมาเข้าเงื่อนไขในการเพิ่มขนาดของผลึกต่อด้วยเงื่อนไขข้างต้น

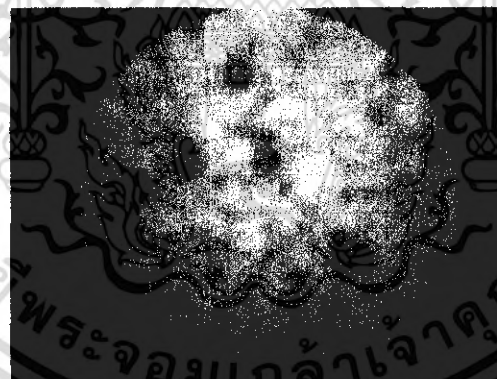
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 5.12 แสดงขนาดหลังจากทำการกัดเลือกผลึกเพชรแล้วแล้วทำการสังเคราะห์ตามเงื่อนไข  
ต่างๆ (a) 50 sccm 8 ชั่วโมง (b) 40 sccm 8 ชั่วโมง (c) 30 sccm 8 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.5 ผลการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร

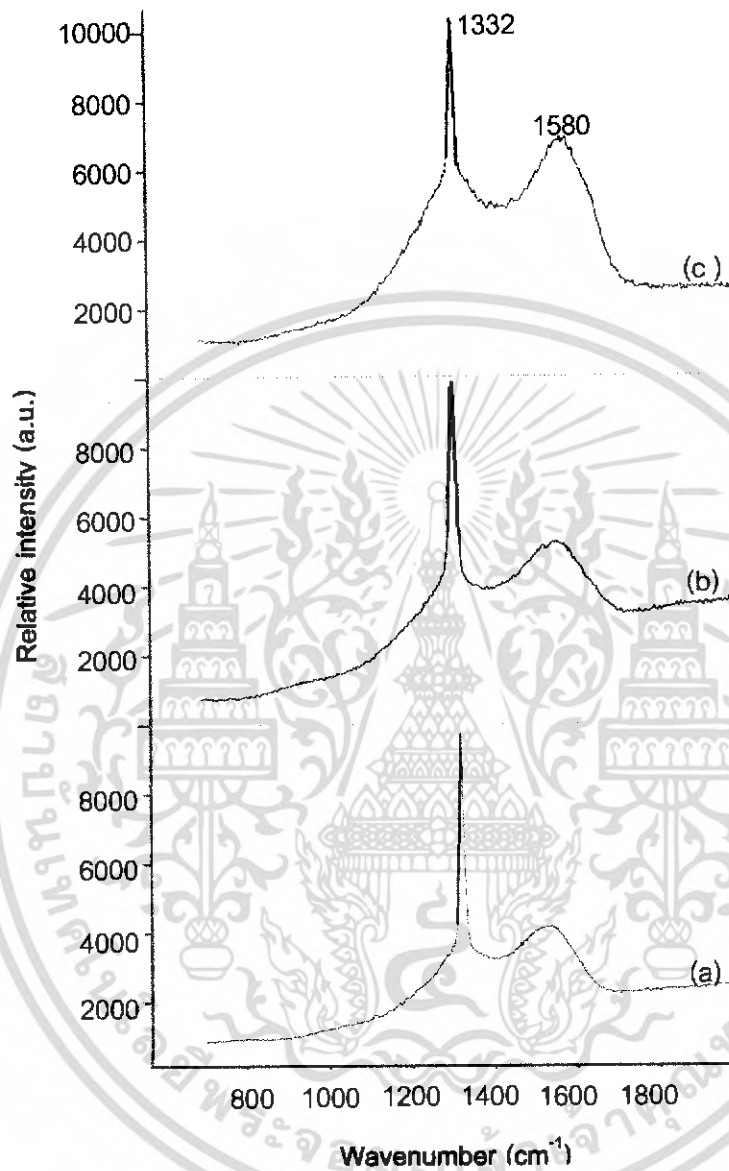
ผลึกเพชรที่คัดเลือกจากการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอลด้วยวิธีการอเนกประสงค์ก่อนขัดมัน เมื่อนำมาสังเคราะห์ต่อบนฐานรองโมลิบดีนัมเพื่อเพิ่มขนาดจะมีคุณภาพลดลงตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพของผลึก ซึ่งเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพผลึกคือเทคนิคการแอนนัล

### 5.5.1 การแอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำไปแอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นแก๊สชนิดเดียวกับแก๊สพาหะที่ใช้เป็นตัวพาเอทิลแอลกอฮอล์ที่เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอน เพื่อประโยชน์ในเรื่องความสะดวกสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรต่อไปจึงเลือกใช้แก๊สนี้เป็นหลักในการแอนนัล

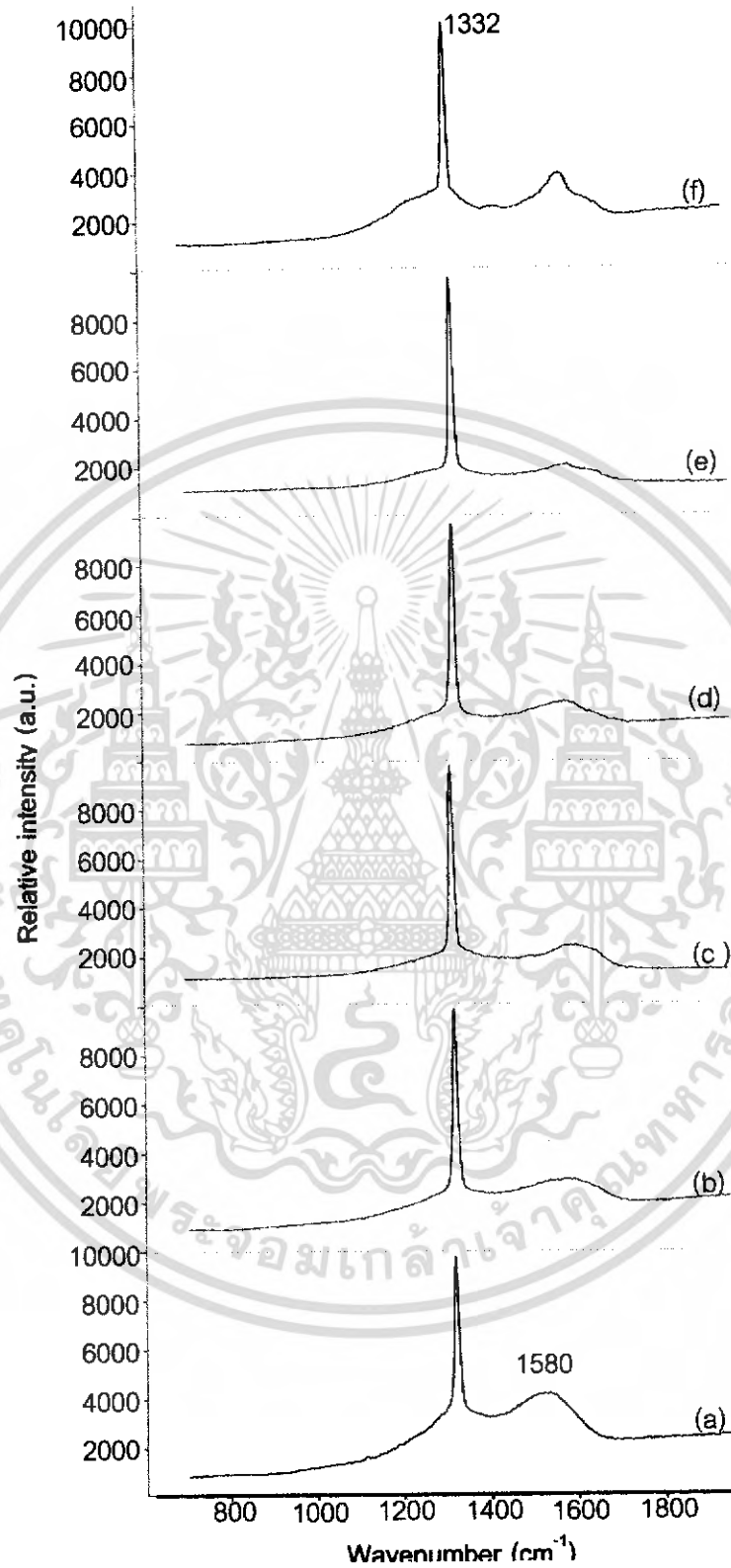
#### 5.5.1.1 อุณหภูมิต่อการแอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ตัวแปรหลักสำหรับการแอนนัลคืออุณหภูมิในการแอนนัล เมื่อแปรค่าอุณหภูมิในการแอนนัลและใช้เวลาในการแอนนัล 3 นาที เมื่อศึกษาคุณภาพของผลึกเพชรโดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy จะมีลักษณะดังรูปที่ 5.13 และ 5.14



**รูปที่ 5.13** Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนัล 3 นาที (a) ก่อนแอนนัล (b) แอนนัลที่ 400 องศาเซลเซียส และ (c) แอนนัลที่ 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



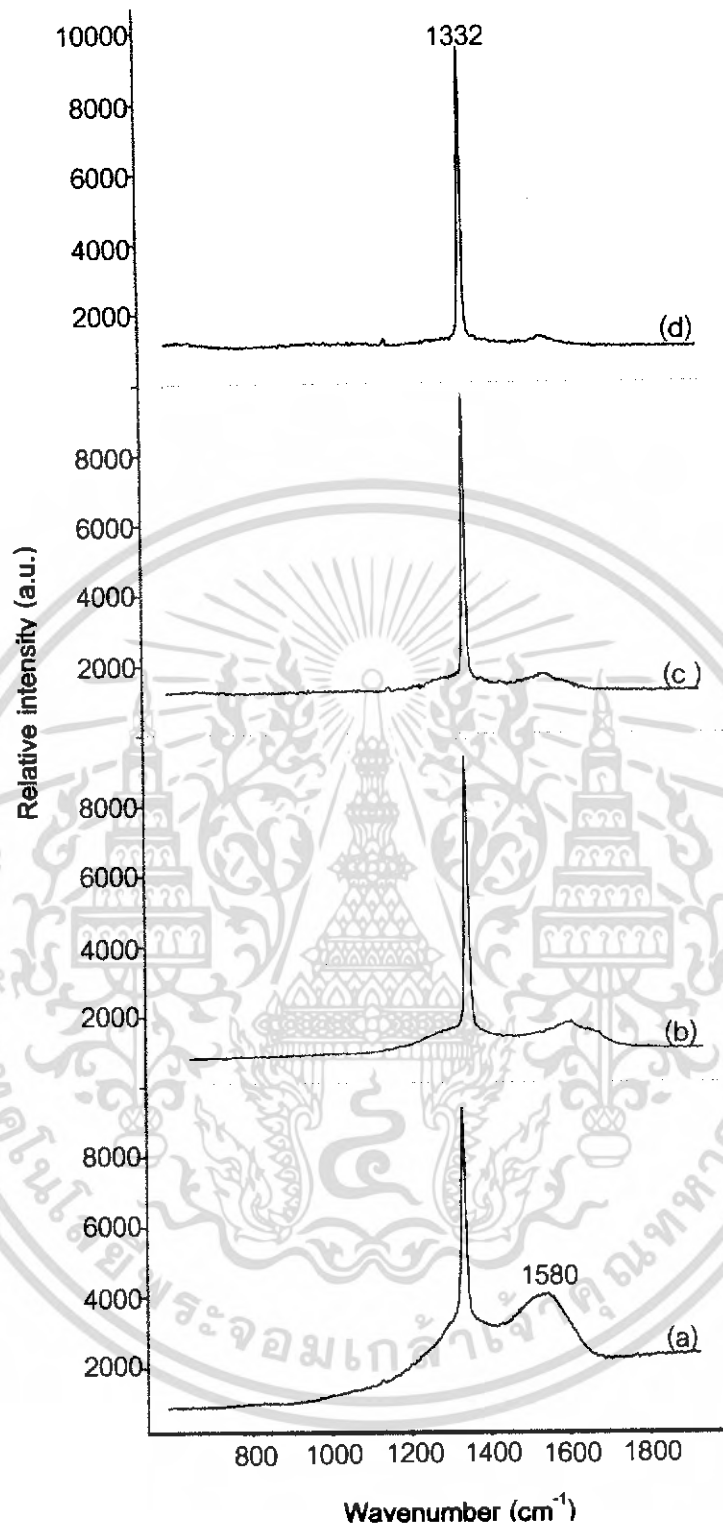
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**รูปที่ 5.14** Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนัล 3 นาที (a) ก่อน แอนนัล (b) แอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส (c) แอนนัลที่ 700 องศาเซลเซียส (d) แอนนัลที่ 800 องศาเซลเซียส (e) แอนนัลที่ 900 องศาเซลเซียส และ (f) แอนนัลที่ 1,000 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 5.13 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้ก่อนการแอนนัล จะมีคุณภาพที่ดีกว่าเมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากพบแถบกว้างที่ตำแหน่ง  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งยอดของแกรไฟต์มีค่าสูงขึ้น แสดงว่าอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปในการแอนนัลไม่ช่วยในการปรับปรุงคุณภาพผลึก และจากรูปที่ 5.14 เป็นผลการทดลองเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 600 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ลักษณะ Raman spectrum ค่าความเข้มของแถบกว้างที่ตำแหน่ง  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  มีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งอาจเนื่องจากการไฮบริดเจอร์ันของอะตอมคาร์บอนจากพันธะ  $sp^2$  เป็น  $sp^3$  หรือเกิดการกักคาร์บอนพันธะ  $sp^2$  ออกจากผลึกมากขึ้น จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส แถบกว้างที่ตำแหน่ง  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  ลดปริมาณลงเพียงเล็กน้อย แสดงว่าอุณหภูมิที่สูงเกินไปช่วยในการปรับปรุงคุณภาพผลึกได้น้อยหรืออาจกล่าวได้ว่าไม่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร เช่นกัน

#### 5.5.1.2 เวลาที่ใช้แอนนัลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

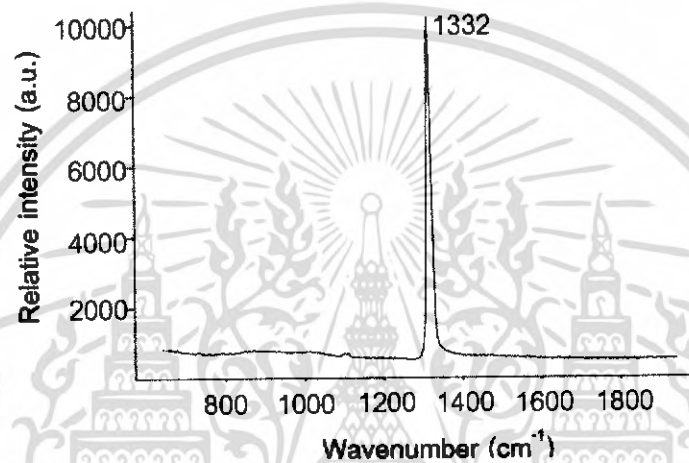
การแอนนัลให้ได้ผลดีนั้นนอกจากปัจจัยของอุณหภูมิแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ เวลาที่ใช้ในการแอนนัล ในการทดลองแอนนัลที่ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ดีที่สุดสำหรับปรับปรุงผลึกเพชร เมื่อแปรค่าเวลาการแอนนัลเพิ่มขึ้น จะได้ Raman spectrum ดังรูปที่ 5.14 ซึ่งพบว่าเวลาการแอนนัลที่ 12 นาที เป็นเวลาการแอนนัลที่ให้คุณภาพผลึกเพชรที่ดีที่สุด



**รูปที่ 5.15** Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอมโมเนียในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลาการแอมโมเนียต่าง ๆ (a) ไม่มีการแอมโมเนีย (b) 3 นาที (c) 6 นาที (d) 9 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

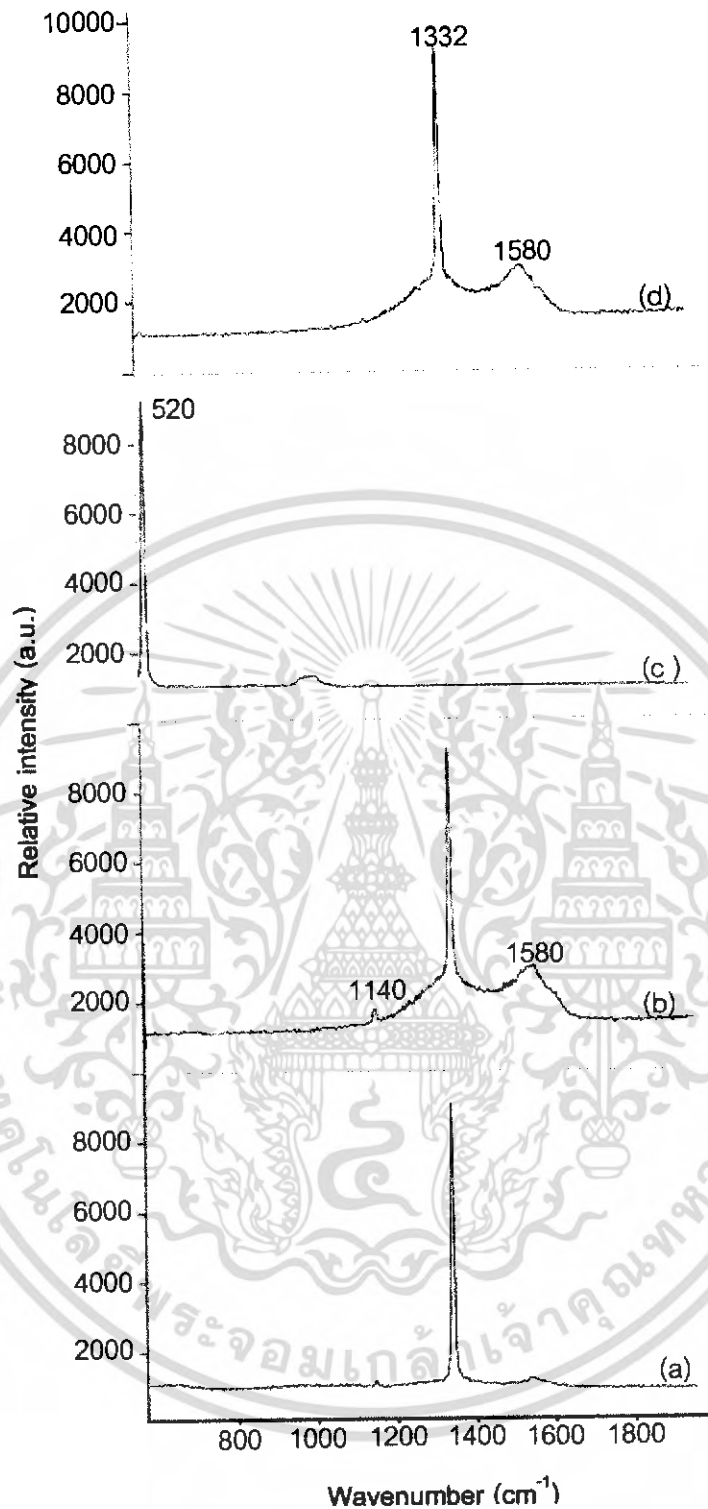
จากสเปกตรัมของ Raman ที่ได้ในรูปที่ 5.15 พบว่าสเปกตรัมที่เวลา 9 นาที ให้คุณภาพที่ดีมาก จนพิกของแกรไฟต์ที่ตำแหน่ง  $1,580\text{ cm}^{-1}$  น้อยมากจนถือได้ว่าไม่มีนัยสำคัญ จึงเลือกใช้ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ในขั้นต่อไป แต่จะทำการทดลองเพิ่มเวลาการแอนนัลเป็น 12 นาที อีกครั้ง เพื่อยืนยันว่าเวลาในการแอนนัลที่นานขึ้นมีส่วนช่วยในการกำจัดปริมาณแกรไฟต์ได้จริงได้สเปกตรัมของ Raman ดังในรูปที่ 5.16



รูปที่ 5.16 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนัลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที

#### 5.5.2 การแอนนัลด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ

เนื่องจากมีแก๊สชนิดอื่น ๆ เช่น ออกซิเจน มีส่วนช่วยต่อการเกิดผลึกเพชรและการกัดคาร์บอนโครงสร้างอื่นได้เช่นกัน จึงทำการแอนนัลในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน ไนโตรเจน และฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy จะได้ Raman spectrum ดังรูปที่ 5.17



รูปที่ 5.17 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนिलในบรรยากาศของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนिल 9 นาที (a) แก๊สไฮโดรเจน (b) แก๊สไนโตรเจน (c) แก๊สออกซิเจนและ (d) แก๊สฮีเลียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนัลในรูปที่ 5.17 ในบรรยากาศของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนัล 9 นาที พบว่าแก๊สไฮโดรเจนช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชรดีกว่าแก๊สชนิดไนโตรเจนและฮีเลียม โดยเฉพาะเมื่อแอนนัลในบรรยากาศของแก๊สแก๊สออกซิเจนยอดของ Raman spectrum ที่ตำแหน่งของคาร์บอนหายไป เป็นไปได้ว่าออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเผาไหม้กับคาร์บอนจนหมด จึงเหลือเพียงตำแหน่งยอดที่  $520 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของซิลิกอนเท่านั้น

### 5.6 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเมื่อมีการแอนนัล

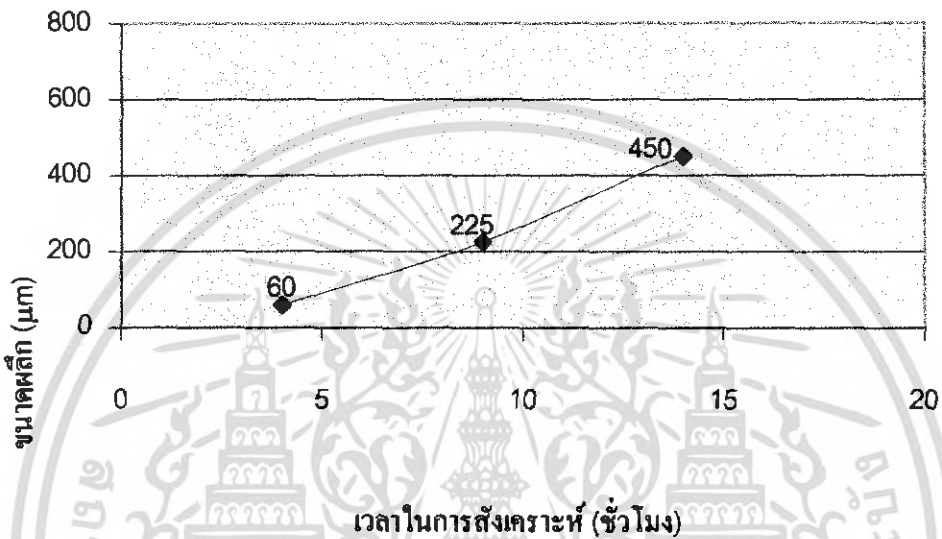
ผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้นจะมีปริมาณแกรไฟต์เพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อลดปริมาณแกรไฟต์ของผลึกเมื่อสิ้นสุดทุกช่วงเวลาการสังเคราะห์จะได้ลักษณะผลึกเพชรจากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 5.17



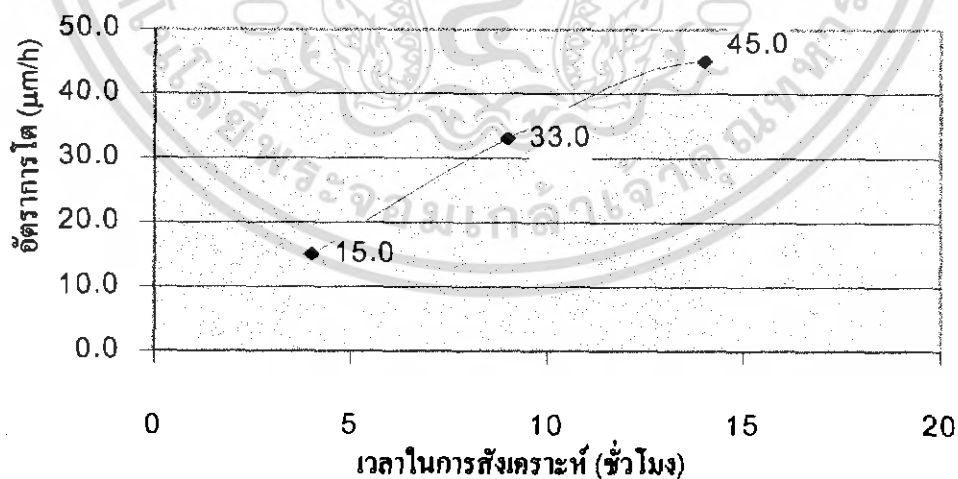
รูปที่ 5.18 ลักษณะผลึกเพชรเมื่อใช้การแอนนัลร่วมด้วยเมื่อใช้เวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อใช้ฐานรองต่างชนิดกันในการสังเคราะห์ผลึกเพชรซึ่งอัตราการเกิดและความหนาแน่นการ  
นิวเคลียเอชันบนฐานรองแต่ละชนิดจะมีค่าแตกต่างกันร่วมกับการแอนนีส ผลึกที่ได้จะมีขนาดใหญ่  
ขึ้นได้ตามเวลาการสังเคราะห์ เขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์  
ได้ดังรูปที่ 5.19 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เป็นดังรูปที่  
5.20



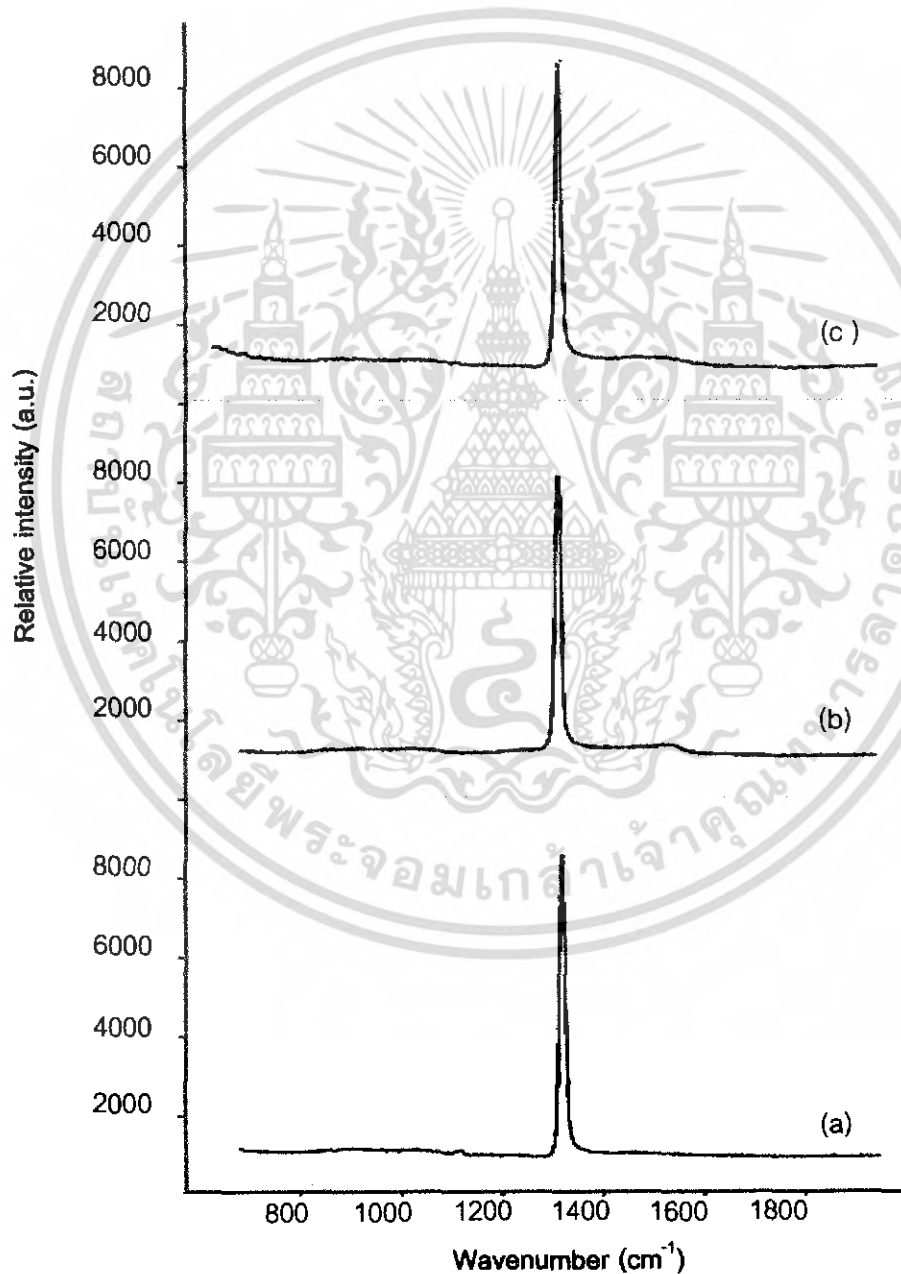
รูปที่ 5.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีส



รูปที่ 5.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีส

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์เมื่อใช้การแอนนิลร่วม และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการใช้ของผลึกและเวลาการสังเคราะห์ การแอนนิลร่วมดังรูปที่ 5.19 และรูปที่ 5.20 ตามลำดับ ผลึกที่ได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ และมีขนาดสูงสุดผลมาจากคาร์บอนพันธะ  $sp^2$  บางส่วนถูกคัดออกไป หรือเปลี่ยนรูปมาเป็นคาร์บอนพันธะ  $sp^3$  ซึ่งมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น

นอกจากรูปร่างลักษณะของผลึกเพชรแล้ว เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy จะได้ Raman spectrum ดังในรูปที่ 5.21

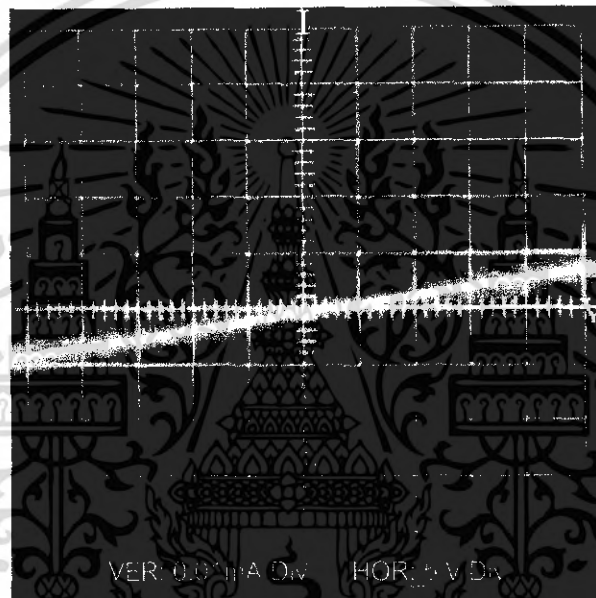


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 5.21 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนีกัลในการสังเคราะห์ (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง

### 5.7 ผลการทดลองหาคุณสมบัติของกระแสกับแรงดัน

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์จากเอธานอลโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวพา นั้นจะมีขนาดโตกว่า  $400\ \mu\text{m}$  ที่เวลาสังเคราะห์ตั้งแต่ 14 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Hewlett packard รุ่น 4061A Semiconductor / Component test system และ Curve tracer ได้กราฟดังรูปที่ 5.22



รูปที่ 5.22 คุณสมบัติของกระแสกับแรงดันของผลึกเพชร

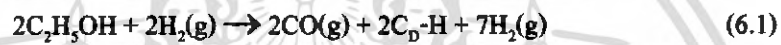
จากกราฟคุณสมบัติกระแสและแรงดันนำในรูปที่ 5.22 เมื่อคำนวณหาค่าความต้านทาน ( $R=V/I$ ) ของผลึกเพชรจะมีค่าเท่ากับ  $2.5\ \text{M}\Omega$  ซึ่งเป็นค่าความต้านทานที่สูงมากอีกทั้งภายในระบบไม่มีการเชื่อมต่อเพื่อเพิ่มประจุพาหะ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกเพชรชนิดอินทรีนซิก

## บทที่ 6

### วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ จากวิธี Hot Filament Chemical Vapor Deposition ให้มีคุณภาพที่ดีที่สุดเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานเบื้องต้นในการนำไปประยุกต์กับฟิล์มเพชรที่ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ ต่อไป และเป็นแนวทางสำหรับนำผลึกเพชรที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้น ไปประยุกต์ใช้งานแบบ Bulk อื่น ๆ

การสังเคราะห์ผลึกเพชร ในงานวิจัยนี้ใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นแหล่งจ่ายอนุภาคคาร์บอน โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวพาไปทำปฏิกิริยาแตกตัวที่บริเวณไส้หลอด ตามสมการ



คาร์บอน โครงสร้างเพชรจะตกเป็นผลึกบนฐานรองที่มีอุณหภูมิเหมาะสม โดยสามารถลดการรบกวนเนื่องจากขอบเขตเกรนของผลึกข้างเคียงลงได้ โดยการให้ฐานรองที่ให้ความหนาแน่นการนิวเคลียชันและอัตราการโตของผลึกที่แตกต่างกัน โดยใช้ฐานรองชนิดแรกที่ใช้จะต้องเป็นฐานรองที่ให้ความหนาแน่นการนิวเคลียชันต่ำเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชรที่สมบูรณ์และโตพอ จนสามารถทำการกัดแยกไปสังเคราะห์ต่อบนฐานรองอีกชนิดเพื่อเพิ่มขนาดผลึก ซึ่งฐานรองชนิดที่สองนี้ต้องให้อัตราการโตของผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ต่ำมาก เพื่อป้องกันผลึกที่เกิดขึ้นใหม่จะไปรบกวนการโตขึ้นในตามมิติของผลึกเพชรเดิม ผลจากการวิจัยพบว่าในช่วงแรกอัตราการโตของผลึกจะสูงขึ้นแต่จะลดลงหลังจากใช้เวลาสังเคราะห์ 14 ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลจากไฮโมอิกพีแทกเชิบล แต่ผลึกยังคงมีขนาดใหญ่ขึ้น แม้ว่าผลึกที่ใหญ่ขึ้นนั้นจะมีคุณภาพลดลงเนื่องจากมีปริมาณแกรไฟต์และ Cubic diamond ที่มีขนาดเล็กเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาสังเคราะห์นานขึ้น จึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพผลึกโดยใช้การแอนนิลร่วมในการสังเคราะห์ด้วย ซึ่งพบว่าผลึกเพชรจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ 620  $\mu\text{m}$  เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 19 ชั่วโมง ผลึกเพชรที่ได้ยังคงมีคุณภาพดี สังเกตจากสเปกตรัมของ Raman ที่มียอด ณ ตำแหน่ง  $1,332 \text{ cm}^{-1}$  ชัดเจน และผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ 4 ชั่วโมง มีความสมบูรณ์สูงจนถึงได้ว่าเป็นผลึกรูปเดี่ยว แต่เมื่อสังเคราะห์

นานขึ้นจะกลายเป็นผลึกหลายรูป และจากผลการทดลองพบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ เป็นไปตามตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ

| ฐานรองชั้นแรก              | ซิลิกอนซัดมัน ระบาย {100} |
|----------------------------|---------------------------|
| เวลาในการสังเคราะห์ชั้นแรก | 4 ชั่วโมง                 |
| ฐานรองชั้นที่สอง           | โมลิบดีนัม                |
| แก๊สที่ใช้ในการแอนนัล      | แก๊ส ไฮโดรเจน             |
| อุณหภูมิในการแอนนัล        | 900 องศาเซลเซียส          |
| เวลาในการแอนนัล            | 9 นาที                    |

จากตาราง 6.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ คือ ใช้ฐานรองซิลิกอนซัดมันระบาย {100} เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกให้สมบูรณ์และโคพอ จนสามารถนำไปสังเคราะห์ต่อบนฐานรองชนิดใหม่คือ โมลิบดีนัม แต่ทั้งนี้จำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพผลึกเพชร โดยใช้การแอนนัลควบคู่ในการสังเคราะห์ไปด้วย คือทำการแอนนัลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Karl E.Spear , John P.Dismukes. **Synthetic Diamond : Emerging CVD Science and Technology.** New York : John Wiley & Sons, Inc. 1993.
- [2] J.E.Field. **The Properties of Natural and Synthetic Diamond.** London : Harcourt Brace Janovich Publisher. 1992.
- [3] Lawrence S. Pan , Don R.Kania. **Diamond : Electronic Properties and Applications.** Boston : Kluwer Academic Publishers. 1995.
- [4] Robert F.David. **Diamond Films and Coatings.** U.S.A. : Noyes Publications. 1993.
- [5] Glusker , Jenny Pickworth et al. **Crystal Structure Analysis.** New York : Oxford University 1972.
- [6] Glusker , Jenny Pickworth et al. **Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists.** New York : VCH 1994.
- [7] Charles Kittel. **Introduction to Solid State Physics.** 6<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, Inc. 1986.
- [8] Kanaan Kano. **Semiconductor Devices.** New Jersey : Prentice-Hall. 1998.
- [9] Vainshtein , Boris K. **Fundamentals of Crystals.** 2<sup>nd</sup> ed. Berlin : Springer-Verlag. 1994.
- [10] Brain R Pamplin. **Crystal Growth.** Oxford : university of Bath Pergamon Press. 1975.
- [11] Eileen Wilks , John Wilks. **Properties and Applications of Diamond.** Oxford : Butterworth-Heinemann.1991.
- [12] Stephen J. Harris , Anita M.Weiner and Thomas A.Perry. "Filament-assisted diamond growth kinetics." *J. Appl. Phys.*, vol.70(3), August 1991. pp. 1385-1391.
- [13] M.A.George , A.Burger, W.E.Collins, J.L.Davidson, A.V.Barnes and N.H.Tolk. "Investigation of nucleation and growth processes of diamond films by Atomic force microscopy." *J. Appl. Phys.*, vol.76(7), October 1994. pp. 4099-4106.
- [14] Solomons. **Fundamentals of Organic Chemistry.** 5<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- [15] J.E.Field. **The Properties of Diamond.** London : Academic Press, Inc. 1979.
- [16] David S. Dandy and Michael E. Coltrin. **Diamond Thin Films Handbook.** New York : Marcel Dekker, Inc. 1997.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [17] Donald R. Askeland. **The Science and Engineering of Materials**. 3<sup>rd</sup> ed. Boston : PWS Publishing Company. 1989.
- [18] James F. Shackelford. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 3<sup>rd</sup> ed. New York : Prentice Hall, Inc. 1992.
- [19] พรศักดิ์ อรรถวานิช. วัสดุศาสตร์. พระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ.2536. 2536
- [20] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto. **Introductory Raman Spectroscopy**. London : Academic Press.Inc. 1994.
- [21] Donald A. Neaman. **Semiconductor Physics and Devices**. Illinois : IRWIN. 1992.
- [22] Pat L. Mangomon. **The Principles of Materials Selection for Engineering Design**. New Jersey : Prentice-Hall International, Inc. 1999.
- [23] รุ่งนภา จิตภักดี, ลัดดาวัลย์ สุภาดิ, ดร.อิทธิพล แจ่มชัด, รศ.ดร.วิสุทธิ ฐิติรุ่งเรือง. “เทคนิคการลดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงในการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD.” First National Symposium on GRAD-RESEARCH Chiang Mai University, June 2000. pp.322-327.
- [24] ลัดดาวัลย์ สุภาดิ, รุ่งนภา จิตภักดี, อิทธิพล แจ่มชัด, วิสุทธิ ฐิติรุ่งเรือง. “การศึกษาการลดจุดบกพร่องของผลึกเพชรระหว่างการสังเคราะห์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น.” วารสารการประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 38 สาขาวิศวกรรมศาสตร์. 2543. หน้า 382-388.
- [25] Oliver J.McCarthy. **MOS Device and Circuit Design**. New York : A Wiley-Interscience Publication

## ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก สมบัติทางกายภาพของสารที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์เพชร**

| สาร                            | จุดหลอมเหลว<br>(°C) | ค่าคงที่แลตทิซ<br>(Å) | ความหนาแน่น<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | ความนำความร้อน<br>(W/cm deg) | สัมประสิทธิ์การกระจาย<br>ความร้อน (10 <sup>-6</sup> ) | พลังงานพื้นผิว<br>(Jm <sup>-2</sup> ) | ความต้านทาน<br>(μΩcm) | ฟังก์ชันงาน<br>(eV) |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Si                             | 1412                | 5.42                  | 2.33                                | 0.83                         | 24  | 1.46(111)                             | 3.5x10 <sup>11</sup>  | 4.1                 |
| Diamond (cubic)<br>(hexagonal) | 3057                | 3.567                 | 3515                                | 6.59                         | 0.8   | 5.3(111)                              | -                     | 4.39                |
|                                |                     | a-axis<br>c-axis      | 2.52<br>1.42                        | 3520                         |   |                                       | 6.5(110)<br>9.2(100)  |                     |
| Graphite(hexagonal)            | 3797                | 2.46                  | 2260                                | Negative                     | 0.6-4.3   | 2.80(1010)                            | 350-6300              | -                   |
|                                |                     | c-axis                | 6.71                                |                              | 2.5   |                                       | 0.17(0001)            |                     |
| Al                             | 660                 | 4.04                  | 2.7                                 | 2.38                         | 23.8  | 1.085/0.939                           | 2.45                  | 3.74                |
| Cu                             | 1083                | 3.61                  | 8.96                                | 4.16                         | 16.8  | 2.08(100)                             | 1.56                  | 4.47                |
| Pt                             | 1769                | 3.92                  | 21.45                               | 0.699                        | 9.0   | 2.691/2.055                           | 9.81                  | 5.29                |
| W                              | 3380                | 3.16                  | 19.3                                | 1.69                         | 4.4   | 3.468/2.487                           | 4.9                   | 4.50                |
| Mo                             | 2615                | 3.14                  | 10.22                               | 1.38                         | 5.1   | 2.877/2.116                           | 5.2                   | 4.27                |
| Au                             | 1063                | 4.07                  | 19.3                                | 3.11                         | 14.2  | 1.626/1.345                           | 2.04                  | 4.58                |

ภาคผนวก ข คุณสมบัติต่างๆ ของเพชรสังเคราะห์

| Property                                   | Value                               | Units   |
|--|-------------------------------------|---|
| Hardness                                   | 10,000                              | kg mm <sup>-2</sup>                             |
| Strength, tensile                          | >1.2                                | Gpa   |
| Strength, compressive                      | >110                                | Gpa   |
| Sound velocity                             | 18,000                              | m s <sup>-1</sup>                               |
| Density                                    | 3.52                                | g cm <sup>-3</sup>                              |
| Young's modulus                            | 1.22                                | Gpa   |
| Poisson's ratio                            | 0.2                                 | Dimensionless                                   |
| Thermal expansion coefficient              | 0.0000011                           | K <sup>-1</sup>                                 |
| Thermal conductivity                       | 20.0                                | W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>              |
| Thermal shock parameter                    | 30,000,000                          | W m <sup>-1</sup>                               |
| Debye temperature                          | 2,200                               | K   |
| Optical index of refraction (at 591 nm)    | 2.41                                | Dimensionless                                   |
| Optical transmissivity (from nm to far IR) | 225                                 | Dimensionless                                   |
| Loss tangent at 40 Hz                      | 0.0006                              | Dimensionless                                   |
| Dielectric constant                        | 5.7                                 | Dimensionless                                   |
| Dielectric strength                        | 10,000,000                          | Dimensionless                                   |
| Electron mobility                          | 2,200                               | V cm <sup>-1</sup>                              |
| Hole mobility                              | 1,600                               | cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| Electron saturated velocity                | 27,000,000                          | cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| Hole saturated velocity                    | 10,000,000                          | cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                 |
| On [111] surface Bandgap                   | 5.45                                | cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                 |
| Resistivity                                | 10 <sup>13</sup> - 10 <sup>16</sup> | eV  |
|  |                                     | Ωcm   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้