การปลูกผลึกเพชรด้วยเทคนิค HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

ลัดดาวัลย์ สุภาดี
LADDAWAN SUPADEE

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2544

ISBN 974-648-075-8

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การปลูกผลึกเพชรด้วยเทคนิค HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

T080845

ลัดดาวัลย์ สุภาดี
LADDAWAN SUPADEE

เลขหมู่.........
เลขทะเบียน 80845
วัน,เดือน,ปี 23 พ.ค. 2551
.b.........
.i.........

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ.2544

ISBN 974-648-075-8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

LADDAWAN SUPADEE

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN ELECTRICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2001

ISBN 974-648-075-8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COPYRIGHT 2001
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การปลูกผลึกเพชรด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition
THE DIAMOND CRYSTAL GROWTH BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

ชื่อนักศึกษา นางสาวลัดดาวัลย์ สุภาดี

รหัสประจำตัว 40061052

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ	
รศ.ดร.สมเกียรติ ศุภเดช	
อาจารย์สุรศักดิ์ เนียมเจริญ	
ผศ.ดร.อิทธิพล แจ้งชัด	
รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง	

วัน/เดือนปี ที่สอบ 26 ธันวาคม 2543 เวลา 12.00-13.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร 12 ชั้น ชั้น 4 (ห้อง E12-404)

บัณฑิตวิทยาลัยรับรองแล้ว

(รศ.ดร.บุญวัฒน์ อัตชู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่...9...**เดือน**...มีนาคม...**พ.ศ**...2544...

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปลูกผลึกเพชรด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition
นักศึกษา	นางสาวลัดดาวัลย์ สุภาดี
รหัสประจำตัว	40061052
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไฟฟ้า
พ.ศ.	2544
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำเพชรด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) เป็นการพยายามสร้างฟิล์มเพชรเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ หากแต่เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของชั้นฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่สังเคราะห์ได้ เกิดจากการเชื่อมต่อกันของผลึกเพชร ซึ่งคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้ย่อมมาจากคุณสมบัติของแต่ละผลึกด้วย ในการวิจัยครั้งนี้จึงทำการพัฒนาเทคนิค HFCVD ให้สามารถสร้างผลึกเพชรเดี่ยว ๆ ขึ้นมา โดยอาศัยหลักความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันและอัตราการโตซึ่งแตกต่างกันบนฐานรองต่างชนิดกัน โดยเลือกใช้ฐานรอง 4 ชนิด คือ ซิลิกอนที่มีการเตรียมพื้นผิว ซิลิกอนขัดมัน ทองแดง และโมลิบดินัม แล้วเลือกฐานรอง 2 ชนิด มาใช้ในการสังเคราะห์เพื่อลดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงเมื่อใช้ฐานรองซิลิกอนจากเดิมเพียงชนิดเดียว นำผลึกที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิคการแอนนีล ซึ่งจากการทดลองพบว่าซิลิกอนขัดมันและโมลิบดินัมเป็นฐานรองที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ และผลึกเพชรสังเคราะห์ที่ได้จะมีคุณภาพสูงสุดเมื่อแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที จากการวิเคราะห์ผลึกเพชรที่มีขนาดใหญ่ขึ้นตามเวลาในการสังเคราะห์ที่มากขึ้น ด้วยรามานสเปกโตรสโคปีพบว่าสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่ง 1,332 cm^{-1} มีความเข้มสูงสุดโดยไม่พบพีกของคาร์บอนโครงสร้างอื่น เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM พบว่าผลึกเพชรที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 19 ชั่วโมง มีขนาดใหญ่ 620 μm และ เมื่อนำผลึกเพชรที่ได้ไปวัดคุณลักษณะของกระแสกับแรงดันเทียบกับอุณหภูมิพบว่าผลึกเพชรสังเคราะห์สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 280 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	The Diamond Crystal Growth by Hot Filament Chemical Vapor Deposition
Student	Miss Laddawan Supadee
Student ID.	40061052
Degree	Master of Engineering
Programme	Electrical Engineering
Year	2001
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr.Wisut Titiroongruang

ABSTRACT

The effort to apply semiconducting diamond synthesized by Hot Filament Chemical Vapor (HFCVD) for electronic devices was studied. The structural diamond film is formed by the binding of diamond crystals, so the electrical properties of synthesized film are certainly from each crystal. This research was focused on developing the HFCVD technique to synthesize the single diamond crystal based on different nucleation density and different growth rate on various substrate materials. In this experiment, treated-silicon, mirror silicon, copper and molybdenum were chosen to be substrates. The mirror silicon substrate was used for the primary diamond synthesis, then the diamond crystal which was synthesized on the mirror silicon substrate was selected, and later was synthesized on molybdenum substrate to decrease the neighbor crystal interference. The high quality diamond crystal was synthesized with annealing at the temperature 900 ^{o}C for 9 mins in hydrogen atmosphere. The synthesized diamond crystal was analyzed by the Raman spectroscopy. The Raman spectrum was dominated by a sharp feature at 1,332 cm^{-1}and no any nondiamond peaks were found. From the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, the crystal size of the diamond synthesized in 19 h was about 620 μm. The diamond crystal can be operated up to 280 ^{o}C from current-voltage characteristics.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง อาจารย์ที่ปรึกษา สำหรับแนวความคิด การแก้ไขปัญหาที่เป็นประโยชน์อย่างสูง Prof.Dr. Masamori Iida จาก Tokai university ที่ให้คำแนะนำในการวิจัย คุณไพรชร วิทยาขจรศาสตร์ จากบริษัท NS Electronics ที่ให้ความอนุเคราะห์และให้ความสะดวกในการใช้เครื่อง SEM ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติที่ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่อง Raman Spectroscope และเครื่อง X-ray diffractometer ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ชุดอุปกรณ์สำหรับปรับปรุงคุณภาพผลึกเพชร และขอขอบคุณ ผศ.ดร.ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่อง Single X-ray diffractometer ขอบคุณ คุณจริยา นามเสนาะ คุณวิสันต์ ตั้งวงษ์เจริญ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ห้องวิจัยสารตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ที่ช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ขอขอบคุณคณาจารย์โรงเรียนนารีวิทยา และมหาวิทยาลัยศิลปากรที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชาความรู้ ขอขอบคุณทุนการศึกษาจากมูลนิธิการศึกษาคอมพิวเตอร์และการสื่อสาร ทุนงบประมาณเพื่อการศึกษาระดับบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนุบสนุนการทำวิทยานิพนธ์นี้มาด้วยดี และขอบคุณเพื่อน ๆ จากโรงเรียนนารีวิทยาและมหาวิทยาลัยศิลปากรที่ให้กำลังใจในการทำงานมาโดยตลอด ทำให้งานวิจัยสำเร็จไปได้ด้วยดี

และสุดท้ายสำคัญที่สุดขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อจำลอง คุณแม่จำเริญ สุภาดี ที่คอยสนับสนุนในด้านการเรียน การเงิน และเป็นกำลังใจที่ดีที่สุดในทุก ๆ ด้าน มาโดยตลอดจนถึงทุกวันนี้

ลัดดาวัลย์ สุภาดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย....I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ....II

กิตติกรรมประกาศ....III

สารบัญ....IV

สารบัญตาราง....VIII

สารบัญรูป....IX

สัญลักษณ์....XIII

ศัพท์เทคนิค....XIV

คำนำ....XVI

บทที่ 1 บทนำ....1

1.1 ความเป็นมา....1

1.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร....3

1.2.1 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง....3

1.2.2 การสังเคราะห์ผลึกเพชรโดยใช้ความดันสูงวิธีอื่น....5

1.2.2.1 High pressure carbonado....5

1.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Shock wave....6

1.2.3 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำ....7

1.2.3.1 Hot filament activation....7

1.2.3.2 Plasma activation....9

1.2.3.3 Combustion activation CVD method....14

บทที่ 2 ทฤษฎี....16

2.1 ลักษณะโครงสร้างของผลึก....16

2.2 หลักการ CVD แบบความร้อน....20

2.2.1 กระบวนการของแก๊สเฟส....21

2.2.1.1 ปฏิกิริยาที่ไส้หลอด....22

2.2.1.2 ผลของอุณหภูมิฐานรอง....22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.1.3 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน..23

2.2.1.4 บทบาทของแก๊สออกซิเจน..24

2.2.2 ปรากฏการณ์นิวคลีเอชัน..24

2.2.3 กระบวนการโต..32

2.3 ความบกพร่องของผลึก..34

2.3.1 ทวิน Stacking faults and dislocation..34

2.3.2 ความบกพร่องแบบจุด (Point defect)..37

2.3.3 Non-diamond carbon phases..37

2.3.4 ความบกพร่องอื่น ๆ..38

2.3.4.1 ขอบของเกรน (Grain boundaries)..38

2.3.4.2 พื้นผิวและรอยต่อ (Surface and interface)..38

2.4 การแอนนีล (Annealing)..38

บทที่ 3 วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกเพชร..41

3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy..41

3.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM..46

3.3 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..48

บทที่ 4 กระบวนการสังเคราะห์..55

4.1 การเตรียมฐานรอง..55

4.1.1 การเตรียมฐานรองซิลิกอน..55

4.1.2 การเตรียมฐานรองโมลิบดินัมและทองแดง..57

4.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร..57

4.3 การทดลอง..59

4.3.1 การทดลองเพื่อเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม..60

4.3.2 การทดลองเพื่อหาระนาบของฐานรองซิลิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์.. 61

4.3.3 การทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ในขั้นที่ 1..61

4.3.4 การทดลองเพื่อเพิ่มขนาดของผลึก..61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.5 การทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร..........62
4.3.6 การทดลองเพื่อเพิ่มขนาดผลึกร่วมกับการแอนนีล..........63
4.3.7 การทดลองหาคุณลักษณะกระแสกับแรงดัน..........64
4.3.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลึกเพชร..........64

บทที่ 5 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง..........65
5.1 ผลการทดลองจากการเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม..........65
5.2 ผลการทดลองจากการทดลองหาระนาบซิลิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์..........67
5.3 ผลการทดลองหาเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ขั้นที่ 1..........69
5.4 ผลการทดลองเพื่อเพิ่มขนาดผลึกเพชร..........71
5.5 ผลการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร..........74
5.5.1 การแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน..........74
5.5.1.1 อุณหภูมิต่อการแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน..........74
5.5.1.2 เวลาที่ใช้แอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน..........77
5.5.2 การแอนนีลด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ..........79
5.6 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเมื่อมีการแอนนีล..........81
5.7 ผลการทดลองหาคุณลักษณะกระแสกับแรงดัน..........85
5.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลึกเพชร..........86

บทที่ 6 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง..........87

เอกสารอ้างอิง..........89

ภาคผนวก..........91
ภาคผนวก ก..........92
ภาคผนวก ข..........93
ภาคผนวก ค..........94

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ง 94

ประวัติผู้เขียน 96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และให้อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 ชนิดของฐานรองเมื่อแบ่งตามการฟอร์มตัวของชั้นอินเตอร์มิเดียท....................................26

3.1 แสดงยอดกราฟหลัก ๆ จากการวัดเพชรด้วยเครื่อง Raman spectroscope.........................45

3.2 ยอดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สัมพัทธ์จากระนาบของฟิล์มเพชร.............................52

3.3 แสดงค่า Interplanar spacing มาตรฐานของเพชร (ASTM 6-675)......................................52

4.1 เงื่อนไขการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพและรูปร่างของผลึกเพชรโดยใช้เทคนิคการ
แอนนีล...63

6.1 เงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ...85

ก-1 สมบัติทางกายภาพของสารที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์เพชร..........................91

ข-1 คุณสมบัติต่าง ๆ ของเพชรสังเคราะห์..92

ค-1 ลำดับการจดทะเบียนสิทธิบัตรของ GE ในยุคต้น ๆ..93

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แสดงลักษณะยูนิตเซลของเพชร	1
1.2	เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน	2
1.3	แสดงภาคตัดขวางของ Belt	3
1.4	แสดงลักษณะของ Diamond grit	4
1.5	แสดงรูปร่างผลึกเพชรแบบต่าง ๆ	5
1.6	แสดงลักษณะของ Shock wave	6
1.7	ไดอะแกรมของระบบ Hot filament activated CVD	7
1.8	แสดง Raman spectrum ของฟิล์มเพชรที่ได้จากการไบอัสฐานรองค่าต่าง ๆ (a) ไบอัสตรง 150 V (I ~ 125 mA) (b) ไม่ไบอัส (I ~ 10μA) (c) ไบอัสย้อนกลับ –150 V ((I ~ -5μA) (d) ไบอัสย้อนกลับ –180 V (I ~ -60 mA)	9
1.9	แผนภาพระบบ Microwave plasma CVD method (a) Tube-style (b) Bell jar	10
1.10	กราฟแสดงความหนาของฟิล์มเพชรที่สร้างเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งมีความหนาสูงสุดบริเวณกลางแผ่น	11
1.11	แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD (b) RF thermal plasma CVD	11
1.12	แผนภาพระบบ DC plasma CVD method	12
1.13	แผนภาพระบบ DC plasma jet CVD method	13
1.14	แผนภาพระบบ Electron cyclotron resonance microwave plasma CVD method	14
1.15	แผนภาพระบบ Combustion activation method	14
2.1	แผนภาพแลตทิซของผลึก (a) อสัณฐาน (b) ผลึกรูปเดี่ยว (c) ผลึกหลายรูป	17
2.2	ลักษณะผลึกสารกึ่งตัวนำ (a) Tetrahedron ของซิลิกอน (b) เพชร (c) แกลเลียมอาร์เซไนด์	18
2.3	เฟสไดอะแกรมของวัสดุสารที่เปลี่ยนจากเฟสของแข็งเป็นไอที่ความดันบรรยากาศ	19
2.4	แสดงกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ CVD ของเพชร	22
2.5	การไฮบริไดเซชันและรูปร่างของ sp^3 ไฮบริดออร์บิตอล	23
2.6	ระดับพลังงานออร์บิตอลและการจัดเรียงอิเล็กตรอน	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.7 กลไกการนิวคลีเอชันและการเกิดชั้น Intermediate layer ของเพชรบนฐานรอง.....25

2.8 การนิวคลีเอชันบนชั้นอินเตอร์มิเดียท.....27

2.9 ระดับพลังงานออร์บิตอลและการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน.....27

2.10 รูปร่างของไฮบริดออร์บิตอลของคาร์บอน.....28

2.11 ลักษณะของผลึกที่มีความแตกต่างของขนาดจากการใช้หน้ากากป้องกันแต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน.....31

2.12 แบบจำลองการก่อตัวของไอเคมีของเพชรซึ่งจะก่อตัวเป็นคาร์บอน sp^2 หรือ sp^3 33

2.13 แสดงลักษณะความบกพร่องแบบทวิน.....35

2.14 ลักษณะของ <111> Stacking faults ของเพชร และ (100) Stacking faults.....35

2.15 แสดงลักษณะของ Dislocation (a) Screw dislocation (b) Edge dislocation (c) Mixed dislocation.....36

2.16 ลักษณะความบกพร่องแบบจุดชนิดต่าง ๆ.....37

2.17 สภาวะ Recovery (a) การจัดเรียงตัวของเกรนเริ่มต้น (b) ระหว่าง Recovery.....39

2.18 การจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกและการโตขึ้นของเกรนของโครงสร้างระดับจุลภาคของทองเหลือง (a) เกรนที่ผิดเพี้ยนไปจากการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (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 มีการโตของเกรนแทนที่ขึ้นทำให้เกิดการลดลงของขอบเขตเกรนที่มีพลังงานสูง.....40

3.1 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope.....42

3.2 แผนภาพของ Raman spectroscope.....43

3.3 Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน.....44

3.4 แผนภาพการทำงานของ Scanning Electron Microscope (SEM).....47

3.5 ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้นมีเทนในการสร้างค่าต่าง ๆ (a) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเพชร (b) ภาคตัดขวางหลังการกัดแล้ว.....48

3.6 การทำงานของหลอดวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) สำหรับทดสอบชิ้นสารที่เป็นฟิล์มหรือผง (b) สำหรับทดสอบผลึก.....49

3.7 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) การแทรกสอดแบบหักล้าง (b) แทรกเสริมกัน.....50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผงเพชรมาตรฐาน (a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ{111}.........51

3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มเพชรที่ความเข้มข้นมีเทน 0.3-5.0%......................53

3.10 แผนภาพแสดงรูปร่างของฟิล์มเพชรซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของมีเทนและอุณหภูมิฐานรอง...54

4.1 แสดงตัวอย่างครีมเพชรที่ใช้ในการขัดแผ่นซิลิกอน...56

4.2 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชร...58

4.3 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD...58

4.4 ลักษณะฐานรองในการทดลองเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม (a) ซิลิกอนที่มีการเตรียมพื้นผิว (b) ซิลิกอนขัดมัน (c) ทองแดง (d) โมลิบดินัม..60

4.5 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำแอนนีล...62

5.1 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์บนฐานรอง (a) Treated Si (b) Mirror Si (c) Cu และ (d) Mo..........65

5.2 ลักษณะผลึกเพชรบนฐานรองต่าง ๆ เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นจากเทคนิค SEM (a) Treated Si (b) Mirror Si (c) Cu และ (d) Mo...66

5.3 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {100}...67

5.4 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {111}...68

5.5 ลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบต่าง ๆ (a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ {111}..68

5.6 แลตทิซของระนาบ {100} และ {111}...69

5.7 การกระจายตัวของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่เวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง (d) 4 ชั่วโมง (e) 5 ชั่วโมง.................................70

5.8 ลักษณะผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง...71

5.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์...72

5.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์...............................72

5.11 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง และ (d) 19 ชั่วโมง..73

5.12 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนีล 3 นาที (a) ก่อนแอนนีล (b) แอนนีลที่ 400 องศาเซลเซียส และ (c) แอนนีล 500 องศาเซลเซียส.....75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

5.13 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแอนนีล 3 นาที (a) ก่อน แอนนีล (b) แอนนีลที่ 600 องศาเซลเซียส (c) แอนนีลที่ 700 องศาเซลเซียส (d) แอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียส (e) แอนนีลที่ 900 องศาเซลเซียส และ (f) แอนนีลที่ 1,000 องศาเซลเซียส......76

5.14 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลาการแอนนีลต่าง ๆ (a) ไม่มีการแอนนีล (b) 3 นาที (c) 6 นาที (d) 9 นาที......78

5.15 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที......79

5.16 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนีล 9 นาที (a) แก๊สไฮโดรเจน (b) แก๊สไนโตรเจน (c) แก๊สออกซิเจน และ (d) แก๊สฮีเลียม......80

5.17 ลักษณะผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนีลร่วมด้วยเมื่อมีเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง......81

5.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีล......82

5.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีล......82

5.20 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนีลในการสังเคราะห์ (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง......83

5.21 Peak profile จากเครื่อง Power X-ray diffactometer ของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้......84

5.22 ผลการวิเคราะห์ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จาก Single crystal X-ray diffractometer (a) Periodic spot จากผลึก 4 ชั่วโมง (b) Spot จากผลึก 14 ชั่วโมง (c) Peak profile จากผลึก 4 ชั่วโมง......84

5.23 คุณลักษณะสมบัติของกระแสกับแรงดันของผลึกเพชร......85

5.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานกับอุณหภูมิ......86

ง-1 Raman spectroscope รุ่น System 2000 ของบริษัท Renishaw......94

ง-2 Powder X-ray diffractometer......94

ง-3 Single crystal X-ray diffractometer......95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
ง-4	เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา 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
h	ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน x
k	ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน y
l	ดัชนีมิลเลอร์ตามแนวแกน z
n	เลขจำนวนเต็ม
P	โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ
t	เวลา
x	การเคลื่อนที่ของคานกระเดื่อง
α	Polarizability
α_m	การโพลาไรซ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของการสั่น
λ	ความยาวคลื่นตกกระทบ
$\bar{\nu}$	เลขคลื่น (Wavenumber)
ν_m	ความถี่ของโฟนอน
ν_0	ความถี่ของแสงตกกระทบ
θ	มุมการเลี้ยวเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค

แก๊สเฟส	Gas phase
การกระเจิง	Scattering
การกัด	Etching
การโต	Growth
การถูกจับด้วยไฮโดรเจน	Hydrogen abstraction
การทำให้กลายเป็นไอ	Evaporation
การระเบิดของอิเล็กตรอน	Electron bombardment
การระเบิดของไออน	Ion bombardment
การแอนนีล	Annealing
ขอบเขตเกรน	Grain boundaries
ความเข้มสัมพัทธ์	Relative intensity
ความเค้น	Stress
ความบกพร่อง	Defect
โครงข่ายทรงเหลี่ยมสี่หน้า	Tetrahedral network
โครงสร้างแบบอผลึก	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
นิวคลีเอชัน	Nucleation
นิวคลีไอด์	Nuclei
บริเวณที่ถูกกระตุ้น	Activation zone
ผลึกรูปเดี่ยว	Single crystal
ผลึกหลายรูป	Polycrystal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค(ต่อ)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนำ

ซิลิกอน และ แกลเลียมอาร์เซไนด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในปัจจุบัน แต่มีข้อจำกัดในการใช้งานอยู่มาก เช่น เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้รองรับกับความต้องการในการใช้งานอย่างกว้างขวางมากขึ้น สารกึ่งตัวนำเพชรจึงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ที่น่าสนใจยิ่ง เนื่องจากคุณสมบัติที่ดีกว่าในด้านต่าง ๆ อาทิเช่น ช่องว่างแถบพลังงานกว้างทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิและความถี่สูงได้ดี การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำจึงเข้ามามีบทบาทต่อการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรที่ความดันต่ำด้วยเทคนิค Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) เป็นเทคนิคที่สามารถสังเคราะห์ฟิล์มเพชรได้อย่างมีคุณภาพ โดยที่อุปกรณ์ในการสังเคราะห์มีราคาถูก สะดวก และมีความปลอดภัยสูง สามารถนำฟิล์มเพชรที่ได้ไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้ แต่ยังไม่มีรายงายการวิจัยใดที่ทำการสังเคราะห์ผลึกเพชรให้เป็นเม็ดเดี่ยว ๆ ดังนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงเลือกใช้เทคนิคนี้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ ขึ้น โดยอาศัยหลักการของการนิวคลีเอชันของเพชรที่แตกต่างกันบนฐานรองต่างชนิดกัน และพยายามปรับปรุงคุณภาพผลึกให้มีคุณภาพดีขึ้นโดยการใช้การแอนนีลร่วมด้วย รายละเอียดของวิทยานิพนธ์สามารถสรุปได้ดังนี้

บทที่ 1 กล่าวถึงเทคนิคและความเป็นมาในการสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและความดันต่ำ ตลอดจนข้อดีและข้อเสียของแต่ละเทคนิค

บทที่ 2 แสดงทฤษฎีของผลึกและกล่าวถึงกระบวนการในการเกิดผลึกเพชร อาทิ การนิวคลีเอชัน กลไกของแก๊สเฟส การเกิด รวมทั้งแสดงถึงข้อบกพร่องชนิดต่าง ๆ ของผลึก และการแอนนีลเพื่อปรับปรุงคุณภาพผลึก

บทที่ 3 กล่าวถึงเทคนิคในการวิเคราะห์ผลึกเพชรชนิดต่าง ๆ โดยอธิบายหลักการของแต่ละวิธีอย่างคร่าว ๆ

บทที่ 4 แสดงขั้นตอนสังเคราะห์ผลึกเพชร และกระบวนการทดลองเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีคุณภาพดีที่สุด

บทที่ 5 แสดงผลการทดลองจากเงื่อนไขต่าง ๆ ในการทดลองข้างต้น และวิเคราะห์ผลที่เกิดขึ้น

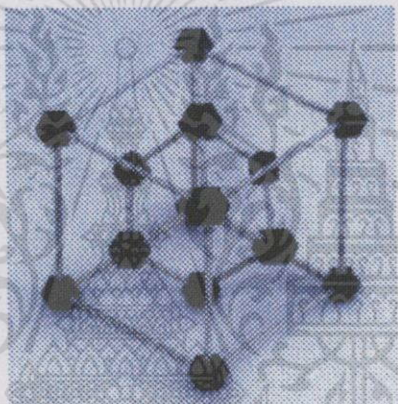
บทที่ 6 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

จากการศึกษากว่า 3 ทศวรรษที่ผ่านมากล่าวว่าเพชรมีโครงสร้างเป็นแบบโครงข่ายทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral network) ของอะตอมคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอด้วยระยะระหว่างอะตอม 1.545 Å โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะเกาะกับอะตอมคาร์บอนอื่น 4 อะตอม เป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนซ์ชนิดซิกมาและมีวงโคจรอิเล็กตรอนเป็นแบบ sp^3 ที่แข็งแรงมาก การจัดเรียงตัวของยูนิตเซล 1 ยูนิตเซล ประกอบไปด้วยคาร์บอน 8 อะตอม โดย 1/8 ของอะตอมอยู่ที่มุมทั้งแปด 1/2 อะตอมอยู่ที่แต่ละหน้าของยูนิตเซล และสุดท้ายมี 4 อะตอมฝังตัวอยู่ในยูนิตเซล [1] ดังรูปที่ 1.1 ทำให้ผลึกเพชรมีลักษณะต่าง ๆ ที่พิเศษกว่าธาตุอื่น ๆ



รูปที่ 1.1 แสดงลักษณะยูนิตเซลของเพชร

1.1 ความเป็นมา [2]

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

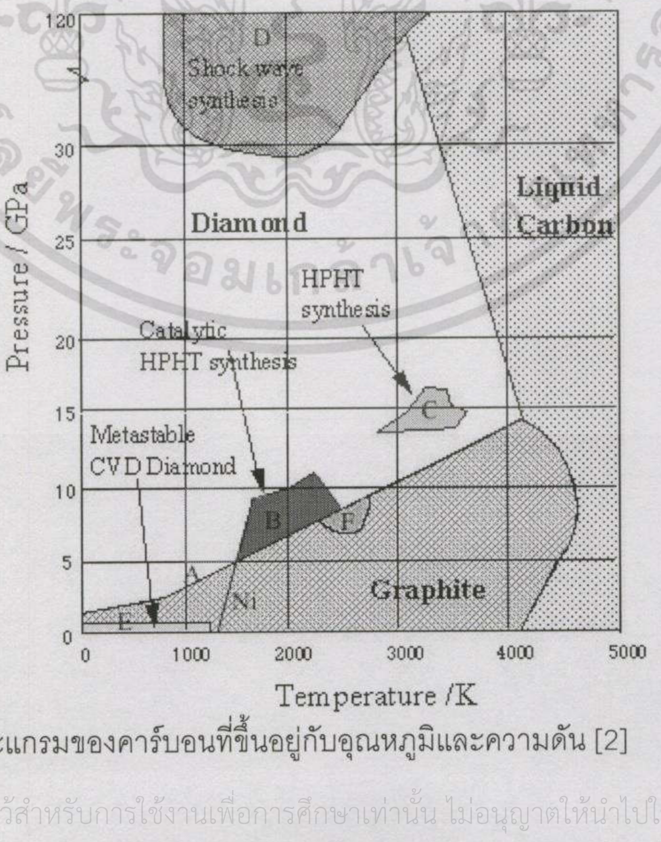
การพัฒนานี้เกิดขึ้นอย่างเป็นลำดับเริ่มตั้งแต่ในปี 1797 Smith Tennant [2] ได้เผาเพชรในบรรยากาศของออกซิเจนได้ผลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และขี้เถ้า แสดงให้เห็นว่าเพชรคือรูปหนึ่งของคาร์บอนซึ่งมีความหนาแน่น 3.52 g/cm^3 มากกว่าคาร์บอนในรูปอื่น เช่นแกรไฟต์ซึ่งมีความหนาแน่น 2.25 g/cm^3 ดังนั้นถ้าให้ความดันอย่างทันทีทันใดเพื่อลดปริมาตรและเพิ่มความหนาแน่นอาจเปลี่ยนคาร์บอนรูปอื่นเป็นเพชรได้ จึงมีผู้ทดลองสังเคราะห์เพชรจากคาร์บอนรูปอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น J.B.Hannay [2] ได้รายงานความสำเร็จในปี 1880 ว่าสามารถใช้สารอินทรีย์ที่มีลิเทียมผสมอยู่ในท่อเหล็กและให้ความร้อนจนร้อนแดงโดยใช้หลักการระเบิด แต่พบว่ายังคงมีบางส่วนไม่เป็นเพชร H.Moissan [2] ใช้สารละลายของคาร์บอนในเหล็กแข็งอาศัยการทำให้เย็นอย่างรวดเร็ว (Quenching) สารละลายจากที่อยู่ในสภาวะ White heat ลงสู่น้ำ ทำให้เกิดแรงดันจากการหดตัวของส่วนที่อยู่ด้านนอกของท่อเหล็กเกิดเป็นเพชรขึ้นได้ แต่อย่างไรก็ดี C.Parsons [2] พยายามทำการทดลองซ้ำวิธีเหล่านี้และทำการทดลองสร้างในแนวทางอื่นพบว่าการทดลองในช่วงแรก ๆ นั้นผิดและไม่มีรายละเอียดพอที่จะศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกการสังเคราะห์ ทำให้เขาสรุปว่าไม่มีใครที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์จริงเนื่องจากไม่มีกระบวนการใดที่สามารถทำซ้ำได้ เป็นเพียงการสรุปอย่างเดียว และจากความรู้ที่ผ่านมาทำให้ทราบว่า เงื่อนไขในการสร้างเพชรในการทดลองช่วงแรก ๆ ไม่ใช่เงื่อนไขที่ถูกต้อง และสุดท้ายคือเทคนิคของรายละเอียดในการตรวจสอบอ้างว่าเพชรสามารถสังเคราะห์ได้จากสารที่มีความแข็งเช่น $MgAl_2O_4$ ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีองค์ประกอบของคาร์บอนซึ่งเป็นอนุภาคมูลฐานประกอบอยู่เลย

การไม่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์เพชรเนื่องจากปัญหาหลัก ๆ 3 ปัญหา คือ

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



รูปที่ 1.2 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน [2]

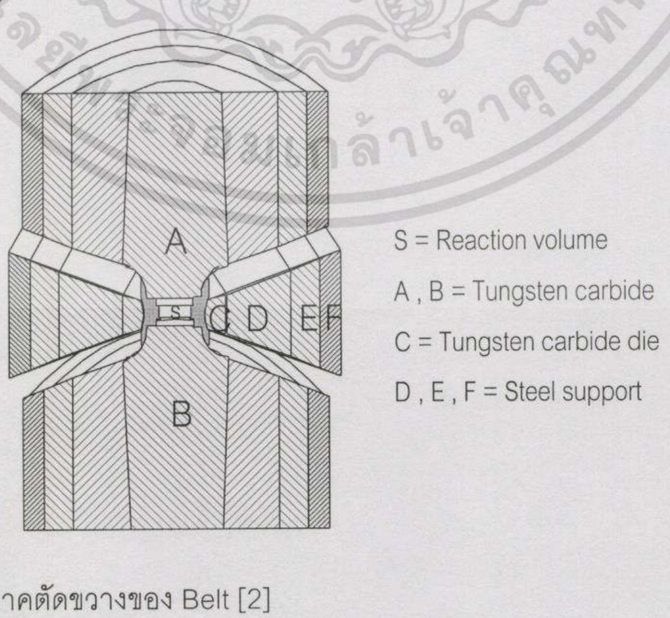
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 1.2 แสดงสถานะของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ที่ความดันปกติคาร์บอนจะเสถียรอยู่ในรูปของแกรไฟต์เป็นเหตุให้พบคาร์บอนในรูปนี้บนพื้นผิวโลกมากที่สุด เหนือเส้น B คาร์บอนจะเสถียรในรูปของเพชรและอาจเปลี่ยนกลับเป็นแกรไฟต์อีกครั้งใต้เส้น 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 ใช้เทคนิคซินเตอริง (Sintering)

1.2 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร

1.2.1 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง [2]

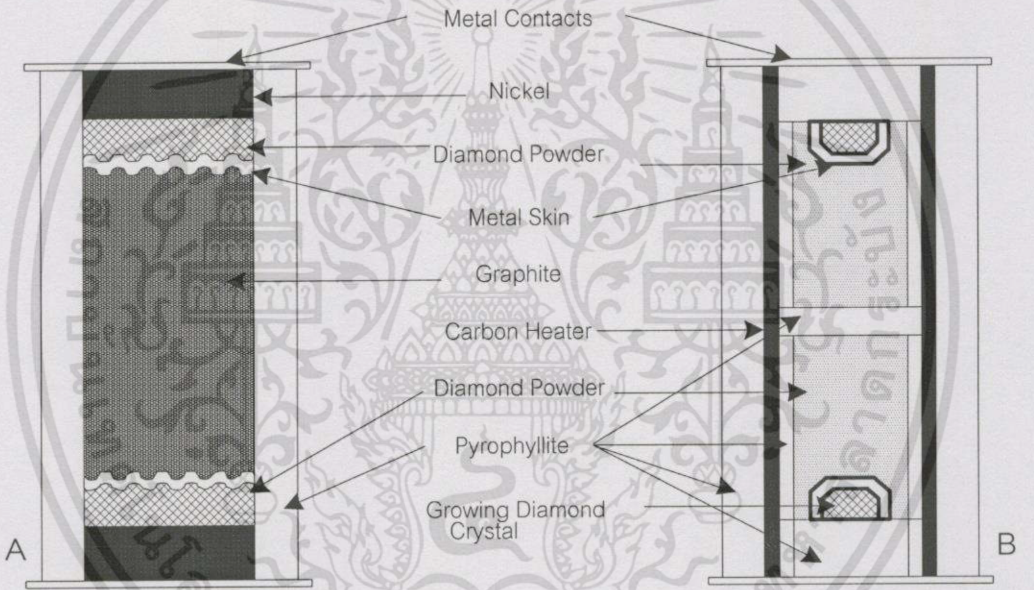
ความพยายามสังเคราะห์ผลึกเพชรจากคาร์บอนรูปอื่นให้จัดเรียงตัวในรูปเพชรซึ่งเป็นสิ่งที่มีค่ามาก แต่การสังเคราะห์ยังไม่ประสบผลสำเร็จแม้ว่าในปี 1941 จะมีการรวมกลุ่มกันของหลายบริษัทคือ GE , Carborundum , Norton และ P.W.Bridgman เนื่องจากเกิดสงครามขึ้นต่อมาปี 1951 มีการรวมกลุ่มกันอีกครั้งเพื่อสังเคราะห์เพชรที่ความดันสูงที่บริษัท 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



รูปที่ 1.3 แสดงภาคตัดขวางของ Belt [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการใช้งานประเภทการตัด การโม่ และการขัด การสังเคราะห์ผลึกเพชรจะสังเคราะห์ในรูป Bulk diamond ใช้อุปกรณ์ดังรูปที่ 1.4 โดยใช้แกรไฟต์คาร์บอนที่ผสมด้วยโลหะตัวทำละลายเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะที่ใช้ คือ แมงกานีส เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล พลาลาเดียม แพลทตินัม และอัลลอยด์ของโลหะเหล่านี้ ต่อจากนั้นจะให้ความดันกับสารละลายขนาด 1 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้ว กระแสไฟฟ้าจะผ่านจากลูกสูบหนึ่งไปยังปลายของโลหะและแกรไฟต์ของอีกลูกสูบหนึ่ง อุณหภูมิจะสูงขึ้นถึง 1,800 องศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขนี้โลหะนิกเกิลที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะหลอมละลาย แกรไฟต์จะลดลงและเริ่มเกิดผลึกเพชรขึ้น และเกิดฟิล์มโลหะแยกแกรไฟต์และเพชรออกจากกันโดยฟิล์มนี้จะมีความหนาน้อยกว่า 0.1 มิลลิเมตร คาร์บอนจะไหลผ่านโลหะอย่างรวดเร็ว ภายในเวลาไม่กี่นาทีแกรไฟต์ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นเพชร ในขณะที่นิกเกิลจะไหลจากปลายทั้งสองด้านของเครื่องมือไปยัง Hotter center

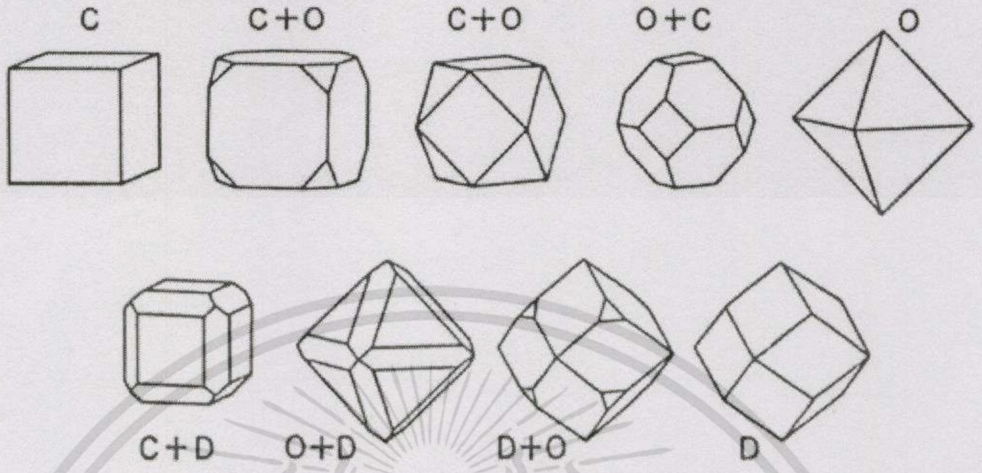


รูปที่ 1.4 แสดงลักษณะของ Diamond grit [2]

ถ้าความดันที่จุดนี้ลดลง เพชรจะเปลี่ยนกลับไปเป็นแกรไฟต์ ดังนั้นจะต้องไม่ลดความดันลงจนกระทั่งทำการปิดกระแสไฟฟ้าและทำให้ชิ้นงานเย็นตัวลงก่อน เพื่อเปิดเอาโลหะออกและปล่อยให้เหลือแต่ผลึกเพชร โดยขนาดของผลึกเพชรจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของตัวทำละลายที่ใช้ รูปแบบและธรรมชาติของแกรไฟต์ อุณหภูมิ ความดัน และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ส่วนรูปร่างของผลึกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ มีผู้ศึกษาพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกแบบ 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 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความดันคงที่ 9 x 10^5 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จะพบพฤติกรรมของ Rhombohedral (110) แต่ถ้าเงื่อนไขอยู่ในบริเวณแคบ ๆ จะมีพฤติกรรมเข้าใกล้เส้นขอบเขต เพชร-แกรไฟต์ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.5 แสดงรูปร่างผลึกเพชรแบบต่าง ๆ [2]

ในกรณีสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีขนาดใหญ่ ได้คุณภาพระดับมาตรฐานเครื่องประดับ จะต้องทำการสังเคราะห์อย่างช้า ๆ ภายใต้การควบคุมอย่างระมัดระวังในสภาวะที่คงที่มาก ๆ หากจะสร้างเพชรให้มีขนาดโตเร็วยิ่งขึ้นนั้น จะทำให้เกิดข้อบกพร่องของผลึกขึ้น ตามธรรมชาติของการนิวคลีเอชัน

1.2.2 การสังเคราะห์ผลึกเพชรโดยใช้ความดันสูงวิธีอื่น

1.2.2.1 High pressure carbonado

เพชรที่มีลักษณะเป็นผลึกหลายรูปตามธรรมชาติ โดยทั่วไปเรียกว่า Carbonado ซึ่งทึบและเหนียวกว่าเพชรรูปเดี่ยวและแม้ Carbonado จะมีนัยของความไม่บริสุทธิ์ แต่จะมีการยึดเหนี่ยวกันโดยตรงของคาร์บอนกับคาร์บอนระหว่างเกรนของเพชรและมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม

ตอนต้นปี 1958 Hall และ Kistler [2] ได้อธิบายถึงความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ Carbonado โดยใช้อุปกรณ์ที่ความดันสูง ซึ่งปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ได้ในหลายกระบวนการทั้งในสหรัฐอเมริกาและรัสเซีย ยูเครน ฯลฯ Wentorf [2] กล่าวว่าสามารถสร้าง Carbonado ได้โดยตรงเมื่อใช้อุปกรณ์ที่ความดันสูง การยึดเหนี่ยวกันของเกรนเพชรจะยึดกันโดยตัวทำละลายโลหะหรือยึดเหนี่ยวเกรนต่อเกรนของเพชรโดยตรง GE ได้ใช้เงื่อนไขพิเศษที่ความดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

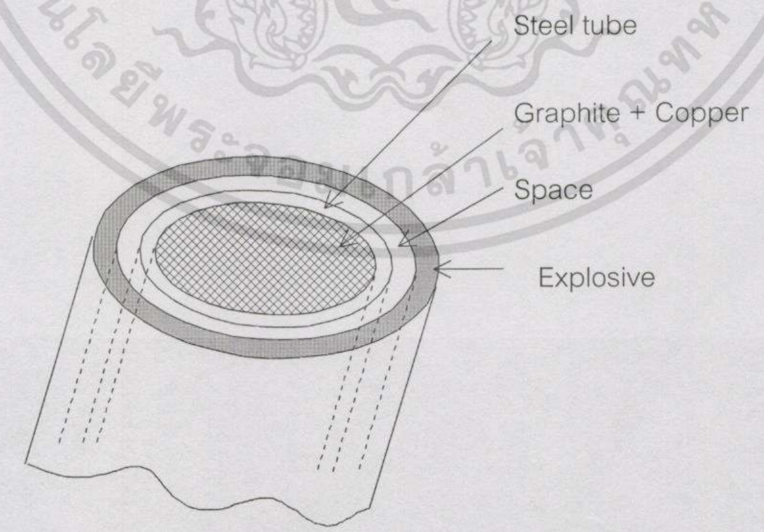
และอุณหภูมิสูง มีการเพิ่มโบรอนคาร์ไบด์เข้าไปทำปฏิกิริยาเป็นตัวเชื่อมต่อคาร์บอน และใช้ชื่อ Compax เป็นชื่อของผลึกเพชรหลายรูป จากการสังเคราะห์บนฐานรองคาร์ไบด์

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 3×10^5 atm (สี่ล้านปอนด์ครึ่งต่อตารางนิ้ว) เป็นเวลาล้านวินาทีเพื่อ Shock wave แกรไฟต์ ได้ผลเป็นเพชรขนาดเล็กมาก

ถ้าให้แรงดันอย่างทันทีทันใดระหว่างการ 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 แสดงลักษณะของ Shock wave [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

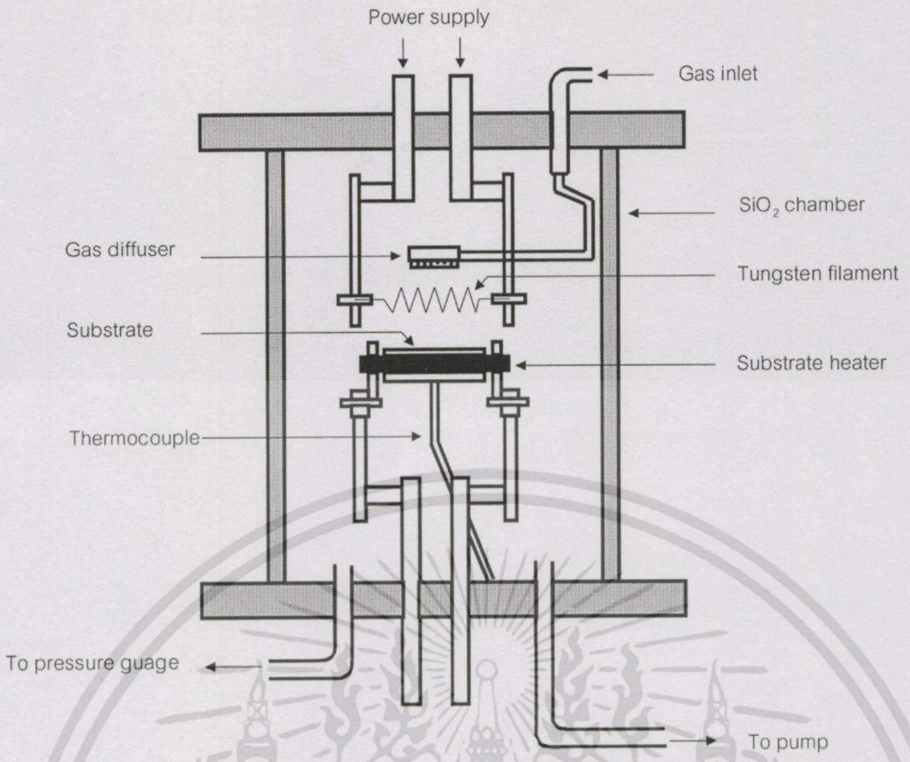
1.2.3 การสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำ [3]

1.2.3.1 Hot filament activation

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

การแตกตัวทางความร้อนนี้ทำให้อุปกรณ์สำหรับสร้างฟิล์มเพชรระบบนี้ง่ายกว่าระบบ CVD อื่น ๆ โดยจะประกอบไปด้วยแหล่งจ่ายแก๊สซึ่งจะไหลผ่านไส้หลอดทังสเตน เรเนียม หรือแทนทาลัม ไปยังฐานรองที่ระยะห่างจากไส้หลอด 5-15 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 1.7 ระบบนี้สามารถสร้างฟิล์มเพชรได้ในบริเวณกว้างโดยใช้การหมุนไส้หลอดและฐานรองหรือใช้แหล่งจ่ายแบบกริด หรือแบบเส้น (ขึ้นอยู่กับรูปแบบของไส้หลอด) ทำให้ได้พื้นที่มากกว่าการใช้แหล่งจ่ายแก๊สแบบจุด (ระบบพลาสมาและ Combustion) ค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ถูก ได้อัตราการโตที่พอเหมาะในระดับ 1 μm/h เมื่อกระตุ้นแก๊สเฟสของระบบให้ไฮโดรเจนแตกตัวเป็นอะตอมและใช้อัตราส่วนมีเทนในไฮโดรเจน ≤ 1% ความดัน < 100 ทอร์ อุณหภูมิฐานรองประมาณ 800 องศาเซลเซียส อุณหภูมิไส้หลอด 2,000-2,200 องศาเซลเซียส และเลือกใช้ฐานรองเป็นซิลิกอนหรือโมลิบดินัม นอกจากนี้ระบบนี้ยังให้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพของสเปกตรัมของ Raman ดีเยี่ยม แม้ว่าจะเกิดการปนเปื้อนของฟิล์มจากสิ่งเจือปนจากไส้หลอด แต่ก็ยังมีคุณภาพเพียงพอสำหรับใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ แต่เนื่องจากไส้หลอดจะมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและฟิสิกส์สัมพันธ์กับเวลา Kimock และคณะ [3] จึงพัฒนาระบบโดยใช้ Mass sectroscopy และ Tracking exhaust gas composition เข้ามาช่วยทำให้คุณสมบัติของฟิล์มขึ้นกับเวลาน้อยลง และฉีดมีเทนเข้าไประหว่างไส้หลอดกับฐานรอง และใช้ไฮโดรเจนที่ถูกกระตุ้นทำปฏิกิริยากับมีเทนบริเวณใกล้ฐานรองทำให้เกิดอนุมูลอิสระของเมทิลและสารสำคัญอื่น ๆ โดยไม่มีการ Carburizing ที่ไส้หลอด แต่เนื่องจากไส้หลอดมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงรูปร่างระหว่างการเกิดเพชรคือเกิดการย้อยเนื่องจากแรงดึงดูดโลกและการกระจายความร้อนโดยเฉพาะเมื่อใช้ไส้หลอดทังสเตน การเปลี่ยนแปลงนี้จะกระทบต่อระยะระหว่างไส้หลอดและฐานรองและกระทบต่ออุณหภูมิของฐานรอง เคมีของแก๊สที่ฐานรองและความสม่ำเสมอของฟิล์ม จึงต้องระมัดระวังในการออกแบบช่วยให้ไส้หลอดเกิดการผิดรูปร่างไปน้อยที่สุด เช่น ใช้ไส้หลอดตรงที่มีการรักษาความตึงอยู่ตลอดแม้ว่าอุณหภูมิจะสูงขึ้น นอกจากนี้ยังอาจใช้เทคนิคเพิ่มจำนวนไส้หลอด

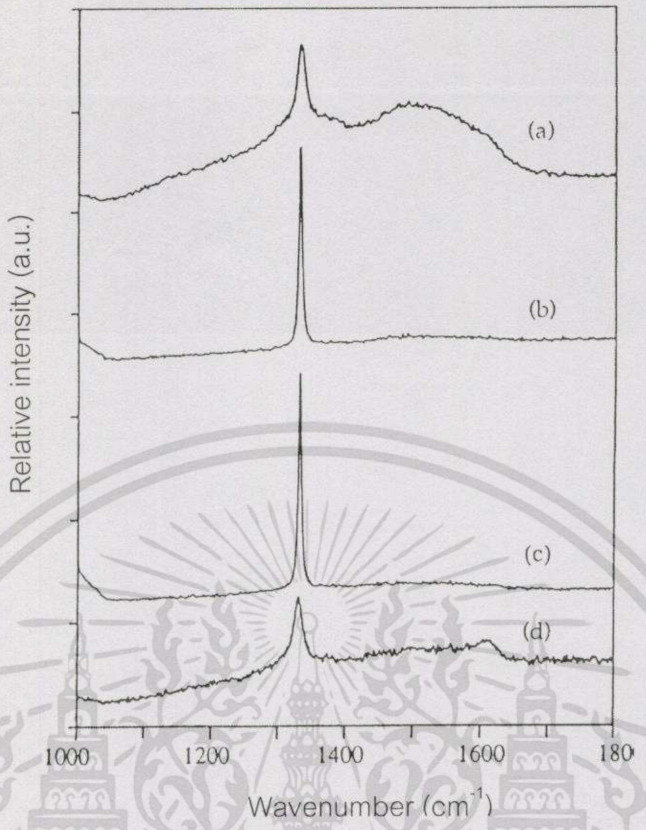
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.7 แผนภาพของระบบ Hot filament activated CVD [3]

จากการศึกษาการไบอัสฐานรองกับไส้หลอดโดยการเพิ่มสนามไฟฟ้า ระบบจะมีพฤติกรรมเหมือนกับเป็นไดโอด เพราะมีฟลักซ์ของอิเล็กตรอนจากไส้หลอด (โลหะที่ > 2,000 องศาเซลเซียส) ซึ่งมีค่ามากกว่าฟลักซ์จากฐานรอง (ที่อุณหภูมิ <1,000 องศาเซลเซียส) ดังนั้นฐานรองจึงเป็นขั้วบวกเมื่อเทียบกับไส้หลอด (คือไบอัสตรง) กระแสอิเล็กตรอนจะไหลจากไส้หลอดไปยังฐานรอง เมื่อไบอัสย้อนกลับจะไม่มีกระแสไหลจนกระทั่งถึงแรงดันวิกฤตที่ประมาณ –160 V เกิด DC Plasma ขึ้น การไบอัสจะมีผลต่อการนิวคลีเอชัน ลักษณะและพันธะของฟิล์ม การไบอัสตรงจะทำให้เกิดการระเบิดของอิเล็กตรอน (Electron bombardment) ทำให้การนิวคลีเอชันเพิ่มขึ้นแต่เกรนที่ได้มีความบกพร่องสูงเกิด Secondary nucleation และทวิน (Twins) สังเกตได้จากสเปกตรัมของ Raman ในรูปที่ 1.8(a) เมื่อได้รับไบอัสย้อนกลับต่ำกว่าแรงดันวิกฤต สเปกตรัมของ Raman จะดีมาก เป็นการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์ม จนกระทั่งเมื่อไบอัสย้อนกลับสูงกว่าแรงดันวิกฤตจะทำให้เกิดกระแสไอออนไหลผ่านฐานรองเกิดการระเบิดของไอออน (Ion bombardment) ทำลายคุณภาพของฟิล์มอย่างรวดเร็ว ได้สเปกตรัมของ Raman ไม่ดี ดังรูปที่ 1.8(d) เกิดทวิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.8 แสดง Raman spectrum ของฟิล์มเพชรที่ได้จากการไบอัสฐานรองค่าต่าง ๆ (a) ไบอัสตรง 150 V (I ~ 125 mA) (b) ไม่ไบอัส (I ~ 10μA) (c) ไบอัสย้อนกลับ –150 V (I ~ -5μA) (d) ไบอัสย้อนกลับ –180 V (I ~ -60 mA) [3]

1.2.3.2 Plasma activation

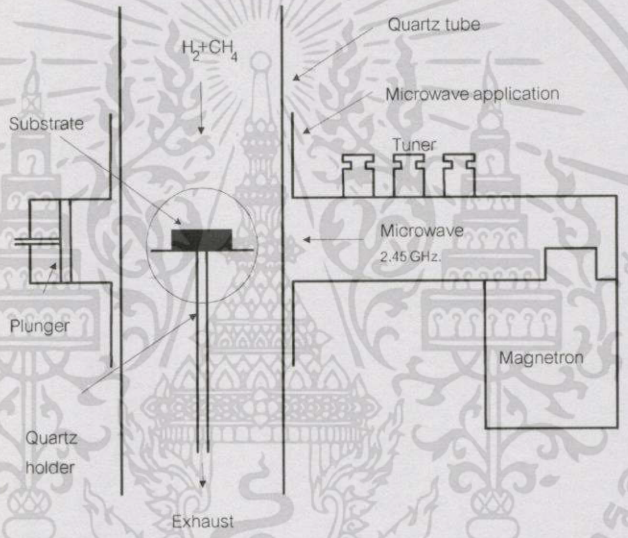
1 Microwave plasma enhanced CVD

ใช้ในการสร้างฟิล์มเพชรหลายรูปบนฐานรองต่างชนิดกัน โดยเริ่มจากกลุ่มวิจัยชาวญี่ปุ่นจาก NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) [3] โดยใช้ความถี่ไมโครเวฟทำการสั่นอิเล็กตรอนทำให้เกิดการชนกันของอิเล็กตรอนกับไอออนที่เย็นโมเลกุลอะตอมคู่จึงแยกออกเป็นอะตอมได้ และการกระตุ้นไมโครเวฟพลาสมาของโมเลกุลไฮโดรเจนจะทำให้เกิดภาวะสมดุลยิ่งยวดของความเข้มข้นของไฮโดรเจน

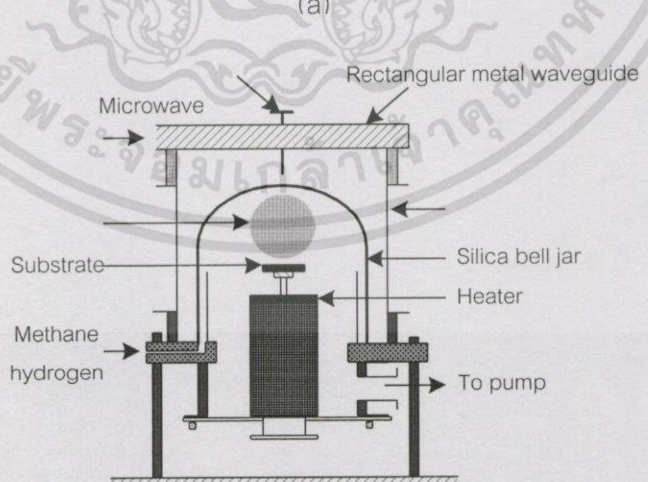
ชุดอุปกรณ์ Microwave plasma enhanced CVD แสดงดังรูปที่ 1.9(a) เป็น Tube-style ประกอบด้วย Magnetron ทำหน้าที่กำเนิดคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz ตรงเข้าสู่ Applicator ภายใน Rectangular wave guide ซึ่งเป็นตัวกำหนดขอบเขตของคลื่นไมโครเวฟระหว่างตัวกำเนิดและแชมเบอร์ซึ่งใช้ทำปฏิกิริยา โดยแชมเบอร์นี้จะทำมาจากท่อซิลิกาซึ่งสามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,200 องศาเซลเซียส และไม่ดูดกลืนรังสีไมโครเวฟที่ผนังของท่อซิลิกาจึงทำให้เกิดการปนเปื้อนซิลิกอนในฟิล์มเพชรขึ้น ตำแหน่งทิศทางการเคลื่อนที่ของไมโครเวฟจะพุ่งผ่าน 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. [4] จึงพัฒนารูปแบบทางวิศวกรรมของระบบนี้เป็นดังรูปที่ 1.9(b) ฐานรองจะมีอุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส เกิดความร้อนโดยการคัปปลิ้ง (Coupling) ด้วยไมโครเวฟและโดยการระเบิดของพลาสมา สามารถสร้างไมโครเวฟพลาสมาได้ขนาด 10 เซนติเมตร ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง พลาสมาจะมีลักษณะกลมเป็นลูกบอลซึ่งจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามกำลังไมโครเวฟที่เพิ่มขึ้นมีผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มดังรูปที่ 1.10



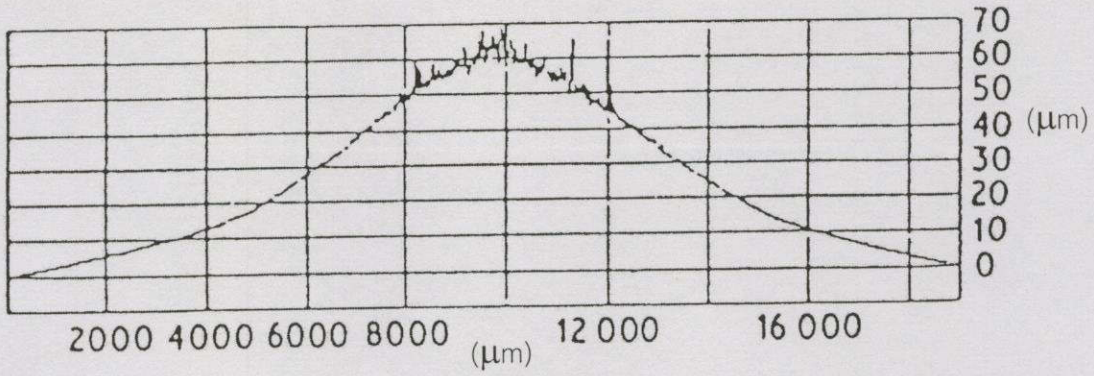
(a)



(b)

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

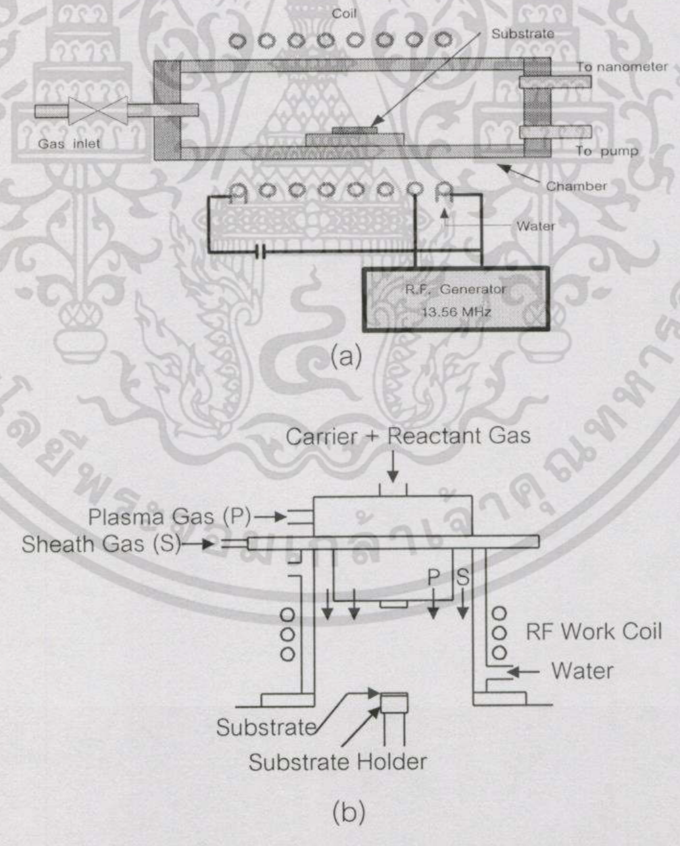
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.10 กราฟแสดงความหนาของฟิล์มเพชรที่สร้างเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งมีความหนาสูงสุดบริเวณกลางแผ่น [3]

2 RF plasma enhanced CVD

โดยทั่วไปความถี่วิทยุที่สามารถสร้างพลาสมาในอิเล็กโทรดมี 2 ลักษณะที่สามารถคัปเปิลได้ คือ การเพลทแบบขนานและโดยการเหนี่ยวนำดังรูปที่ 1.11 RF (a) และ (b) plasma enhanced CVD ทำงานด้วยความถี่ 13.58 MHz มีข้อเสียในเรื่องความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มใน



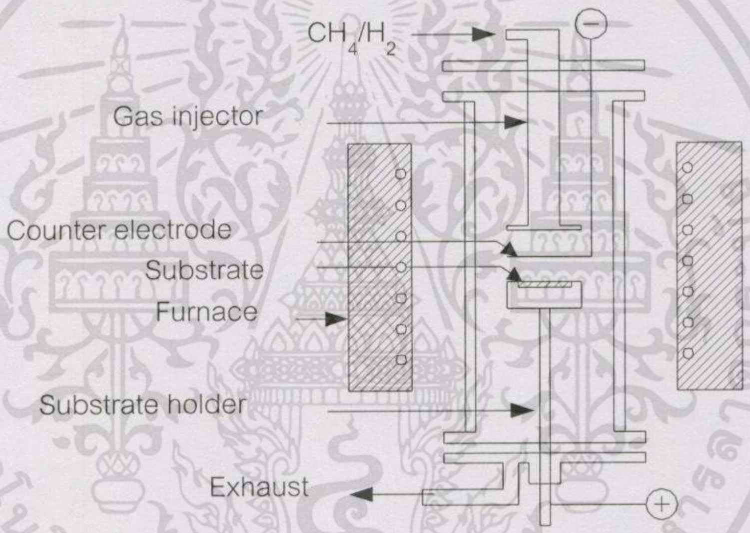
รูปที่ 1.11 แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD (b) RF thermal plasma CVD [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แนวรัศมีและเนื่องจากความหนาแน่นของพลาสมาจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเข้าสู่แกนของแชมเบอร์ ความหนาแน่นของพลาสมาใกล้ผนังของฐานรองมีค่าสูง เป็นผลให้เกิดการกัด (Etching) ของท่อควอทซ์ และเกิดการส่งผ่านไอไปสู่ฟิล์มเพชร มีอัตราการเกิด 0.5-3.0 μm/h Matsumoto [3] ได้รายงานว่าสามารถสร้างฟิล์มเพชรขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้กำลังพลาสมา 20-75 kW ใช้อาร์กอนแก๊สเป็นตัวพา อุณหภูมิฐานรองอยู่ในช่วง 700-1,200 องศาเซลเซียส ได้อัตราการเกิดสูงถึง 120 μm/h

3 DC plasma enhanced CVD

ใน DC plasma CVD จะจ่ายแรงดันไฟตรงลบหรือบวกให้กับฐานรอง เพื่อให้เกิดเป็นอิเล็กโทรด ดังรูปที่ 1.12



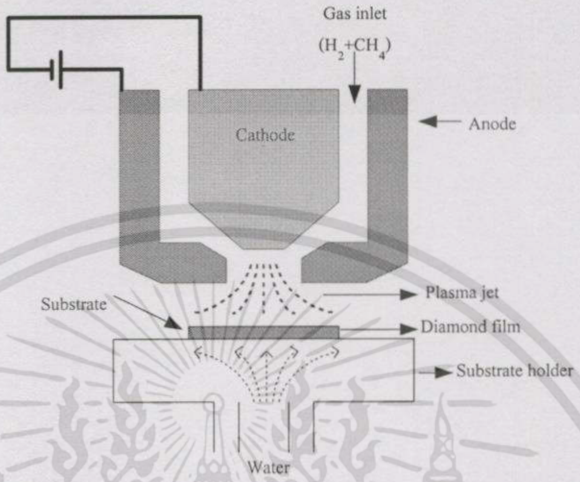
รูปที่ 1.12 แผนภาพระบบ DC plasma CVD method [3]

มีรายงานการวิจัย DC plasma CVD [3] ซึ่งให้พลาสมาทางความร้อนพลังงานสูง โดย Singh และคณะได้พัฒนาอุปกรณ์ Hollow cathode PECVD ทำให้เกิดพลาสมาขึ้นจากการไบอัสลบและให้ฐานรองไบอัสบวก สามารถปลูกฟิล์มเพชรได้ที่อัตรามากกว่าหรือเท่ากับ 20 μm/h Suzuki และคณะ [3] ใช้แคโทดโมลิบดินัมเป็นเพลทในการสร้าง DC arc plasma ใช้ฐานรองเป็นแอโนด พลาสมาอยู่ที่ความดัน 27 kPa (200 ทอร์) กำลังงาน 2.4-4 kW/cm^2 Akatsuka และคณะ [3] สร้าง DC arc ให้กำลัง 560 W โดยใช้แก๊สผสมเป็น Ar+H_2+เอทานอล ไหลผ่าน Arc ไปยังฐานรองที่ความดันรวม 27-41 kPa (200-300 ทอร์) อ้างว่าได้อัตราการเกิดฟิล์มเพชรเป็น 200-250 μm/h

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4 Plasma torch activation

การใช้ Torch จะทำให้พลาสมามีความหนาแน่นกำลังกระตุ้นแก๊สเฟสในระบบการปลูกผลึกเพชรได้อย่างมีประสิทธิภาพ อัตราการโตของผลึกมีค่าสูง จึงสามารถใช้เป็นเทคโนโลยีการสร้างฟิล์มหนาทั้งที่มีอัตราการใช้แก๊สสูง และให้คุณสมบัติใกล้เคียงเพชรธรรมชาติ



รูปที่ 1.13 แผนภาพระบบ DC plasma jet CVD method [3]

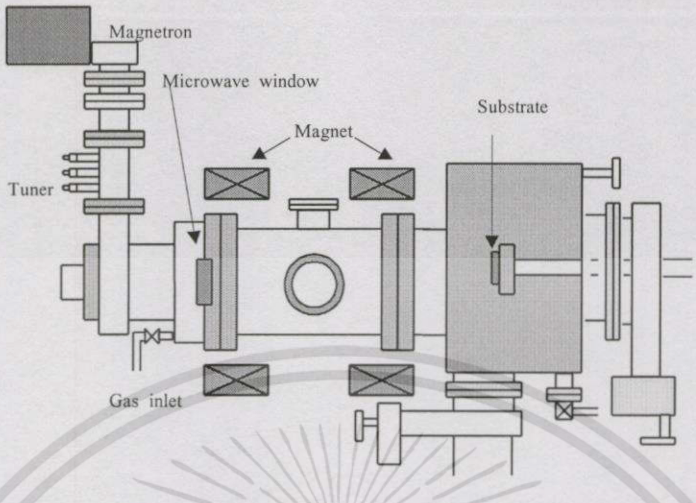
Kurihara และคณะผู้ทำงานวิจัยร่วมที่ Fujitsu laboratories [3] ได้พัฒนา DC plasma jet process เรียก DIA-JET process โดยการพ่นแก๊สผสมมีเทนและไฮโดรเจนไปกับแก๊สพา (อาร์กอนหรือฮีเลียม) ภายใต้ความดัน 4.1-41 kPa (30-300 ทอร์) DC arc ได้รับแรงดัน 80-150 V และกระแส 10-50 A (ช่วง 0.8-7.5 kW) และใช้ฐานรองอุณหภูมิ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

5 Electron cyclotron resonance

Electron cyclotron resonance เหมาะกับการใช้งานที่ระบบพลาสมาเอชชิงค์ความดันต่ำ แต่ได้พื้นที่กว้างและความหนาแน่นพลาสมาสูง โดยเลือกความเข้มสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีผลต่อความถี่ของ Electron gyration ที่เท่ากับความถี่ของไมโครเวฟ เมื่อความถี่เหล่านี้เหมาะสมพอดีกัน ความหนาแน่นพลาสมาจะเพิ่มขึ้นโดยการดูดกลืนที่เพิ่มขึ้นของพลาสมาจากพลังงานไมโครเวฟพบว่า เงื่อนไขการปลูกเพชรวิธีนี้จะใช้ความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz สนามแม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

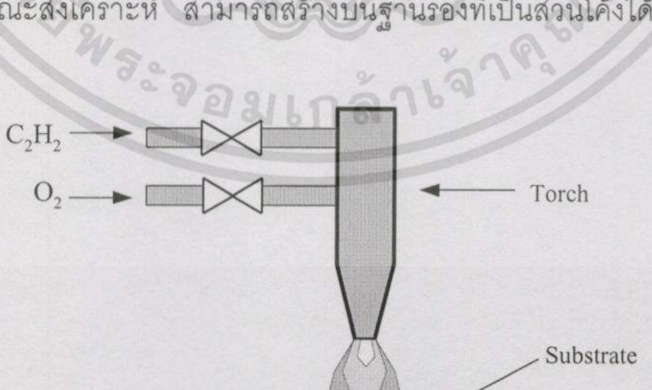
เหล็ก 875 Gauss ความดัน ≥ 0.1 ทอร์ พบว่ามีความหนาแน่นของจุดเสียในผลึกน้อย ปัจจุบันเทคนิคนี้สามารถสร้างพลาสมาเหนือพื้นที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว ได้ดังรูปที่ 1.14



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 จะปรากฏเปลวไฟเป็นสามเปลว ทำการปรับให้เปลวไฟชั้นกลางสัมผัสกับฐานรองซิลิกอน ควบคุมอุณหภูมิของฐานรองในช่วง 800-1,000 องศาเซลเซียส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้จะตกลงบนฐานรองเกิดเป็นฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพที่ดี อัตราการเกิดของฟิล์มเพชรสูงสุดประมาณ 200 μm/h และอัตราเฉลี่ย 30 – 50 μm/h สามารถสังเคราะห์ในอากาศได้ ไม่ต้องใช้ Chamber และปั๊มสุญญากาศ ไม่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าขณะสังเคราะห์ สามารถสร้างบนฐานรองที่เป็นส่วนโค้งได้ แต่ผลึกที่ได้จะมีข้อบกพร่องสูง



รูปที่ 1.15 แผนภาพระบบ Combustion activation method [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นพบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูงเท่านั้นที่สามารถสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในระดับเพชรพลอย ส่วนการสังเคราะห์ที่ความดันต่ำนั้นนิยมสังเคราะห์เพื่อให้ได้เป็นฟิล์มเพชรเพื่อสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยไม่มีความสนใจทำการศึกษาถึงคุณสมบัติเบื้องต้นของก้อนเนื้อผลึกก่อนเชื่อมต่อเป็นฟิล์ม ซึ่งแน่นอนต้องเป็นคุณสมบัติพื้นฐานของฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงจะนำเสนอการสังเคราะห์ผลึกเพชรที่ความดันต่ำ โดยเลือกใช้เทคนิค CVD แบบความร้อน จากขดลวดความร้อน เนื่องจากเป็นวิธีที่ให้เพชรสังเคราะห์ที่มีคุณภาพดีเป็นที่ยอมรับ และเป็นวิธีที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเพื่อใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมายอีกด้วย การสังเคราะห์ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ยังเป็นการนำเสนอวิธีการสังเคราะห์ให้ได้ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยวขนาดใหญ่ที่มีความบกพร่องของผลึกน้อยที่สุดอีกด้วย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา 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

วัสดุสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุจะประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน เช่น ซิลิกอนและเยอรมันเนียม ซิลิกอนเป็นธาตุสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในวงจรรวมและมีความสำคัญมาก ส่วนสารประกอบเช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์ หรือแกลเลียมฟอสไฟด์เป็นการรวมตัวของธาตุหมู่ III กับ หมู่ V แกลเลียมอาร์เซไนด์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบที่นิยมที่สุด มีคุณสมบัติทางแสงที่ดีถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นอุปกรณ์ทางแสง และใช้เฉพาะทาง ยกตัวอย่างเช่น ที่ความเร็วสูง อีกรูปแบบหนึ่งที่พบคือสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วย 3 ธาตุ (Ternary) เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบ ยกตัวอย่างเช่น $Al_xGa_{1-x}As$

โครงสร้างของวัสดุสารของแข็งเกิดขึ้นได้โดยการเกาะกันระหว่างอะตอมจำนวนมากมายของธาตุ แต่ละอะตอมจะเกาะเกี่ยวกันอย่างแข็งแรง ลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในของแข็งและรูปแบบการเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอม จะมีผลไปถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารของแข็งนั้น ๆ ด้วย เราอาจพิจารณาจัดแบ่งลักษณะโครงสร้างของวัสดุสารของแข็ง ตามลักษณะการเกาะเกี่ยวและเรียงตัวของอะตอมได้เป็น 3 ประเภท [6] คือ

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

อสัณฐาน หรือ อมอร์ฟัส หมายถึงลักษณะโครงสร้างของสารของแข็งซึ่งมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบ อะตอมต่าง ๆ จะเรียงตัวอย่างกระจัดกระจายไร้รูปแบบ และไม่มีตำแหน่งที่อยู่แน่นอน จึงทำให้วัสดุที่มีโครงสร้างเช่นนี้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่แน่นอน เปลี่ยนไปตามสภาพแวดล้อมซึ่งไม่สามารถจะควบคุมได้จึงไม่เหมาะสม จึงต้องการการพัฒนาเพื่อให้สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุสำหรับสร้างเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์หรืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำได้ เพราะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

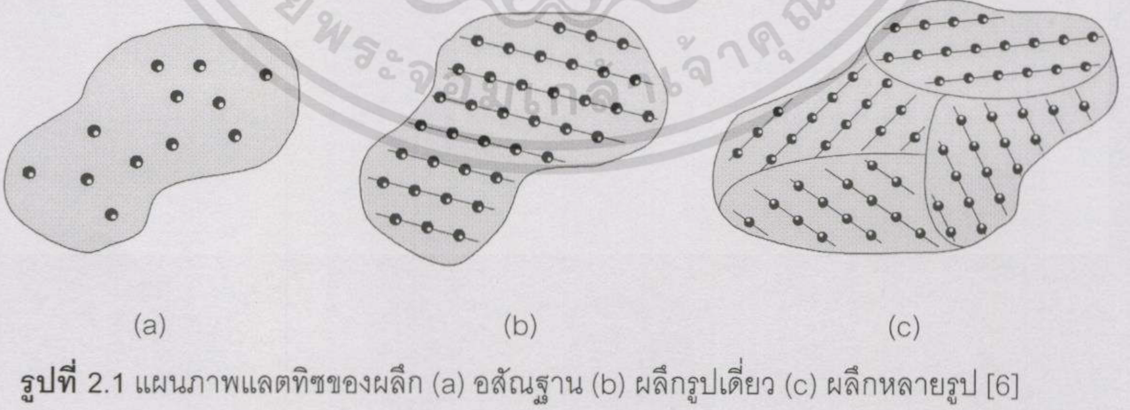
สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

วัสดุประเภทนี้ใช้ต้นทุนในการสร้างที่ต่ำ ตัวอย่างสิ่งประดิษฐ์จากอสัณฐานได้แก่ เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) ทรานซิสเตอร์ชนิดฟิล์มบางของอสัณฐานซิลิกอน เป็นต้น

ผลึกรูปเดี่ยว จะมีความเป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอมสูง มีข้อดีคือมีคุณสมบัติมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเหนือกว่าสารที่ไม่เป็นผลึกรูปเดี่ยว เนื่องจากขอบเขตเกรนมีผลทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารลดลง

ผลึกหลายรูป คือผลึกที่อะตอมมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบหลาย ๆ ขนาด หรือมีลักษณะของผลึกแต่ไม่ต่อเนื่อง หรือมีความเป็นระเบียบน้อย

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

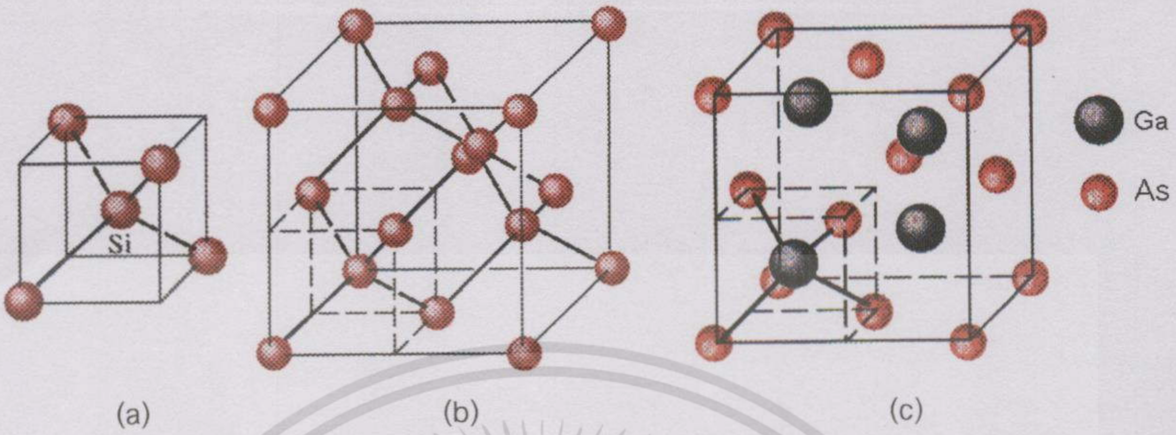


รูปที่ 2.1 แผนภาพแลตทิซของผลึก (a) อสัณฐาน (b) ผลึกรูปเดี่ยว (c) ผลึกหลายรูป [6]

ลักษณะของผลึกสารกึ่งตัวนำทั้งที่เป็นธาตุชนิดเดียวและสารประกอบ เช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.2 ซึ่งพบว่าในหนึ่งยูนิตเซลของคาร์บอนโครงสร้างเพชร ซิลิกอน และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
80845
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกลเลียมอาร์เซไนด์ จะประกอบด้วย 8 อะตอม เช่นกัน แต่โครงสร้างผลึกแบบซิงเบลนด์ของแกลเลียมอาร์เซไนด์จะเกิดจากการเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน



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

วิธีการปลูกผลึก [8]

การเกิดผลึกเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟส กระบวนการเกิดผลึกจึงแบ่งออกตามการเปลี่ยนเฟสได้ 3 กลุ่ม คือ

1. การเกิดผลึกจากของแข็ง เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากของแข็งเป็นของแข็ง (S⟶S)
2. การเกิดผลึกจากของเหลว เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากของเหลวเป็นของแข็ง (L⟶S)
3. การเกิดผลึกจากไอ เป็นกระบวนการเปลี่ยนเฟสจากแก๊สเป็นของแข็ง (V⟶S)

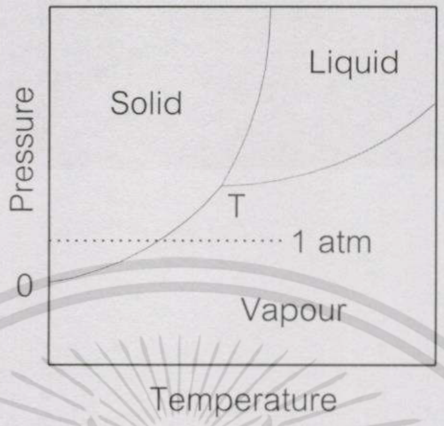
กระบวนการแรกไม่ค่อยพบนักเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกที่เกิดขึ้นระหว่างจุดหลอมเหลวกับอุณหภูมิห้อง ส่วนกระบวนการที่สองที่รู้จักมาก เช่น เทคนิค Freezing, Zone refining และ Czochralski ส่วนกระบวนการเกิดจากไอ ใช้ในการสร้างชั้นอิพิแทกเชียล (Epitaxial) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งแก๊สเฟสอาจเป็นสารบริสุทธิ์หรือมีการเติมแก๊สอื่นเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่านสำหรับสารซึ่งกำลังก่อตัวขึ้น

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ธาตุบางตัวเช่น อาร์เซนิคและฟอสฟอรัสและสารประกอบบางชนิด เช่น ZnS และ CdS มีเฟสไดอะแกรมแสดงสถานะได้ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งที่ความดันปกติ สารเหล่านี้จะเปลี่ยนจากของแข็งเป็นไอเฟสได้โดยตรงและเปลี่ยนกลับมาอีกครั้งขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ



รูปที่ 2.3 เฟสไดอะแกรมของวัสดุสารที่เปลี่ยนจากเฟสของแข็งเป็นไอที่ความดันบรรยากาศ [6]

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

ผลึกของโลหะบางครั้งอาจเกิดขึ้นได้ด้วยวิธี Sublimation นี้ จากการใช้ไส้หลอดซึ่งกระบวนการนี้รู้จักกันในชื่อของการทำให้กลายเป็นไอ (Evaporation) ซึ่งหากทำอย่างรวดเร็วเรียกว่า Flash evaporation แต่เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการสร้างฟิล์มบาง ไม่ใช้ในการปลูกผลึกจึงเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญในเชิงพาณิชย์สำหรับการสร้างฟิล์มและการเคลือบ

Vapor transport เป็นกระบวนการที่คล้ายกับ Sublimation มาก ยกเว้นจะใช้แก๊สพาเข้ามาช่วย ซึ่งโดยปกติแล้วจะเป็นธาตุฮาโลเจนซึ่งจะช่วยทำให้เกิดการระเหยของโลหะที่ระเหยยาก Langmuir [3] สังเกตการส่งผ่านของทังสเตนที่อยู่ในคลอรีนที่มีความดันค่าน้อย ๆ ทังสเตนจะหลุดจากส่วนที่เย็นกว่าของเส้นลวดร้อนที่อยู่ใกล้กัน 2 เส้น ไปสู่เส้นที่ร้อนกว่า กระบวนการนี้ใช้เมื่อต้องการทำให้ไส้หลอดทังสเตนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางไม่สม่ำเสมอให้เท่ากันโดยใช้ความต้านทานความร้อน WCl_6 ทังสเตนจะส่งผ่านจากส่วนที่เย็นและหนากว่าไปยังส่วนที่ร้อนและบางกว่า ตามปฏิกิริยา

$$W + 3Cl_2 \rightarrow WCl_6 \qquad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 อย่างไรก็ตามสิ่งหนึ่งที่อาจเกิดขึ้นเมื่อไอโอดีนทำตัวเป็นตัวเร่งการส่งผ่านในสารประกอบคือในขั้นสุดท้ายจะไม่เข้าไปร่วมอยู่ในกระบวนการ ส่วนใน Gas-phase reactions ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นในกระบวนการ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์อย่างมากเป็นวิธีการสร้างผลึกอิพิแทกเชียลของสารกึ่งตัวนำ เช่นปฏิกิริยารีดัคชันของไฮโดรเจนกับคลอไรด์ที่ระเหยได้ ตามปฏิกิริยา

$$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl \qquad (2.2)$$

การก่อตัวของซิลิกอนสามารถเจือสารเป็นชนิดพีหรือเอ็นโดยการเติมไอ BCl_3 หรือ PCL_3 ให้กับไตรคลอโรไซเลนและสามารถผลิต GaAs ได้ด้วยวิธีนี้เช่นเดียวกัน แต่ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของแก๊สที่ผสมอย่างระมัดระวัง

2.2 หลักการ CVD แบบความร้อน [3,9-11]

จากที่กล่าวมาแล้วเกี่ยวกับกระบวนการสร้างฟิล์มเพชรด้วยวิธีต่าง ๆ แม้ว่าแต่ละวิธีจะมีความแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามจะมีหลักการพื้นฐานที่สำคัญเหมือนกันดังนี้

1 ในระบบต้องมีอะตอมของไฮโดรเจนปรากฏอยู่

2 ต้องมีการกระตุ้นแก๊สที่มีอนุมูลของคาร์บอน

3 อุณหภูมิของฐานรองต้องมีความเหมาะสม

4 ต้องมีการเตรียมพื้นผิวของฐานรอง

ในกระบวนการสร้างนั้น ต้องใช้หลักการทั้งสี่ข้อนี้ร่วมกันเพื่อให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพดี อัตราการเกิดฟิล์มเพชรมีค่าสูง หากขาดข้อหนึ่งข้อใดไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไม่ใช่เพชร คือ อาจเป็นแกรไฟต์ อสัณฐานคาร์บอน หรือ Diamond-like carbon (DLC) ก็ได้ โดยวิธีการที่ใช้ในการควบคุมเงื่อนไขทั้งสี่ข้อดังกล่าว สามารถใช้เทคนิคหลายอย่างควบคุมตามความเหมาะสม วิธี HFCVD นี้จะได้เพชรที่มีคุณภาพดีและอัตราการก่อตัวสูงพอสมควร อีกทั้งสิ่งเจือปนที่เกิดจากไส้หลอดมีน้อยมากยอมรับให้ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้จนเป็นวิธีที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสร้างฟิล์มเพชร โดยกลไกการเกิดฟิล์มเพชรจากวิธี CVD จะประกอบไปด้วยกระบวนการต่าง ๆ ที่สอดคล้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับหลักการข้างต้น เพื่อทำให้เกิดอนุมูลคาร์บอนอยู่ในสภาวะแอคทีฟ เกิดการก่อตัวหรือนิวคลีเอชันเริ่มต้น เกิดเป็นผลึกเพชร

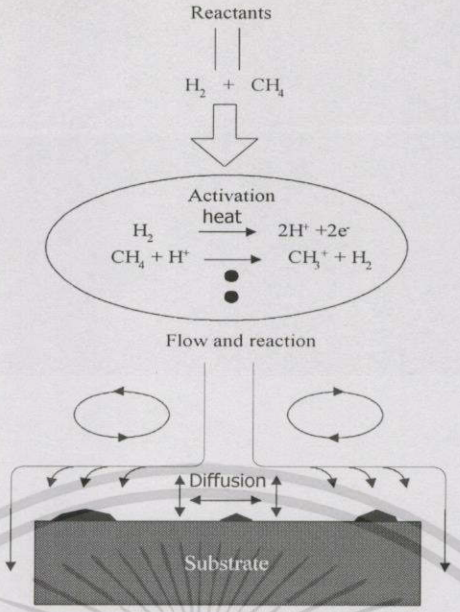
2.2.1 กระบวนการของแก๊สเฟส

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

แม้ว่าแต่ละระบบการสร้างต่าง ๆ จะมีความแตกต่างกันในแง่ของรูปแบบทางวิศวกรรมแต่ทั้งหมดจะมีลักษณะสำคัญพื้นฐานเหมือนกัน คือ ทำให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพดีออกมา พลังงานจำนวนมากที่ใช้จะอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้าหรือเคมี ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนแตกตัว การสร้างจะกระทำที่ความดันต่ำ (ประมาณ 10 torr - 1 atm) เพื่อป้องกันการรวมตัวของอะตอมของไฮโดรเจนกลับไปสู่รูปของโมเลกุล อุณหภูมิของแก๊สเฟสมีค่าสูงกว่า 1,700 องศาเซลเซียส เกิดขึ้นที่บริเวณ Activation zone การระบายความร้อนทั้งแบบแอคทีฟหรือพาสทีฟเป็นตัวรักษาระดับอุณหภูมิของฐานรองให้มีค่าประมาณ 925 องศาเซลเซียส

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ CVD ของเพชร [4]

2.2.1.1 **ปฏิกิริยาที่ไส้หลอด** [3,12]

Langmuir [3] เป็นคนแรกที่ค้นพบการแตกตัวของไฮโดรเจนบนไส้หลอดทังสเตนที่มีอุณหภูมิสูงทั้งทำให้เกิดอะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพ ต่อมาจึงได้มีการนำมาใช้ในการสร้างฟิล์มเพชรโดยทำเป็นเครื่องปฏิกรณ์ ชนิด Hot filament ขึ้น Jansen et al. [3] ได้ศึกษาถึงการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณไส้หลอด โดยอาศัยความแตกต่างของกำลังงานที่ใช้ไปโดยไส้หลอดในสภาวะสุญญากาศ และในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน วัดค่าของอัตราการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนพบว่า อัตราการแตกตัวขึ้นอยู่กับลักษณะรูปทรงของไส้หลอดและจากการวิเคราะห์อัตราของอะตอมไฮโดรเจนที่ได้ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์อื่น ๆ อีก ตัวอย่างเช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลวดและค่าคงที่อัตราการแตกตัว

2.2.1.2 **ผลของอุณหภูมิฐานรอง** [3-4]

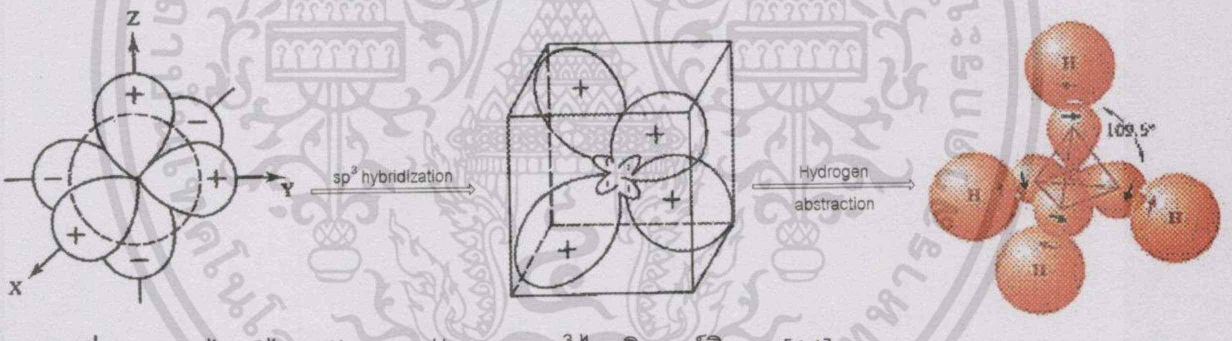
ในกระบวนการสร้างเพชรด้วยวิธี CVD อุณหภูมิของฐานรองจะส่งผลต่อการเกิดเพชรหลายอย่าง Spitsyn et al. [3] ได้เสนอผลจากการทดลองว่ามีเพชรเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิของฐานรองมีค่าตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส ถึง 1,200 องศาเซลเซียส แล้วแต่วิธีการที่ใช้ โดยหากอุณหภูมิฐานรองมีค่าเกินกว่า 1,200 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จะเป็นแกรไฟต์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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

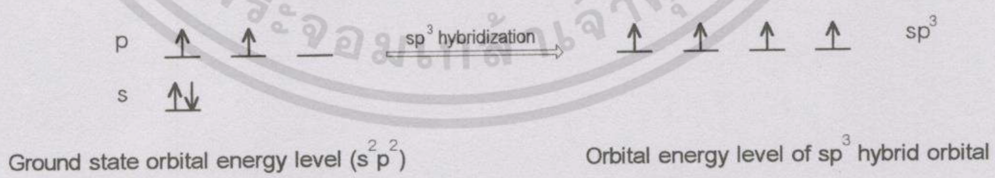
นอกจากนี้ Zhu et al. [3] ได้ศึกษาถึงลักษณะการเกิดรูปทรงต่าง ๆ ของผลึกและฟิล์มเพชรที่สร้างด้วยวิธี Microwave plasma CVD พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิฐานรอง ความเข้มข้นของมีเทน และอัตราการไหลของแก๊สมีผลอย่างยิ่งต่อการเกิดระนาบของผลึก พบว่าผิวหน้าของฟิล์มเพชรจะมีการเปลี่ยนระนาบไปเมื่อเงื่อนไขเปลี่ยนไป

2.2.1.3 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน [3,11]

การเกิดเพชรจากอนุมูลของคาร์บอนมักจะพบแกรไฟต์ซึ่งเป็นพันธะ sp^2 อยู่เสมอ อะตอมไฮโดรเจนจะช่วยให้เกิดความเสถียรในสภาวะของเพชรมากกว่าแกรไฟต์ เนื่องจากสมดุลย์ความหนาแน่นสูงของอะตอมไฮโดรเจนที่บริเวณพื้นผิวการเกิดมีคุณสมบัติในการกัดและกำจัดแกรไฟต์ อะตอมคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของเพชรซึ่งมี Dangling bond จะถูกจับโดยอะตอมไฮโดรเจนป้องกันการเปลี่ยนพันธะจาก sp^3 ไปเป็น sp^2 หรือ sp^1 ซึ่งพันธะ sp^3 แม้ว่าจะต้องใช้พลังงานสูงกว่าในการทำไฮบริไดเซชัน (Hybridization) แต่เมื่อสร้างพันธะแล้วจะคายพลังงานออกมามากกว่าที่ใช้ไปทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมอยู่ในแนวมุมของทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedron) แต่ละไฮบริดออร์บิตอล (Hybrid orbital) จะทำมุม 109.5 ^{o} ซึ่งกันและกันดังรูปที่ 2.5 ซึ่งมีการเลื่อนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Promotion) ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 การไฮบริไดเซชันและรูปร่างของ sp^3 ไฮบริดออร์บิตอล [14]



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานออร์บิตอลและการจัดเรียงอิเล็กตรอน [14]

อะตอมไฮโดรเจนยังมีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการเกิดเพชร โดยจะเป็นตัวกำจัดไฮโดรเจนที่จับตัวเป็นพันธะ C_d-H กับอะตอมคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของเพชรให้พร้อมที่จะรับอะตอมคาร์บอนตัวใหม่เพิ่มเข้าไป โดยอะตอมคาร์บอนในพันธะระหว่าง C_d-H เมื่อสูญเสียอะตอมไฮโดรเจนออกไปจะเป็น C_d* ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$C_d\text{-}H + H^+ \longrightarrow C_d^* + H_2 \quad (2.3)$$

เมื่อ C_d คือ อะตอมของคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของผลึกเพชร

C_d^* คือ อะตอมคาร์บอนบริเวณผิวหน้าของผลึกเพชรที่ถูกกระตุ้น

2.2.1.4 บทบาทของแก๊สออกซิเจน [2-4]

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

บทบาทหลัก ๆ ของออกซิเจนคือช่วยทำให้เพชรที่สังเคราะห์ขึ้นมามีคุณภาพดี เป็นที่เชื่อกันว่าหากเราผ่านอนุมูลของแก๊สออกซิเจน เช่น O^{2-}, O_2 หรือ OH^- เข้าไปขณะสังเคราะห์เพชร จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บอนโครงสร้างอื่น และยังป้องกันการเสียหายของอะตอมบริเวณพื้นผิวที่ถูกกระตุ้น อนุมูล OH^- สามารถกระตุ้นอะตอมคาร์บอนบริเวณผิวหน้าดังสมการ

$$C_d - H + OH^- \rightarrow C_d^* + H_2O \quad (2.4)$$

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

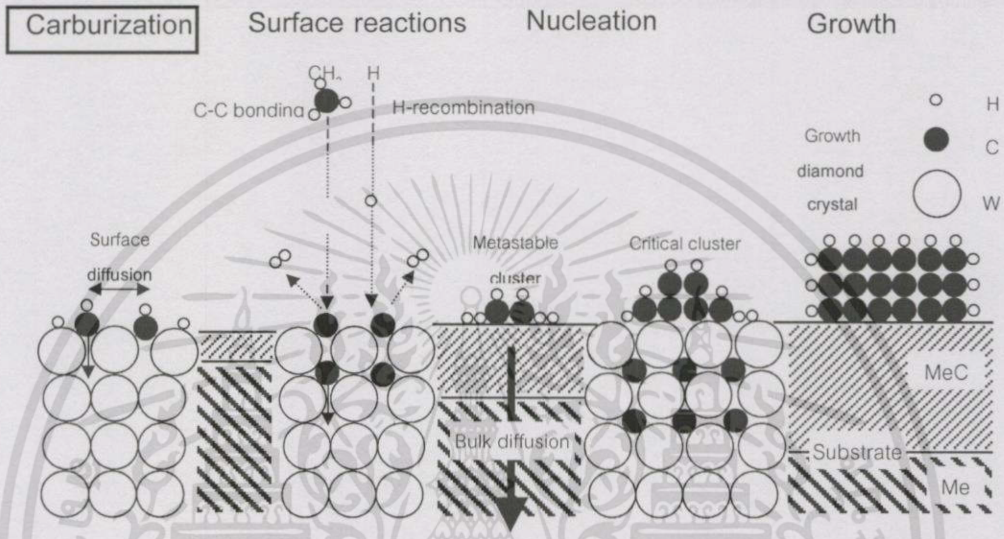
2.2.2 ปรากฏการณ์นิวคลีเอชัน [3,14]

ปรากฏการณ์การนิวคลีเอชันของเพชร CVD เป็นปรากฏการณ์การก่อตัวเริ่มต้นของแก๊สเฟสเป็นผลึกเพชร ตามด้วยการเกิดโฮโมอิพิแทกเซียล การเกาะตัวของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวเพื่อเพิ่มขนาดของก้อนเนื้อสาร เป็นปรากฏการณ์การสร้างนิวเคลียสเริ่มต้นโดยขนาดของนิวเคลียสต้องมีขนาดมากกว่าขนาดวิกฤต สามารถคงอยู่และเสถียรได้นานพอที่จะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับรูปแบบของอนุภาคที่ประกอบกันขึ้นจนมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของระบบเป็นลบเพื่อให้สามารถเกิดกระบวนการขึ้นได้ ซึ่งระบบนี้หมายรวมถึงฐานรอง อนุภาคที่เกิดขึ้น และแก๊สเฟส

เมื่ออนุภาคอิสระของแก๊สเฟสแพร่เข้าไปบนพื้นผิวฐานรองจะก่อตัวกันด้วยพันธะ sp^2 เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงแหวน (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; PAHs)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะตอมคาร์บอนจะแพร่เข้าสู่ฐานรองจนถึงค่าหนึ่งซึ่งการแพร่ของอะตอมคาร์บอนไม่สามารถเกิดขึ้นได้อีก อะตอมคาร์บอนที่แพร่เข้าไปจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของฐานรองเกิดเป็นชั้นบาง ๆ ที่เรียกว่า Intermediate layer เมื่ออะตอมคาร์บอนเกาะตัวกันมากพอ จะเกิดขั้นตอนการเกิดเพชรพันธะ sp^2 เปลี่ยนรูปเป็นพันธะ sp^3 โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวช่วย กลไกการนิวคลีเอชันและการเกิดชั้น Intermediate layer เป็นดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกการนิวคลีเอชันและการเกิดชั้น Intermediate layer ของเพชรบนฐานรอง [1]

ระหว่างการนิวคลีเอชันของเพชรซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวกันของนิวเคลียสของแกรไฟต์ ความเสถียรของนิวคลีไอด์ของเพชรเป็นการกำจัดคาร์บอนพันธะ sp^2 ออก จะต้องมีโมเลกุลไฮโดรเจนจำนวนมากซึ่งมีความอิ่มตัวอย่างยิ่งยวดและมีความอิ่มตัวอย่างยิ่งยวดของไฮโดรเจนอะตอมจากการกระตุ้นของแก๊สเฟสด้วยไส้หลอดร้อน โมเลกุลของไฮโดรเจนจะไปช่วยลดความดันย่อยของแก๊สเฟสที่จะเกิดการนิวคลีเอชันแกรไฟต์และอะตอมไฮโดรเจนอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมไฮโดรเจนที่ล้อมรอบโมเลกุลของแก๊สและพื้นผิวของแข็ง เพื่อจัดตัวเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$2C_2H_5OH + 2H_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + 2C_d\text{-}H + 7H_2(g) \quad (2.5)$$

$$C_d\text{-}H + H^+(g) \longrightarrow C_d^* + H_2(g) \quad (2.6)$$

หลังจากที่เกิดผลึกเพชรแล้วพื้นผิวฐานรองจะถูกปกคลุมด้วยผลึกและฟอร์มตัวเป็นฟิล์มหลายรูปต่อไป ขนาดของผลึกและรูปร่างของผลึกถูกจำกัดด้วยผลึกซึ่งกันและกันเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มหลายรูปที่ต่อเนื่องจะมีขนาดผลึกที่เล็กแต่มีความหนาแน่นสูง ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ การนิวคลีเอชันจะหยุดลงขณะที่เกิดผลึกโดยการแพร่คาร์บอนบนฐานรองหรือบนพื้นผิวของผลึกและมีการเพิ่ม Active sites บนผลึกที่เกิดขึ้นแล้ว ผลึกบนฐานรองจากความหนาแน่นการนิวคลีเอชันที่ต่ำจะอยู่โดดเดี่ยวและมีแนวโน้มใหญ่กว่าด้วยการกระจายขนาดที่กว้างกว่า

จากที่กล่าวมาข้างต้นชนิดฐานรองและการเตรียมฐานรองเบื้องต้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อการนิวคลีเอชันและการก่อตัวของผลึกในขั้นแรก ทั้งฐานรองที่เป็นเพชรธรรมชาติและวัสดุที่ไม่ใช่เพชร การนิวคลีเอชันบนฐานรองที่ไม่ใช่เพชรส่วนใหญ่ถูกเหนี่ยวนำโดยการสร้างรอยขีดข่วนด้วยผงเพชร (หรือ SiC, Cubic Boron Nitride [c-BN] แต่มีประสิทธิภาพด้อยกว่า) และบนฐานรองที่มีการฟอร์มตัวของคาร์ไบด์ทำให้เกิดความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันสูงสุดและอัตราการก่อตัวมากสุดและใช้เวลาน้อย ขณะที่อัตราการนิวคลีเอชันบนฐานรองผลึกเดี่ยวต่ำกว่าฐานรองหลายรูปของ Cu , Ag , Au , Cu/Ni alloys จะเท่ากับบนออกไซด์ SiO_2 และ Al_2O_3 โดย ในการเกิดนิวคลีเอชันบนพื้นผิวฐานรองทั้งแบบรอยต่อเนื้อสารชนิดเดียวกันและรอยต่อเนื้อสารต่างชนิดกัน จะเกิดการฟอร์มตัวที่พื้นผิวฐานรองได้หลายรูปแบบ ตามตารางที่ 2.1 ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของฐานรองออกเป็น 3 ประเภท คือประเภทแรกที่เกิดปฏิกิริยากับฐานรองน้อย ประเภทที่สองอะตอมคาร์บอนสามารถแทรกเข้าไปยังเนื้อฐานรองได้ และประเภทสุดท้ายเกิดการฟอร์มตัวระหว่างอะตอมคาร์บอนและฐานรอง

ตารางที่ 2.1 ชนิดของฐานรองเมื่อแบ่งตามการฟอร์มตัวของชั้นอินเตอร์มิเดียท [2]

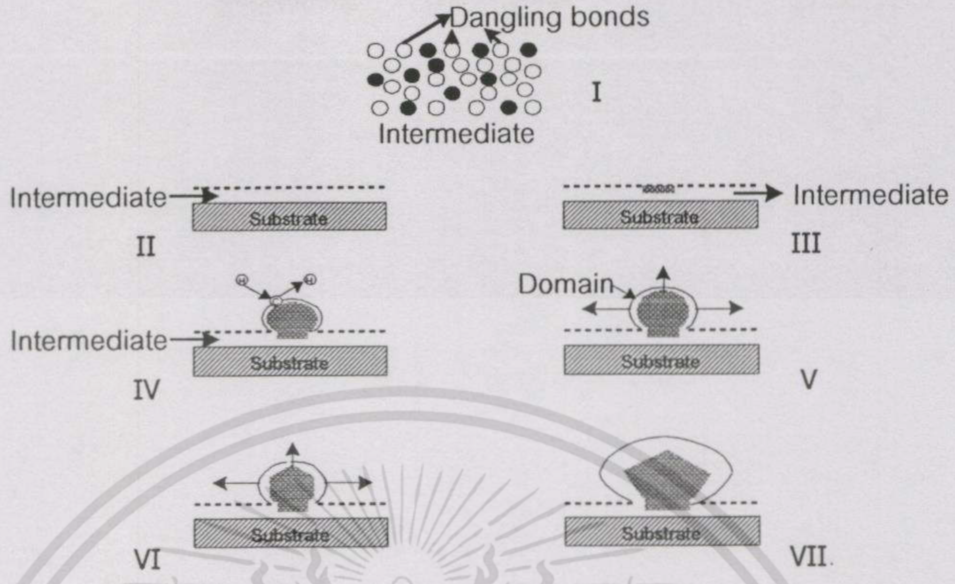
Intermediate layer	Substrate
Little or no solubility or reaction	Diamond, graphite, carbons, Cu, Ag, Au, Sn, Pb, etc.
C-diffusion only, C dissolves in MeC mixed crystal	Pt, Pd, Rh, etc.
Carbide formation	
-Metallic	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni (metastable)
-Covalent	B, Si, etc.
-Ionic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

ทั้งนี้การนิวคลีเอชันบนชั้นอินเตอร์มิเดียททุกชนิด จะมีลักษณะที่เหมือนกันดังรูปที่ 2.8

จากการศึกษาด้วยเทคนิค HRTEM พบว่า Diamond nanocrystallines ถูกเปลี่ยนโดยตรงจาก a-C ไปเป็นเพชร ตามรูปที่ 2.8 พบว่าการนิวคลีเอชันจะเริ่มจาก

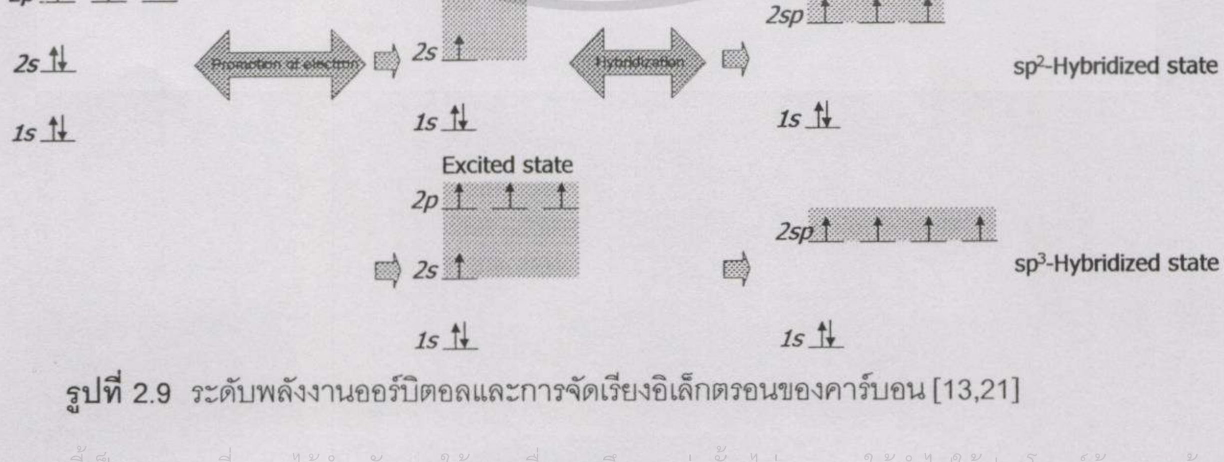
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 1 Carbon clusters เกิดขึ้นที่พื้นผิวฐานรองและเปลี่ยนโครงสร้างพันธะจาก sp^1 ไปเป็น sp^2



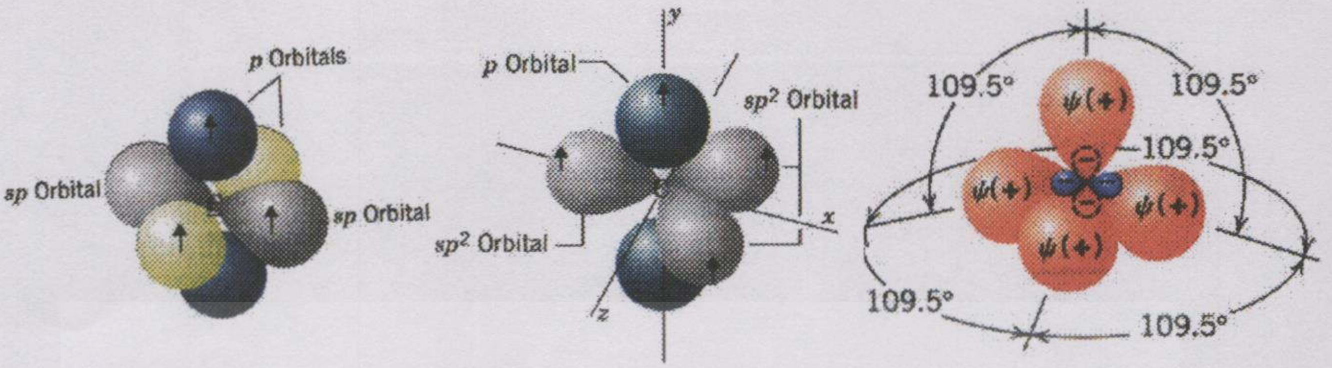
รูปที่ 2.8 การนิวคลีเอชันบนชั้นอินเตอร์มิเดียท [10]

ขั้นที่ 2 อะตอมคาร์บอนจะจับพันธะกันเป็นโครงข่ายที่เสถียรของคาร์บอนพันธะ sp^3 คือ Molecular rain ของไฮโดรคาร์บอนอย่างต่อเนื่องถูกกระตุ้นบนพื้นผิวฐานรองเพื่อทำให้มีพลังงานเพียงพอในการเปลี่ยนจาก $sp^1 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$ เกิดการโปรโมชันของพลังงานและการไฮบริไดเซชันเกิดเป็นรูปร่างดังในรูปที่ 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ ในขณะเดียวกันเฟสที่ไม่เสถียร (sp^1 และ sp^2) ถูกกัดได้เร็วกว่าเฟสที่เสถียร (sp^3) ถึง 10 เท่า



รูปที่ 2.9 ระดับพลังงานออร์บิตอลและการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน [13,21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 รูปร่างของไฮบริดออร์บิตอลของคาร์บอน [13-14,21]

ขั้นที่ 3 Transition ของสภาวะการยึดเหนี่ยวในโครงข่ายคาร์บอนเริ่มเกิดขึ้นจาก Disordered domain ที่เป็นคาร์บอนพันธะ sp^3 กลายเป็นเพชรที่เป็นคาร์บอน sp^3 เช่นเดียวกัน การเกิดผลึกในชั้นอสัณฐานเกิดจากปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดเช่น การจับตัวกับไฮโดรเจน การลดการดูดซับไฮโดรเจนเป็นสารเชิงซ้อน การรวมตัวของอะตอมไฮโดรเจน และอื่น ๆ ระหว่างการเกิดผลึก อะตอมคาร์บอนจะจัดตัวใหม่เพื่อให้อยู่ในระนาบ {111} เพื่อให้มีพลังงานพื้นผิวน้อยที่สุด บริเวณที่เป็นผลึกจะกระทำตัวเป็นนิวคลีไอด์เพื่อเกิดเป็นเพชร

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

ขั้นที่ 6 ทำให้เกิดรูปร่างหน้าของผลึก

ขั้นที่ 7 เกิดการนิวคลีเอชันลำดับที่สองเป็นเหตุให้เกิดการแกว่งของความเข้มข้นบนพื้นผิวของผลึกเพชร เมื่อความหนาของโดเมนเปลี่ยนจนเกิน 15 nm ซึ่งเป็นพลังงานความร้อนหรือเวลาที่เพียงพอสำหรับอะตอมคาร์บอนที่แพร่เข้าสู่ผลึกเพชร ทำให้เกิดการนิวคลีเอชันลำดับที่สองบนพื้นผิว

เมื่อพิจารณาปรากฏการณ์การนิวคลีเอชันโดยคำนึงถึงอิทธิพลของฐานรองจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของคาร์บอนจากแก๊สเฟสตกกระทบบนฐานรองและเกิดการแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรอง อัตราการแพร่ของคาร์บอนลงไปในเนื้อสารจะค่อย ๆ ลดลง เมื่อมีการฟอร์มตัวของชั้นคาร์ไบด์ขึ้นจนกระทั่งการแพร่ของคาร์บอนไม่สามารถเกิดขึ้นได้ และมีความเข้มข้นของคาร์บอนมากพอบริเวณผิวของฐานรอง ซึ่งเป็นจุดสำคัญที่ทำให้เกิดขั้นตอนที่สองขึ้น โดยที่ภาวะนี้นิวเคลียสเริ่มที่จะมีความเสถียร การนิวคลีเอชันในขั้นตอนนี้สามารถเกิดได้หลายทิศทางขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวที่เตรียมและเม็ดเพชร ฐานรองที่ไม่มีรอย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขีดข่วนการนิวคลีเอชันจะเกิดขึ้นเมื่อมีการอิ่มตัวของคาร์บอนที่พื้นผิว แต่ฐานรองที่ขีดข่วนด้วยเพชรคาร์บอนจะแพร่เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของบริเวณนิวคลีเอชัน

การนิวคลีเอชันขั้นที่ 1 เป็นขั้นตอนที่คำนึงถึงเงื่อนไขของฐานรองเนื่องจากเป็นช่วงของการเริ่มก่อตัวบนพื้นผิว การฟอร์มตัวของคาร์ไบด์เริ่มต้นไม่เกิดขึ้นอย่างทันทีทันใดบนฐานรองที่ไม่มีรอยขีดข่วนแต่เกิดขึ้นหลังจากช่วงเวลาหนึ่งที่มีการอิ่มตัวของคาร์บอนที่พื้นผิว และการนิวคลีเอชันมีความหนาแน่นต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับฐานรองที่มีรอยขีดข่วนซึ่งจะมีนิวคลีไอด์โตขึ้นอย่างรวดเร็ว ผลึกที่สังเกตบนฐานรองเหล่านี้ภายหลังเกิดกระบวนการโตแล้วจะมีขนาดที่สม่ำเสมอเพราะการนิวคลีเอชันจะหยุดลงหลังจากการเกิดเริ่มต้นขึ้น สันนิษฐานได้ว่าเป็นเพราะคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นที่พื้นผิวได้แพร่เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของผลึกเพชร

พบว่าอิทธิพลของวิวัฒนาการของฐานรองและอะตอมที่ปกคลุมฐานรอง มีผลเนื่องมาจากอัตราส่วน O/C ด้วยอัตราการไหลที่ 0.5% CH_4 ใน H_2 เจือจางด้วย 5% O_2 ในแก๊สผสมของฮีเลียม จนได้อัตราส่วน O/C เป็น 0 , 0.5 , 0.75 และ 1.0 พบว่าที่อัตราส่วน O/C น้อยกว่า 0.5 บนฐานรองแพลททินัม ได้เพชรคุณภาพดีเป็นฟิล์มอย่างต่อเนื่อง ส่วนบนฐานรองที่อัตราส่วน O/C มากกว่า 0.75 จะไม่เกิดเพชร อาจเป็นไปได้ว่าเนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนต่ำเกินไป แต่สำหรับชิ้นงานที่มีเพชรอยู่แล้วเมื่อใช้อัตราส่วน O/C = 1 จะเกิดการโตขึ้นอย่างต่อเนื่องต่อไป [13,21]

การก่อตัวของคาร์ไบด์บนฐานรองตั้งแต่เริ่มมีการก่อตัวจนเป็นชั้นของคาร์ไบด์บนพื้นผิวฐานรองซึ่งเกิดขึ้นระหว่างฐานรองกับการก่อตัวของเพชรในสิ่งแวดล้อมของการสังเคราะห์แบบ CVD มีหลายเทคนิคในการวิเคราะห์ชั้นคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้น สำหรับฐานรองที่เป็นซิลิกอนและวัสดุอื่น ๆ ชั้นโมลิบดินัมคาร์ไบด์ตรวจโดยใช้เทคนิค XRD จากการสร้างโดยใช้เวลาเพียงเล็กน้อยและตรวจพบเพชรหลังจากนั้นเป็นเวลา 20 นาที โดยการดูด้วย SEM พบว่าผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโน จาก XRD บนฐานรองทังสเตนพบการฟอร์มตัวของ W_2C และ WC ขึ้นที่รอยต่อก่อนเกิดเป็นเพชร

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

การสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี Electron Assisted CVD (EACVD) จะมีความหนาแน่นการนิวคลีเอชันที่สูงกว่าแต่คุณภาพของผลึกบนฐานรอง Mo และ Ta ที่มีการขัดจะต่ำกว่าฐานรองที่เป็น Ni , W หรือ Si การที่ผลึกเพชรบนฐานรองดังกล่าวมีคุณภาพดีเป็นผลมาจากการเข้ากันได้ดีของแลตทิซและพารามิเตอร์ของโครงสร้าง อย่างไรก็ตามคุณภาพของเพชรพิจารณาจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Raman spectrum โดยพิจารณาความกว้างของพีก ถ้ากว้างแสดงว่ามีคาร์ไบด์เกิดขึ้นมาก การที่ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันมีค่าสูงและมีส่วนคาร์บอนที่มีพันธะ sp^2 บนฐานรอง Mo และ Ta ทำให้พลังงานพื้นผิวไม่เหมาะสำหรับการเกิดเพชร

การนิวคลีเอชันขั้นที่ 2 สำหรับเพชรสามารถเกิดการนิวคลีเอชันได้ในหลายทิศทาง คือ

1. การฟอร์มตัวของนิวเคลียสบนพื้นผิวที่อิ่มไปด้วยคาร์บอนที่เหมาะสม
2. การนิวคลีเอชันของแก๊สเฟส
3. การก่อตัวและโตขึ้นจากส่วนที่เป็นเพชรหรือคาร์บอน sp^3 อื่น ๆ ที่เหลือจากการทำรอยขีดข่วน
4. การก่อตัวและโตขึ้นบนเม็ดของวัสดุอื่น โดยวิธี Evaporation, Sputtering หรือ Deposition

การนิวคลีเอชันบนฐานรองที่ไม่มีการขัดจะเกิดขึ้นตามแนวชั้นหรือตำหนิต่าง ๆ บนฐานรอง จากการเปลี่ยนแปลงการนิวคลีเอชันของเพชร ทำให้เกิดการเคลือบของ BN , SiC , a-C-H , DLC หรืออสัณฐานคาร์บอนพันธะ sp^3 บนฐานรองก่อนเกิดการก่อตัวเป็นฟิล์มเพชรเกิดขึ้น สำหรับการสร้างที่อุณหภูมิฐานรองต่ำ ๆ ในขณะนั้นขั้นตอนการนิวคลีเอชันเริ่มต้นเป็นผลทำให้เกิดการเกาะตัวของคาร์บอนหลายชนิด ทำให้ความหนาแน่นของนิวเคลียสที่จะก่อตัวเป็นแกรไฟต์เพิ่มขึ้น

รูปแบบนิวเคลียสของเพชรอาจเกิดขึ้นได้ในแก๊สเฟสไมโครเวฟที่มีความดันไมโครเวฟต่ำ และในสิ่งแวดล้อมของ RF พลาสมา แม้ว่าการนิวคลีเอชันหลัก ๆ แล้วจะเกิดบนพื้นผิวแต่ในทางกลับกันรอยขีดข่วนสามารถทำให้เกิดการฟอร์มตัวที่เสถียรในแก๊สแฟสเมื่อถูกควบแน่นบนฐานรอง เงื่อนไขที่ทำให้เกิดอัตราการนิวคลีเอชันสูง เช่น ความเข้มข้นของคาร์บอนที่มีค่าสูงหรืออุณหภูมิของฐานรองมีค่าต่ำเป็นผลให้เกิดจุดบกพร่องของผลึกได้สูง โดยเฉพาะความหนาแน่นของรอยตำหนิในแนวระนาบ และการเกิดแกรไฟต์หรืออสัณฐาน และแม้ว่าแก๊สเฟสอาจจะไม่เป็นแหล่งกำเนิดแรกของนิวคลีเอเตอร์บนฐานรองที่มีรอยขีดข่วนแต่จะมีอิทธิพลต่อการส่งผ่านมวลสารข้ามชั้นขอบเขตของแก๊สเฟส และรบกวนการสร้างชั้นฟิล์มเพชรที่เป็นโฮโมอิพิแทกเชียลที่มีคุณภาพ

ฐานรองที่มีการสร้างรอยขีดข่วนจากการขัดด้วย SiC , cBN , Cu หรือสแตนเลส และ Al_2O_3 โดยการพ่นด้วยผงแห้ง สเปรย์ สปิน การใช้ไฟฟ้าสถิตย์ หรืออื่น ๆ เพื่อเหนี่ยวนำการนิวคลีเอชันนั้นจะทำให้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันเพิ่มขึ้นถึง 7 ออร์เดอร์โดยประมาณ จากฐานรองซิลิกอนที่ไม่มีการขัด (คือ 10^{11} จาก 10^{-4} cm^{-2}) และขนาดของ Grit ที่ใช้ทำรอยขีดข่วนขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1/4 μm จะมีประสิทธิภาพดีที่สุดเมื่อทำการขัดด้วยมือ และขนาด 40-50 μm จะมีประสิทธิภาพดีเมื่อใช้การอุลตราโซนิคในการเตรียมพื้นผิว การขีดข่วนบนฐานรองจะทำให้การนิวคลีเอชันเพิ่มขึ้นจากส่วนที่เหลือจากการเตรียมพื้นผิวต่าง ๆ เช่น คาร์บอนพันธะ sp^3 ในอีกแง่หนึ่งการขีดข่วนอาจจะไปเพิ่มความว่องไวทางเคมีของบริเวณที่เสียหายของฐานรอง เช่น บริเวณที่มีลักษณะเป็นขอบ รู หรือมีรูปแบบเป็นโมเสด และจำนวนเพชรที่เกิดขึ้นบนฐานรองซิลิกอนขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้ในการขัด การนิวคลีเอชันจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อขัดฐานรองด้วยเพชร รวมทั้งการเข้ากันได้ของแลตทิซระหว่างฐานรองกับนิวเคลียสจะทำให้เกิดความเสถียรของนิวคลีไอด์ในภาวะแวดล้อมของระบบ CVD ด้วย

การใช้เทคนิค Ar^+ sputtering สร้างบริเวณหน้ากากให้กับฐานรอง จะทำให้บริเวณนิวคลีเอชันบนฐานรองมีลักษณะแยกตัวเป็นผลึกเดี่ยว ๆ แสดงว่าความหนาแน่นการนิวคลีเอชันจะลดลง และเทคนิคโฟโตลิโธกราฟฟีมาตรฐานที่นำมาใช้บนฐานรองซิลิกอนที่มีรอยขีดข่วนจากเพชรจึงใช้สำหรับการสร้างลวดลายฟิล์มเพชรได้ โดยบริเวณที่อยู่ภายใต้การป้องกันจะมีความหนาแน่นการนิวคลีเอชันที่ต่ำกว่าแต่ได้ผลึกที่ใหญ่กว่าและสามารถกำจัดผลึกที่เกิดขึ้นในบริเวณที่ไม่ต้องการนี้ได้ แต่หากปล่อยให้เกิดการโตของผลึกเพชรเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ทั้งบริเวณที่อยู่ภายใต้การป้องกันและบริเวณที่ไม่อยู่ภายใต้การป้องกันจะโตขึ้นจนสามารถต่อเนื่องเป็นฟิล์มได้ ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งจะเห็นความแตกต่างกันของขนาดผลึกและรูปร่าง

รูปที่ 2.11 ลักษณะของผลึกที่มีความแตกต่างของขนาดจากการใช้หน้ากากป้องกันแต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน

จากที่กล่าวถึงการนิวคลีเอชันตั้งแต่เริ่มต้นอาจกล่าวได้ว่าไม่สามารถอธิบายขั้นตอนการนิวคลีเอชันโดยใช้กระบวนการใดเพียงกระบวนการเดียวได้ เนื่องจากการนิวคลีเอชันขึ้นอยู่กับฐานรองและการเตรียมฐานรอง อย่างไรก็ตามการนิวคลีเอชันเกิดขึ้นด้วย 2 กลไก ขั้นตอนแรกจะเกิดการอิ่มตัวของคาร์บอนที่บริเวณพื้นผิวของฐานรอง การนิวคลีเอชันของฐานรองที่ไม่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมพื้นผิวจะมีรูปแบบนิวเคลียสที่เสถียรและนิวคลีไอด์ของคาร์บอนเริ่มต้นเป็นแบบสุ่ม ขั้นตอนการอิ่มตัวของคาร์บอนจะเป็นขั้นตอนที่ต่อเนื่องเพื่อป้องกันการแพร่ของคาร์บอนสู่เนื้อของฐานรอง และทำให้เกิดนิวคลีไอด์ที่เสถียรขึ้น การขีดข่วนด้วยเพชรหรือใช้เม็ดเพชรจะทำให้การเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง การขัดจะเป็นการสร้างบริเวณที่มีพลังงานสูงมีหลายพันธะที่พร้อมสำหรับการก่อตัวและเกิดนิวคลีไอด์ที่เสถียร

2.2.3 กระบวนการโต

หลังจากเกิดการนิวคลีเอชันบนฐานรองที่ใช้ในการสังเคราะห์เพชร ปรากฏการณ์ที่ตามมาคือการโต (Growth) ซึ่งการเกิดและการโตขึ้นของผลึกเพชรอย่างต่อเนื่องจนทำให้ได้ชั้นโฮโมอิพิแทกเซียลเกิดขึ้น โดยมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางไดนามิกส์ของพื้นผิวเพชรในสิ่งแวดล้อมของการโตนั้นเป็นกุญแจสำคัญในการสร้างความเข้าใจกระบวนการ CVD ซึ่งในการสังเคราะห์เพชรส่วนใหญ่จะมีตัวทำปฏิกิริยาเพียงคาร์บอนและไฮโดรเจน (บางครั้งมีแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม อาร์กอน) แรงดันการทำงานอยู่ในช่วงความดันบรรยากาศสำหรับเทคนิคพลาสมาเจท และ Combustion torches จนถึง 10^{-2} ทอร์ สำหรับ ECR และที่ระดับความดันปานกลางขนาด 1-100 ทอร์ สำหรับเทคนิค RF, DC plasma หรือไส้หลอดร้อนและการศึกษาพื้นผิวเพชรส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาพื้นผิวระนาบ (100) และ (111) ที่มีปลายพันธะเป็นไฮโดรเจน ที่มีการไฮบริไดเซชันคาร์บอนแบบ 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) วัดการปลดปล่อยจากสภาวะกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์ของ C, C_2, H, CH, CH_2 และ H_2 ใช้เทคนิค Absorption spectroscopy ของเลเซอร์ไดโอดชนิดอินฟราเรดในการวิเคราะห์แก๊สแวดล้อมระหว่างการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี HFCVD และใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy ในไมโครเวฟพลาสมา

Ex situ ใช้ Mass spectroscopy กับวิธี HFCVD ซึ่งเป็นการศึกษาการเปลี่ยนกลับไปมาของ CH_4 หรือ C_2H_2 ไปสู่ CH_4 และ C_2H_2 สิ่งสำคัญคืออัตราส่วน CH_4 ต่อ C_2H_2 ในแก๊ส

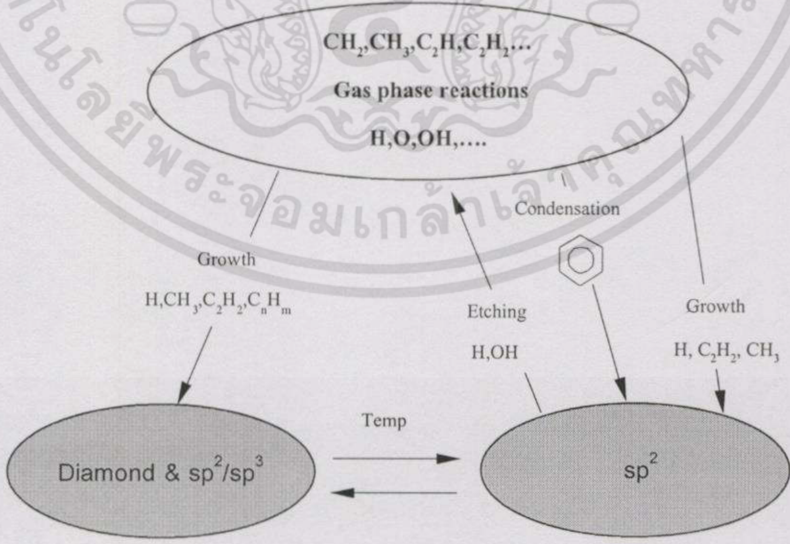
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ปล่อยทิ้งจากเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิไส้หลอด ความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบที่พื้นผิวไส้หลอด

สารหลัก ๆ ที่วัดได้ในบรรยากาศการโตของเพชรเป็น ไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนคือ H_2, H, CH_4, CH_3, C_2H_2 และ C_2H_4 เมื่อในระบบมีออกซิเจนหรือสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนผสมอยู่ในระบบจะพบ CO, H_2O และ OH และจากการทดลองพบว่าอนุมูลอิสระของ CH_3 เป็นสารหลักในกระบวนการเกิด

โดยมีแบบจำลอง 3 แบบ ในการคำนวณที่ประยุกต์ใช้กับบรรยากาศของแก๊สในการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ทั้งการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ภาวะสมดุลซึ่งปรับปรุงขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในการหาปริมาณของแก๊สที่ซับซ้อน แบบจำลองทางจลพลศาสตร์ใน 1 มิติ ใช้ยืนยันว่าสารคาร์บอนหลักในการก่อตัวของเพชรคือ CH_4, CH_3, C_2H_2 และ/หรือ C_2H_4 และแบบจำลองเชิงจำนวนซึ่งถูกประยุกต์ใช้รวมกับการส่งผ่านของไหลและจลพลศาสตร์ของแก๊สใช้เพื่อทำนายในเชิงปริมาณสำหรับการเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลอง และเสนอแนะว่าการแพร่เป็นกลไกสำคัญสำหรับสารที่มีน้ำหนักเบา เช่น อะตอมไฮโดรเจน

แบบจำลองการโตของเพชร [3] จะใช้สมดุลไดนามิกส์ เป็นแบบจำลองแรกที่ใช้อธิบายการเกิดเพชร โดยสมมุติให้แกรไฟต์หรือคาร์บอนรูปอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับการก่อตัวจากสารละลายของแก๊สที่อิ่มไปด้วยคาร์บอนและอะตอมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิการเกิดของฐานรอง การก่อตัวและการกัดของคาร์บอนสำหรับแต่ละรูปแบบของคาร์บอนที่เป็นของแข็งจะอยู่ในสมดุลไดนามิกส์ดังรูปที่ 2.12



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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การอิ่มตัวของคาร์บอนจะเป็นแรงขับสำหรับการควบแน่นของคาร์บอนในหลายรูปแบบรวมทั้งเพชรด้วย ขณะที่อะตอมไฮโดรเจนในบรรยากาศจะช่วยเปลี่ยนคาร์บอนที่ไม่ใช่เพชรโดยการกัด และหรือเปลี่ยนรูปพื้นผิวพันธะ sp^2 ไปสู่ sp^3 อัตราการก่อตัว ความเข้มข้นของส่วนที่ไม่ใช่เพชร และจุดบกพร่องของผลึกจะสูงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น แบบจำลองนี้เสนอแนะว่า OH^- หรือ ฮาโลเจน ที่เติมเข้าไปจะทำให้เพชรมีคุณภาพสูงขึ้น

นอกจากนี้แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ยังช่วยอธิบายเกี่ยวกับสมดุลสำหรับพื้นผิวคาร์บอนของแข็ง และสปีชีส์ที่เป็นไอ ทำให้ทราบว่าเกิดการกระตุ้นอะตอมของแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณใกล้กับไส้หลอดของ HFCVD พื้นผิวเพชรที่มีปลายพันธะเป็นไฮโดรเจนจะมีพลังงานต่ำกว่าพื้นผิวที่เป็นแกรไฟต์ ดังนั้นการเกิดเพชรจึงประกอบด้วยเทอร์โมไดนามิกส์ที่ไม่สมดุล เมื่อใช้การคำนวณทางควอนตัมเคมีแบบ Semi-empirical ต่อการเกิดพื้นผิวระนาบ (111) พบว่าอะเซทิลีนเป็นสปีชีส์หลักสำหรับกลไกการเกิดและเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนหลังจากปฏิกิริยาดูดความร้อนในการจับกับไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) ช่วงต้น สำหรับการเกิดเพชรระนาบ (100) อนุมูลของเมทิลที่เป็นกลางเป็นสปีชีส์หลักสำหรับการเกิด แต่อย่างไรก็ดีเรายังแทบไม่รู้เรื่องเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวการเกิด จึงมีข้อตกลงในการสังเกตซึ่งรวมไปถึงความเข้มข้นของสปีชีส์ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมการเกิด อัตราการเกิดและคุณภาพของวัสดุ ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิฐานรองด้วย คือ (a) ที่อุณหภูมิฐานรองต่ำ บริเวณพื้นผิวการเกิดเพชรซึ่งจะจับกับอะตอมไฮโดรเจนจะต่ำด้วย (b) เกิดการเกิดด้วยอนุมูลทั้ง CH_3 และ C_2H_2 โดย C_2H_2 เป็นสปีชีส์หลักต่อการเกิดพื้นผิว (111) อย่างไรก็ตามบทบาทที่สำคัญของ C_2H_2 อาจเป็นผลมาจากการปลดปล่อยจากการดูดซับ C_2H_2 ที่พื้นผิว (c) การควบแน่นเบนซีนบนพื้นผิวการเกิดที่อุณหภูมิฐานรองต่ำเป็นผลให้เกิดการก่อตัวของอสัณฐานคาร์บอน (d) โมเลกุลของไฮโดรเจนและออกซิเจนมีรูปแบบเป็น Polycyclic aromatics ในแก๊สเฟส (e) สปีชีส์ของคาร์บอน sp^2 เป็นแก๊สที่มีความไวต่ออนุมูล OH มากกว่าอะตอมไฮโดรเจน

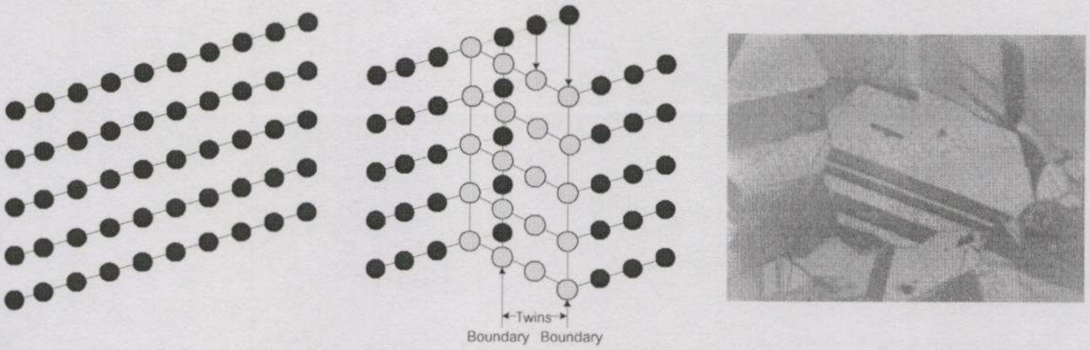
2.3 ความบกพร่องของผลึก [4,15-17]

โครงสร้างของผลึกที่เป็นแลตทิซแบบเป็นระเบียบนั้น บางครั้งก็เกิดการเบี่ยงเบนไปเรียกว่า ความบกพร่อง (Defect) ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารนั้น เช่น ความต้านทานไฟฟ้า ความคล่องตัวของประจุ ความนำความร้อน ความบกพร่องอาจเกิดได้ในหลายรูปแบบคือ

2.3.1 ทวิน, Stacking Faults and Dislocation

ทวิน เป็นความบกพร่องของผลึกที่มี 2 ส่วนที่สมมาตรกัน จากการหมุนของแกนทวินหรือการสะท้อนกันของระนาบประกอบในลักษณะเป็นภาพเสมือนในกระจกจากสมมุติฐานของแรงเฉือนตามขอบของทวิน เป็นเหตุให้อะตอมถูกเลื่อนตำแหน่งออกไป ดังรูปที่ 2.13

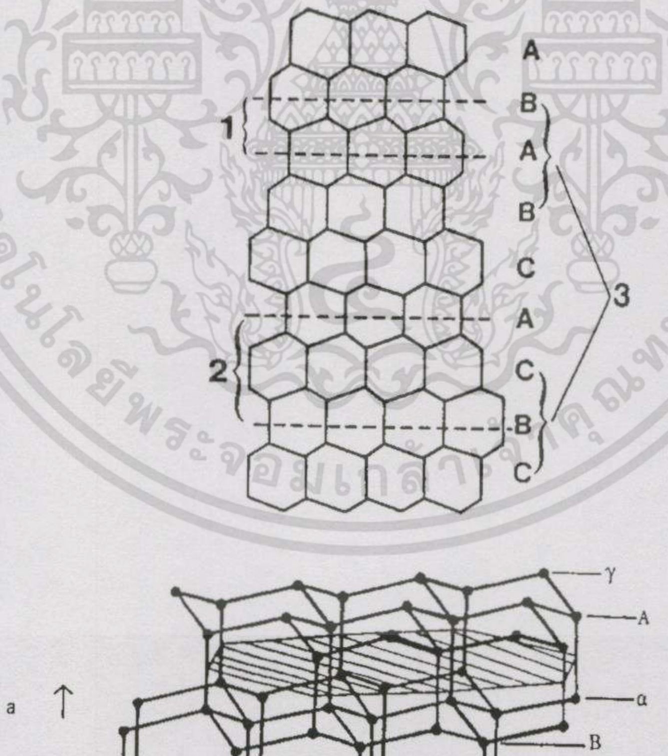
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะความบกพร่องแบบทวิน [17]

Stacking faults เกิดเนื่องจากแลตทิซของฐานรองและของการก่อตัวเป็นผลึกไม่พอดีกัน เกิดจากการเกิดช่องว่าง (Vacancy) และเกิดจากบริเวณที่เกิดความเค้น (Stress)

จากรูปที่ 2.14 แสดงลักษณะของ Stacking faults เมื่อมี Stacking faults 1 คู่ (n=0) จะเป็น Stacking faults แบบอินทรินซิค และถ้ามีชั้นปกติแทรกอยู่ด้วย 1 ชั้น (n=1) จะเป็นแบบเอ็กทรินซิค ซึ่งถ้า n มีค่ามากกว่า 1 จะเป็นไมโครทวิน และเมื่อ n มีค่ามาก ๆ จะเป็นแถบของทวิน



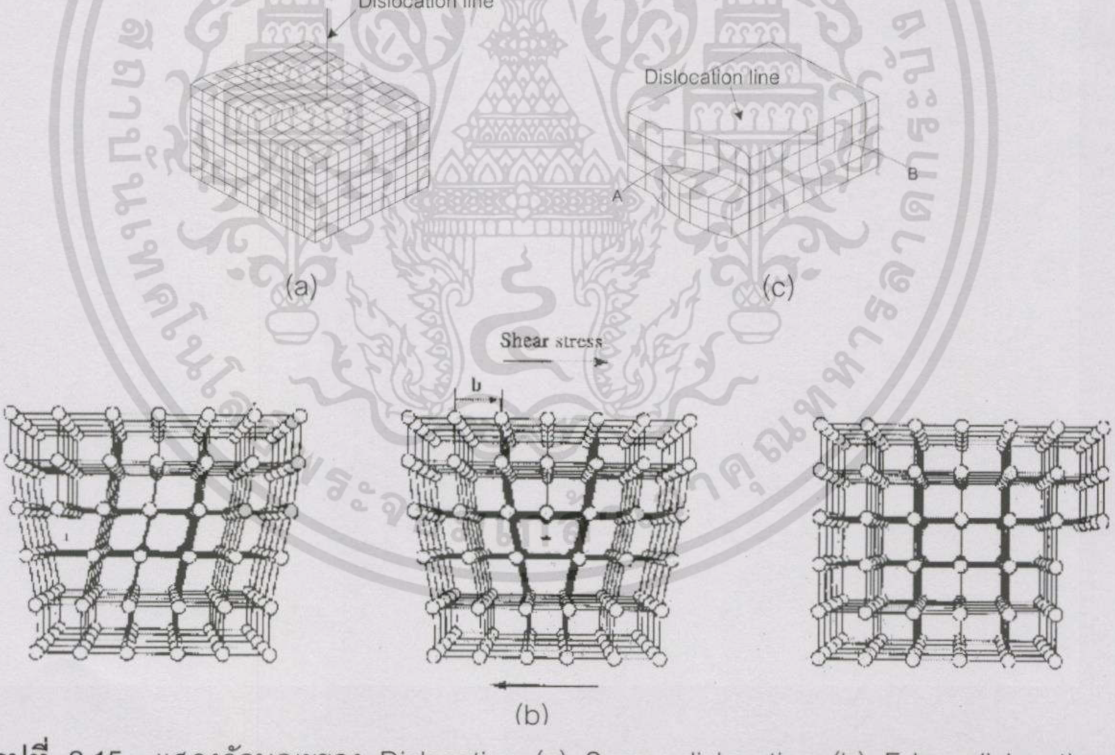
รูปที่ 2.14 ลักษณะของ <111> Stacking faults ของเพชร และ (100) Stacking faults [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dislocation [19] เป็นความบกพร่องที่เกิดจากการบิดตัวของแกนแลตทิซรอบเส้น ๆ หนึ่ง เป็นความบกพร่องที่ไม่สมดุล และจะสะสมพลังงานไว้ในส่วนที่บิดตัวของแลตทิซของผลึกรอบดิสโลเคชัน แบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือแบบ Screw และ Edge แต่ถ้าเกิดรวมกันทั้งสองแบบจะได้ดิสโลเคชันแบบผสม

1. Screw dislocation เกิดในผลึกที่สมบูรณ์ที่มีความเครียดเฉือนสวนทางกันในทิศทางตรงกันข้ามทำให้ส่วนของโครงร่างผลึกที่เกิดมีการหดตัวโดยมีลักษณะเป็นรูปทางลาดแบบเป็นเกลียวของสกรูดิสโลเคชัน ส่วนที่หดตัวของผลึกยังไม่มีการศึกษาอย่างละเอียด เพียงแต่ทราบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางยาวประมาณสองถึงสามอะตอม ส่วนของความเครียดเฉือนจะเกิดอยู่รอบ ๆ สกรูดิสโลเคชันซึ่งมีพลังงานสะสมอยู่

2. Edge dislocation เกิดในผลึกโดยการแทรกระนาบอะตอมส่วนเกินเข้าไปในโครงสร้างใช้เครื่องหมาย T ดังแสดงในรูปที่ 2.15(b) แสดงถึงเอดจ์ดิสโลเคชันที่เป็นค่าลบ ตัวทีหัวกลับ ⊥ แสดงถึงเอดจ์ดิสโลเคชันค่าบวก โดยมีความเค้นของแรงอัดในบริเวณที่มีอะตอมเกินเข้ามาและมีส่วนที่เป็นความเค้นของแรงดึงในบริเวณระนาบ



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

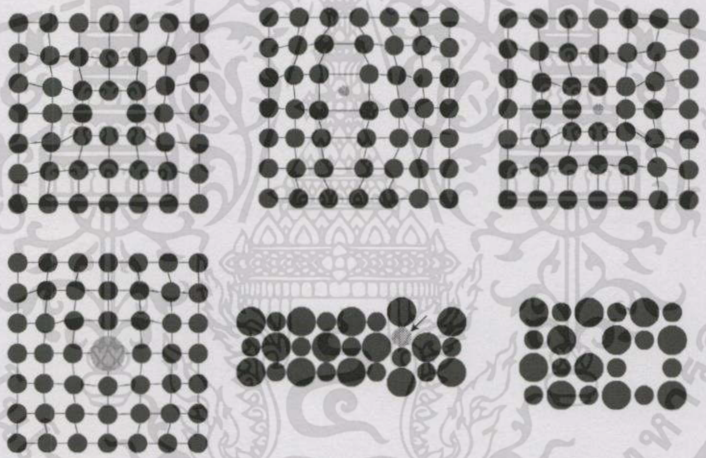
ดิสโลเคชันของผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบผสม มีส่วนประกอบที่เป็นทั้งแบบเอดจ์และแบบสกรูในเส้นโค้งดิสโลเคชัน AB รูปที่ 2.15(c) เป็นแบบสกรูที่ด้านซ้าย ส่วนที่เป็นเส้นโค้งชี้เข้าไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในผลึกและเป็นแบบเอดจ์บนด้านขวาเมื่อส่วนที่ทะลุออกจากผลึก จะเห็นว่าในผลึกจะเป็นดิสโลเคชันแบบผสม

2.3.2 **ความบกพร่องแบบจุด** (Point defect)

ความบกพร่องแบบจุดเป็นความบกพร่องที่สมดุลตรงข้ามกับความบกพร่องแบบระนาบและแบบดิสโลเคชัน เกิดขึ้นได้หลายแบบทั้งจากการที่อะตอมหายไปจากตำแหน่งในแลตทิซแล้วเกิดเป็นจุดว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งจุดว่างเหล่านี้จะเกิดขึ้นจากการรบกวนเฉพาะที่ระหว่างที่ผลึกโตขึ้น หรือเกิดจากการจัดตัวของอะตอมเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอะตอมเอง และนอกจากนี้ความบกพร่องแบบจุดยังเกิดได้จากการเกิดเป็น Interstitial ของสารเอง หรือเกิดจากอะตอมของสารอื่นที่เจือเข้าไปแทนที่ (เช่น โบรอน หรือไนโตรเจน) หรือเจือเข้าไปเพื่อทำให้เกิดเป็น Interstitial lattice sites (เช่น ไฮโดรเจน หรือลิเทียม) คุณสมบัติที่สำคัญของเพชรที่ขึ้นอยู่กับความบกพร่องแบบจุดคือพิกัดความต้านทาน ความนำความร้อน ความนำไฟฟ้า ความคล่องตัวประจุพาหะ สี และการส่องสว่าง แสดงดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ลักษณะความบกพร่องแบบจุดชนิดต่าง ๆ [16]

2.3.3 Non-diamond carbon phases

เนื่องจาก CVD คือกระบวนการสังเคราะห์ที่มีการแข่งขันกันเกิดคาร์บอนในหลายรูปแบบรวมทั้งเพชรซึ่งมีพันธะแบบ sp^3 tetrahedral อสัณฐาน หรือ DLC และแกรไฟต์ซึ่งเป็นโครงข่ายพันธะ sp^2 จึงเกิดความบกพร่องขึ้นในผลึกเพชรได้จากการแทรกตัวอยู่ของคาร์บอนรูปอื่น เป็นเหตุให้เกิดการเลื่อนของตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนรอบ ๆ และเกิดความเครียดขึ้น ความบกพร่องชนิดนี้ตรวจพบได้โดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งจะให้ตำแหน่งของยอดต่างกันไปตามชนิดของคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 ความบกพร่องอื่น ๆ

2.3.4.1 ขอบของเกรน (Grain boundaries)

ขอบเกรนเป็นความไม่สมบูรณ์ของพื้นผิวในวัสดุแบบหลายผลึก ขอบเกรนจะแบ่งเขตระหว่างเกรน (ผลึก) ซึ่งจะมีการจัดตัวที่แตกต่างกัน และเนื่องจากแนวโน้มที่จะเกิดนิวคลีเอชันและโตขึ้นในสามมิติเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากมีพลังงานพื้นผิวที่สูง (อยู่ในช่วง 5.3-9.2 $J.m^{-2}$) เมื่อกลุ่มก้อนเกาะกันรูปแบบของขอบเขตระหว่างกลุ่มก้อนเหล่านี้หรือจากเกรนเหล่านี้จะเป็นผลให้เกิดฟิล์มหลายรูปขึ้น ระหว่างสภาวะการนิวคลีเอชันและการโตขึ้นของผลึกจะมีโครงสร้างขนาดเล็กของฟิล์มเพชรที่โตขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้เกิดสภาวะที่มีพลังงานเกินเนื่องจากรูปแบบของขอบเขตเกรนซึ่งต้องมีค่าน้อยที่สุดเท่าที่ความคล่องตัวของอะตอมจะเป็นไปได้ ผลจากวิวัฒนาการเหล่านี้คือ เกรนของเพชรจะแข่งขันกันจัดเรียงตัวจากพลังงานต่ำออกไปด้านนอกขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของกระบวนการทั้งการจัดเรียงตัวแบบสุ่มและจัดเรียงตัวแบบฟิล์ม

2.3.4.2 พื้นผิวและรอยต่อ (Surface and interface)

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

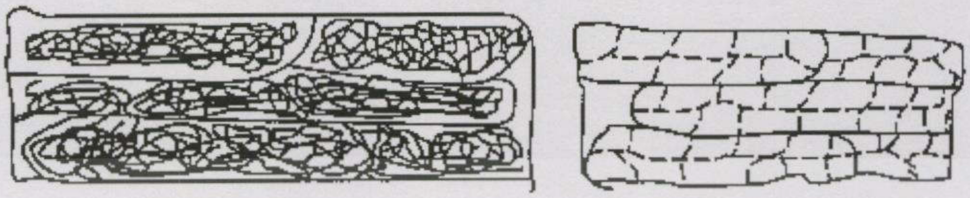
2.4 การแอนนีล (Annealing) [18-19]

การแอนนีลเป็นกระบวนการให้ความร้อนกับวัสดุสารเพื่อจุดประสงค์ในการลดความเค้นหลังจากที่วัสดุสารผ่านการทำงานในภาวะที่มีอุณหภูมิเย็นหรือร้อน เพื่อปรับปรุงให้วัสดุสารเกิดความผิดเพี้ยนจากดิสโลเคชันหรือความบกพร่องแบบจุดลดลง และเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น คุณสมบัติเชิงกล เป็นต้น โดยกระบวนการนี้จะประกอบด้วย 3 สภาวะ คือ Recovery, Recrystallization และ Grain growth

Recovery stage เป็นภาวะที่วัสดุสารมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงกลน้อย (ความแข็งและความแข็งแรง) แต่เป็นสภาวะลดความเข้มข้นของข้อบกพร่องแบบจุดภายในเกรน เป็นสภาวะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ยอมให้ดิสโลเคชันเคลื่อนที่ไปยังจุดที่พลังงานต่ำกว่า และชดเชยการลดลงเหล่านี้ด้วยการฟอร์มตัวของ Subgrains ซึ่งเป็นเกรนที่มีขอบเขตมุมค่าน้อย ๆ (ประมาณ 2-3 องศา ของมุมที่มีการจัดเรียงตัวผิดไป) ดังแสดงในรูปที่ 2.17



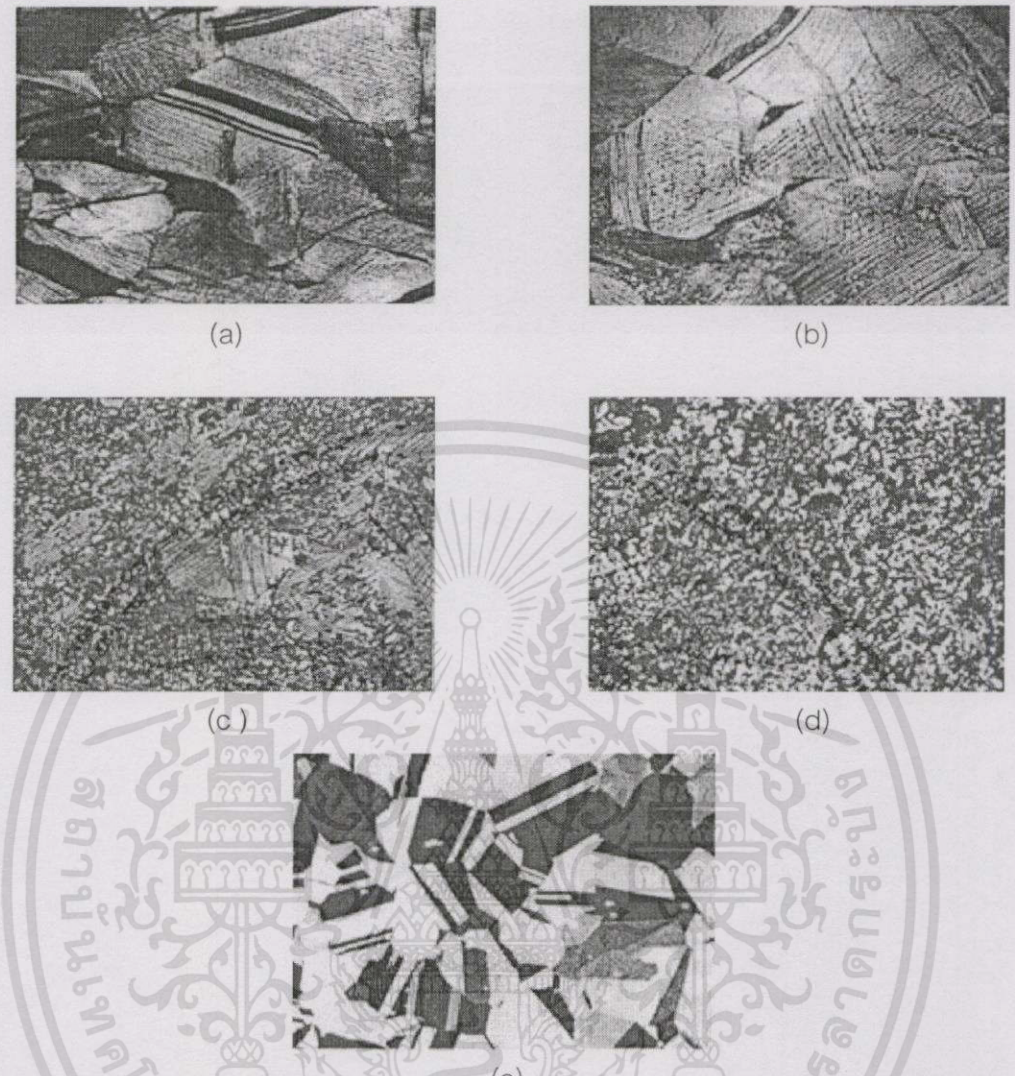
(a) (b)

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

Recrystallization stage เกิดขึ้นเมื่อ Recovery สิ้นสุดลง มีการจัดตัวของนิวคลีไอด์ของเกรนใหม่เริ่มขึ้นที่ขอบเขตเกรนเดิม เป็นสิ่งที่ชี้ให้เห็นถึงการเริ่มต้นของสภาวะการเกิดผลึกใหม่ โดยขนาดเกรนของผลึกที่จัดเรียงตัวใหม่จะขึ้นอยู่กับจำนวนเกรนที่ผิดเพี้ยนไป อุณหภูมิการแอนนีล เวลาในการแอนนีล และส่วนประกอบภายในเนื้อสารเอง โดยปกติแล้วอุณหภูมิที่ทำให้ความคล่องตัวของอะตอมเพียงพอที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงกลได้จะมีค่าประมาณหนึ่งในสามถึงครึ่งหนึ่งของจุดหลอมเหลวสัมบูรณ์ (Absolute melting point) โครงสร้างในระดับจุลภาคของสภาวะนี้แสดงได้ดังรูป 2.18(a)-(d) ในช่วงแรกเกรนที่ไม่มีความเค้นจะเกิดขึ้นที่ขอบเขตของเกรนเดิม และจะโตขึ้นจนระบบเสถียร ความเข้มข้นของเกรนใหม่จะเพิ่มขึ้น

Grain growth เริ่มขึ้นเมื่อการจัดเรียงผลึกขั้นต้นสมบูรณ์ พลังงานที่รอยต่อระหว่างเกรนจะน้อยที่สุด ทำให้เป็นสภาวะที่ระบบมีความเสถียรมากที่สุด ซึ่งสภาวะนี้ดูคล้ายกับว่าเป็นสภาวะที่พยายามลดพื้นที่ผิวของเกรนรวมลงอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 การจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกและการโตขึ้นของเกรนของโครงสร้างระดับจุลภาคของทองเหลือง (a) เกรนที่ผิดเพี้ยนไปจากการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (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 มีการโตของเกรนแทนที่ขึ้นทำให้เกิดการลดลงของขอบเขตเกรนที่มีพลังงานสูง [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกเพชร

การศึกษาหรือวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นฐานของผลึก จำเป็นต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลาย ๆ ชนิดที่มีหลักการทำงานแตกต่างกันไปประกอบร่วมกัน 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 นี้มีหลักการสำคัญ คือ การใช้การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง เมื่อฉายแสงสีเดียวที่มีความเข้มให้กับวัสดุสาร จะเกิดการแผ่รังสีจากวัสดุสารด้วยความยาวคลื่นที่สั้นหรือยาวกว่าแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (Exciting light) โดยกลไกการกระเจิงของแสงนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นการรวมกันของการโพลาไรส์ (Polarization) ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ตามสมการ (3.1) ทำให้เกิดภาวะไม่สมดุล ระบบจึงพยายามเข้าสู่สมดุลโดยการแผ่รังสี

$$P = \alpha E \tag{3.1}$$

เมื่อ P คือ โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ

α คือ Polarizability

E คือ สนามไฟฟ้า

การสั่นของโครงสร้างผลึกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงแบบโพลาไรส์จะเป็นการกระตุ้นแบบ Raman โฟตอนบางตัวจะถูกปล่อยออกจากการสั่นของไดโพล ซึ่งมีทั้งที่มีความถี่เหมือนกับลำแสงตกกระทบ (Elastic rayleigh scattering) หรือเป็นความถี่ที่เลื่อนออกไปโดยมีค่าความถี่การสั่นของโครงสร้างเป็น $\nu_0 \pm \nu_m$ เมื่อ ν_m คือความถี่การสั่นของโมเลกุลดังรูปที่ 3.1 โดยที่ $\nu_0 - \nu_m$ และ $\nu_0 + \nu_m$ จะถูกเรียกว่า Stokes และ Anti-stokes scattering ตามลำดับ เมื่อใช้อนุกรมเทย์เลอร์สามารถเขียนสมการ (3.1) ใหม่ได้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

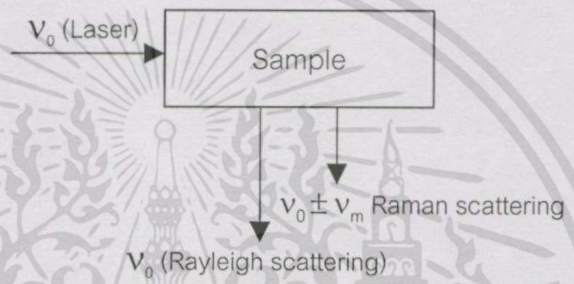
เมื่อ E_0 คือ สนามไฟฟ้าของลำแสงตกกระทบ

ν_0 คือ ความถี่ของแสงตกกระทบ

ν_m คือ ความถี่ของโฟนอน

α_m คือ การโพลาไรส์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของการสั่น

t คือ เวลา

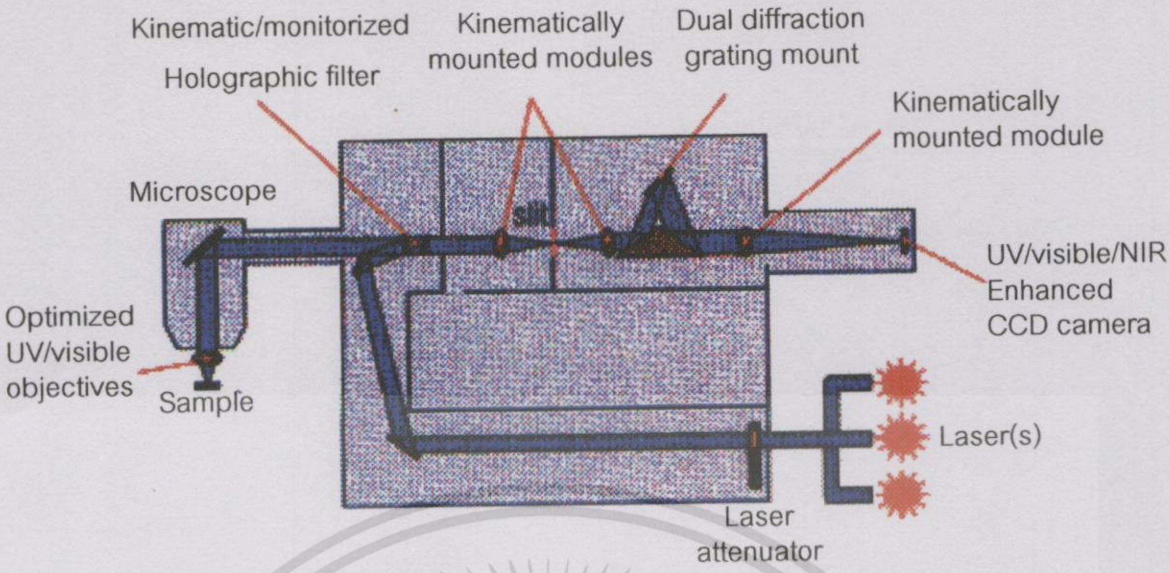


รูปที่ 3.1 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope [20]

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



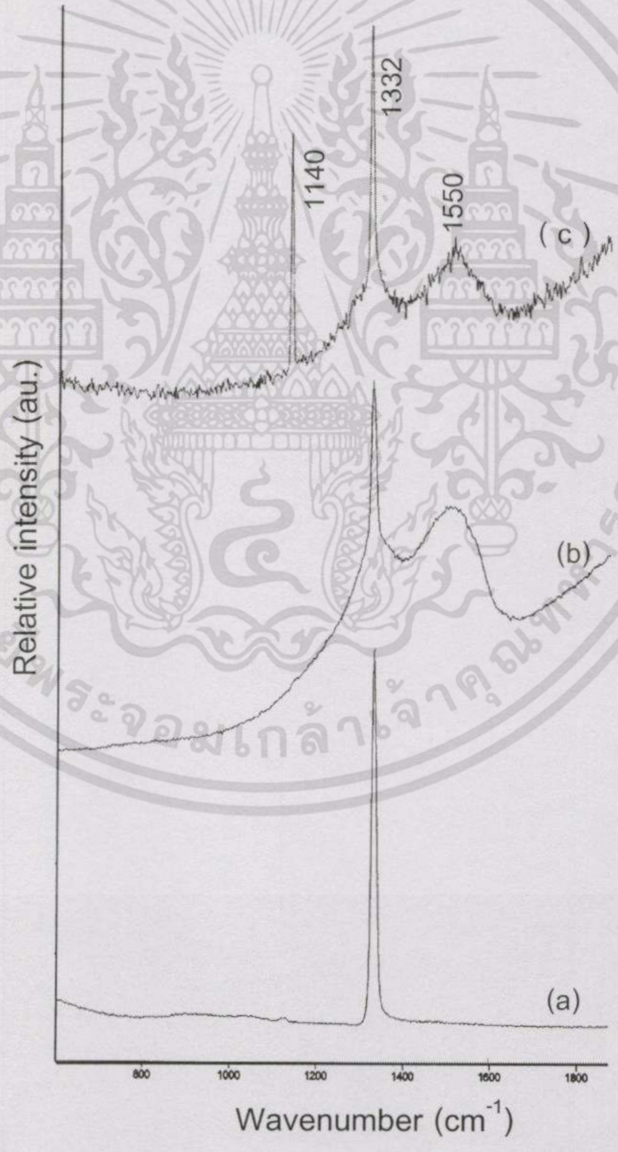
รูปที่ 3.2 แผนภาพของเครื่อง Raman spectroscope [20]

Raman scattering ใช้ประโยชน์ในการศึกษาทางเคมีและฟิสิกส์ของคาร์บอน โดยเฉพาะฟิล์มเพชร CVD ซึ่งจะมีความไวต่อธรรมชาติของพันธะคาร์บอน ดังนั้นจึงสามารถแยกชนิดของคาร์บอนได้ เป็น เพชร, แกรไฟต์, อสัณฐาน หรือ Hydrogenated carbon ยอดความเข้ม Raman สำหรับเพชรมี 2 ค่า คือที่ 1,332 cm^{-1} และ 2,458 cm^{-1} ส่วนแกรไฟต์มียอดความเข้มอยู่ที่ 1,580 cm^{-1} และ 3,240 cm^{-1} Microcrystalline graphite ซึ่งมีขนาดเล็กมียอดความเข้มอยู่ที่ 1,355 cm^{-1} ส่วนอสัณฐาน คาร์บอนมีลักษณะเป็นแถบกว้างอยู่ 2 แถบที่ประมาณ 1,550 cm^{-1} และ 1,355 cm^{-1} ซึ่งถ้าอสัณฐาน คาร์บอนถูกไฮโดรจิเนตแถบกว้างจะอยู่ที่ 1,355 cm^{-1} ซึ่งเป็นไหล่ของแถบ 1,550 cm^{-1} ด้วยเหตุที่ประสิทธิภาพในการกระเจิงของ Raman สำหรับแกรไฟต์มากกว่าเพชร จึงสามารถตรวจวัดพบแกรไฟต์จำนวนน้อยที่อยู่บนฟิล์มเพชร CVD ได้ ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจอย่างยิ่งเพราะมีความไว และเป็นการทดสอบที่มีประสิทธิภาพในการตรวจสอบคุณภาพของฟิล์มในเทอมของชนิดพันธะ ยิ่งไปกว่านั้นข้อมูลเกี่ยวกับขนาดส่วนใหญ่ สภาวะความเค้นและความสมบูรณ์ของโครงสร้างสามารถหาได้ โดยใช้ความกว้างและการเลื่อนไปของยอดความเข้มเป็นตัวบอก อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะมีส่วน sp^2 หรือพันธะ π เป็นส่วนประกอบในฟิล์มจำนวนน้อยก็ตาม แต่ก็อาจจะทำลายลักษณะความเป็นสเปกตรัมของเพชรลงได้ เนื่องจากเกิดความแตกต่างอย่างมากในภาคตัดขวางของการกระเจิง

รูปที่ 3.3 เป็นตัวอย่างของ Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มที่อยู่ในเงื่อนไขที่ดีที่สุด สเปกตรัมที่ได้จะมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ 1,332 cm^{-1} ซึ่งแสดงความเป็นผลึกเพชร (รูปที่ 3.3(a)) ส่วนแถบกว้างที่ประมาณ 1,500 cm^{-1} ที่สังเกตพบเพิ่มจากยอด 1,332 cm^{-1} คือ การเกาะกันภายใต้เงื่อนไขที่ไม่ดีนักซึ่งเป็นลักษณะของอสัณฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนที่มีการยึดเหนี่ยวพันธะกันด้วยพันธะ sp^2 ซึ่งถ้าฟิล์มมีลักษณะเพชรแท้น้อย เช่น เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของมีเทนยอด 1,332 cm^{-1} นี้จะลดลงหรือหายไปดังรูปที่ 3.3(c) ยิ่งไปกว่านั้นลักษณะใหม่ที่ 1,140 cm^{-1} จะเกิดขึ้น แต่ยังเป็นลักษณะที่เป็นข้อโต้เถียงและยังไม่เป็นที่เข้าใจ แต่จะเพิ่มขึ้นขณะที่ขนาดของผลึกลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนสำหรับการเกิดเพชรในช่วงเริ่มทดลอง (คือระหว่างนิวคลีเอชัน และ Initial growth phase) Namanich และคณะ [3] ได้ชี้ว่าที่ตำแหน่งพีกที่ 1,140 cm^{-1} เป็นความถี่ที่คล้ายกับการเกิด Disorder หรือ Microcrystalline sp^3 bonded carbon ซึ่งคล้ายกับที่ 1,355 cm^{-1} ของ Microcrystalline graphite สิ่งสำคัญที่ควรสังเกตจากการเปรียบเทียบสเปกตรัมที่แตกต่างกันพบว่ายอดที่เกิดขึ้นเนื่องจากพันธะ sp^2 หรือพันธะแบบแกรไฟต์จะเกิดขึ้นด้วยความถี่ที่สูงกว่าจากพันธะ sp^3 เป็นเพราะพันธะระหว่างคาร์บอนชนิด sp^2 แข็งแรงน้อยกว่าชนิด sp^3



รูปที่ 3.3 Raman spectrum ของเพชรที่สร้างขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิค Raman spectroscopy ใช้ได้อย่างดีเยี่ยมในการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มคาร์บอนที่มีทั้งพันธะ sp^2 และ sp^3 โดยถ้าทราบความแรงของการกระเจิงสัมพัทธ์ จะทำให้รู้ได้ว่าฟิล์มเพชร CVD นั้นเป็นเพชรหรือแกรไฟต์ โดยสมมุติให้ความแรงสัมพัทธ์ของสององค์ประกอบนี้สัมพันธ์กับสัดส่วนโดยปริมาตรสัมพัทธ์ของเพชรและแกรไฟต์ โดยมีพารามิเตอร์ที่สำคัญสองตัวคือ ภาคตัดขวางของการกระเจิงและสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน พารามิเตอร์แรกของเพชรกับแกรไฟต์จะมีค่าประมาณ 1 : 50 ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือ 1 : 100 ในเทอมของการกระเจิงต่อพันธะใกล้เคียงที่ใกล้ที่สุด (1 : 75 ต่ออะตอมคาร์บอน) ส่วนพารามิเตอร์การดูดกลืนนั้นพบว่าแกรไฟต์จะมีการดูดกลืนแสงสีขาวได้ดี ซึ่งผลของความแตกต่างในการดูดกลืนเป็นสิ่งสำคัญเมื่อขนาดของบริเวณที่ดูดกลืน (แกรไฟต์) เท่ากับหรือใหญ่กว่าความยาวของการดูดกลืนในแกรไฟต์ (~20 nm) ดังนั้นทั้งความเข้มข้นและขนาดของผลึกของแกรไฟต์จึงมีผลต่อสเปกตรัมของ Raman

ตารางที่ 3.1 แสดงยอดกราฟหลัก ๆ จากการวัดเพชรด้วยเครื่อง Raman spectroscope [3]

ตำแหน่งพีก	ชนิดของคาร์บอน	รายละเอียด
≈1,140 cm^{-1}	Small size (< 0.1 μm) cubic diamond	พบในฟิล์มเพชรที่มีเกรนขนาดเล็ก (<0.1 μm)
1,315-1,326 cm^{-1}	Hexagonal diamond	เป็นแถบกว้างพบในการสังเคราะห์แบบ Shock wave
1,332 cm^{-1}	Cubic diamond	พีกอันดับที่ 1 ของเพชรธรรมชาติที่มีความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงเป็น 1.9 cm^{-1}
1,345 cm^{-1}	อสัณฐานคาร์บอน	แถบกว้าง เมื่อถูกไฮโดรจิเนตจะเป็นไหล่ของแถบ 1,550 cm^{-1}
1,355 cm^{-1}	Microcrystalline graphite	พบในวัสดุสารที่มีเกรนขนาดเล็ก
1,550 cm^{-1}	อสัณฐานคาร์บอน หรือ Diamond-like carbon	แถบกว้าง
1,580 cm^{-1}	แกรไฟต์	พีกอันดับที่ 1
2458 cm^{-1}	Cubic diamond	พีกอันดับที่ 2
2710 cm^{-1}	Microcrystalline graphite	พีกอันดับที่ 2
3240 cm^{-1}	แกรไฟต์	พีกอันดับที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

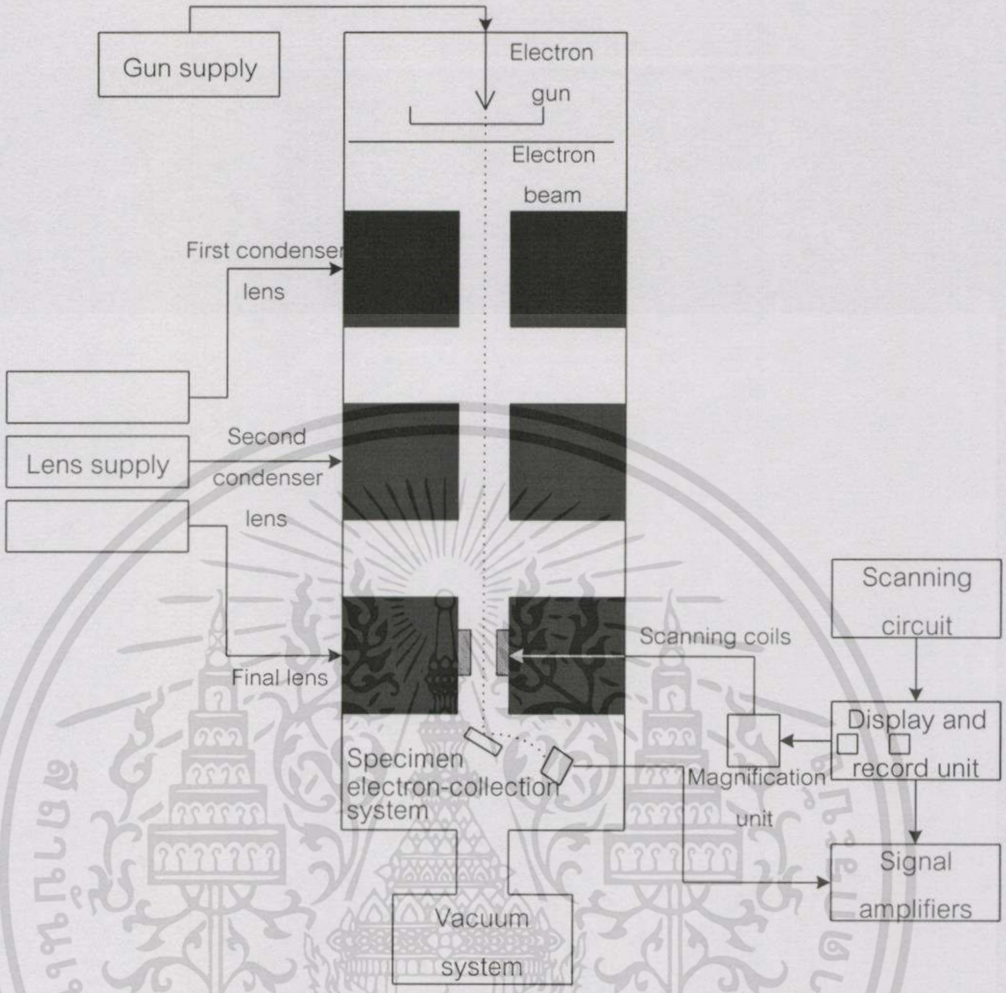
ตำแหน่งพีกที่ได้ Raman spectrum ในรูปที่ 3.3 เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานในตาราง 3.1 พบว่า ตำแหน่งพีกที่ 1,140 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของคาร์บอนชนิด Small size cubic diamond ที่ตำแหน่ง 1,332 cm^{-1} ตรงกับตำแหน่งพีกของ Cubic diamond ของเพชรธรรมชาติ และตำแหน่ง 1,580 cm^{-1} นั้น เป็นตำแหน่งของแกรไฟต์ ซึ่งหากว่าพบพีกที่ตำแหน่งอื่น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

3.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM

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

SEM มีข้อได้เปรียบกว่ากล้องจุลทรรศน์ทั่วไปอยู่มากเนื่องจากมีกำลังขยายที่สูงกว่ามาก (ปกติอยู่ในช่วง 50-40,000 เท่า) มีความละเอียดสูง (2.5-10 nm) มีความลึกสนามมากกว่า 500 เท่า และเพื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับเทคนิค TEM (Transmission Electron Microscopy) ซึ่งต้องใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่มีความบางพอเพื่อให้อิเล็กตรอนผ่านไปได้ แต่ SEM ใช้ได้แม้กับชิ้นงานที่เป็นก้อนแข็ง ชิ้นงานที่มีความนำจะถูกวิเคราะห์ได้ด้วยเงื่อนไขตามปกติ ส่วนชิ้นงานที่ไม่มีความนำโดยทั่วไปแล้วจำเป็นต้องมีการเคลือบด้วยวัสดุที่มีความนำเช่น ทองหรือคาร์บอน บาง ๆ ก่อนยกตัวอย่างฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นบนซิลิกอนไดออกไซด์จำเป็นต้องเคลือบด้วยทองก่อน ขณะที่ฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นบนซิลิกอนสามารถดูได้โดยตรงทันทีโดยไม่ต้องมีการเคลือบ อย่างไรก็ตามการใช้แรงดันและกระแสค่าต่ำจะเป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยหลีกเลี่ยงการประจุบนฟิล์ม

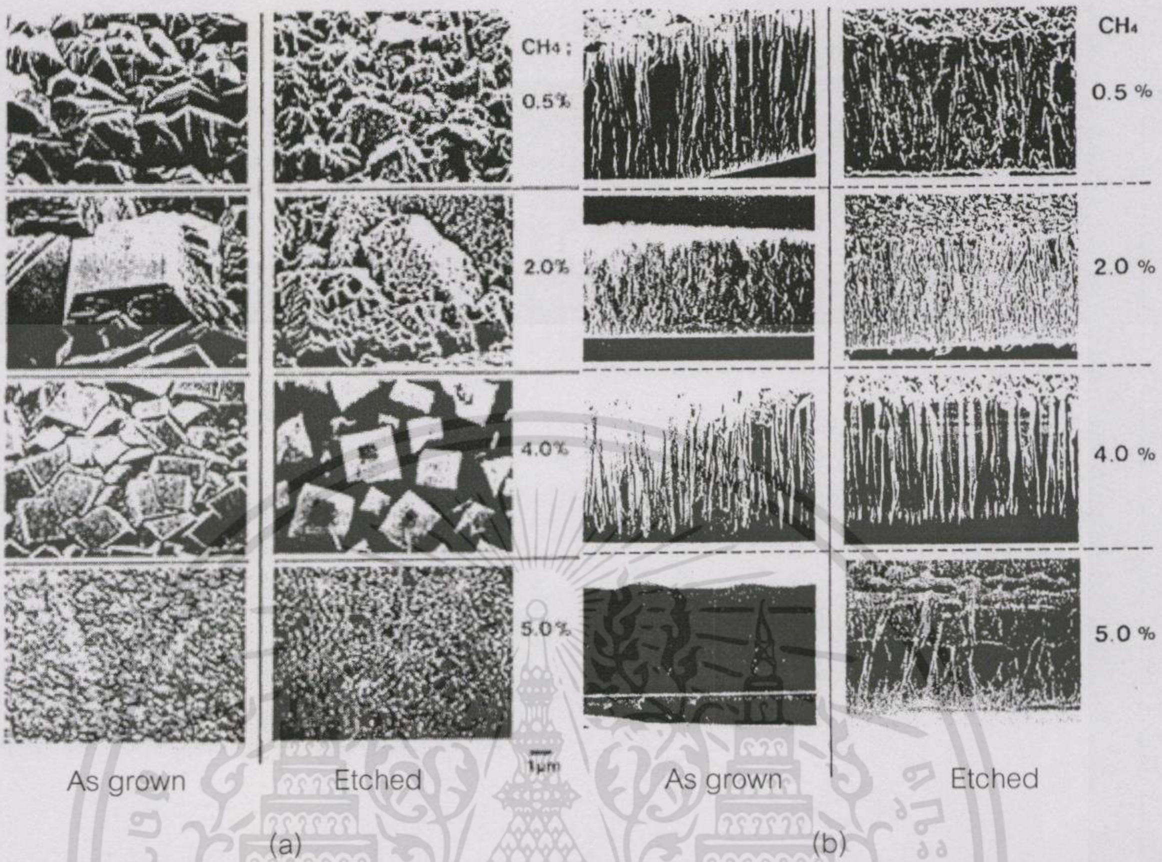
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มเพชรที่สร้างจากมีเทนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะมีลักษณะที่แตกต่างกันไปโดยที่ความเข้มข้นที่สูงขึ้นระนาบของพื้นผิวจะเปลี่ยนจากระนาบ {111} เป็น {100} ดังรูปที่ 3.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้นมีเทนในการสร้างค่าต่าง ๆ a) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเพชร b) ภาคตัดขวางหลังการกัดแล้ว [11]

นอกจากกนี้ Zhu และคณะ [11] ทำการศึกษารูปร่างของผลึกเพชรพบว่านอกจากความเข้มข้นของมีเทนแล้ว อุณหภูมิของฐานรองและอัตราการไหลของแก๊ซมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิว ที่อุณหภูมิฐานรองที่สูงขึ้นพื้นผิวของฟิล์มเพชรจะเปลี่ยนจากระนาบ {100} เป็น {111}

3.3 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.4}$$

เมื่อ d คือ ค่า Inter-planar spacing

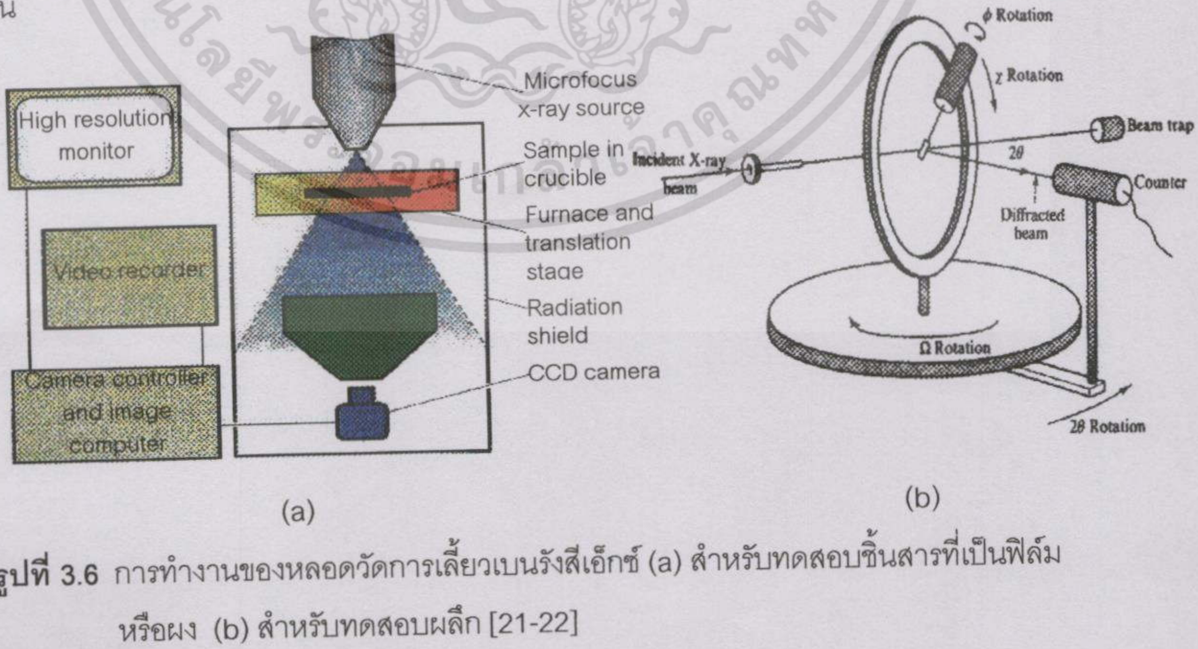
θ คือ มุมการเลี้ยวเบน

n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นตกกระทบ

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิดที่ใช้ Geiger-Muller counter เป็นเครื่องนับ หรือใช้ Proportional counter ซึ่งทำงานที่แรงดันขีดเริ่มต่ำกว่าชนิดแรก ชนิด Discharge counter ซึ่งใช้อิเล็กโทรดที่มีแรงดันสูงขึ้นเป็นชั้น ๆ เพื่อเร่งอิเล็กตรอน และชนิด Fully-automatic four-circle ซึ่งควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ทำให้สามารถเก็บและประมวลผลข้อมูลด้วยพารามิเตอร์มากขึ้นได้ แสดงดังรูปที่ 3.6 อย่างไรก็ดีในการวิจัยผลึกหลายรูปโดยใช้รังสีเอ็กซ์จะมีจุดประสงค์เพื่อ

1. หายูนิตเซลของสารที่ไม่รู้จัก
2. วิเคราะห์โครงสร้างอย่างง่าย
3. วิเคราะห์เฟส : คุณภาพของผลึกโดยเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานจากตารางเทียบค่าและปริมาณเฟสที่รวมกันอยู่ภายในผลึก รวมถึงวิจัยการเปลี่ยนเฟสด้วย
4. หาขนาดเฉลี่ยของผลึกและเกรนในชิ้นสาร หรือ การกระจายขนาดซึ่งทำโดยการวัดเส้นการเลี้ยวเบน
5. ศึกษาเนื้อเยื่อ (Texture) คือ ปริมาณและอธิบายการจัดเรียงตัวในชิ้นสารผลึกหลายรูปนั้น



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

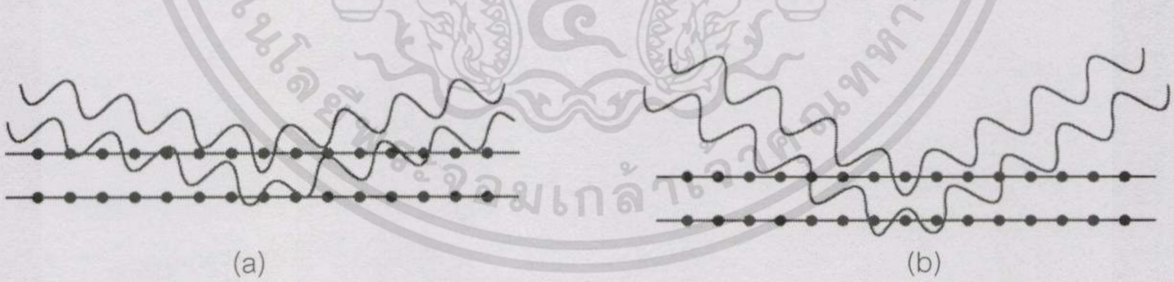
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี เครื่องวัดมุม หลอดนับและวงจรไฟฟ้าเกี่ยวกับการนับ โดยเมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกจากแคโทด (ไส้หลอดทังสเตน) โดยการให้ความร้อนและถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าและตรงเข้าสู่แอโนดโลหะ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ช้าลงอย่างทันทีทันใดขณะชนแอโนด พลังงานจะเปลี่ยนรูปไปเป็นโฟตอนของการแผ่รังสีเอ็กซ์

$$h\nu = E_1 - E_2 \tag{3.5}$$

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

เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์บางช่วงเท่ากับระยะระหว่างระนาบของอะตอมในผลึกของแข็ง เมื่อรังสีเอ็กซ์กระทบผลึกของแข็งจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน จะแทรกเสริมกันโดยมีความเข้มต่าง ๆ กัน การวิเคราะห์เกี่ยวกับเทคนิคในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีความถี่เดียว (Monochromatic or Single wave length) ที่ตกกระทบผลึกดังในรูปที่ 3.7 เพื่อให้ง่ายขึ้น ให้ระนาบของผลึกของอะตอมที่เป็นแกนกลางของการกระเจิง (Scattering) แทนด้วยระนาบผลึกซึ่งทำหน้าที่เหมือนกระจกเงาที่สะท้อนลำคลื่นรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ส่วนเส้นในแนวระดับแทนชุดระนาบผลึกที่ขนานกัน มีดรรชนีมิลเลอร์ (hkl) เมื่อลำคลื่นความถี่เดียวของรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบชุดของระนาบที่มุมซึ่งลำคลื่นสะท้อนไม่อยู่ในเฟสเดียวกันไม่มีลำคลื่นเสริมกันเกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.7(a) จะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง ถ้าการสะท้อนของรูปลำคลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบอยู่ในเฟสเดียวกันจะเกิดการเสริมกัน หรือเกิดการแทรกสอดแบบเสริมดังรูปที่ 3.7(b)



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

สำหรับฟิล์มเพชร CVD ที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถที่จะใช้ในการวัดพารามิเตอร์ของแลตทิซ และพิจารณาถึงลักษณะของฟิล์มได้ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถใช้บอกความแตกต่างระหว่างเฟสของผลึกคาร์บอน และเพื่อให้ได้คุณลักษณะรูปแบบของผลึกรวมของเพชรที่ได้ต้องมีความเป็นผลึกที่ดีพอ (คือมีขนาดผลึกอยู่ในระดับ ~ 10 nm หรือใหญ่กว่านั้น) เนื่องจากระบบผลึกทรงลูกบาศก์ของเพชรมีความสมมาตรสูง การ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณแฟกเตอร์ของโครงสร้างทำให้ระนาบของการเลี้ยวเบนมีจำนวนน้อย (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)

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

เมื่อ a คือ ค่าคงที่แลตทิซ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ตารางที่ 3.2 ยอดความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สัมพัทธ์จากระนาบของฟิล์มเพชร [3]

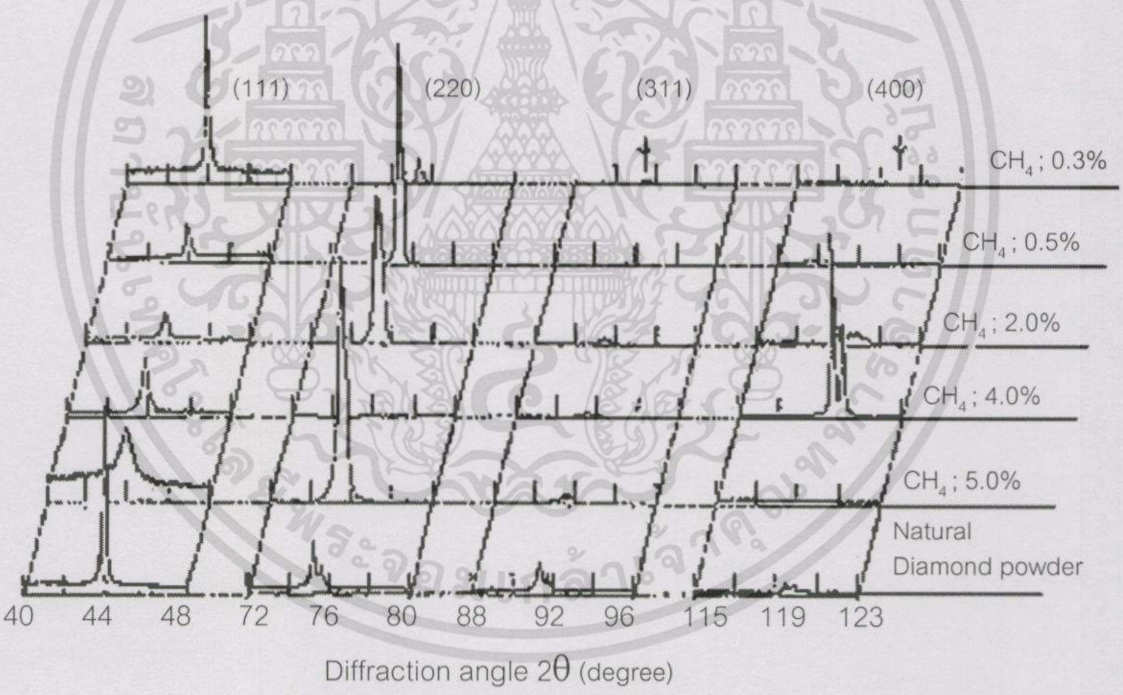
หมายเลข	Interplanar spacing(Å)	2 Theta	ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	hkl
1	2.0619	43.87	100	111
2	1.2610	75.30	25	220
3	1.0753	91.51	16	311
4	0.8913	119.60	8	400
5	0.8183	140.54	16	331

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

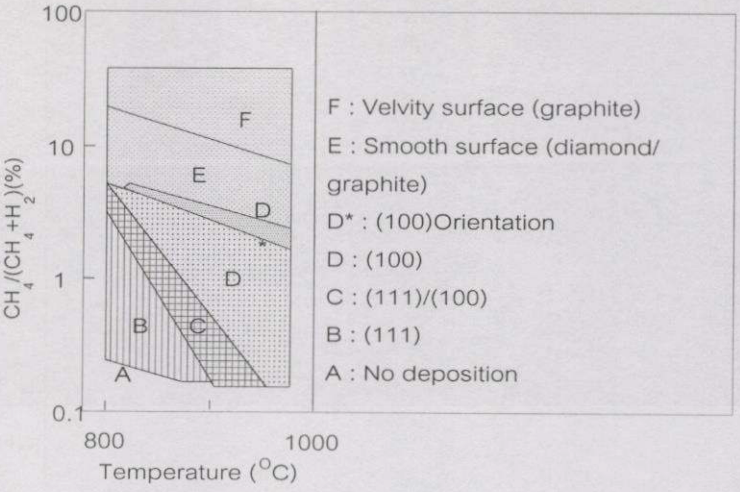
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Kobashi และคณะ [17,22] ได้นำเอาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาวัดค่าช่องว่างระหว่างแลตทิซของเพชรที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD พบว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้มีค่าเหมือนกับเพชรธรรมชาติแม้จะมีความผิดพลาดจากการทดลองอยู่บ้าง แต่จากการวิจัยเขาพบว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มของมีเทนที่ใช้เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอนซึ่งผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจน ถ้าความเข้มข้นมีเทนมีค่าต่ำ ความเข้มของเส้นการเลี้ยวเบนจะเหมือนกับรูปแบบมาตรฐานของผงเพชร เมื่อมีเทนมีความเข้มข้นสูงขึ้น ยอดความเข้มการเลี้ยวเบนของระนาบ {111} จะลดลง ยอดความเข้ม {220} ยังเหมือนเดิม และเส้นการเลี้ยวเบนที่ระนาบ {400} จะถูกวัดได้ที่ประมาณ 4.0% CH_4 สอดคล้องกับระนาบ {100} ที่สังเกตพบจาก SEM ผลเหล่านี้แสดงว่าส่วนประกอบของเพชรในฟิล์มจะลดลงด้วยการเพิ่มความเข้มข้นมีเทน การจัดเรียงตัวของเกรนเพชรจะเป็นแบบสุ่มที่ความเข้มข้นมีเทนต่ำ และนอกจากนี้อุณหภูมิฐานรองยังเป็นฟังก์ชันหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างพื้นผิว โดยดูได้จากไดอะแกรมในรูปที่ 3.9 ซึ่งใช้แก๊สมีเทนในไฮโดรเจนเป็นแหล่งจ่ายคาร์บอนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน



รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มเพชรที่ความเข้มข้นมีเทน 0.3-5.0% โดยปริมาตร [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงรูปร่างของฟิล์มเพชรซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของมีเทนและอุณหภูมิฐานรอง [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
กระบวนการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี CVD สามารถเกิดขึ้นได้บนฐานรองหลายชนิด เช่น Si, SiC, WC, W, Mo, Cu และ Al_2O_3 เป็นต้น แต่ทั้งนี้การนิวคลีเอชันที่เกิดขึ้นบนฐานรองแต่ละชนิดจะมีความหนาแน่นแตกต่างกัน ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้จะเลือกใช้วัสดุสำหรับทำฐานรอง 4 ชนิด คือ ซิลิกอนที่มีการเตรียมพื้นผิว ซิลิกอนขัดมันระนาบ {111} และ {100} โมลิบดินัม และทองแดง ซึ่งเป็นวัสดุที่หาได้ง่ายในห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และโดยเฉพาะซิลิกอนและทองแดงนั้นยังเป็นวัสดุที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไปอีกด้วย

4.1 การเตรียมฐานรอง

4.1.1 การเตรียมฐานรองซิลิกอน

การเตรียมฐานรองซิลิกอนจะใช้ซิลิกอนขัดมันซึ่งมีลักษณะเรียบและมันเป็นกระจกเงา โดยเริ่มจากการทำความสะอาดเริ่มต้นตามกระบวนการดังนี้

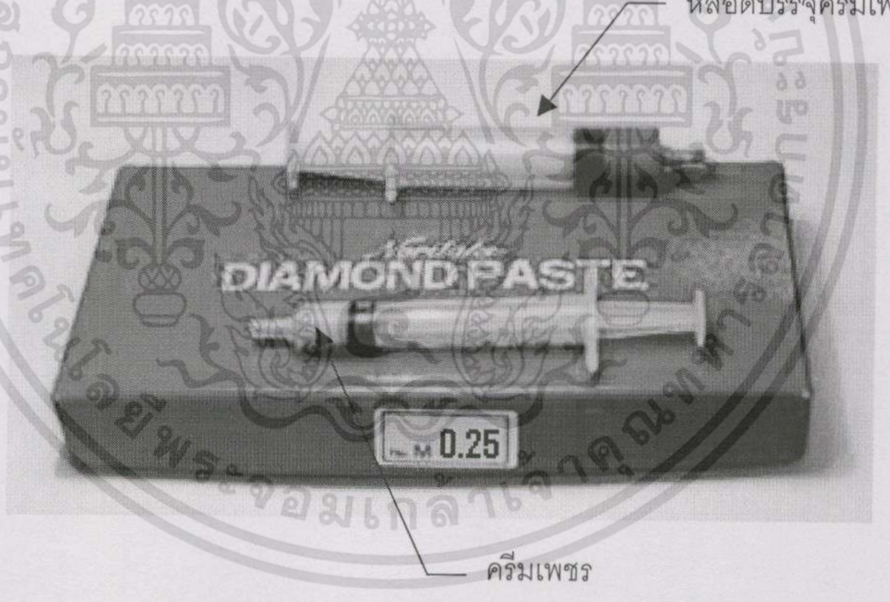
1. ทำความสะอาดผิวด้วยน้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน (Deionized water;DI) ในเครื่องสั่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaning)
2. ล้างด้วยน้ำ DI
3. กัดผิวหน้าด้วยกรดไฮโดรฟลูออริค (หรือกรดกัดแก้ว ; HF) 5% เป็นเวลา 2 นาที เพื่อกำจัดซิลิกอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิกอนออก
4. ล้างด้วยน้ำ DI
5. ต้มในกรดไนตริก (HNO_3) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดเศษโลหะที่ผิวหน้า
6. ล้างด้วยน้ำ DI
7. ต้มในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 5 นาที
8. ล้างด้วยน้ำ DI
9. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
10. ต้มในไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมัน แล้วล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที
11. ล้างด้วยน้ำ DI

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. จุ่มลงในกรดกัดแก้ว 5% เป็นเวลา 2 นาที
13. ล้างด้วยน้ำ DI
14. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

หลังจากทำความสะอาดพื้นผิวซิลิกอนแล้ว จะแยกซิลิกอนออกเป็น 2 ส่วน เพื่อใช้เป็นฐานรอง 2 ชนิด คือชนิดที่มีการเตรียมพื้นผิวและชนิดขัดมันธรรมดา โดยชนิดหลังจะทำการตัดซิลิกอนให้มีขนาด 3x3 mm^2 ซึ่งเป็นขนาดที่เหมาะสมสำหรับทำการสร้างเพชรด้วยวิธี HFCVD ที่ห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนซิลิกอนชนิดที่มีการเตรียมพื้นผิวจะนำไปเตรียมพื้นผิวโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm 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 แสดงตัวอย่างครีมเพชรที่ใช้ในการขัดแผ่นซิลิกอน

ต่อจากนั้นนำซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวแล้วไปตัดให้มีขนาด 3 mm x 3 mm เช่นเดียวกับซิลิกอนขัดมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อจากนั้นนำซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวแล้วไปตัดให้มีขนาด 3 mm x 3 mm เช่นเดียวกับซิลิกอนขัดมัน

4.1.2 การเตรียมฐานรองโมลิบดินัมและทองแดง

การเตรียมฐานรองโมลิบดินัมและทองแดงเริ่มจากการตัดแผ่นทองแดงให้มีขนาด 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 กระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร

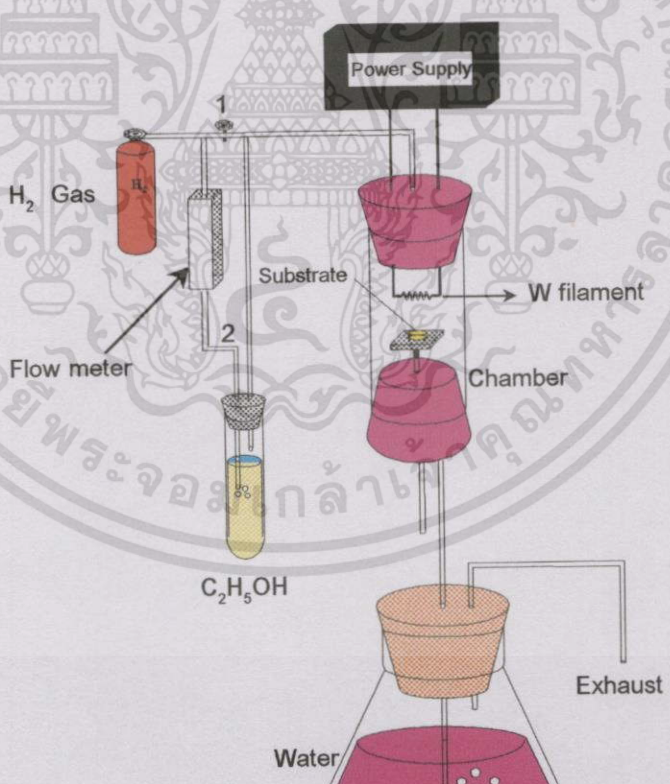
ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD (Hot filament CVD) โดยใช้ชุดทดลองที่ประกอบขึ้นซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.2 ซึ่งจากรูปชุดทดลองที่สร้างขึ้นนั้นจะประกอบด้วยอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังนี้ [23]

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.2 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกเพชร

ซึ่งชุดทดลองข้างต้น สามารถเขียนเป็นระบบอย่างง่ายได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากชุดทดลองในรูปที่ 4.2 และระบบอย่างง่ายในรูปที่ 4.3 สามารถสังเคราะห์ผลึกเพชรได้โดยใช้กระบวนการตามลำดับ ดังนี้

1. ตรวจสอบวาล์ว 1 ให้อยู่ตำแหน่งเปิดออก และปุ่มปรับกระแสให้อยู่ตำแหน่งซ้ายสุด
2. เปิดถังแก๊สไฮโดรเจนปรับ Regulator ที่ถังแก๊สเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนให้มีค่า 50 ml/min จับเวลา 15 นาที เพื่อไล่อากาศภายในแชมเบอร์ออกจนหมดและแน่ใจได้ว่าเป็นบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
3. ปรับวาล์ว 1 เพื่อแบ่งแก๊สไฮโดรเจนบางส่วนไหลผ่าน Flow meter พร้อมกับปรับวาล์ว 2 ของ Flow meter ให้มีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเป็น 15 ml/min เพื่อพาเอาไอระเหยจองเอทิลแอลกอฮอล์เข้าสู่ระบบ
4. ปรับวาล์ว 1 ให้ได้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเหลือ 30 ml/min พร้อมทั้งปรับวาล์ว 2 เพื่อให้ได้อัตราการไหลของแก๊สที่ผ่าน Flow meter เป็น 15 ml/min คงที่ จับเวลาอีก 15 นาที
5. เปิดสวิทช์ Power และเปิดสวิทช์พัดลมเพื่อระบายความร้อนขณะสังเคราะห์
6. จ่ายกระแสให้กับไส้หลอดทังสเตนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ที่ได้จากการใช้ลวดทังสเตนเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มิลลิเมตร
7. ปรับระยะห่างระหว่างไส้หลอดทังสเตนกับฐานรองซิลิกอนให้มีขนาดประมาณ 2 มิลลิเมตร
8. สร้างฟิล์มเพชรตามเวลาที่ต้องการ
9. เมื่อครบเวลาสร้างฟิล์มเพชรที่กำหนดแล้วค่อย ๆ ลดการจ่ายกระแส โดยปรับปุ่มจ่ายกระแสไปทางซ้ายมืออย่างช้า ๆ พร้อมทั้งปิดถังแก๊สไฮโดรเจนและปิดสวิทช์ Power
10. รอจนกระทั่งแก๊สไฮโดรเจนที่ค้างอยู่ในระบบไหลออกหมด โดยสังเกตจากฟองน้ำในขวดรูปชมพู่
11. เปิดวาล์ว 2 รอจนกระทั่งระบบเย็น ปิดสวิทช์พัดลมเป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการสร้างฟิล์มเพชร นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบต่อไป

4.3 การทดลอง

เนื่องจากการสังเคราะห์ผลึกด้วยวิธี CVD แบบความร้อน ที่ความดันต่ำตามปกตินั้น มักได้ชิ้นงานออกมาอยู่ในรูปของฟิล์ม เพราะเกิดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงด้วยกันเอง เมื่อเวลาผ่านไปแต่ละเกรนของผลึกที่อยู่ใกล้เคียงกันจะเรียงชิดติดกัน ทำให้ผลึกแต่ละผลึกไม่สามารถโตขึ้นได้ในสามมิติ ดังนั้นในการสังเคราะห์ผลึกเพชรให้มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้นจะทำการสังเคราะห์บนฐานรอง 2 ชนิด ที่ให้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันที่แตกต่างกันโดยขั้นที่ 1 ให้อัตราความหนาแน่นการนิวคลีเอชันและอัตราการโตของผลึกพอสมควรคือมากพอที่จะทำให้เกิดผลึกเพชรขึ้นใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาที่ไม่นานเกินไป และไม่น้อยเกินไปเพราะจะทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์นานและผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็กเกินกว่าที่จะทำการคัดเลือกเพื่อสังเคราะห์ต่อให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นในขั้นที่ 2 ซึ่งจะใช้ฐานรองที่ให้อัตราการนิวคลีเอชันต่ำเพื่อลดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงเนื่องจากผลของขอบเขตเกรนของผลึกเองซึ่งถ้ามีการรบกวนจะทำให้ผลึกจะโตขึ้นได้เพียงในสองมิติหรือผลึกที่ได้โตขึ้นในแนวดิ่งเท่านั้น และนอกจากนี้เพื่อให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์มากที่สุดจึงเลือกใช้เทคนิคการแอนนีลซึ่งเป็นกระบวนการที่จะทำให้ผลึกมีคุณภาพดีขึ้น

4.3.1 การทดลองเพื่อเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม [24]

ในการสังเคราะห์ผลึกเพชรเพื่อให้มีขนาดเหมาะสมสำหรับการคัดเลือกนั้น ปัจจัยที่สำคัญหนึ่งคือชนิดของฐานรอง ซึ่งแต่ละชนิดจะให้อัตราการนิวคลีเอชันที่แตกต่างกัน จึงจำเป็นต้องเลือกฐานรองที่เหมาะสมเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชรในขั้นที่ 1 ให้มีขนาดใหญ่เพียงพอสำหรับการคัดเลือกและทำการสังเคราะห์ต่อบนฐานรองที่มีการนิวคลีเอชันต่ำเพื่อให้ผลึกเพชรที่คัดเลือกมานั้นสามารถขยายขนาดได้มากที่สุดโดยมีการรบกวนจากผลึกข้างเคียงน้อยที่สุด โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง และใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว แต่ใช้ฐานรอง 4 ชนิด คือ ซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวหน้าโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm ซิลิกอนขัดมัน ทองแดง และโมลิบดินัม ดังรูปที่ 4.4 แล้ววิเคราะห์ผลการทดลองด้วยกล้องจุลทรรศน์และ SEM

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 การทดลองเพื่อหาระนาบของฐานรองซิลิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์

ฐานรองซิลิกอนขัดมันเป็นฐานรองที่เหมาะสม [25] ในการเลือกใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ขั้นแรกแต่เนื่องจากฐานรองซิลิกอนที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 2 ระนาบ ด้วยกันคือ {111}และ {100} ซึ่งมีความแตกต่างในภาคตัดขวางของการจับพันธะกันระหว่างซิลิกอนด้วยกันเอง ดังนั้นระนาบของฐานรองจึงเป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อผลึกที่สังเคราะห์ได้ จึงใช้ฐานรองซิลิกอนระนาบ {111} และ {100} นำมาสังเคราะห์เพื่อศึกษาผลกระทบของชนิดของฐานรองต่อลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค SEM โดยทำการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ผลึกเพชรเดียวกัน ที่เวลาการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง

4.3.3 การทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ในขั้นที่ 1

จากการทดลองเพื่อศึกษาถึงชนิดของฐานรองที่เหมาะสมพบว่า ซิลิกอนขัดมันเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เพชรในขั้นแรก จึงทำการศึกษาต่อด้วยเงื่อนไขของระยะเวลาในการสังเคราะห์ผลึกเพชร โดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์ผลึกเพชร แต่แปรค่าระยะเวลาในการสังเคราะห์เป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์ขนาดผลึกเพชรที่ได้ด้วย SEM เพื่อเลือกช่วงเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับคัดเลือกผลึกที่สมบูรณ์เพื่อสังเคราะห์ต่อไปด้วยฐานรองอีกชนิดหนึ่งในขั้นที่ 2 [23]

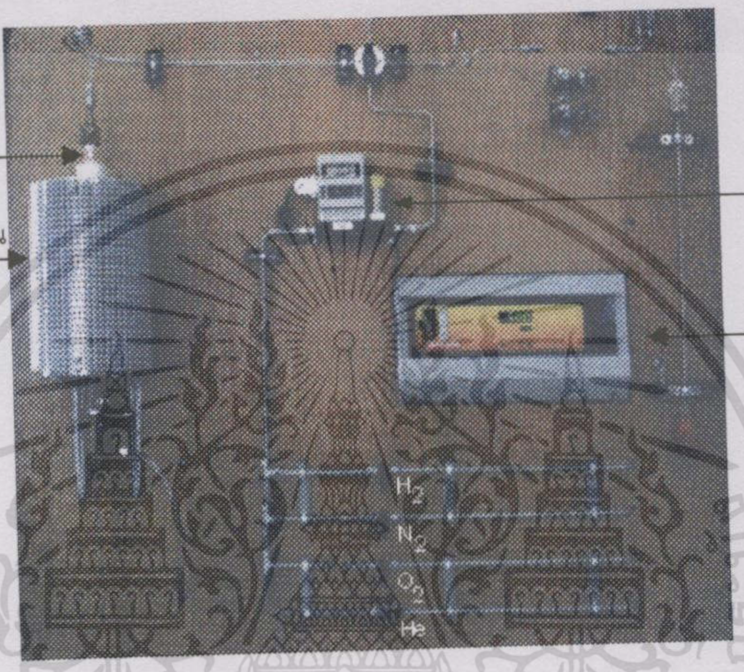
4.3.4 การทดลองเพื่อเพิ่มขนาดของผลึก

ผลึกเพชรสมบูรณ์ที่คัดเลือกด้วยกล้องจุลทรรศน์จากการสังเคราะห์ในขั้นที่ 1 บนฐานรองซิลิกอนขัดมัน จะถูกนำมาสังเคราะห์ต่อด้วยชุดสังเคราะห์และเงื่อนไขการสังเคราะห์เดิม แต่จะเปลี่ยนใช้ฐานรองโมลิบดินัมเป็นฐานรองใหม่ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรในขั้นตอนการเพิ่มขนาดผลึกเพราะผลึกเพชรใหม่ที่เกิดขึ้นบนฐานรองโมลิบดินัมจะไม่ไปเบียดผลึกสมบูรณ์เดิมเนื่องจากผลึกใหม่มีอัตราการโตที่ต่ำกว่า ทำให้ผลึกที่สมบูรณ์นั้นสามารถโตขึ้นได้ใน 3 มิติ การทดลองเพื่อเพิ่มขนาดผลึกนี้จะใช้เวลาการสังเคราะห์ 5 ชั่วโมง ซึ่งเป็นขีดจำกัดสำหรับชุดอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง แล้วนำผลึก 9 ชั่วโมง (4 ชั่วโมง จากการสังเคราะห์ในขั้นที่ 1 และ อีก 5 ชั่วโมงจากการสังเคราะห์เพิ่มขนาด) ที่ได้มาสังเคราะห์ซ้ำบนฐานรองโมลิบดินัมใหม่อีก 5 ชั่วโมง รวมเวลาการสังเคราะห์เป็น 14 ชั่วโมง และทำการสังเคราะห์ซ้ำอีกครั้งบนฐานรองโมลิบดินัมใหม่อีก 5 ชั่วโมง ผลึกเพชรที่ได้จะมีเวลาในการสังเคราะห์รวมเป็น 19 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ผลึกเพชรที่แต่ละช่วงเวลาการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.5 การทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy พบว่า ยังมีปริมาณของอสัณฐานคาร์บอน แกรไฟต์ DLC หรือคาร์ไบด์ปนอยู่ และนอกจากนี้พื้นผิวของผลึกเมื่อตรวจสอบด้วย SEM ยังคงไม่ราบเรียบนักและสังเกตเห็นความบกพร่องของผลึกด้วย จึงเลือกใช้เทคนิคการแอนนีล เพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกซึ่งเทคนิคนี้จะใช้อุปกรณ์ดังรูปที่ 4.5 เพื่อควบคุมอุณหภูมิให้คงที่และเพื่อความสะดวกเมื่อต้องการเปลี่ยนชนิดของแก๊สที่ใช้ในการแอนนีล



รูปที่ 4.5 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำแอนนีล

จากรูปที่ 4.5 เป็นชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการแอนนีล ประกอบด้วย

1. แหล่งจ่ายแก๊ส H_2, N_2, O_2 และ He
2. Mass flow meter
3. เตาขดลวดความร้อน
4. ชุดควบคุมอุณหภูมิ
5. แชมเบอร์ควอทซ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง ¾ นิ้ว

จากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทำการแอนนีลในรูปที่ 4.5 สามารถปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชรได้โดยใช้กระบวนการตามลำดับ ดังนี้

1. ตรวจสอบวาล์วท่อนำแก๊สให้อยู่ในตำแหน่งปิดทั้งหมด ยกเว้นวาล์วของท่อนำแก๊สที่ต้องการใช้ในการแอนนีลครั้งนั้น
2. เปิดสวิทช์ชุดควบคุมอุณหภูมิ และ Mass flow meter

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เปิดถังแก๊สที่ต้องการใช้ในการแอนนีลปรับ Regulator ที่ถังแก๊สและปรับ Mass flow meter เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนให้มีค่า 15 ml/min จับเวลา 15 นาที เพื่อไล่อากาศภายในแชมเบอร์ออกจนหมดและแน่ใจได้ว่าเป็นบรรยากาศของแก๊สที่ใช้แอนนีลจริง

4. เปิดสวิทช์จ่ายกระแสให้กับเตาขดลวดความร้อนให้มีอุณหภูมิในการแอนนีลตามต้องการโดยใช้ชุดควบคุมอุณหภูมิ

5. ทำการแอนนีลผลึกเพชรตามเวลาที่ต้องการ

6. เมื่อครบเวลาการแอนนีลผลึกเพชรที่กำหนดแล้ว ปรับอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง กระทั่งแก๊สที่ใช้ในการแอนนีลที่ค้างอยู่ในระบบไหลออกหมด (สังเกตจาก Mass flow meter ลดลงจนเป็นศูนย์) จึงปิดถังแก๊สไฮโดรเจนและปิดสวิทช์ชุดควบคุมอุณหภูมิและ Mass flow meter เป็นอันเสร็จสิ้นการแอนนีลผลึกเพชร นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบต่อไป

ในการสังเคราะห์ผลึกเพชรจะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวพาไอระเหยของเอทิลแอลกอฮอล์เข้าสู่แชมเบอร์ เพื่อความสะดวกในการสังเคราะห์ผลึกเพชรขั้นต่อไป จึงเลือกศึกษาการแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจนเป็นหลัก และใช้อัตราการไหลของแก๊ส 15 มล./นาที เท่ากับการสังเคราะห์ผลึกเพชรปกติ และใช้เงื่อนไขการแอนนีลตามตารางที่ 4.1 และทำการทดลองเปรียบเทียบกับแก๊สไนโตรเจน ออกซิเจน และฮีเลียม แล้วนำผลึกที่ได้ไปวิเคราะห์ผลต่อไป

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพและรูปร่างของผลึกเพชรโดยใช้เทคนิคการแอนนีล

ชนิดแก๊ส	H_2, N_2, O_2, He
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400, 500, 600, 700, 800, 900, 1,000
เวลา (นาที)	3, 6, 9, 12
อัตราการไหลของแก๊ส (มิลลิลิตร/นาที)	15

4.3.6 การทดลองเพื่อเพิ่มขนาดผลึกร่วมกับการแอนนีล

ผลึกที่มีขนาดเพิ่มขึ้นจากการสังเคราะห์เมื่อใช้เวลารวมในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจะมีคุณภาพต่ำลง ดังนั้นเมื่อได้เงื่อนไขการปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชรด้วยวิธีการแอนนีลแล้วนำมาใช้ร่วมกับการสังเคราะห์เพิ่มขนาด โดยที่ทุกช่วงเวลาการสังเคราะห์สิ้นสุดลงจะปิดแหล่งจ่ายเอทิลแอลกอฮอล์แล้วปล่อยให้มีเพียงแก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านเข้าสู่แชมเบอร์ ใช้อุณหภูมิการแอนนีล 900 องศาเซลเซียส เวลา 9 นาที แล้วจึงปิดเครื่องปฏิกรณ์ และก่อนทำการสังเคราะห์ในช่วงเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขนาดช่วงถัดไปก่อนจ่ายเอทิลแอลกอฮอล์เข้าสู่แชมเบอร์ ใช้เวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3 นาที ในการแอนนีล ที่ 900 องศาเซลเซียส โดยจ่ายแก๊สไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวให้กับผลึกเพชรก่อนเพื่อให้แน่ใจว่าอุณหภูมิที่ลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องหลังจากสิ้นสุดการสังเคราะห์แต่ละช่วง จะไม่ทำให้มีปริมาณแกรไฟต์เพิ่มขึ้น และเพื่อกระตุ้นให้พื้นผิวผลึกเพชรเป็นบริเวณแอคทีฟต่อการรับคาร์บอนอะตอมใหม่จากแหล่งจ่ายด้วย จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลึกด้วยเทคนิค Raman spectroscopy, SEM และ X-ray diffraction

4.3.7 การทดลองหาคุณลักษณะกระแสกับแรงดัน

เมื่อผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้มีขนาดโตมากขึ้นจนเพียงพอทำการวัดคุณลักษณะกระแสกับแรงดันได้ คือมีขนาดใหญ่พอสามารถทำการโพรบได้ ทำการวัดค่าความต้านทานจากกราฟคุณลักษณะกระแสกับแรงดันโดยการใช้เครื่อง Hewlett packard รุ่น 4061A Semiconductor / Component test system และ Curve tracer

4.3.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลึกเพชร

โดยปกติแล้วสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปจะมีคุณสมบัติพิเศษคือจะมีค่าความต้านทานลดลงเนื่องจากเกิดประจุพาหะเพิ่มขึ้นทั้งโฮลและอิเล็กตรอนขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้น เริ่มทำการทดลองโดยเชื่อมต่อรอยสัมผัสโอห์มิคด้วยกาวเงินจากผลึกเพชรและต่อสายลวดออกมาจากเตาเผา แล้วทำการศึกษาโดยวัดค่าความต้านทานภายในเตาเผาซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิจากชุดควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่อง Takedariken digital multimeter ทำการแปรค่าอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองโดยใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ นั้น จะถูกนำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค Raman spectroscopy, SEM, XRD ตามความเหมาะสมของพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง

5.1 ผลการทดลองจากการเลือกชนิดฐานรองที่เหมาะสม

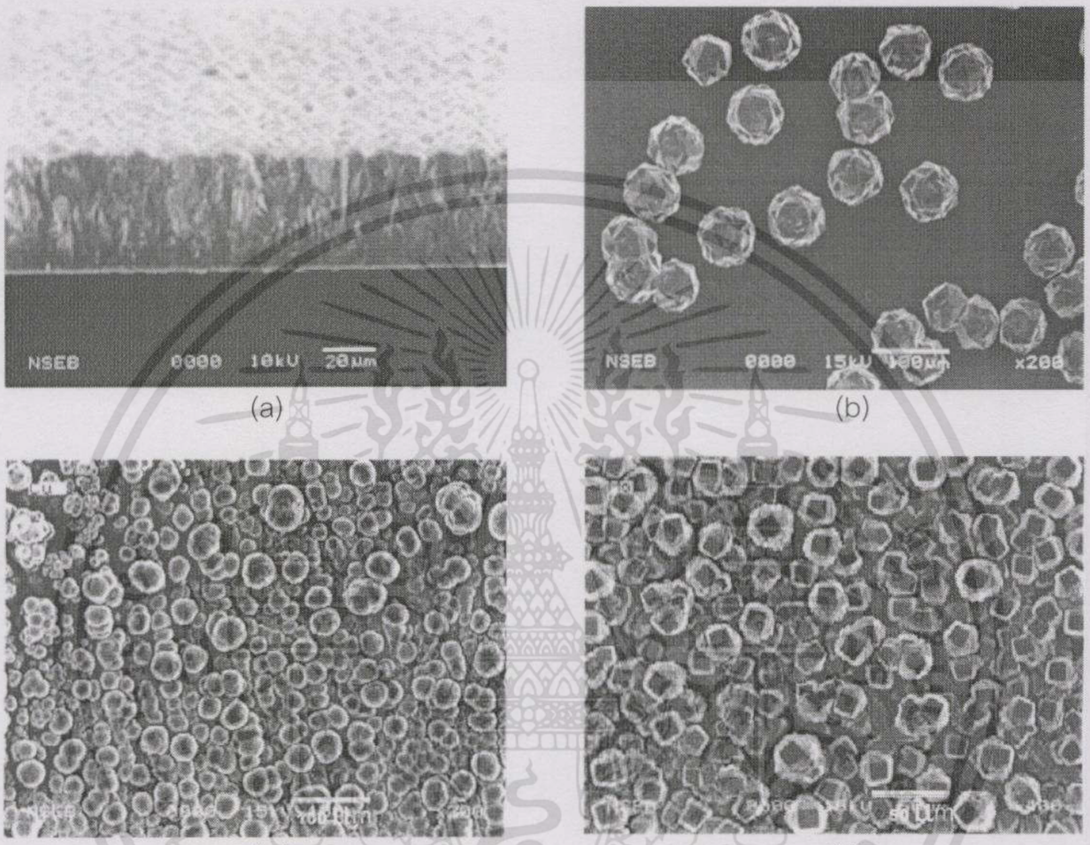
ชิ้นงานที่ได้จากการสังเคราะห์บนฐานรอง 4 ชนิด ซึ่งเป็นสารที่ผลึกเพชรสามารถเกิดขึ้นได้ คือ ซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวหน้าโดยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm ซิลิกอนขัดมัน ทองแดง และโมลิบดินัม เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์ ได้ดังรูปที่ 5.1

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

จากรูปที่ได้พบว่าลักษณะของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมผิวหน้านั้นจะเรียงชิดติดกันจนเกิดการเชื่อมต่อเป็นฟิล์มซึ่งเมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นโดยเทคนิค SEM เพื่อดูความหนาของฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์จะได้ดังรูปที่ 5.2(a) ซึ่งมีขนาดความหนาของฟิล์มประมาณ 50 μm ผลึกเพชรจากการสังเคราะห์บนซิลิกอนขัดมันจะมีการกระจายตัวมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฐานรองชนิดอื่น และยังให้อัตราการโตของผลึกสูงที่สุดอีกด้วย ซึ่งเมื่อใช้กำลังขยายที่สูงขึ้นจากเทคนิค SEM พบว่ามีขนาดประมาณ 50 μm ดังแสดงในรูปที่ 5.2(b) ส่วนบนฐานรองทองแดงลักษณะผลึกเรียงชิดติดกันเป็นฟิล์มเช่นกัน แต่ผลึกมีขนาดเล็กมากและมีรูปร่างไม่ชัดเจนดังรูปที่ 5.2(c) และสุดท้ายผลึกเพชรบนฐานรองโมลิบดินัมมีลักษณะเป็นฟิล์มที่มีขนาดผลึกประมาณ 10 μm ดังรูปที่ 5.2(d)



รูปที่ 5.2 ลักษณะผลึกเพชรบนฐานรองต่าง ๆ เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นจากเทคนิค SEM 6 (a) Treated Si (b) Mirror Si (c) Cu และ (d) Mo

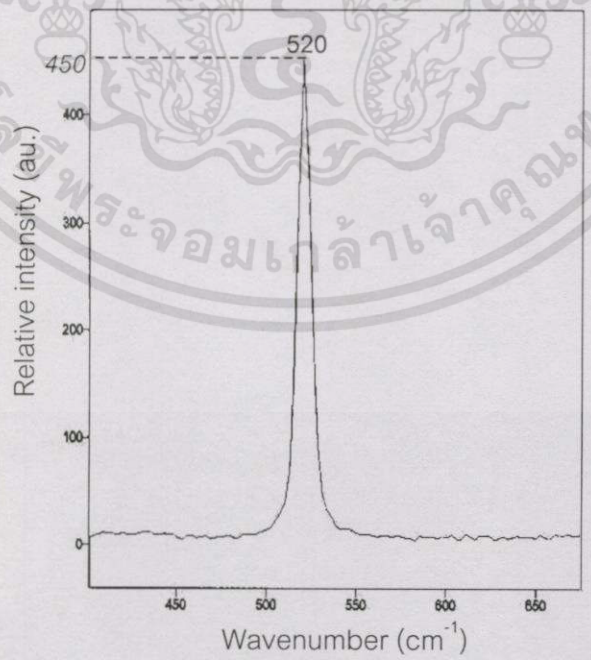
จากผลการทดลองพบว่าการกระจายตัวของผลึกเพชรที่สังเคราะห์จากการใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันจะมีค่ามากที่สุด ทำให้ผลึกที่กระจัดกระจายอยู่นั้นสามารถโตขึ้นได้มากจึงมีขนาดใหญ่เพียงพอสำหรับการคัดเลือกผลึกที่สมบูรณ์สำหรับนำไปใช้สังเคราะห์ในขั้นต่อไป แต่ผลึกเพชรที่สังเคราะห์จากการใช้ฐานรองซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมพื้นผิวจากการขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชร ฐานรองทองแดง และโมลิบดินัม นั้น จะมีความหนาแน่นการนิวคลีเอชันสูงทำให้เกิดผลึกเพชรจำนวนมากกระจายเต็มแผ่น แต่เนื่องจากมีจำนวนผลึกหนาแน่นดังนั้นผลึกแต่ละผลึกจึงถูกจำกัดขนาดลงด้วยขอบเขตเกรนของผลึกข้างเคียงด้วยกันเอง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนจากภาพถ่าย SEM ของผลึกที่สังเคราะห์บนซิลิกอนที่ผ่านการเตรียมผิวหน้าจะมีลักษณะเรียงชิดติดกัน และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถโตขึ้นได้เพียงในแนวดิ่งเท่านั้น ส่วนบนฐานรองทองแดงและโมลิบดินัม พบว่า ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันจะมากจนเกิดเป็นฟิล์มเพชรแต่อัตราการโตของผลึกที่สังเคราะห์ได้ยังมีค่าน้อย และเนื่องจากบนทองแดงให้ลักษณะผลึกเพชรที่ไม่ชัดเจนเนื่องจากทองแดงมีความนำความร้อนที่ดีกว่าโมลิบดินัม ถึง 8 เท่า (จากภาคผนวก ก) จึงทำให้ที่เงื่อนไขเดียวกันทองแดงจะระบายความร้อนได้ดี ทำให้อุณหภูมิของฐานรองต่ำกว่าย่านอุณหภูมิในการเกิดเพชร ซึ่งความบกพร่องนี้อาจไปรบกวนการสังเคราะห์ในขั้นที่สองซึ่งเป็นขั้นตอนการเพิ่มขนาดของผลึกจากผลึกที่คัดเลือกออกมาจากฐานรองซิลิกอนขัดมันที่ใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ขั้นแรก ดังนั้นฐานรองโมลิบดินัมจึงเหมาะสำหรับใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ขั้นที่สอง เพราะแม้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันจะมีค่าสูงก็ตาม แต่อัตราการโตของผลึกเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองโมลิบดินัมมีค่าน้อยจนไม่สามารถรบกวนผลึกเดิมที่นำมาเพิ่มขนาด และง่ายต่อการแยกผลึกที่เพิ่มขนาดนั้นออกไปเพิ่มขนาดอีกต่อ ๆ ไปด้วย

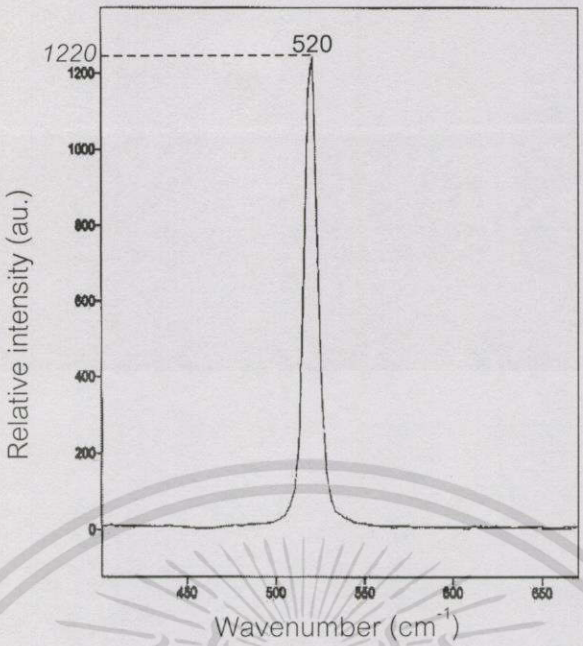
5.2 ผลการทดลองจากการทดลองหาระนาบซิลิกอนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์

ซิลิกอนขัดมันที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกเพชรขั้นแรกนั้น จะมีทั้งชนิดที่มีระนาบเป็น {100} และระนาบ {111} ซึ่งเป็นฐานรองปกติที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป ซึ่ง 2 ระนาบนี้ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy พบว่าได้ลักษณะดังรูปที่ 5.3 และ 5.4 ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่าความเข้มของยอดสเปกตรัมจะมีความแตกต่างกัน โดยที่ระนาบ {111} จะมีความเข้มสูงกว่าระนาบ {100}



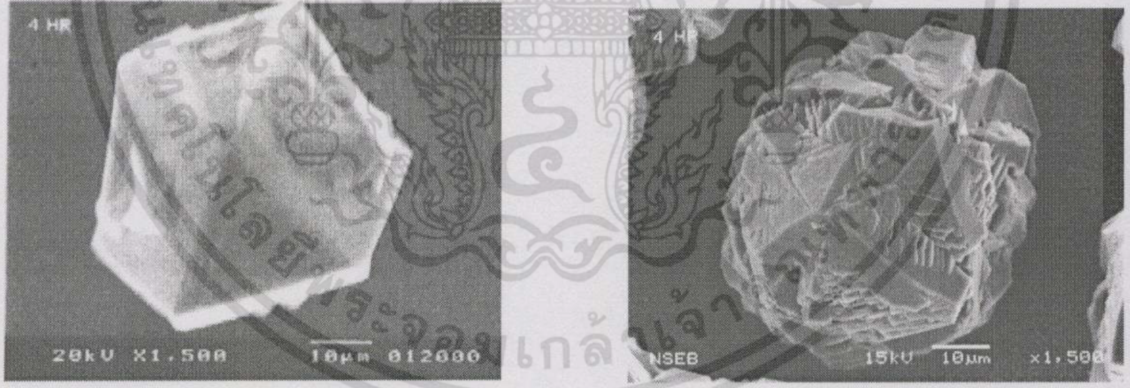
รูปที่ 5.3 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {100}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.4 Raman spectrum ของซิลิกอนระนาบ {111}

เมื่อนำซิลิกอนขัดมันระนาบ {100} และ {111} มาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกเพชรจะได้ดังรูปที่ 5.5



(a) (b)

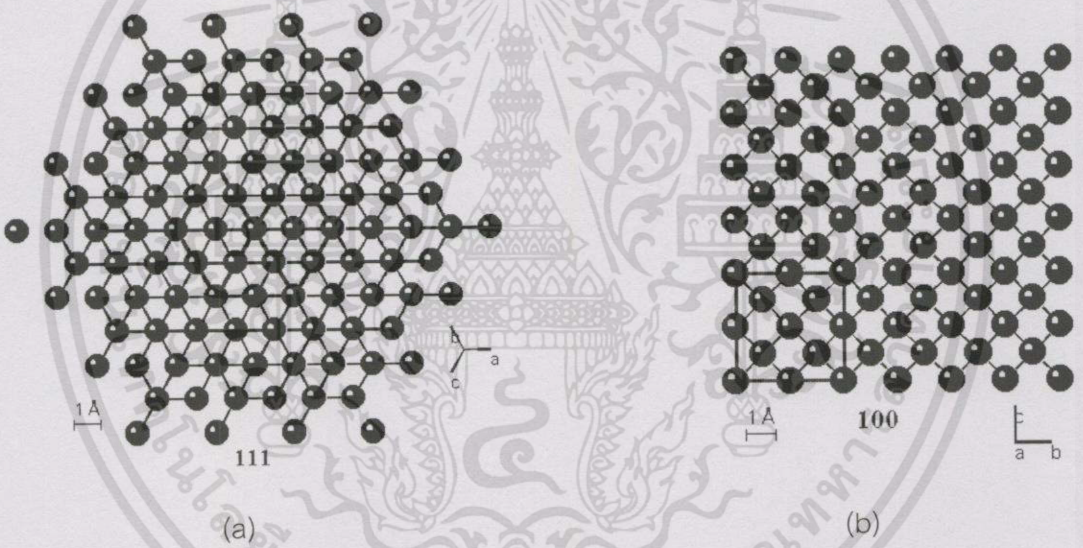
รูปที่ 5.5 ลักษณะผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบต่าง ๆ
(a) ระนาบ {100} (b) ระนาบ {111}

ลักษณะของผลึกเพชรที่ได้จากฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบ {100} มีความสมบูรณ์กว่าผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ฐานรอง {111} แม้ว่าจะมีขนาดใกล้เคียงกันที่ประมาณ 60 μm ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากระนาบของฐานรอง ส่งผลให้ความเค้นของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้บน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฐานรองซิลิกอนระนาบ {111} มีค่าความเค้นสูงกว่าสังเกตได้จากค่าความเข้มของยอด Raman spectrum

นอกจากนี้หากพิจารณาถึงลักษณะการจับเรียงตัวของผลึกซิลิกอนระนาบ {100} และ {111} ตามรูปที่ 5.6 และจากการศึกษาที่ผ่านมากล่าวว่าค่า Q_{ss} ของซิลิกอนระนาบ {100} เท่ากับ 1.4×10^{-8} C/cm^2 และค่า Q_{ss} ของซิลิกอนระนาบ {111} เท่ากับ 8×10^{-8} C/cm^2 [26] แสดงว่า Dangling bond ของซิลิกอนระนาบ {111} จะมีจำนวนมากกว่าถึงเกือบ 6 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนระนาบ {100} ซึ่งมีขนาดพื้นที่พื้นผิวที่เท่ากัน จึงเป็นไปได้ว่าการนิวคลีเอชันเริ่มต้นของนิวคลีไอด์ก่อนจับตัวเป็นผลึกเพชรบนซิลิกอนระนาบ {111} นั้นจะมีความหนาแน่นมากกว่าจึงทำให้ความเป็นระเบียบในการจัดเรียงและจับพันธะกันของคาร์บอนโครงสร้างเพชรลดลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ซิลิกอนระนาบ {100} เป็นฐานรองในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์ที่สุด



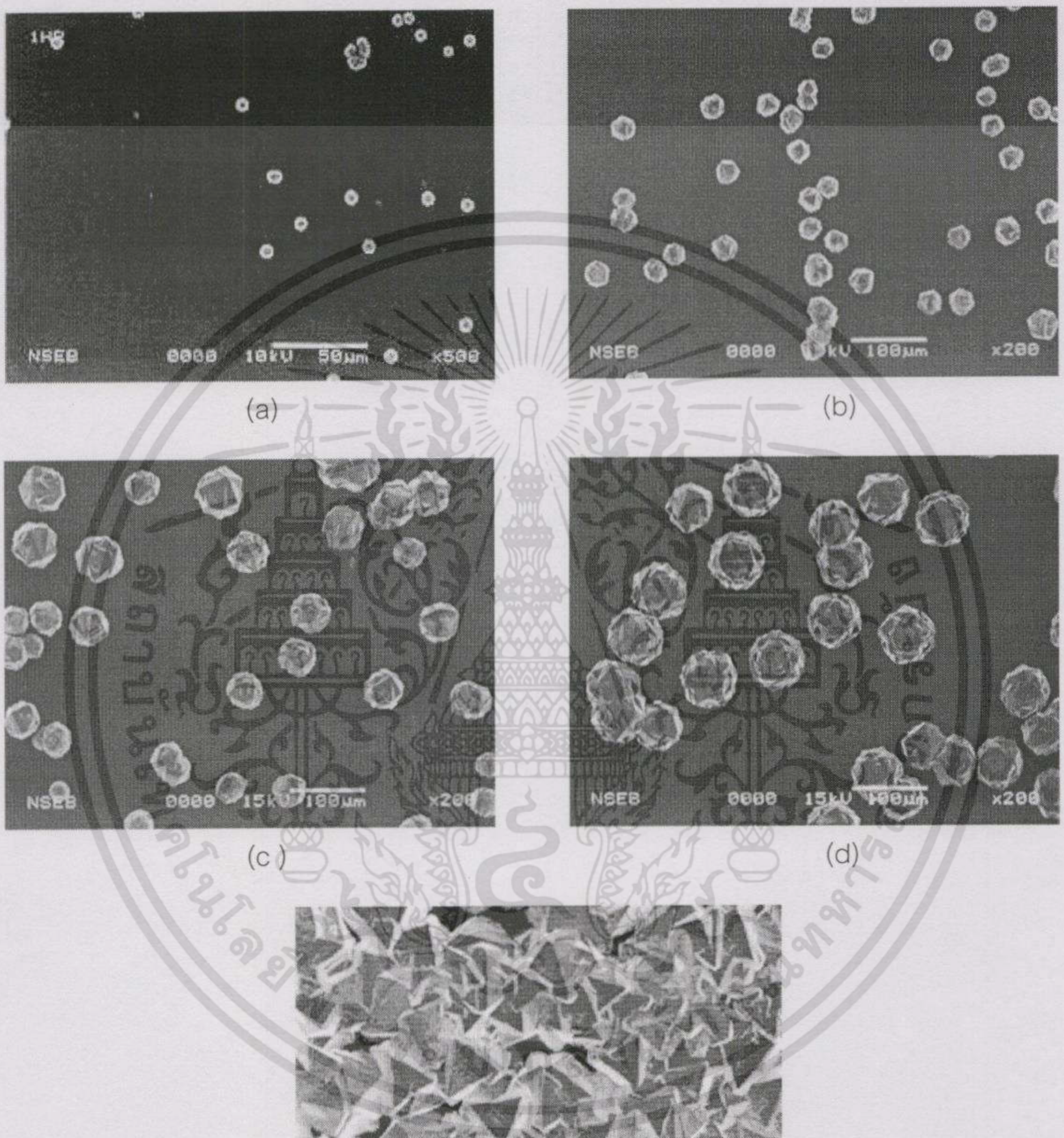
รูปที่ 5.6 แลตทิซของระนาบ {100} และ {111}

5.3 ผลการทดลองหาเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ขั้นที่ 1

การสังเคราะห์ผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบ {100} นั้น แม้ว่าจะมีการกระจายตัวของผลึกที่กระจัดกระจายมาก แต่หากใช้เวลาน้อยเกินไปผลึกที่สังเคราะห์ได้ก็จะมีขนาดเล็กเกินกว่าที่จะทำการคัดเลือกได้ และหากใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่นานเกินไปผลึกที่เกิดขึ้นและโตขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดการเชื่อมต่อจนเป็นฟิล์มได้เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพถ่าย SEM แสดงความหนาแน่นของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ ในรูปที่ 5.7 พบว่าเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมคือ 4 ชั่วโมง ได้ผลึกที่มีขนาดโตประมาณ 60 μm และยังไม่เรียงชิดติดกัน สามารถคัดแยกผลึกได้

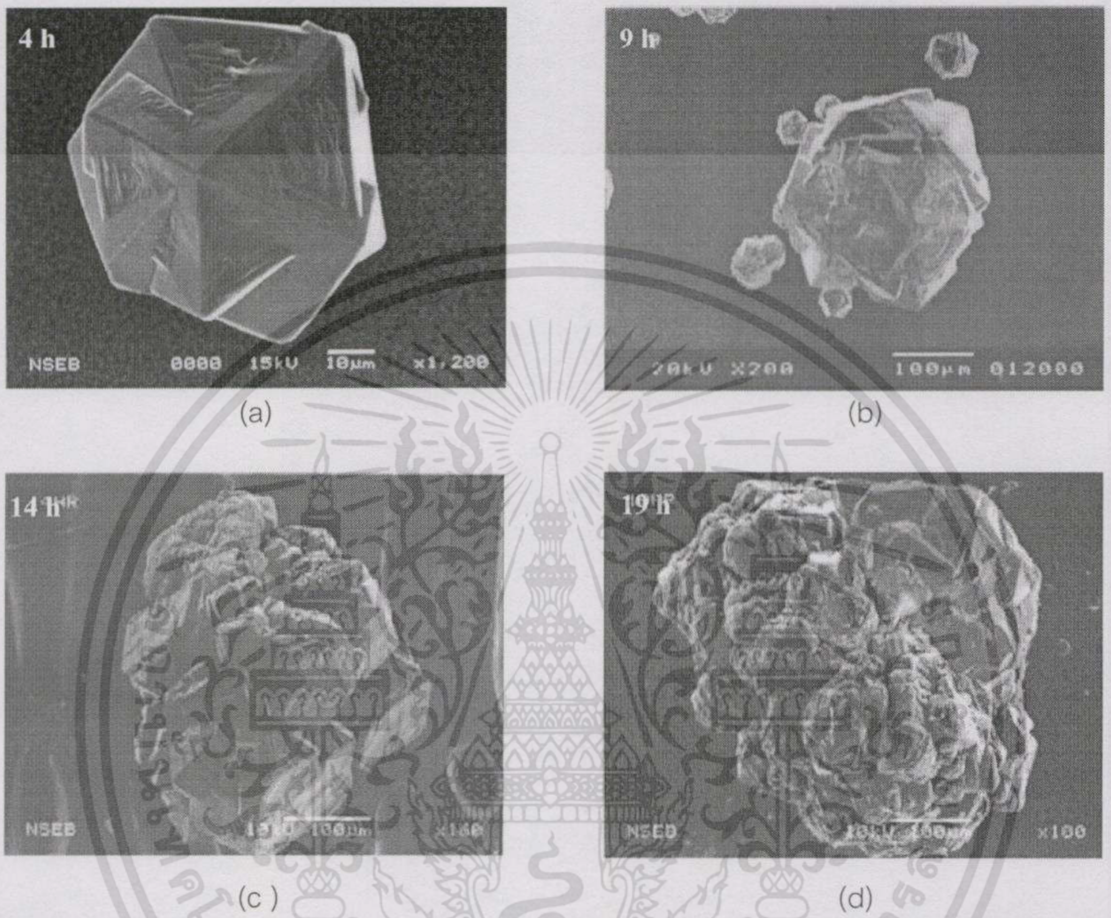


รูปที่ 5.7 การกระจายตัวของผลึกเพชรบนฐานรองซิลิกอนขัดมันที่เวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง (d) 4 ชั่วโมง (e) 5 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.4 ผลการทดลองเพื่อเพิ่มขนาดผลึกเพชร

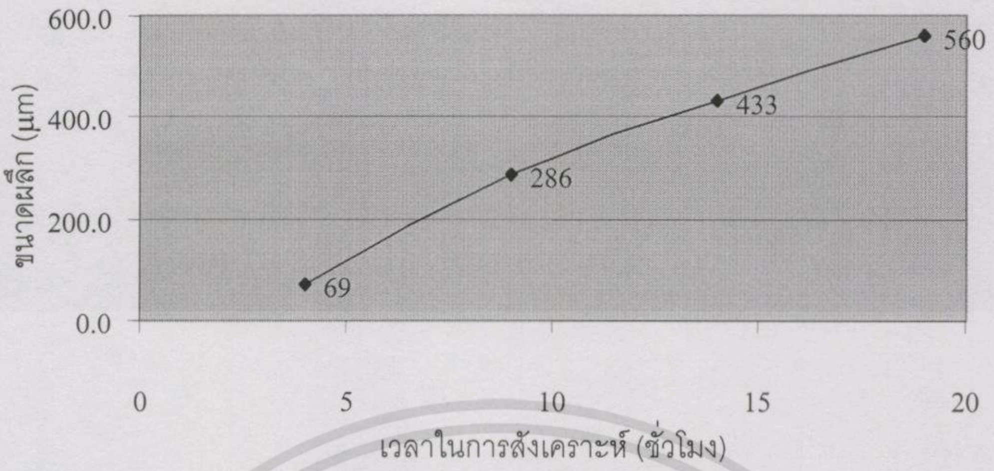
เมื่อคัดเลือกผลึกเพชรที่สมบูรณ์มาทำการสังเคราะห์เพื่อเพิ่มขนาดของผลึกบนฐานรองโมลิบดินัมใหม่ พบว่าลักษณะของผลึกในแต่ละช่วงเวลาการสังเคราะห์เป็นดังรูปที่ 5.8



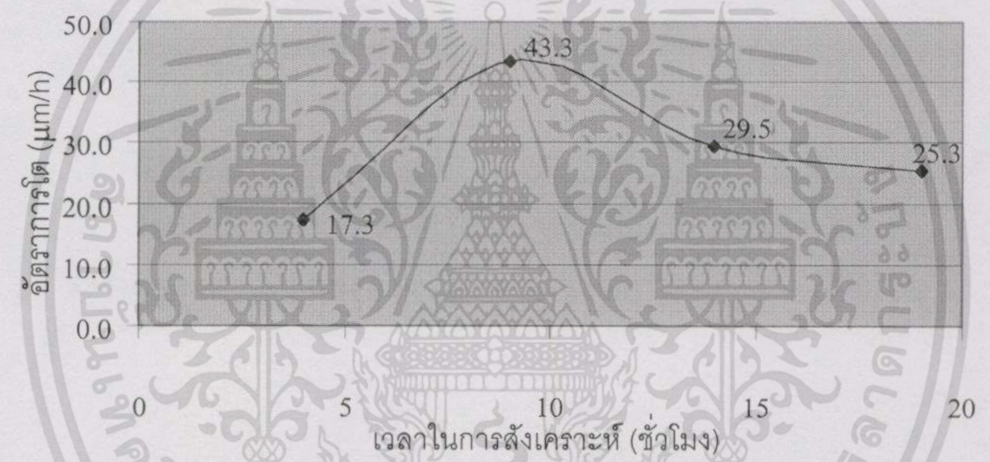
รูปที่ 5.8 ลักษณะผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง

เมื่อใช้ฐานรองต่างชนิดกันในการสังเคราะห์ผลึกเพชรซึ่งอัตราการเกิด และความหนาแน่นการนิวคลีเอชันบนฐานรองแต่ละชนิดจะมีค่าแตกต่างกัน ดังนั้นเมื่อสังเคราะห์เป็นเวลานานขึ้นโดยใช้ฐานรอง 2 ชนิด ผลึกที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นได้ตามเวลาการสังเคราะห์ เขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์ได้ดังรูปที่ 5.9 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เป็นดังรูปที่ 5.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์



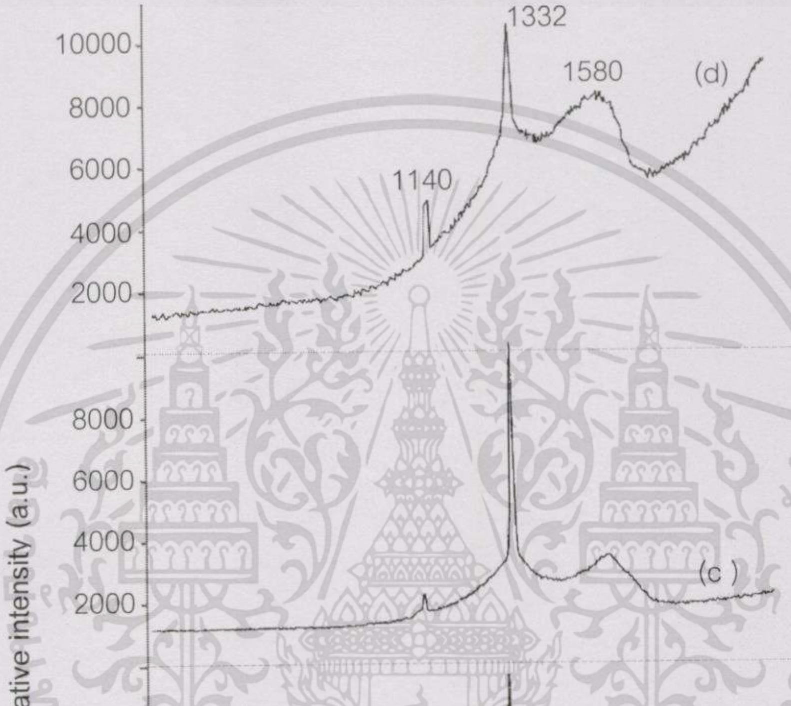
รูปที่ 5.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์ดังรูปที่ 5.9 ผลึกที่ได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ แต่เมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์ในรูปที่ 5.10 กราฟมีแนวโน้มสูงขึ้นในช่วง 9 ชั่วโมง เนื่องจากในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมงแรกนั้น ปรากฏการณ์การนิวคลีเอชันของผลึกเพชรบนฐานรองต่างชนิดกัน (ซิลิกอนกับเพชร) การเกาะตัวของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวเพื่อเพิ่มขนาดของก้อนเนื้อสารสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วกว่าการเกาะตัวของคาร์บอนบนผลึกเพชรหรือแบบโฮโมอิพิแทกเชียล (เพชรกับเพชร) อย่างไรก็ดีที่เวลา 9 ชั่วโมง อัตราการโตยังคงสูงกว่าที่ 4 ชั่วโมง เนื่องจากใน 4 ชั่วโมงแรก สูญเสียเวลาในการก่อตัวของอะตอมคาร์บอนที่พื้นผิวให้มีความหนาแน่นการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิวคลีเอชันและขนาดสูงกว่าขนาดวิกฤต หรืออาจกล่าวว่าเสียเวลาในการก่อตัวของอะตอมคาร์บอนให้มีขนาดใหญ่กว่าขนาดที่นิวเคลียสของผลึกสามารถเสถียรอยู่ได้ และเมื่อทำการสังเคราะห์ต่อโดยการเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์อัตราการโตลดลงเนื่องจากเป็นการเพิ่มอะตอมคาร์บอนเข้าไปในเนื้อสารแบบโฮโมอิพิแทกเชียล อัตราการโตจึงลดลงเรื่อย ๆ

นอกจากรูปร่างลักษณะของผลึกเพชรแล้ว เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy จะได้ Raman spectrum ดังในรูปที่ 5.11



รูปที่ 5.11 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง และ (d) 19 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะมีจุดบกพร่องสูงขึ้น สังเกตจาก Raman spectrum ที่มียอดความเข้มที่ตำแหน่ง 1,140 และ 1,580 cm^{-1} สูงขึ้น เมื่อเวลาการสังเคราะห์สูงขึ้น แสดงว่ามีปริมาณ Cubic diamond ที่มีขนาดเล็ก และแกรไฟต์เพิ่มขึ้น และลักษณะรูปร่างของผลึกจากภาพถ่าย SEM เมื่อเวลาการสังเคราะห์สูงขึ้นจะมีความขรุขระสูงขึ้นด้วย ดังนั้นจึงหยุดการสังเคราะห์ไว้ที่เวลา 19 ชั่วโมง เพื่อหากระบวนการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกก่อนการเพิ่มขนาดต่อไป

5.5 ผลการทดลองเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร

ผลึกเพชรที่คัดเลือกจากการสังเคราะห์โดยใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมัน เมื่อนำมาสังเคราะห์ต่อบนฐานรองโมลิบดินัมเพื่อเพิ่มขนาดจะมีคุณภาพลดลงตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพของผลึก ซึ่งเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพผลึกคือเทคนิคการแอนนีล

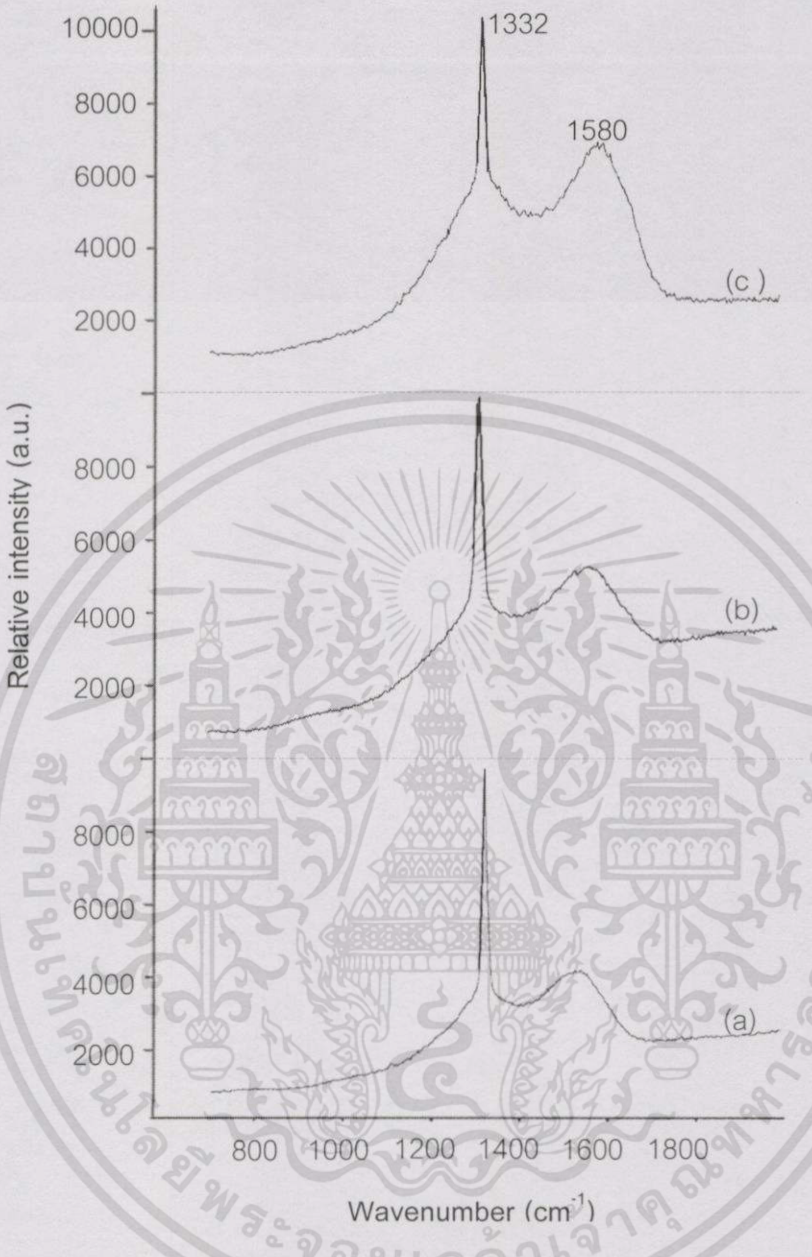
5.5.1 การแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำไปแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นแก๊สชนิดเดียวกับแก๊สพาหะที่ใช้เป็นตัวพาเอทิลแอลกอฮอล์ที่เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอน เพื่อประโยชน์ในเรื่องความสะดวกสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรต่อไปจึงเลือกใช้แก๊สนี้เป็นหลักในการแอนนีล

5.5.1.1 อุณหภูมิต่อการแอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

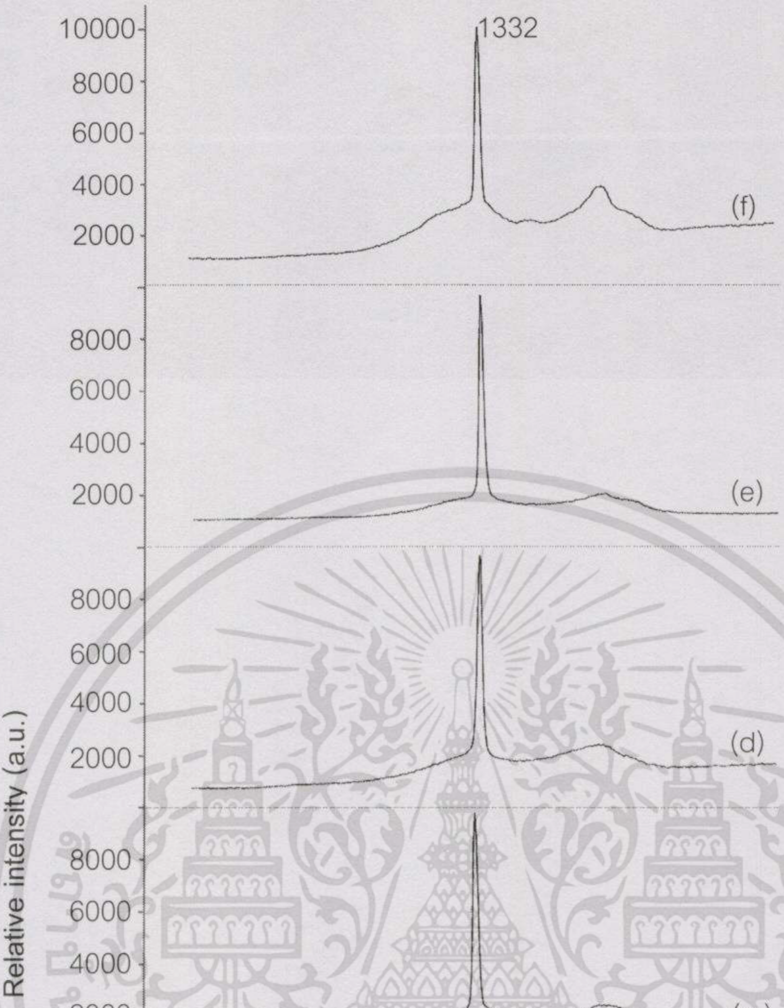
ตัวแปรหลักสำหรับการแอนนีลคืออุณหภูมิในการแอนนีล เมื่อแปรค่าอุณหภูมิในการแอนนีลและใช้เวลาในการแอนนีล 3 นาที เมื่อศึกษาคุณภาพของผลึกเพชรโดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy จะมีลักษณะดังรูปที่ 5.12 และ 5.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.12 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊ซไฮโดรเจนในการแอนนีล 3 นาที (a) ก่อนแอนนีล (b) แอนนีลที่ 400 องศาเซลเซียส และ (c) แอนนีลที่ 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.13 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อใช้แก๊ซไฮโดรเจนในการแอนนีล 3 นาที (a) ก่อนแอนนีล (b) แอนนีลที่ 600 องศาเซลเซียส (c) แอนนีลที่ 700 องศาเซลเซียส (d) แอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียส (e)แอนนีลที่ 900 องศาเซลเซียส และ (f) แอนนีลที่ 1,000 องศาเซลเซียส

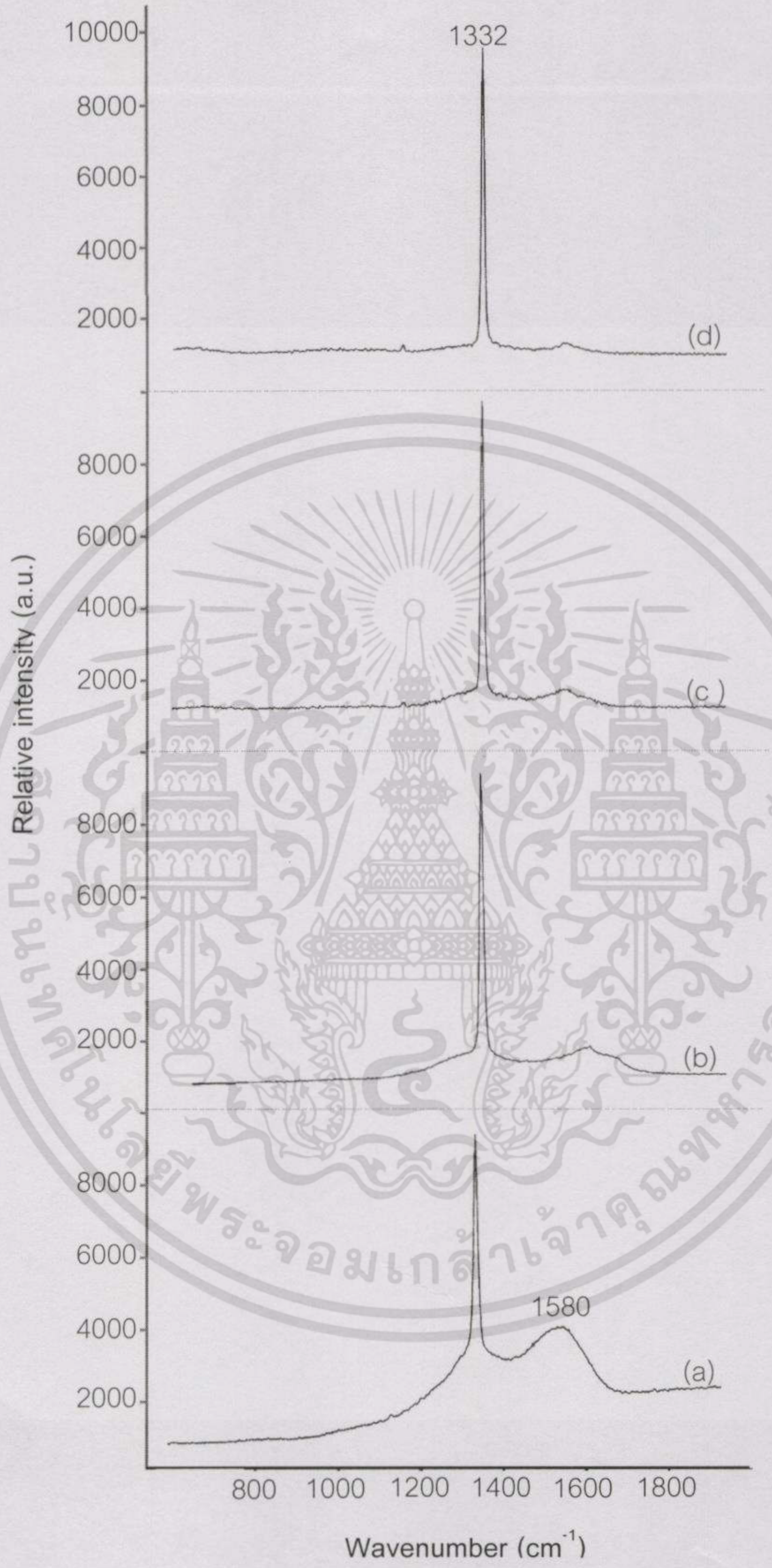
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 5.12 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้ก่อนการแอนนีลจะมีคุณภาพที่ดีกว่าเมื่อแอนนีลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากพบแถบกว้างที่ตำแหน่ง 1,580 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งยอดของแกรไฟต์มีค่าสูงขึ้น แสดงว่าอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปในการแอนนีลไม่ช่วยในการปรับปรุงคุณภาพผลึก และจากรูปที่ 5.13 เป็นผลการทดลองเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 600 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ลักษณะ Raman spectrum ค่าความเข้มของแถบกว้างที่ตำแหน่ง 1,580 cm^{-1} มีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งอาจเนื่องจากการไฮบริไดเซชันของอะตอมคาร์บอนจากพันธะ sp^2 เป็น sp^3 หรือเกิดการกัดคาร์บอนพันธะ sp^2 ออกจากผลึกมากขึ้น จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส แถบกว้างที่ตำแหน่ง 1,580 cm^{-1} ลดปริมาณลงเพียงเล็กน้อย แสดงว่าอุณหภูมิที่สูงเกินไปช่วยในการปรับปรุงคุณภาพผลึกได้น้อยหรืออาจกล่าวได้ว่าไม่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชร เช่นกัน

5.5.1.2 เวลาที่ใช้แอนนีลด้วยแก๊สไฮโดรเจน

การแอนนีลให้ได้ผลดีนั้นนอกจากปัจจัยของอุณหภูมิแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ เวลาที่ใช้ในการแอนนีล ในการทดลองแอนนีลที่ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ดีที่สุดสำหรับปรับปรุงผลึกเพชร เมื่อแปรค่าเวลาการแอนนีลเพิ่มขึ้น จะได้ Raman spectrum ดังรูปที่ 5.14ซึ่งพบว่าเวลาการแอนนีลที่ 12 นาที เป็นเวลาการแอนนีลที่ให้คุณภาพผลึกเพชรที่ดีที่สุด

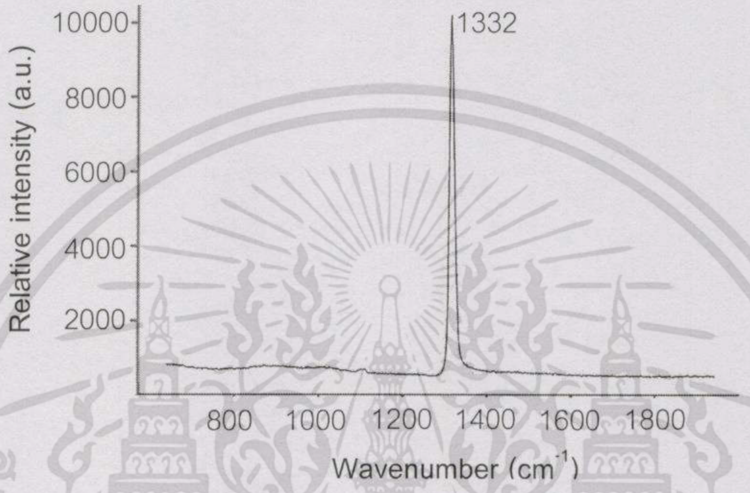
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.14 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลาการแอนนีลต่าง ๆ (a) ไม่มีการแอนนีล (b) 3 นาที (c) 6 นาที (d) 9 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสเปกตรัมของ Raman ที่ได้ในรูปที่ 5.14 พบว่าสเปกตรัมที่เวลา 9 นาที ให้คุณภาพที่ดีมาก จนพีกของแกรไฟต์ที่ตำแหน่ง 1,580 cm^{-1} น้อยมากจนถือได้ว่าไม่มีนัยสำคัญ จึงเลือกใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ในขั้นต่อ ๆ ไป แต่จะทำการทดลองเพิ่มเวลาการแอนนีลเป็น 12 นาที อีกครั้ง เพื่อยืนยันว่าเวลาในการแอนนีลที่นานขึ้นมีส่วนช่วยในการกำจัดปริมาณแกรไฟต์ได้จริงได้สเปกตรัมของ Raman ดังในรูปที่ 5.15

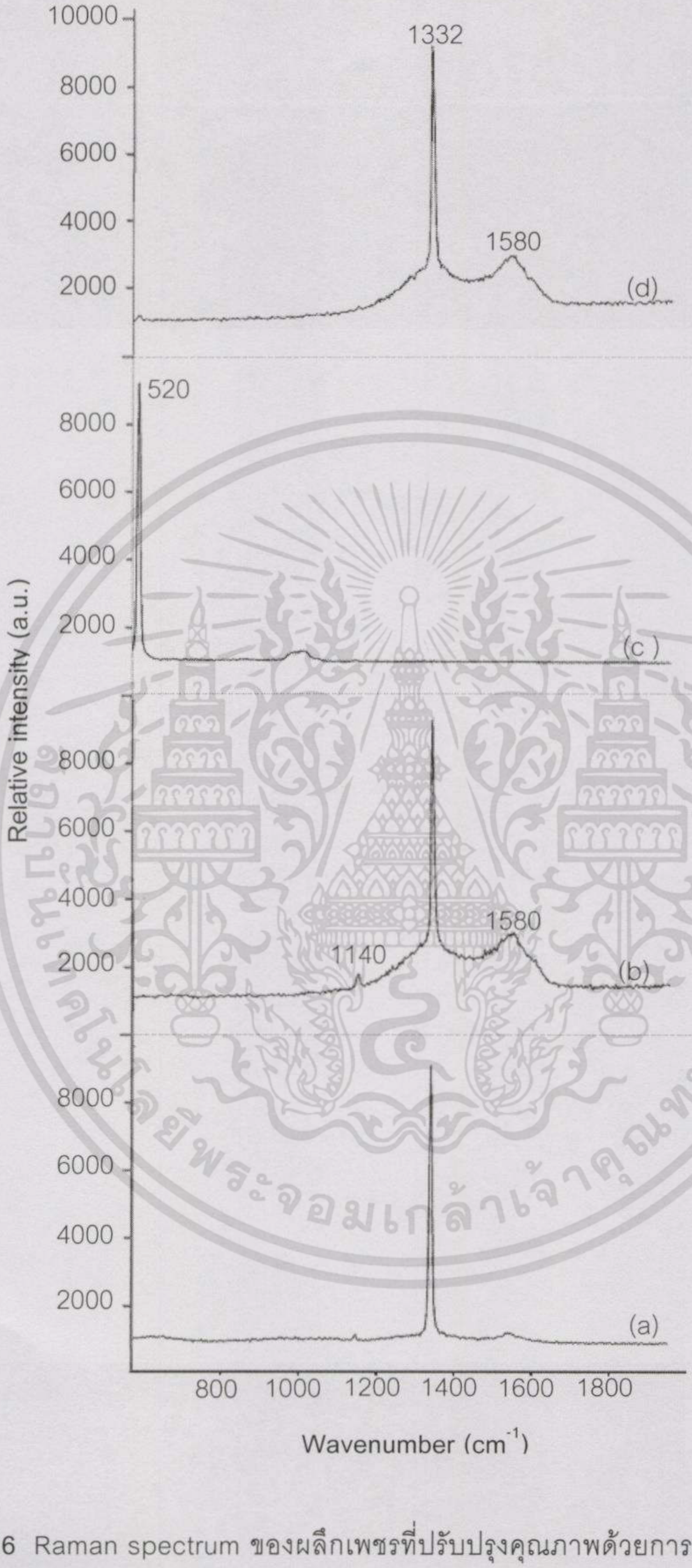


รูปที่ 5.15 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที

5.5.2 การแอนนีลด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ

เนื่องจากมีแก๊สชนิดอื่น ๆ เช่น ออกซิเจน มีส่วนช่วยต่อการเกิดผลึกเพชรและการกัดคาร์บอนโครงสร้างอื่นได้เช่นกัน จึงทำการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน ไนโตรเจน และฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy จะได้ Raman spectrum ดังรูปที่ 5.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



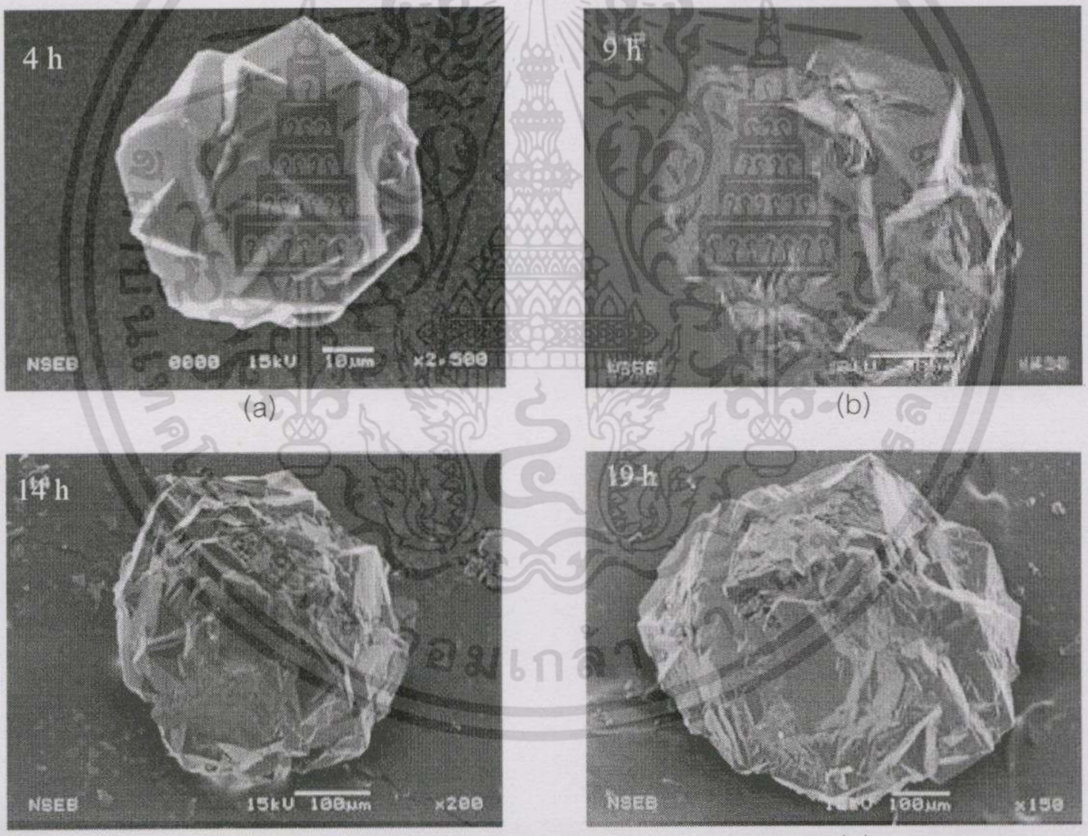
รูปที่ 5.16 Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนีล 9 นาที (a) แก๊สไฮโดรเจน (b) แก๊สไนโตรเจน (c) แก๊สออกซิเจนและ (d) แก๊สฮีเลียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก Raman spectrum ของผลึกเพชรที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยการแอนนีลในรูปที่ 5.16 ในบรรยากาศของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการแอนนีล 9 นาที พบว่าแก๊สไฮโดรเจนช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลึกเพชรดีกว่าแก๊สชนิดไนโตรเจนและฮีเลียม โดยเฉพาะเมื่อแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สแก๊สออกซิเจนยอดของ Raman spectrum ที่ตำแหน่งของคาร์บอนหายไป เป็นไปได้ว่าออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเผาไหม้กับคาร์บอนจนหมด จึงเหลือเพียงตำแหน่งยอดที่ 520 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของซิลิกอนเท่านั้น

5.6 ผลการทดลองเพิ่มขนาดผลึกเมื่อมีการแอนนีล

ผลึกเพชรที่มีขนาดเพิ่มขึ้นจะมีปริมาณแกรไฟต์เพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อลดปริมาณแกรไฟต์ของผลึกเมื่อสิ้นสุดทุกช่วงเวลาการสังเคราะห์จะได้ลักษณะผลึกเพชรจากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 5.17

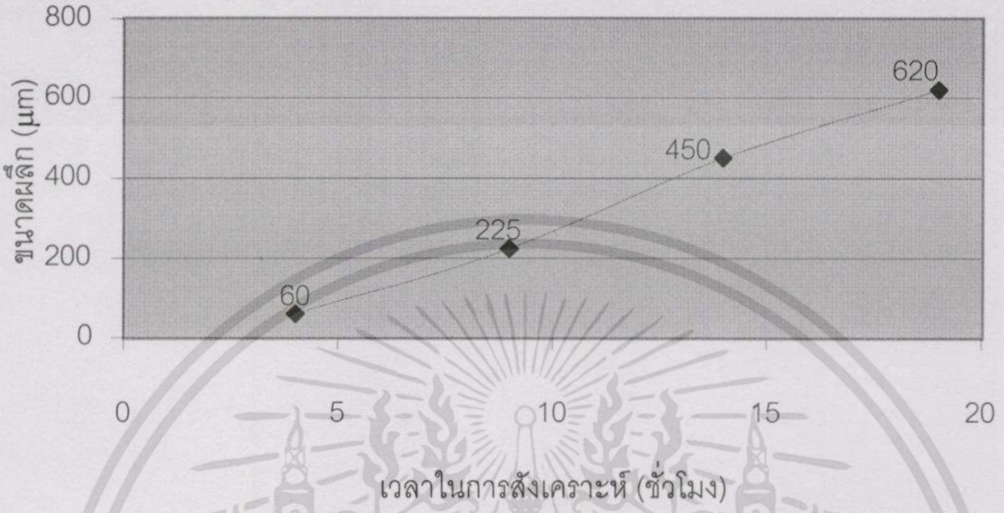


รูปที่ 5.17 ลักษณะผลึกเพชรเมื่อใช้การแอนนีลร่วมด้วยเมื่อใช้เวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง

เมื่อใช้ฐานรองต่างชนิดกันในการสังเคราะห์ผลึกเพชรซึ่งอัตราการเกิดและความหนาแน่นการนิวคลีเอชันบนฐานรองแต่ละชนิดจะมีค่าแตกต่างกันร่วมกับการแอนนีล ผลึกที่ได้จะมีขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใหญ่ขึ้นได้ตามเวลาการสังเคราะห์ เขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์ได้ดังรูปที่ 5.18 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เป็นดังรูปที่ 5.19



รูปที่ 5.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีล

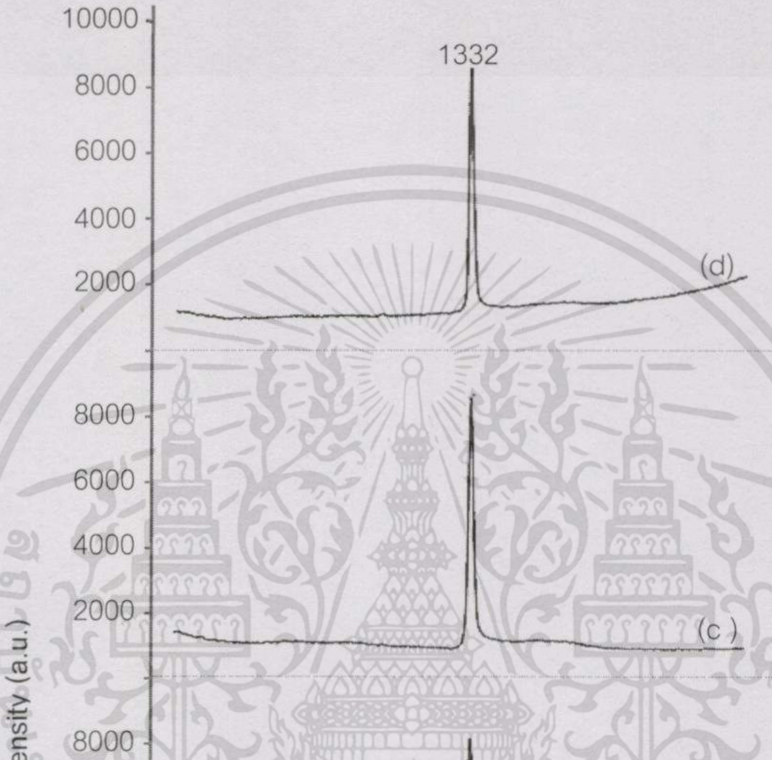
รูปที่ 5.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อมีการแอนนีล

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและเวลาการสังเคราะห์เมื่อใช้การแอนนีลร่วม และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของผลึกและเวลาการสังเคราะห์เมื่อใช้การแอนนีลร่วมดังรูปที่ 5.18 และรูปที่ 5.19 ตามลำดับ ผลึกที่ได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ และมีขนาดสูงสุด 620 μm แต่อัตราการโตของผลึกหลัง 14 ชั่วโมง ลดลง เช่นเดียวกับเมื่อสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยไม่มีการแอนนีลแต่ขนาดของผลึกจะเล็กกว่าเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากคาร์บอนพันธะ sp^2 บางส่วนถูกกัดออกไป หรือเปลี่ยนรูปมาเป็นคาร์บอนพันธะ sp^3 ซึ่งมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น

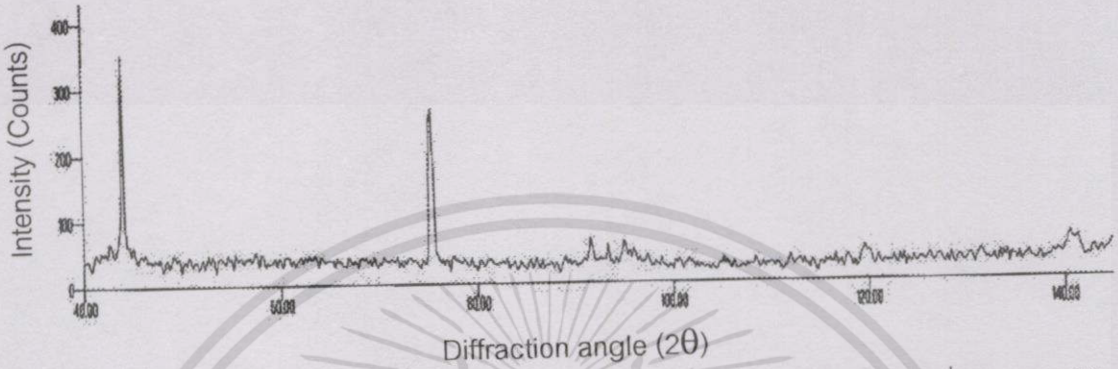
นอกจากรูปร่างลักษณะของผลึกเพชรแล้ว เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy จะได้ Raman spectrum ดังในรูปที่ 5.20



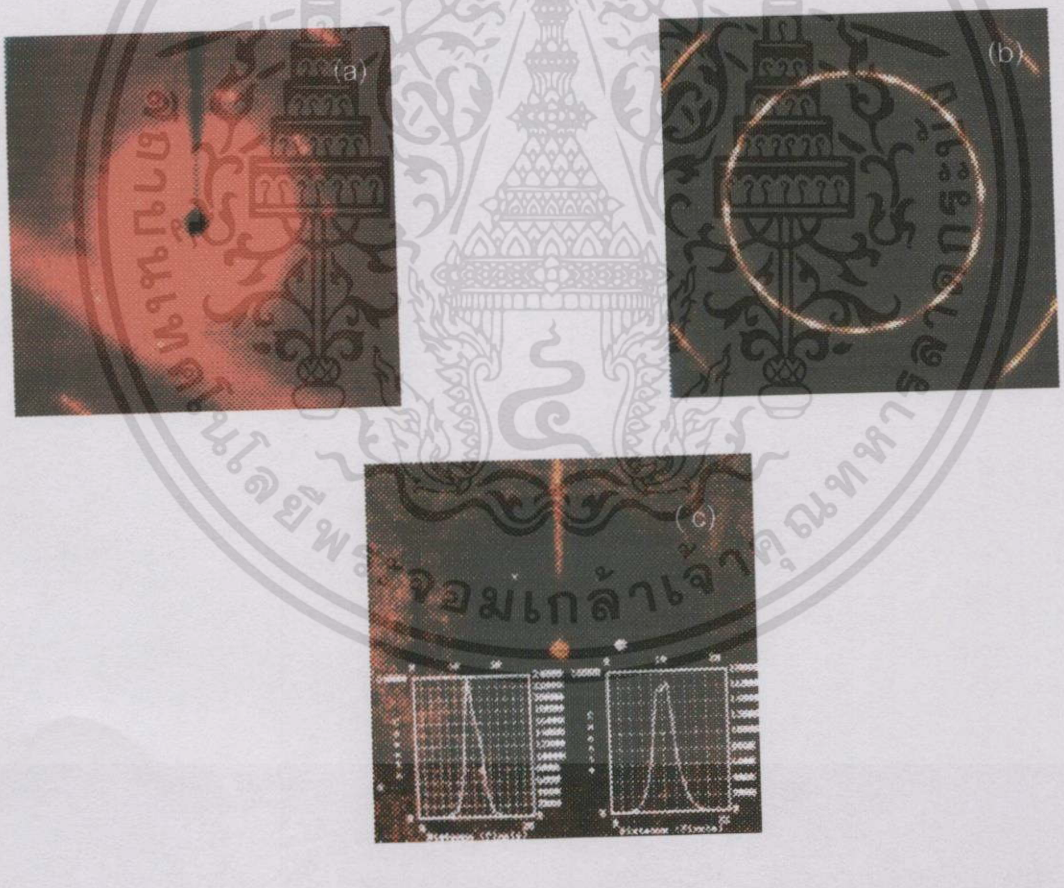
รูปที่ 5.20 Raman spectrum ของผลึกเพชรเมื่อมีการแอนนีลในการสังเคราะห์ (a) 4 ชั่วโมง (b) 9 ชั่วโมง (c) 14 ชั่วโมง (d) 19 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้เพื่อยืนยันว่าผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกจริงไม่ใช่อสัณฐาน จึงนำผลึกสังเคราะห์ที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อด้วย Powder X-ray diffractometer และ Single crystal X-ray diffractometer ซึ่งจะทำการแสดง Peak profile ได้ ต่อเมื่อสารตัวอย่างที่นำมาทดสอบเป็นผลึกเท่านั้น ดังรูปที่ 5.21 และ 5.22 ตามลำดับ



รูปที่ 5.21 Peak profile จากเครื่อง Powder X-ray diffractometer ของผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้



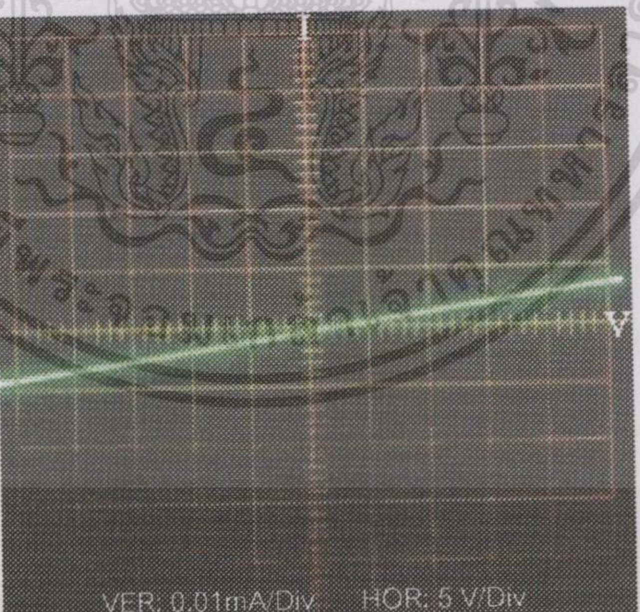
รูปที่ 5.22 ผลการวิเคราะห์ผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้จาก Single crystal X-ray diffractometer (a) Periodic spot จากผลึก 4 ชั่วโมง (b) Spot จากผลึก 14 ชั่วโมง (c) Peak profile จากผลึก 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก Peak profile ที่ได้จาก Powder X-ray diffractometer ในรูปที่ 5.21 ปรากฏค่าตำแหน่งพีกขึ้นแสดงว่าผลึกที่นำมาวิเคราะห์มีความเป็นผลึก และนอกจากนี้ค่าตำแหน่งพีกที่ 2θ ตรงกับตำแหน่งของเพชรมาตรฐาน [3] จึงยืนยันได้อีกว่าเป็นผลึกเพชรจริง และผลึกที่เกิดขึ้นเป็นผลึกเดี่ยวอย่างแน่นอนจากการวิเคราะห์ด้วย X-ray diffractometer แต่ผลึกที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 14 ชั่วโมง Spot ที่ได้มีลักษณะมีความเป็นระเบียบน้อยลงจนเป็น Polycrystal ในรูป 5.22(b) ต่างจาก Spot ที่ได้จากผลึกที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง ในรูป 5.22(a) ซึ่งมีความเป็นระเบียบมากเนื่องจากผลึกเพชรมีลักษณะโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ และจาก Peak profile ที่ได้ในรูปที่ 5.22(c) ด้านซ้ายมีความเข้มสัมพัทธ์ชัดเจนจนเกือบถือได้ว่าเป็นผลึกรูปเดี่ยวตลอดทั้งก้อนผลึก มีเพียงเล็กน้อยเท่านั้นที่เป็นทวินเกิดขึ้น ทำให้ Peak profile ในรูป 5.22(c) ด้านขวามือมีปลายแตกออกเล็กน้อย

5.7 ผลการทดลองหาคุณลักษณะกระแสกับแรงดัน

ผลึกเพชรที่สังเคราะห์จากเอธานอลโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวพานั้น จะมีขนาดโตกว่า 400 μm ที่เวลาสังเคราะห์ตั้งแต่ 14 ชั่วโมง ขึ้นไป เพียงพอต่อการวัดค่าทางไฟฟ้าเพราะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโพรบที่ใช้วิเคราะห์อยู่มาก เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Hewlett packard รุ่น 4061A Semiconductor / Component test system และ Curve tracer ได้กราฟดังรูปที่ 5.23



รูปที่ 5.23 คุณลักษณะสมบัติของกระแสกับแรงดันของผลึกเพชร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟคุณลักษณะกระแสและแรงดันนำในรูปที่ 5.23 เมื่อคำนวณหาค่าความต้านทาน (R=V/I) ของผลึกเพชรจะมีค่าเท่ากับ 2.5 MΩ ซึ่งเป็นค่าความต้านทานที่สูงมากอีกทั้งภายในระบบไม่มีการเจือสารเพื่อเพิ่มประจุพาหะ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าผลึกเพชรที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกเพชรชนิดอินทรินซิค

5.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลึกเพชร

เมื่อวัดค่าความต้านทานภายในเตาเผาซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิจากชุดควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่อง Takedariken digital multimeter ทำการแปรค่าอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ดังแสดงกราฟรูปที่ 5.24

รูปที่ 5.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานกับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 5.24 พบว่าผลึกเพชรแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ คือขณะที่อุณหภูมิเพิ่มผลึกเพชรจะมีค่าความต้านทานจะลดลง โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 240 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างจากผลึกเพชรสามารถทำงานได้ดีมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากผลของอุณหภมิน้อยมากจนกระทั่งที่อุณหภูมิสูงถึง 240 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นอีกความต้านทานจะลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทานเป็น 70% จากค่าความต้านทานสูงสุด 2.5 MΩ เป็น 1.75 MΩ จนในที่สุดมีค่าที่ประมาณ 90 kΩ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6
วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ จากวิธี Hot Filament Chemical Vapor Deposition ให้มีคุณภาพที่ดีที่สุดเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานเบื้องต้นในการนำไปประยุกต์กับฟิล์มเพชรที่ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ ต่อไป และเป็นแนวทางสำหรับนำผลึกเพชรที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้นไปประยุกต์ใช้งานแบบ Bulk อื่น ๆ

การสังเคราะห์ผลึกเพชรในงานวิจัยนี้ใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นแหล่งจ่ายอนุมูลคาร์บอน โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวพาไปทำปฏิกิริยาแตกตัวที่บริเวณไส้หลอด ตามสมการ

$$2C_2H_5OH + 2H_2(g) \rightarrow 2CO(g) + 2C_D\text{-}H + 7H_2(g) \qquad (6.1)$$

$$2C_D\text{-}H + 2H^+(g) \rightarrow 2C^*_D + 2H_2(g) \qquad (6.2)$$

คาร์บอนโครงสร้างเพชรจะตกเป็นผลึกบนฐานรองที่มีอุณหภูมิเหมาะสม โดยสามารถลดการรบกวนเนื่องจากขอบเขตเกรนของผลึกข้างเคียงลงได้ โดยการใช้ฐานรองที่ให้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันและอัตราการโตของผลึกที่แตกต่างกัน โดยใช้ฐานรองชนิดแรกที่ใช้จะต้องเป็นฐานรองที่ให้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันต่ำเพื่อสังเคราะห์ผลึกเพชรที่สมบูรณ์และโตพอ จนสามารถทำการคัดแยกไปสังเคราะห์ต่อบนฐานรองอีกชนิดเพื่อเพิ่มขนาดผลึก ซึ่งฐานรองชนิดที่สองนี้ต้องให้อัตราการโตของผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ต่ำมาก เพื่อป้องกันผลึกที่เกิดขึ้นใหม่จะไปรบกวนการโตขึ้นในสามมิติของผลึกเพชรเดิม ผลจากการวิจัยพบว่าในช่วงแรกอัตราการโตของผลึกจะสูงขึ้นแต่จะลดลงหลังจากใช้เวลาสังเคราะห์ 14 ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลจากโฮโมอิพิแทกเซียล แต่ผลึกยังคงมีขนาดใหญ่ขึ้น แม้ว่าผลึกที่ใหญ่ขึ้นนั้นจะมีคุณภาพลดลงเนื่องจากมีปริมาณแกรไฟต์และ Cubic diamond ที่มีขนาดเล็กเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาสังเคราะห์นานขึ้น จึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพผลึกโดยใช้การแอนนีลร่วมในการสังเคราะห์ด้วย ซึ่งพบว่าผลึกเพชรจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ 620 μm เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 19 ชั่วโมง ผลึกเพชรที่ได้ยังคงมีคุณภาพดี สังเกตจากสเปกตรัมของ Raman ที่มียอด ณ ตำแหน่ง 1,332 cm^{-1} ชัดเจน และผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ 4 ชั่วโมง มีความสมบูรณ์สูงจนถือได้ว่าเป็นผลึกรูปเดี่ยว แต่เมื่อสังเคราะห์นานขึ้นจะกลายเป็นผลึกหลายรูป และจากผลการทดลองพบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ เป็นไปตามตารางที่ 6.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ผลึกเพชรเดี่ยว ๆ

ฐานรองขั้นแรก	ซิลิกอนขัดมัน ระนาบ {100}
เวลาในการสังเคราะห์ขั้นแรก	4 ชั่วโมง
ฐานรองขั้นที่สอง	โมลิบดินัม
แก๊สที่ใช้ในการแอนนีล	แก๊สไฮโดรเจน
อุณหภูมิในการแอนนีล	900 องศาเซลเซียส
เวลาในการแอนนีล	9 นาที

จากตาราง 6.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ผลึกเพชรเม็ดเดี่ยว ๆ คือ ใช้ฐานรองซิลิกอนขัดมันระนาบ {100} เป็นฐานรองในการสังเคราะห์ผลึกให้สมบูรณ์และโตพอ จนสามารถนำไปสังเคราะห์ต่อบนฐานรองชนิดใหม่คือโมลิบดินัม แต่ทั้งนี้จำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพผลึกเพชรโดยใช้การแอนนีลควบคู่ในการสังเคราะห์ไปด้วย คือทำการแอนนีลในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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.** 6th 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.** 2nd 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.** 5thed. 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 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[17] Donald R. Askeland. **The Science and Engineering of Materials.** 3rd ed. Boston : PWS Publishing Company. 1989.

[18] James F. Shackelford. **Introduction to Materials Science for Engineers.** 3rd 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 Jersy : Prentice-Hall International, Inc. 1999.

[23] รุ่งนภา จิตภักดี, ลัดดาวัลย์ สุภาดี, ดร.อิทธิพล แจ้งชัด, รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง. "เทคนิคการลดการรบกวนจากผลึกข้างเคียงในการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี HFCVD." First National Symposium on GRAD-RESEARCH Chiang Mai University, June 2000. pp.322-327.

[24] ลัดดาวัลย์ สุภาดี, รุ่งนภา จิตภักดี, อิทธิพล แจ้งชัด, วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง. "การศึกษาการลดจุดบกพร่องของผลึกเพชรระหว่างการสังเคราะห์ให้มีขนาดใหญ่ขึ้น." วารสารการประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 38 สาขาวิศวกรรมศาสตร์. 2543. หน้า 382-388.

[25] คชพงศ์ สุมานนท์,ลัดดาวัลย์ สุภาดี, รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง. "ผลจากระนาบของซิลิกอนต่อการสังเคราะห์ผลึกเพชรแบบ HFCVD ให้มีขนาดใหญ่." วารสารการประชุมทางวิชาการด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุแห่งประเทศไทย. ครั้งที่ 1, กรกฎาคม 2543. หน้า 181-184.

[26] Oliver J.McCarthy. **MOS Device and Circuit Design.** New York.: A Wiley-Interscience Publication. 1982.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก-1 สมบัติทางกายภาพของสารที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์เพชร

สาร	จุดหลอมเหลว (^{o}C)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	ความหนาแน่น (g/cm^{3})	ความนำความร้อน (W/cm deg)	สัมประสิทธิ์การกระจายความร้อน (10^{-6})	พลังงานพื้นผิว (Jm^{-2})	ความต้านทาน ($\mu\Omega cm$)	ฟังก์ชันงาน (eV)
Si	1412	5.42	2.33	0.83	24	1.46(111)	$3.5x10^{11}$	4.1
Diamond (cubic) (hexagonal) a-axis c-axis	3057	3.567 2.52 1.42	3515 3520	6.59	0.8	5.3(111) 6.5(110) 9.2(100)	-	4.39
Graphite(hexagonal) a-axis c-axis	 3797	 2.46 6.71	 2260	 Negative 2.5	 0.6-4.3	 2.80(10$\bar{1}$0) 0.17(0001)	 350-6300	 -
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

ตารางที่ ข-1 คุณสมบัติต่าง ๆ ของเพชรสังเคราะห์

Property	Value	Units
Hardness	10,000	kg mm^{-2}
Strength, tensile	>1.2	Gpa
Strength, compressive	>110	Gpa
Sound velocity	18,000	m s-1
Density	3.52	g cm-3
Young's modulus	1.22	Gpa
Poisson's ratio	0.2	Dimensionless
Thermal expansion coefficient	0.0000011	K^{-1}
Thermal conductivity	20.0	W $cm^{-1}K^{-1}$
Thermal shock parameter	30,000,000	W m-1
Debye temperature	2,200	K
Optical index of refraction (at 591 nm)	241	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	V cm^{-1}
Electron mobility	2,200	cm^2 V^{-1} s^{-1}
Hole mobility	1,600	cm^2 V^{-1} s^{-1}
Electron saturated velocity	27,000,000	cm^2 s^{-1}
Hole saturated velocity	10,000,000	cm^2 s^{-1}
On [111] surface Bandgap	5.45	eV
Resistivity	1013 - 1016	Ωcm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

ตารางที่ ค-1 ลำดับการจดทะเบียนสิทธิบัตรของ GE ในยุคต้น ๆ

	I	II	III	IV	V
Patent Applicant	Hall	Hall, Strong, Wentorf	Hall	Bundy	Strong
2/14/55	file 48050	file 488116			
8/29/55			file 530935		
1/10/57		refile 635505			
4/29/57				file 655884	file 655885
1/6/58	refile 707432	refile 707435		refile 707436	refile 707433
6/21/60	pat.granted				
8/20/60		pat.granted	pat.granted	pat.granted	pat.granted
U.S Patent No.	2,941,248	2,947,610	2,947,608	2,947,611	2,947,609
Subject of Patent	Belt Apparatus	Diamond growth using one of 11 metals	Diamond growth with 3 metals using resistance inflection	Diamond growth using platinum at higher temperature	Diamond growth using some alloys

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

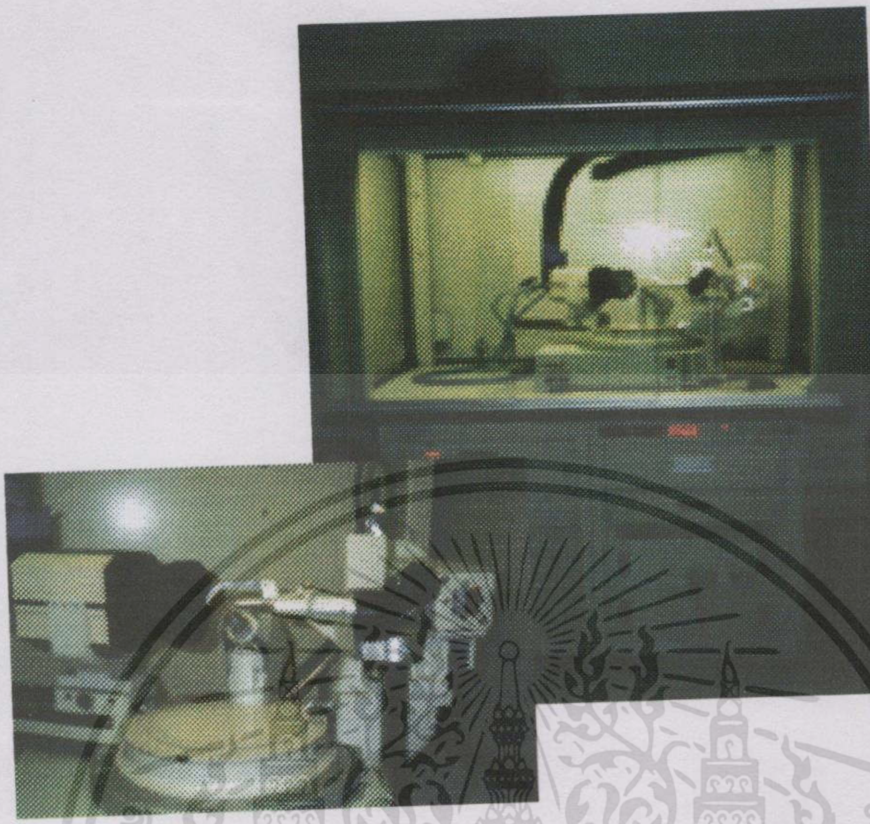
ภาคผนวก ง

เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง

รูปที่ ง-1 Raman spectroscope รุ่น System 2000 ของบริษัท Renishaw

รูปที่ ง-2 Powder X-ray diffractometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง-3 Single crystal X-ray diffractometer

รูปที่ ง-4 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นางสาวลัดดาวัลย์ สุภาดี
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 27 พฤษภาคม พ.ศ. 2518
สถานที่เกิด	จังหวัดสมุทรสาคร
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิทยาศาตรบัณฑิต (ฟิสิกส์)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีที่สำเร็จการศึกษา	ปีการศึกษา 2538

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้