

# 第一章

---

## 緒論

### 1.1 前言

鑽石，是眾所皆知的寶石。自古以來，廣泛被應用在裝飾用途上。至今，擁有鑽石，仍然是社會地位及財富的象徵。然而鑽石除了有精美的外表外，由於獨特的物理及化學性質，因此引起許多科學家的興趣。在 1772 年，法國化學家 Lavoisier 發現，將鑽石燃燒之後，會產生二氧化碳。而在之後，英國化學家 Tennante 更進一步證實鑽石其實跟石墨以及木炭都是一樣組成，只是在當時還不知道是什麼原因造成這三者不同。直到後來，X-ray 的發明，Bragg 父子才找出答案。原來是原子的結構，造成鑽石、石墨及木炭這三者的差異。也就是說，就是因為碳原子不同的堆疊，造成不同的特性及外觀。

鑽石除了眾所皆知擁有最高的硬度，實際上它還擁有其他優異的性質，也因此讓許多科學家為它著迷。在本章節，將會分別針對鑽石相關的性質及應用做簡短的介绍 [1-5]，最後將會敘述整部論文的研究主軸。

## 1.2 鑽石的特性

在本節，將先就鑽石的特性分別從晶體結構、物理及化學性質來介紹。

### 1.2.1 鑽石晶體結構

一般碳原子，最外層電子軌域有四個價電子，碳原子間可以  $sp^1$ 、 $sp^2$  及  $sp^3$  的軌域混成方式鍵結，進而衍生出不同的結構。一般來說，鑽石之中的，每個碳原子皆與另外四個碳原子以  $sp^3$  共價鍵方式混成鍵結，以進一步形成四面體的結構 (Tetrahedral)。每個碳原子的鍵結長度是 0.154 nm。最常見的鑽石晶體結構是面心立方的晶體結構，如圖 1-1 所示。除了有八顆碳原子在單位晶胞角落的位置及有六顆碳原子在面心的位置，還有四顆碳原子在單位晶胞內。在各個碳原子在晶格裡的座標位置分別是  $(0, 0, 0)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 、 $(3/4, 3/4, 1/4)$ 、 $(3/4, 1/4, 3/4)$  及  $(1/4, 3/4, 3/4)$ 。其晶格常數為 0.356 nm。由於結構上極為緻密，碳原子間鍵結力非常堅固，因此造就鑽石有最堅硬的性質。若從其最緊密堆積平面  $\{111\}$  面來觀察鑽石，可以發現，每層  $\{111\}$  面就好像跟石墨一樣有六個碳原子的群組環所組成，只是這碳原子環又進一步向上及向下交錯皺褶就形成如同像椅子(chair)一樣結構，如圖 1-2(a)陰影所示。每層  $\{111\}$  面堆疊的週期剛好是每三層就循環交替一次，因此沿著每一個  $\langle 111 \rangle$  方向，我們可以用 AaBbCcAaBbCcAaBbCc 來表示鑽石最緊密平面  $\{111\}$  的堆積週期，而且結合層跟層之間的組群環也仍然是以椅子(chair)結構來結合，如圖 1-2(a)。鑽石也跟碳化矽一樣有許多種複形態 (polytype)，如果 AaBbCc 其中有一層多轉  $60^\circ$  則最緊密堆積面堆疊的週期變成 AaBbAaBbAaBb，這時結合層跟層之間的組群環則將不再

是以椅子(chair)結構方式來連結，而是以船舟(boat)結構來連結，如圖 1-2 (b)。這種堆疊形式的碳晶體中的碳原子彼此仍以  $sp^3$  鍵結合，只是在層跟層間的組群環內的碳原子間的鍵結方向改變，因此形成六角形的複形態鑽石。不過這類型複形態鑽石晶體，在自然界以及一般人工合成的鑽石都極為稀有。大部分見到都是前者所述，呈現立方晶體的鑽石。

同樣是碳的同素異型(allotrope) — 石墨。石墨是由  $sp^2$  軌域混成方式鍵結。在石墨，其最緊密堆積平面結構，則是由六個碳原子的群組環所構成，只是這些群組環是平坦，見圖 1-3，為石墨晶體結構。而且值得注意的是，層跟層間鍵結是以凡得瓦鍵結合，而堆疊週期則是以 ABABAB 的順序來堆疊。

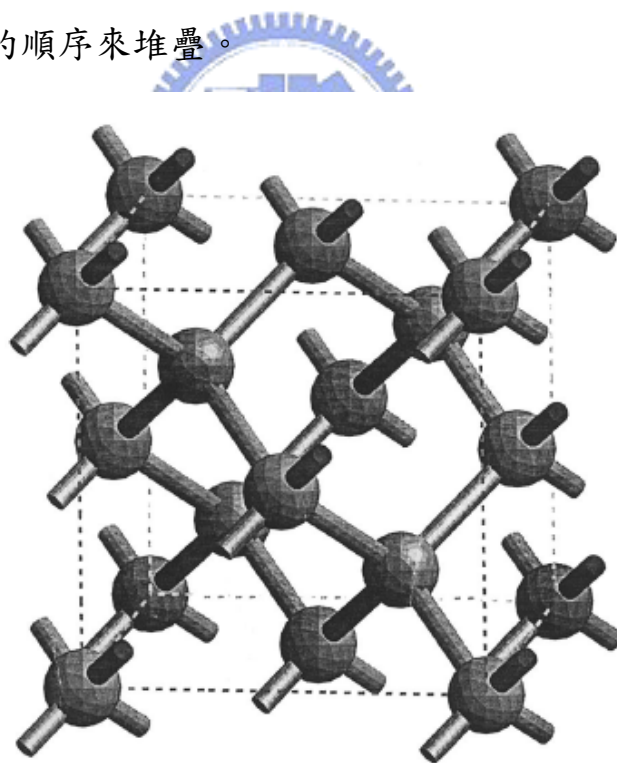


圖 1-1 面心立方晶體鑽石結構。[1]

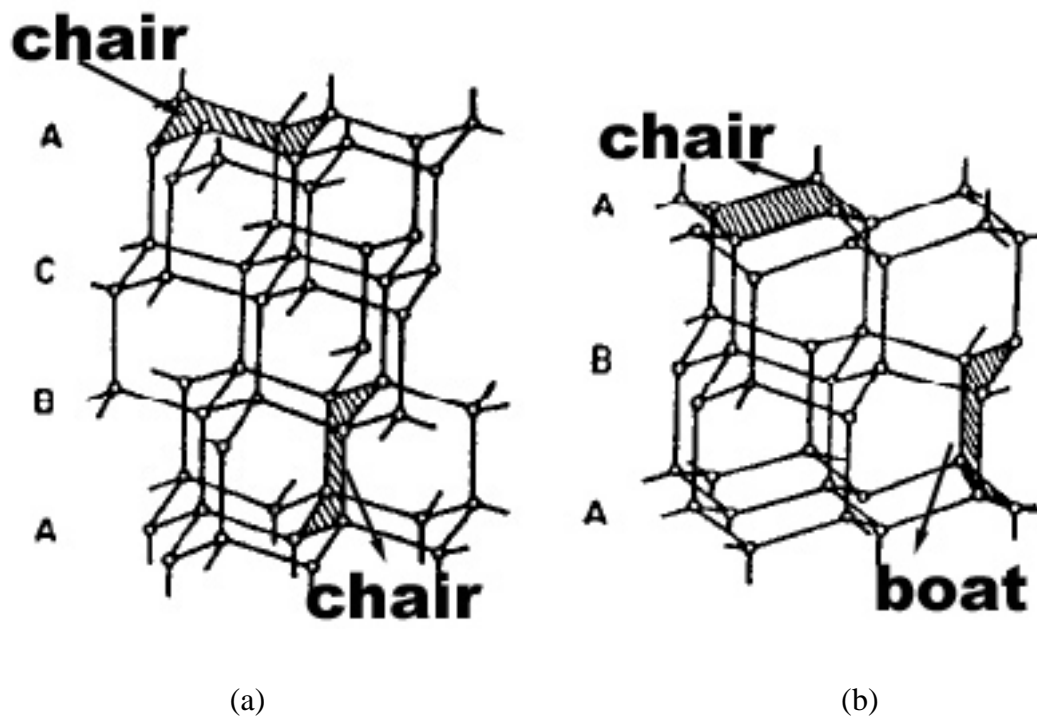


圖 1-2 (a) 立方晶鑽石原子結構。斜線的部分是六個碳原子的群組環，因原子向上及向下交錯皺褶就形成如同像椅子(chair)一樣結構。層跟層間仍以椅子結構來結合。(b) 六方晶鑽石的原子結構。每層雖然也是由椅子型的群組環所組成，但是層跟層之間是以船舟結構來結合。[3]

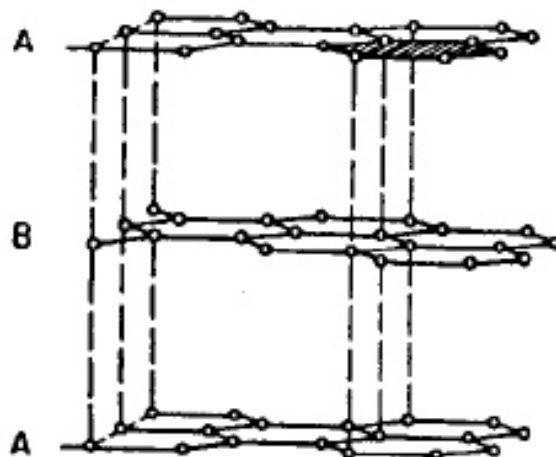


圖 1-3 石墨的原子結構。每層是由平坦的六個碳原子的群組環所構成。[3]

## 1.2.2 鑽石的性質及應用

在本節將會介紹鑽石性質及應用。在性質中會分別針對機械性質、熱性質、光學性質及電性質及相關應用進行介紹。

### (一) 機械性質

就機械性質方面，鑽石本身優異的硬度(hardness)、高楊式係數、低的磨擦係數及高聲波傳遞速度等性質。在高硬度及高強度方面，可以見表 1-1、1-2 及 1-3 鑽石跟其他材料硬度、楊式係數及摩擦係數比較。由於鑽石優異硬度及強度，自然就被人們用在切削工具上面。另外除了刀具方面，鑽石也被應用在水刀噴嘴(water jet nozzle)及抽線模具(wire die)，由於這兩者應用都需要高抗壓強度以及高度耐磨規格要求，鑽石也是這方面應用的材料不二的選擇了。在耐磨保護層應用，最被廣泛應用在磁碟的保護膜層。

### (二) 熱性質

由於鑽石是已知所有物質中熱傳係數最高的材料。素有熱之超導體的美稱。表 1-4 是鑽石跟其他材料的熱傳導係數的比較。從表 1-4 中可以發現，鑽石的熱傳導係數是銅的 5 倍。因此非常適合應用在一些易產生高熱電子元件的散熱用途上，例如半導體雷射元件等高功率元件。

### (三) 光學性質

由於鑽石擁有非常高的光學穿透性。因此非常適合應用在光學視窗。尤其是雷射視窗。雷射視窗材料一般而言，除了需要非常好的光學穿透性(至少在雷射工作波長)，還要擁有非常好的散熱性，使熱能能夠迅速從視窗裡面消散掉，以減少視窗的變形及損壞，因此鑽石將會是非常合適應用在雷射視窗。

#### (四) 電性質

一般未摻雜的鑽石是絕緣體材料。然而天然鑽石的電洞遷移率可達  $1800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ；而電子遷移率是  $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。因此對鑽石做適當的摻雜，是可以獲得高載子傳遞速率的半導體元件。表 1-5 是鑽石跟其他半導體材料電性的比較。雖然在半導體中鍍及銻化銦擁有非常高的電洞遷移率，然而這些半導體的飽和電洞遷移速度(saturated hole velocity)非常差；另外介電強度(dielectric strength)也非常低。鑽石飽和電洞遷移速度可以達到  $10^7 \text{ cm}/\text{sec}$ ；而飽和電子遷移速度可以達到  $2.7 \times 10^7 \text{ cm}/\text{sec}$ 。又由於鑽石擁有非常高的崩潰電場，因此在高頻及高電場的元件應用上深具潛力。此外，由於能隙高，因此適合做成低雜訊背景的 X-ray 或是 UV 光感測器。另外由於鑽石也擁有非常低的介電損失(dielectric loss)(見表 1-6)，再加上優異的散熱性，因此非常有機會可以取代藍寶石(sapphire)在微波射頻元件基板材料上的應用。

#### (五) 場發射特性

物質在高電場的作用下，物質表面電子因電場的作用克服能障直接穿隧(tunneling)進入真空的現象稱之場發射(field emission)。場發射的特性取決於物質表面性質。由於一般化學氣相沉積鑽石表面終端基是氫原子，所以造成鑽石表面是屬於負電子親合性(negative electron affinity)。所以使得鑽石也適合應用在低驅動電場場發射元件以及熱場發射元件上 [6-8]。

表 1-1 鑽石跟其他材料硬度質比較。[2]

<i>Materials</i>	<i>Knoop Hardness (kg/mm<sup>2</sup>) (298 K)</i>
Diamond	5700~10400
Cubic BN	4500
Boron carbide	2250
Tungsten carbide	2190
Titanium carbide	2190
Aluminum oxide	2000
Silicon carbide	1875~3980
Titanium nitride	1800
Case hardened steel	800
High carbon steel	400
Copper	40

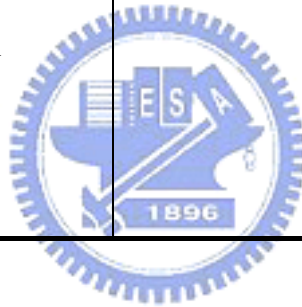


表 1-2 鑽石跟其他材料之楊式係數比較。[2]

<i>Materials</i>	<i>Young's Modulus (<math>\times 10^{11}</math> dynes/cm<sup>2</sup>)</i>
Diamond	105
Tungsten	34
Steel	17.2-20.5
Ferrite (most)	15.0
Platinum	14.7
Cast iron	13.8
Copper	12.8
Silicon	11.3
Quartz	7.9-10.7
Gold	7.4-8.0
Silver	7.1-7.8
Aluminum	6.9
Tin	4.1-4.5
Lead	1.4





表 1-3 鑽石跟其他材料摩擦係數。[2]

<i>Materials</i>	<i>Friction coefficient</i>
Diamond	0.05
Teflon	0.05
Metals (lubricated)	0.10
Graphite	0.10
Tungsten carbide	0.20
Sapphire	0.20
Nickel (bare)	0.70
Iron (bare)	1.00
Aluminum	1.30
Lead	1.50



表 1-4 鑽石跟其他材料的熱傳導係數的比較。[2]

<i>Materials</i>	<i>Thermal conductivity (Watts/cm-°C)</i>
Diamond (Type II)	20.00
Boron nitride (theory)	13.00
Beryllium oxide	3.70-5.90
Water	5.61
Silicon carbide	4.90
Silver	4.18
Copper	3.80
Aluminum nitride	3.70
Gold	3.11
Aluminum	2.38
Tungsten	1.70
Silicon	1.50
Oil, Transformer	1.36
Iron	0.82
Graphite	0.80-2.50
Palladium	0.70
Tin	0.65
Gallium arsenide	0.46
Germanium	0.28
Titanium	0.20
Quartz	0.07-0.14
Indium arsenide	0.07

表 1-5 鑽石跟其他半導體材料電性的比較。[2]

<i>Property</i>	<i>Diamond</i>	<i>Silicon</i>	<i>GaAs</i>
Band gap (meV)	5450	1100	1430
Electron mobility (cm <sup>2</sup> /V-sec)	2000	1500	8500
Hole mobility (cm <sup>2</sup> /V-sec)	1800	600	400
Breakdown (V/cm x 10 <sup>6</sup> )	10	5	6
Resistivity (ohm-cm)	10 <sup>16</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>9</sup>
High field electron velocity (cm/sec x 10 <sup>7</sup> )	2.7	1	1
Dielectric constant	5.7	11	12.5

表 1-6 鑽石跟其他材料介電損失的比較。[2]

<i>Materials</i>	<i>Loss tangent ( x 10<sup>-4</sup>)</i>
Diamond	2
Beryllium oxide	5
Sapphire	10
Gallium arsenide	16
Silicon	100
Epoxy	300



### 1.3 論文概要

以上是介紹鑽石薄膜各種優異的物理及相關的應用。最近幾年，奈米科學崛起，受到相當大的矚目。鑽石在奈米尺度的研究，近幾年也是許多材料學家或是物理學家所重視的焦點。然而有關於奈米結構鑽石材料相關的研究，許多仍處於理論模擬的階段，對於實際成長奈米結構鑽石相關的實驗及研究仍然非常少。

在本論文中，將會在第二章中，會先對晶體成長理論及鑽石合成相關理論及技術進行介紹。然後，會針對目前奈米結構鑽石相關的文獻進行回顧。在第三章，將介紹在多晶鑽石基材上，利用高溫微波電漿化學氣相沉積法合成的二維奈米平板鑽石的 TEM 分析及鑑定。第四章中，嘗試將奈米平板鑽石在不同種類的鑽石基材上進行成長，並探討製程條件對於奈米平板鑽石形貌的影響。並且透過 TEM 的觀察，並從晶體成長的觀點，來探討奈米平板鑽石成長機制。

另外，本論文也針對鑽石在異質基材上偏壓輔助成核進行研究。在第五章中，將針對基材表面晶向以及偏壓電場對鑽石的影響進行探討。

另外，在本論文之後附有附錄。附錄裡面則是將會初步介紹奈米平板鑽石的場發射特性。

### 1.4 參考文獻

- [1] S. T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, Mater. Sci. Eng. R, 25 (1999) 123.
- [2] Robert F. Davis, Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, New

Jersey, 1992.

- [3] Huimin Liu and David S. Dandy, *Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995.
- [4] A. Lettington and J. W. Steeds, *Thin Film Diamond*, Chapman & Hall for The Royal Society, London, 1994.
- [5] Mark A. Prelas, Galina Popovici and Louis K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker INC., New York, 1997.
- [6] J. van der Weide, Z Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wemnsell, J. Bernholc, R. J. Nemanich, Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 5803.
- [7] I. L. Krainsky, V. M. Asnin, G. T. Meaini, J. A. Dayton, Negative-electron-affinity effect on the surface of chemical-vapor-deposited diamond polycrystalline films, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 7650.
- [8] I. L. Krainsky, V. M. Asnin, Negative electron affinity mechanism for diamond surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2574.